

洗浄による絹繊維の劣化（第3報）

——界面活性剤存在下での熱および紫外線の効果——

錦織 禎徳*・藤井 明**

Sadanori NISHIKORI and Akira FUJII
On the permanence of silk fibers for washing. (part 3)
—Effects of heating and ultraviolet irradiation
in the presence of surfactants—

Abstract: Silk plain Habutae immersed in SDS, ABS and Marseilles soap (NAS) solutions were irradiated by using the ACME FADE TESTER and heated at 130~160°C. The changes of their permanences by irradiation and heating were investigated.

The decrease of tensile strength by heating was restrained by ABS immersion, which was remarkable in the case of higher temperature. In opposition, it was accelerated by NAS immersion.

By irradiation, the lightness of surface color of the sample was decreased, and yellow value (b) was increased. These lightness values of the irradiation samples treated with surfactants were more decreased, but there were no differences in b value. By heating, the lightness was decreased largely, and the b value and red value (a) were both increased, especially in the sample immersed in NAS.

The ATR spectra of the samples irradiated and heated were determined. It was found that the breaking of peptide bonds of silk was accelerated by irradiation and heating, in particular with NAS immersion.

I. 緒 言

絹羽二重の湿式洗浄による物性への影響については、細田ら¹⁾皆川ら²⁾加古³⁾⁴⁾⁵⁾の研究があるが、いずれも洗浄時の機械的応力の共存下での洗剤と絹羽二重の相互作用を検討している。

著者らは前報⁶⁾⁷⁾において、絹繊維が湿式洗浄中に受ける折り曲げ、あるいは摩擦等の機械力の影響を調べた。その結果、洗浄液中に存在する界面活性剤の種類によって、機械的な応力による繊維の損傷の程度に差が生じることが認められた。

このことは、界面活性剤の絹繊維への吸着、浸透など

による繊維組織あるいは、より高次の織り組織等の界面科学的並びに粘弾性的性質が、界面活性剤の種類によって異なる変化をすることを予測させる。さらに、絹繊維へ吸着あるいは浸透した界面活性剤は、すすぎ工程においても取除くことは困難であるから、繊維中に残留している石鹼焼けの原因にもなることが推測される。

本研究では繊維中に残留した界面活性剤が、長期間の保管中に絹羽二重におよぼす影響について基礎的な知見を得ようとするものである。すなわち、陰イオン界面活性剤水溶液中で浸漬処理した絹羽二重の熱あるいは紫外線による劣化について、強伸度特性および表面色と全反射赤外吸収スペクトルなどの結果をあわせて検討し、陰イオン界面活性剤が絹繊維におよぼす影響について若干の知見を得たので報告する。

* 島根大学教育学部家政研究室

** 島根女子短期大学

II. 実 験

II-1 試料

試料原布は市販の14匁家蚕練絹羽二重を使用した。原布は0.1%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液中で80°C、1時間、浴比1:100で処理したのち、蒸溜水で5回洗浄し風乾して精製し実験に供した。界面活性剤試料はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS)、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、およびマルセル石鹼 (NAS) を使用した。

II-2 界面活性剤による試料布の湿潤処理

強伸度の測定に供した試料布は、精製した試料布をストリップ法により測定長10cm、幅1.5cmに糸ぬきしてそろえた。その試料布を蒸溜水、ABS、SDSおよびNASの各々0.3%溶液に浴比1:250、常温で4日間浸漬した。

測色およびATRスペクトル測定に供した試料布は、長さ10cm、幅5cmの精製した試料布を上記の界面活性剤溶液に、同じ浴比、常温で48時間浸漬した。

II-3 強伸度特性の測定

湿潤処理した試料布の引張り強伸度をテンシロンにより測定した。引張り速度は300mm/minであった。

II-4 加熱処理

湿潤処理した試料布を洗浄せず、そのまま風乾したのち、熱風強制循環式恒温機で種々の温度で加熱し、その一部を時々取出して強伸度測定に供した。恒温機の温度は130°C、145°C、150°Cおよび160°Cに設定した。

測色および赤外吸収スペクトルの測定に供した試料は160°Cで20時間および210時間加熱した。

II-5 紫外線照射処理

湿潤処理した試料布を洗浄せず、そのまま風乾したのち、島津製作所製 ACME FADO-TESTER により紫外線を20時間、および210時間照射した。

II-6 測色

原布、20時間および210時間、160°Cで加熱処理あるいは紫外線照射処理をした試料の表面色を、日本電色工業 Z1001DP 型測色色差計で測定した。結果は Lab 表色系で示した。

II-7 赤外吸収スペクトルの測定

原布、160°Cで210時間加熱処理した試料、および210時

間紫外線照射処理をした試料の ATR スペクトルを日立 295型赤外分光光度計で測定した。なお、プリズム内の反射回数は15回であった。

III. 結 果

III-1 界面活性剤溶液で浸漬処理した試料布の強伸度

界面活性剤溶液に浸漬処理した試料布の強伸度を調べた結果は、表1および表2に示した。表中の乾燥時は、浸漬溶液から取出してそのまま風乾してから測定したものであり、湿潤時は取出して濡れたまま直ちに測定したものである。

表1および表2から明らかなように、SDSおよびABS溶液での湿潤時の伸度は、蒸溜水のそれよりも若干大きいようである。このことは、SDSおよびABSが、絹に対して水分子とは異なった相互作用を示すことを予想させる。NAS溶液では蒸溜水と同じ程度の伸度を示している。NASは絹を損傷させると言われているが、湿潤時の伸度への影響は蒸溜水とおなじ程度であることがわかる。強度は実験誤差を考慮すると、いずれの界面活性剤溶液でも蒸溜水の場合と同じようである。

III-2 加熱処理した試験布の強度

界面活性剤処理した試料布を、種々の温度で加熱処理し、その一部分を時々取出して、引張り強度を測定した結果を図1~3に示す。図1は界面活性剤溶液の代わりに蒸溜水に浸漬処理した原布の結果であり、図2はABSの、図3はNASの結果である。これらの結果から、当然

表1 界面活性剤溶液処理した羽二重(たて)の強伸度特性

界面活性剤の種類	引張り強さ (kg)		伸び (%)	
	乾燥時	湿潤時	乾燥時	湿潤時
蒸溜水	15.5	11.4	24.1	33.2
S D S 溶液	15.0	12.5	29.1	42.2
A B S 溶液	14.8	12.7	32.3	42.0
N A S 溶液	15.5	11.4	25.7	36.5

表2 界面活性剤溶液処理した羽二重(よこ)の強伸度特性

界面活性剤の種類	引張り強さ (kg)		伸び (%)	
	乾燥時	湿潤時	乾燥時	湿潤時
蒸溜水	17.6	13.7	24.5	35.0
S D S 溶液	17.2	14.0	34.8	37.6
A B S 溶液	16.1	14.2	30.5	40.7
N A S 溶液	17.0	13.6	21.7	35.0

のことながら時間の経過とともに強度は低下していることがわかる。また、温度が高いほど低下の速度は大きい。図1と図2の比較から、ABSの付着した布の強度低下は原布よりも少ない。そして、この傾向は温度が高い程顕著であることが明かである。一方、図1と図3の比較から、NASの付着した布では原布よりも強度の低下はかなり大きく、この傾向は高い温度で著しいことが示されている。

図1、図2および図3から、各加熱温度において破断引張り強度が加熱前よりも20%低下する時間 (t) を読み取り、その逆数 (1/t) の対数と絶対温度の逆数 (1/T) の関係を求めた結果を図4に示す。界面活性剤処理した試料布では145°C付近に屈折点が見られる。1/tと絶対温度の間に Arrhenius 型の (1) 式を仮定した。

$$1/t = A \exp(-E/RT) \quad (1)$$

ここで E は拡散の活性化エネルギー、A は定数、R は気体定数である。この式の対数を取り変形すると

$$E = -2.303R \frac{d \log(1/t)}{d(1/T)} \quad (2)$$

となる。(2)式を用いて図4の勾配から、熱による絹羽二重の劣化の速度の活性化エネルギーを算出した。その結果は表3に示した。ABS および NAS 処理布の145°C以下での活性化エネルギーは各々11.9および8.2Kcal/molであり、原布の14.6Kcal/molよりも小さい。またABS処理布は145°C以上で24.7Kcal/molであり、原布およびNAS処理布よりもかなり大きい熱劣化の活性化エネルギーをもっている。

III-3 紫外線照射および熱処理試料の表面色

紫外線照射試料の表面色の測定結果は表4に示す。表には2色間の表色の数値が、感覚の差と一致しやすいと言われている Lab系表色で示してある⁸⁾。また、表中のWBはハンター白度、△E値は未処理試料との色差である。

原布は、明度に相当するL値が83.5と非常に高く、黄色の割合を少し有する無彩色に近い色 (a値:0.0, b値:2.5) であり、白度も66.7と高い。

紫外線照射試料は、いずれの試料もL値の低下、b値の増加を示し、a値の変化は小さい。すなわち、紫外線照射により試料の表面の明度は低下し、Yellowの割合は大きくなっている。界面活性剤処理後に紫外線照射した試料は、L値が少しではあるが、さらに低下している。このことはWB値の低下にも現れているが、b値あるいは未処理試料との色差△E値は殆ど差が認められない。また界面活性剤の種類間でも顕著な差は見られない。

熱処理試料の表面色の測定結果は表5に示す。20時間

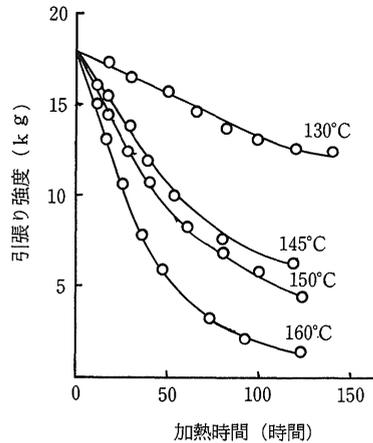


図1 原布 (ヨコ) の加熱による引張り強度の変化

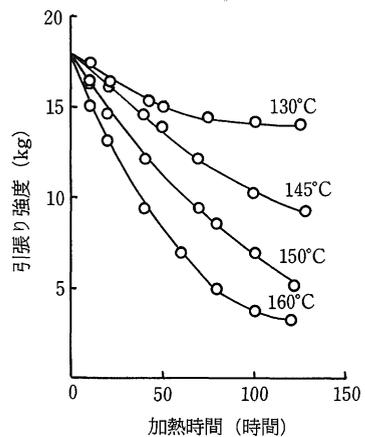


図2 ABS処理布 (ヨコ) の加熱による引張り強度の変化

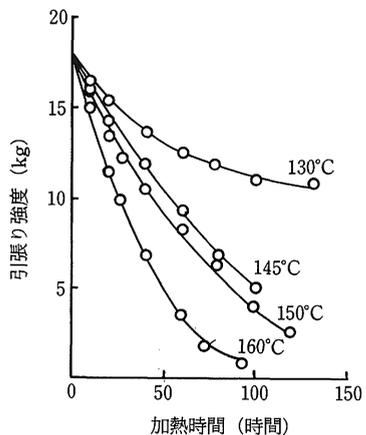


図3 NAS処理布 (ヨコ) の加熱による引張り強度の変化

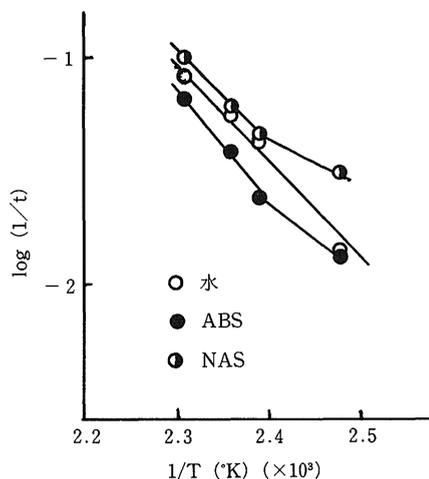


図4 劣化速度の温度依存性

表3 界面活性剤溶液処理した羽二重の熱劣化の活性化エネルギー (Cal/mol)

界面活性剤の種類	蒸溜水	ABS溶液	NAS溶液
145°C 以下	14.6	11.9	8.2
145°C 以上	14.6	24.7	14.6

熱処理試料は、L 値の低下、b 値の増加が大きく、その値は210時間紫外線照射した試料の値とほぼ同じである。4 試料の間では NAS 処理試料の L 値、WB 値が低く、a 値、b 値、 ΔE 値が高く、最も変色が激しいが、ABS はこれとは反対に最も変色しにくいことを示している。そして、熱処理による表面色の変化は紫外線照射に比較して大きいことがわかる。210時間熱処理試料は、b 値は20時間熱処理試料とくらべて大きな変化はないが、L 値の大幅な低下、a 値の増加を示し、Lab 座標上では Orange の範囲に位置する白度の低い色に変化している。また、

表4 紫外線照射試料の表面色測色結果

紫外線照射時間	界面活性剤の種類	L	a	b	WB	ΔE
0	—	83.5	-0.0	2.5	66.7	—
20	—	82.6	-1.9	14.8	50.8	12.5
	SDS	80.5	-1.7	14.4	48.2	12.4
	ABS	80.9	-1.7	15.1	48.0	12.9
	NAS	82.1	-1.8	14.4	50.6	12.1
210	—	76.6	-0.5	22.4	34.1	21.1
	SDS	74.7	-0.5	22.2	32.2	21.5
	ABS	74.0	0.1	23.0	30.5	22.6
	NAS	75.3	-0.2	22.2	32.8	21.4

表5 熱処理試料の表面色測色結果

熱処理時間	界面活性剤の種類	L	a	b	WB	ΔE
0	—	83.5	-0.0	2.5	66.7	—
20	—	76.1	0.8	22.9	33.1	21.7
	SDS	74.0	1.5	22.6	31.0	22.2
	ABS	77.6	-0.0	20.0	38.0	18.5
	NAS	71.8	2.7	24.9	26.1	25.2
210	—	47.6	14.2	23.8	6.5	44.1
	SDS	42.0	14.0	20.4	5.4	47.3
	ABS	46.3	15.4	22.8	6.4	45.0
	NAS	46.9	13.9	23.3	6.3	44.4

熱処理試料の表面色は、 ΔE 値が大変大きな値となっていることから、紫外線照射試料の表面色よりも変化が大きい事がわかる。4 試料の間では、a, b および ΔE 値とも大差がない。210時間を越えると表面色は大きく変化するので、界面活性剤の種類の違いによる影響は見られないものと考えられる。

III-4 紫外線照射および熱処理試料の赤外吸収スペクトル

まず原布の ATR スペクトルを図 5 に示す。スペクトルに見られる特徴を挙げると次のようである。

3280cm^{-1} に N-H 伸縮振動による明瞭なアミド A 吸収帯が見られる。また 1620cm^{-1} に主として C=O 結合の伸縮振動によるアミド I の吸収帯、 1510cm^{-1} に N-H 面内変角と C-N 伸縮が混合した振動によるアミド II のそれぞれ大きな吸収帯、および 1220cm^{-1} にアミド II とはモードが逆の C-N 伸縮と N-H 面内変角とが混合したアミド III の吸収帯が見られる。これ等のことは、塚田等の精練絹糸の ATR 測定結果⁹⁾、家蚕絹紡布 (富士絹) の ATR 測定結果¹⁰⁾ と良く一致する。

次に界面活性剤処理をしたのち、紫外線を 210 時間照射した試料布の ATR スペクトルを図 6 に示す。図 6 には図 5 の原布のスペクトルの一部分を破線で再載してある。また、界面活性剤処理をしないで、紫外線照射した場合の結果も記載してある (a)。

この界面活性剤処理をしないで、紫外線照射した場合のスペクトルを見ると、 3280cm^{-1} におけるアミド A の吸収、および 1620cm^{-1} 、 1510cm^{-1} 、 1220cm^{-1} における吸収が原布よりも減少していることがわかる。また 1750cm^{-1} 付近での C=O 伸縮振動の増加が見られる。これらの事実は渡辺等¹¹⁾ の紫外線照射絹羽二重の ATR 測定結果と良く一致し、紫外線照射によりペプチド結合の切断が生じている事を意味している¹²⁾。

界面活性剤処理後に紫外線照射した試料 (b, c, d) を見ると、3 試料ともアミド A、アミド I、II および III の吸収が原布よりも減少し、 1750cm^{-1} 付近での C=O 伸縮振動は増加している。したがって、これ等の試料でもペプチド結合の切断が生じていることがわかる。

Base-line 法¹³⁾ により、それぞれの試料の Base-line density = $\text{Log } I_0/I$ (DB) を求め、同じようにして求めた原布の DB₀ との比 (DB/DB₀) によりアミド A、アミド I および II の吸収強度を比較した。その結果は表 6 に示してある。

界面活性剤処理後に紫外線照射した 3 試料の DB/DB₀ 値は、界面活性剤処理せず紫外線照射のみの場合の値よりも小さい。これは界面活性剤処理が、紫外線照射によるペプチド結合の切断を起こしやすくすることを示している。また、SDS および ABS 処理後紫外線照射した試料は、 1130cm^{-1} 付近に特異な吸収が認められる。SDS には硫酸エステル塩、ABS にはスルホン酸塩が含まれる

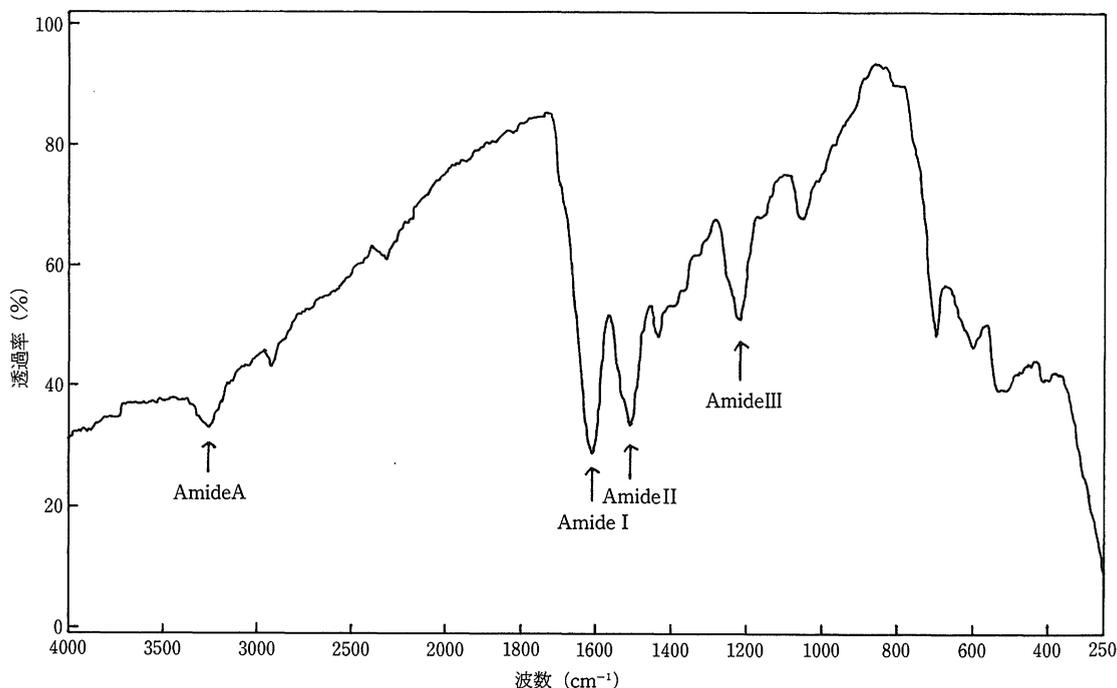


図 5 原布の ATR スペクトル

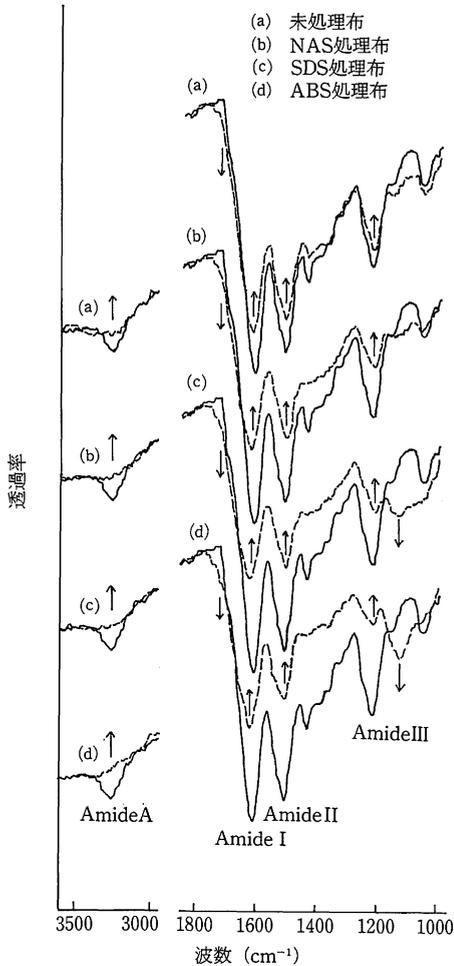


図6 紫外線照射布のATRスペクトル

が、SDSおよびABS溶液による処理のみの試料のATRには、この吸収は見られない。したがって、1130 cm^{-1} の吸収はこれらの硫黄化合物によるものではなく、紫外線照射によりC=S等の新たな結合が生じた事を示すものと考えられる。

次に、界面活性剤処理後210時間、160°Cで熱処理した試料のATRスペクトルを図7に示す。図7では図5の原布のスペクトルの一部分も破線で再載してある。また、それぞれの熱処理試料と未処理試料のアמידA、アמידIおよびアמידIIの吸収強度比 (DB/DBo) を表7に示した。

界面活性剤処理を行わず熱処理のみをした試料のスペクトル (e) は、紫外線照射原布のスペクトルと同様の変

表6 アמידA、アמידI及びアמידIIにおける紫外線照射試料と原布との吸収強度比 (DB/DBo)

界面活性剤の種類	吸収帯		
	アמידA	アמידI	アמידII
—	0.71	0.73	0.74
S D S	0.48	0.54	0.50
A B S	0.43	0.48	0.40
N A S	0.52	0.57	0.52

化が見られるが、1750 cm^{-1} 付近でのC=O伸縮振動の増加が紫外線照射原布よりも大きい。またアמידA、アמידIIの吸収強度比は、紫外線照射原布よりも小さくなっている。これらのことから、160°Cという高温の熱処理試

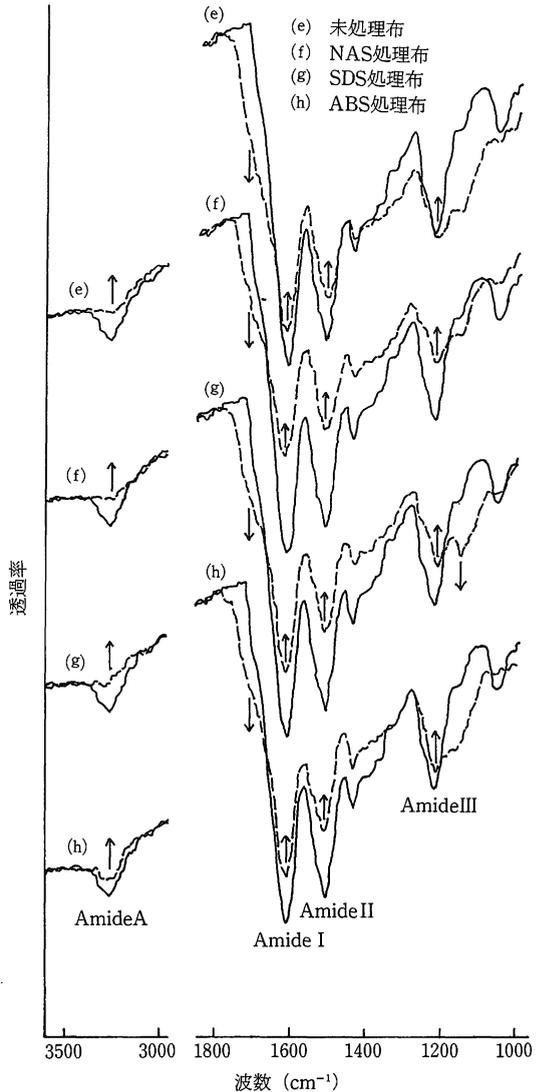


図7 熱処理布のATRスペクトル

表7 アミドA, アミドI及びアミドIIにおける熱処理試料と原布との吸収強度比(DB/DBo)

界面活性剤の種類	吸収帯		
	アミドA	アミドI	アミドII
—	0.52	0.73	0.62
SDS	0.52	0.65	0.57
ABS	0.71	0.73	0.64
NAS	0.48	0.57	0.52

料は、紫外線照射試料よりも劣化が大きいといえる。

NAS 処理後に熱処理した試料のスペクトル (f) は、 1750cm^{-1} 付近でのC=Oの伸縮振動の増加、およびアミドA, アミドI, II, IIIの吸収が減少している点は熱処理のみのスペクトル (e) と同様であるが、アミドA, アミドI, IIの吸収強度比はeよりもさらに低下しており、劣化がさらに進行していることをうかがわせる。そして、このことは前述のNAS 処理試料の熱処理による強度低下および表面色の変化が、他のいずれの試料よりも大きいこととよく一致している。

これに対してSDSおよびABS 処理後に熱処理した試料のスペクトル (gおよびh) のアミドA, アミドI, IIの吸収強度比は熱処理のみの試料と同じ程度である。特にABS 処理試料のアミドA, アミドIIの吸収強度比は熱処理のみの試料よりもやや大きくなっている。つまりABS 処理試料は原布よりも熱劣化しにくいことを示している。このことは、前述のABS 処理試料の熱処理による強度低下、あるいは変色は原布よりも少ないことと一致している。さらにABS 処理布は 145°C 以上で熱劣化の高い活性化エネルギーをもつことと考えあわせて興味深い。また、SDS 処理試料は 1130cm^{-1} 付近に、SDSおよびABS 処理後紫外線照射した試料と同様な特異な吸収が見られる。したがって、SDSが付着していると熱処理によってもC=Sなどの新たな結合が生じると考えられる。

IV. 総 括

家蚕絹羽二重を界面活性剤溶液に浸漬処理した後、紫外線照射あるいは加熱処理 ($130\sim 160^{\circ}\text{C}$) した。そして界面活性剤の付着した絹の紫外線あるいは熱による劣化の状態を検討した。界面活性剤はドデシルベンゼンスル

ホン酸ナトリウム (ABS), ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) およびマルセル石鹼 (NAS) を使用した。

ABS 処理は加熱による強度低下を起こしにくくする。この傾向は高温で顕著である。NAS は逆に強度低下を促進する。熱による劣化の活性化エネルギーはABS 処理試料では 145°C 以上で 24.7Kcal/mol であり、未処理試料およびNAS 処理試料の 14.6Kcal/mol と比較してかなり大きい。

紫外線照射によって試料の表面色のL値は低下する。界面活性剤処理によって、この値はさらに下がるが、b値および ΔE 値は活性剤処理しても殆ど差が認められない。熱処理によってL値の大幅な低下、a値の増加が生じる。この傾向はNAS 処理試料において著しい。表面色は紫外線照射よりも熱処理によって大きく変化する。

ATR スペクトルの測定結果から、紫外線照射によるペプチド結合の切断は界面活性剤処理によって促進されることが明らかになった。また、紫外線照射よりも熱処理によって絹のペプチド結合の切断は起きやすい。ABS およびSDS 処理試料は未処理試料よりも分解しにくい、NAS 処理試料では分解が促進される。

文 献

- 1) 細田一夫, 皆川 基, 斉藤道香, 菅原珠子: 糸絹研集録, 12, 171 (1962)
- 2) 皆川 基, 飯坂久子, 斉藤道香, 菅原珠子: 糸絹研集録, 13, 296 (1963)
- 3) 加古 武: 日蚕雑, 50, 36 (1981)
- 4) 加古 武: 日蚕雑, 50, 170 (1981)
- 5) 加古 武, 太田健一: 日蚕雑, 51, 170 (1982)
- 6) 錦織禎徳, 藤井 明, 磯部美津子: 本誌, 19, 51 (1985)
- 7) 錦織禎徳, 藤井 明, 磯部美津子: 本誌, 21, 163 (1987)
- 8) 杉浦富平: 合成繊維の染色と測色, コロナ社, 東京
- 9) 塚田益裕, 石黒善夫, 平林 清: 織学誌, 36, T314 (1980)
- 10) 藤井 明: 日蚕誌, 54, 374 (1985)
- 11) 渡辺 昌, 田川美恵子, 大沢玲子: 家政誌, 30, 70 (1979)
- 12) 桑原 昂: 織学誌, 25, 88 (1969)
- 13) 日本化学会: 実験化学講座 1 基礎技術 1 (上), p397~401.