

絹糸の摩擦係数(Ⅲ)

絹繊維の紫外線脆化に関する二三の要因

石川 博*・宮下三枝子*

Hiroshi ISHIKAWA and Saeko MIYASHITA : The coefficient of friction of the silk fibres (Ⅲ)

On the Some Factor of Deterioration by Ultra-violet ray of Silk Fibres.

(1959年9月20日受理)

絹繊維の紫外線による脆化の問題は、それが絹の最大の欠点であるだけに黄褐変の問題と共に多くの研究者の興味⁽¹⁾の中心となり大分古い時代からたえず繰返し研究されてきている。

しかるに近時絹繊維の化学構造あるいは微細構造は次第に解明されるようになり、内部構造よりする脆化機構の本質⁽²⁾にふれる研究も非常に多くなつてきている。その結果脆化および黄褐変防止法については非常な発展⁽³⁾をみ、極めて優れた方法が考案されている。しかしながらその本質的解明には未だ不明の点が多く、絹品質の改善⁽⁴⁾きわめて重要な問題をふくんでいる。

ここにおいて筆者は分光学的に絹繊維の脆化機構をその内部構造と関連づけて解明すべく、その基礎調査を目的としてこの実験を行った。

本研究の一部は文部省試験研究費“絹繊維の染色性改善に関する研究”(会田源作担当)の援助を得たものであることを附記し、当局に対し深謝の意を表す。

I 環境条件の影響に関する測定

絹繊維が紫外線によつて脆化するとき、それが置かれる環境条件は極めて大きな要因として脆化に影響することは古くから多くの研究者により報告されているが未だ定説をえていない。そのため第1表の環境条件のもとで紫外線による脆化程度を測定した。

また第1表における透明石英試験管および普通(ガラス)試験管の紫外線透過率をオリンパス製顕微分光々度計により調査した結果を第2表に示す。

第1表 試料区分と環境条件

番号	区 分	環 境 条 件	関 係 湿 度	備 考
No.1	空気中放置	室温風乾	50~70% r. h.	紫外線, 空気
No.2	透明石英試験管	真空・乾燥剤封入	0% r. h.	紫外線, 真空度 10^{-3} mmHg
No.3	同上	乾燥剤封入	0% r. h.	紫外線, 乾空気
No.4	同上	水分封入	100% r. h.	紫外線, 湿空気
No.5	普通試験管	乾燥剤封入	0% r. h.	近紫外線, 乾空気
No.6	同上	水分封入	100% r. h.	近紫外線, 湿空気

第2表 石英試験管と普通試験管の紫外線透過率(%)

波 長 \AA	4050	3650	3340	3130	3020	2960	2890
石英試験管肉厚1.0mm	93%	94	92	92	93	91	94
普通試験管	82	59	62	25	3	0	0
波 長 \AA	2800	2750	2700	2650	2540	2480	2400
石英試験管	89	96	85	89	85	72	55

* 信州大繊維学部絹糸学研究室

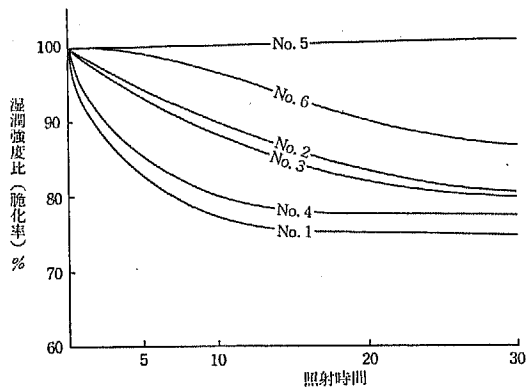
なお石英試験管の真空操作としては、先ず普通ガラス管を利用して石英試験管口の挿入できるようにロート管を作り、ロート部分に試験管口を挿入したのち、試験管とロート部分との間隙に熔融したピセインを流入し、試験管とロート管を完全に接着させる。しかるのち充分乾燥した塩化カルシウムを四散しないよう小ビンに取つて入れ、ついで試料を挿入し、これを排気ポンプに接続させて放電管の色が消えるまで排気する(10^{-3} mmHg)。そして排気ポンプを操作させたままの状態でもロート管の細管部を焰をもつて封ずるのである。活栓も利用したが長期間の高真空度を保持することができないためかかる方法を採用した。

紫外線照射方法 島津製アクメ太陽燈100V・5Amを使用、反射笠を取りつけたままその直下30cmのところに上記試験管(試料封入)を放置し、時折その各々の配列順序を換えることにより(その際試験管は適当に回転される)試料にはつとめて均一に紫外線の照射されるように心掛けた。但しリアクタンスコイルの調子が悪く長時間照射不能のため5~10分間の照射量を積算し0, 5, 10, 15, 20 および30時間照射区をつくつたが最終照射時間区までの試験管放置日数は30日間である。

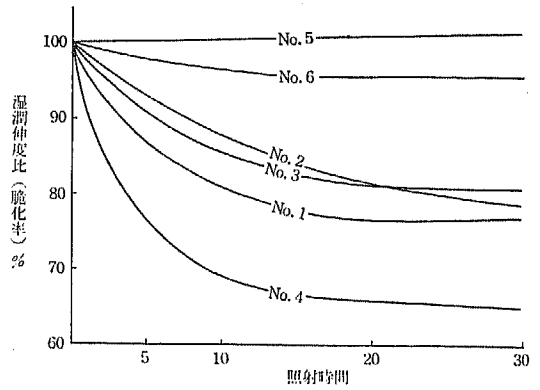
なお本太陽燈の発光々線波長域は2400~6000Åにおよびその主要波長(peak)は次の通りである。

5400Å(強), 4300Å(最強), 4000Å(強) 3600Å(強)
3100(強) 2800Å(弱)

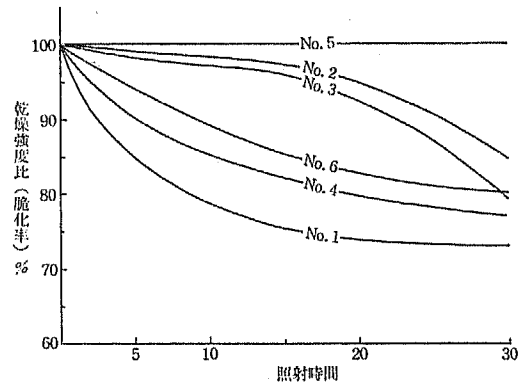
強伸度測定法 K. S. セニメーター使用、試長3cmとして1区20試験片の平均乾・湿伸強度を指数をもつて表わし、脆化率の目安とした。測定時の温湿度は20°C 50~65% r. h. であつた。



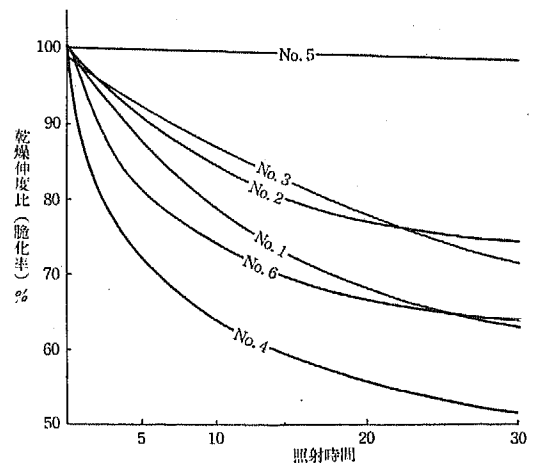
第1図 照射時間による湿潤強度の変化



第2図 照射時間による湿潤伸度の変化



第3図 照射時間による乾燥強度の変化



第4図 照射時間による乾燥伸度の変化

試料は3粒線多糸生糸(8.0~10.0d)を用いたが、この太さと試料の形態はK.S. センメーター操作上非常に便利であり、測定のパラッキも少い。このことから生糸の状態と比較することとした。

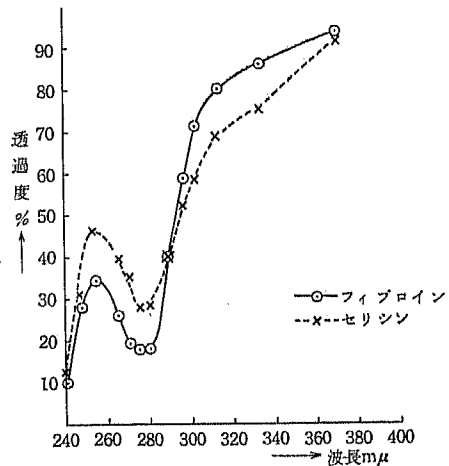
実験結果を第1図、第2図、第3図、第4図に示す。

以上より明らかなことはNo.2のように真空状態に置かれたものと、No.3のように乾燥空気中におかれたものとの間にはほとんど差が認められないことである。すなわち空気が存在しなくても絹繊維は3000Å以下の遠紫外線によつて脆化する。またNo.5のように乾燥空気中で近紫外線の透過する状態におかれたものでは、約1ヶ月間の放置程度では全く脆化しない。石英ガラスと普通ガラスでは近紫外線の透過率が異なるため完全な比較にはならないが、一応の傾向を知ることは可能であろう。

またNo.6のように100%r.h.のなかで近紫外線の照射をうけたものでは乾湿強伸度とも明らかな脆化傾向を示すが、さらに注目すべきことは湿強度が湿伸度より大きく低下することである。このことは遠紫外線照射の他の例には見られなかつた興味深い現象である。然るに乾強伸度は大きな低下率を示し、湿強伸度にみられたような特長は現われていない。これは100%r.h.のなかで膨潤状態にあつたものが、乾強伸度測定の際に風乾し収縮するため試料自身の内部に多数の接合点を生じこれが引張りの際に不均一な歪(糸状分子が乾燥収縮の際多くの接合点を有する網状構造をとると考えられ、これが引張りの際ヒツリ状態を生ずる原因となる)となつて、強伸度を低下させることも考えられるため、近紫外線による脆化作用と連断することは危険である。むしろ湿強伸度にあつては試料内部の不均一な歪の原因を解きほぐした状態にあるため、より真実に近いものと考えられる。またNo.4(石英)のように100%r.h.のなかにおかれたものは乾湿両強伸度とも著しい脆化傾向を示す。水分子の浸入は主として非晶質部分の凝集力を支配することから、非晶部分を貫通する主鎖あるいは側鎖などの酸化分解、加水分解の作用を助長し、その領域に崩壊が集中する結果著しい強伸度の低下となつて現われたことを示している。さらに絹フィブロインにおいては結晶部分にまで水分の浸入が認められていることから、この影響は結晶部分にまでもおよぶと考えることもできよう。

いずれにせよ太陽光線中に含まれる紫外線は、その大部分がオゾン層において吸収され地上に達する最短紫外線は2950Åとされている。しかるに太陽燈の紫外線は

2400Åにもおよび日光曝露による脆化機構と大部相異のあることに注意しなければならない。また絹繊維の紫外線吸収スペクトルの最大吸収帯は2700~2800Åにあることは多くの研究者の認めているところであり、筆者も定性的ではあるがオリンパス製顕微分光々度計によりフィブロインとセリシン系について次図のような結果をえている⁽⁷⁾。



フィブロインおよびセリシンの紫外線吸収スペクトル

脆化および黄褐変の最大原因とされているチロシン、トリプトファン⁽⁴⁾の最大吸収帯も上記と全く一致している。したがつて人工紫外線による絹繊維の脆化を支配する波長は主として2700~2800Åあるいはそれ以下の紫外線であると考えられる、しかるに太陽光線においては2900~3100Å附近の近紫外線による脆化が主であり、水分の存在する状態においてはさらに長い波長の近紫外線の影響も考慮される。

要するに絹繊維は3000Å以下の遠紫外線により脆化され水分はこの脆化を助長する。しかるに3000Å以上の近紫外線によつては水分の存在する状態においてのみわずかに脆化されるということができよう。

II 紫外線照射による静摩擦係数の変化

筆者の一人はさき(4)に紫外線照射絹の摩擦係数の変化につき、それが増加傾向にあることを報告したのであるが、これは絹繊維に含まれる二次成分の影響と考えられるため再調査を行つた。

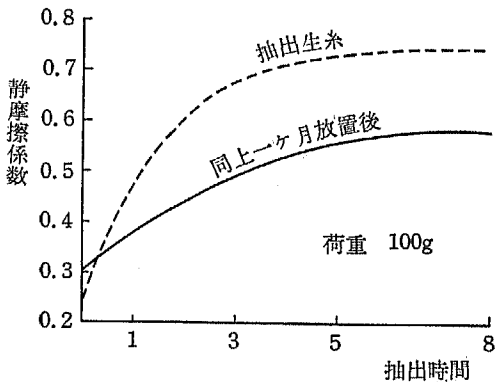
使用した試料は $^{20}/_{22}$ デニール生糸を巾 2 cm × 長さ 10 cm のガラス板に糸条巻取器を用い 1 cm 間に 40 本の巻取密度で 1 本ならびに巻きとり、スライダー (2cm × 2cm) も全く同様に巻き取つたものを対照区として使用した。

石鹼練絹、圧力練絹区は対照区と同様に巻き取られたガラス板（摩擦板、スライダー）を 0.5% マルセル石鹼液で 30 分ずつ 2 回煮沸したのち微温湯にて数回洗滌し、圧力練絹は前記同様の試料板を加圧釜のなかで 120°C 1 時間精練したのち微温湯にて数回洗滌し風乾したものである。

エーテル・アルコール抽出は上記試料板（摩擦板、スライダー）をソックスレー脂肪抽出器を用い 4 回/時間の循環回数により 1～8 時間抽出を行った。

測定方法は傾斜法により摩擦板の糸条とスライダーの糸条とが直交状態に接して滑るようにした。

まず対照区につき抽出時間による摩擦係数の変化と抽出後の放置時間の影響を調査して第 5 図の結果をえた。



第 5 図 エーテル抽出生糸の抽出時間による摩擦係数の変化と空内放置による摩擦係数の変化

絹繊維中に含まれる臘物質、油脂類を完全に抽出することは相当困難と思われるにも関わらず最初の 3～5 時間抽出で摩擦係数はほぼ最大値に達し、その後の抽出時間で漸増するにすぎない。このことは摩擦は表面現象であり、絹繊維はその製造工程の特殊性から、繊維表面には臘脂肪物質（生糸では蛹体浸出物・練絹では石鹼・その他の脂肪酸等を含む）等が附着し、それらが繊維相互の滅菌剤的な作用をおよぼし、相当柔軟効果のあることが

経験的にも知られている。かかる臘油脂類のうち最も摩擦に関係のあるものはその表面に附着している物質であり、これは抽出初期にその大部分が抽出され、繊維内部に存在するものの抽出は相当長時間を要するものと考えられる。しかるに臘脂肪物質を抽出した繊維を長時間放置したとき、図に見るように摩擦係数は減少する。これは空气中に浮遊する油脂類その他の不純物の微粒子が表面に附着するとか、第 3 表のように P_2O_5 (0% r. h.) デ

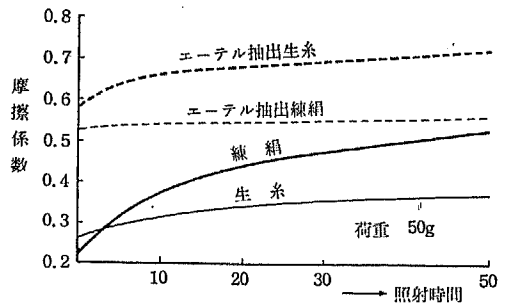
第 3 表 放置日数による摩擦係数の変化

放置日数	31日	33	34	36	40
摩擦係数	0.54	0.48	0.45	0.44	0.43

備考 エーテル・アルコールで 8 時間抽出した生糸を P_2O_5 (0% r. h.) デシケーター中で 30 日間乾燥したのちデシケーターを傾斜させて摩擦係数を測定した。

シケーター中に摩擦試料板を装置し、30 日間乾燥したのちデシケーターを傾斜させて摩擦係数を測定したもののよう、繊維内部に未抽出として残つた臘脂肪物質が繊維表面の清浄な面が摩擦により破壊され内部の臘脂肪物質を含んだ面が表面にでるか、または摩擦のさいの接触面の圧迫による油脂類の表面浸出なども考えられるがその詳細に関しては不明である。

つぎに紫外線照射による摩擦係数の変化については、照射方法は前項と同様に太陽燈より 30cm の距離に対照区（未抽出区）および 8 時間抽出区を揃べ 0, 10, 20, 50 時間照射したのち、各区毎に傾斜法により摩擦係数を測定し第 6 図の結果をえた。



第 6 図 紫外線照射による摩擦係数の変化

図よりあきらかなように照射時間の多くなるにしたがつて摩擦係数は大きくなる傾向を示し、抽出区において

はこの傾向がやや小さい。これは前述の放置時間の影響と比較しても明らかなように、摩擦係数の増加傾向にあることは、絹繊維表面に附着あるいは繊維内部に存在する臘脂肪物質が紫外線により（酸化）分解硬化され、その潤滑性を失うためであろう。脆化絹の触感は粗硬な感を与え弾性的性質の劣化を生ずるのも、かかる要因の影響を考慮すれば充分肯首しうるところである。

III 紫外線脆化におよぼす二次成分の影響

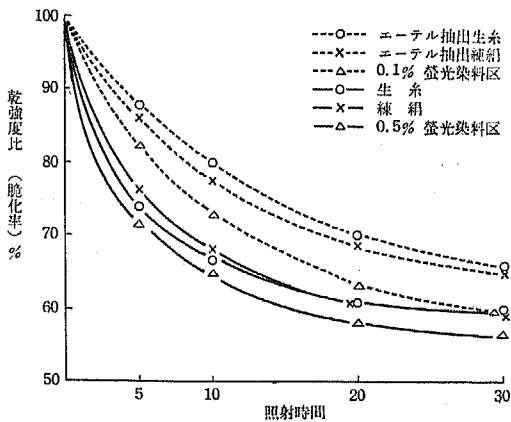
前項において絹繊維に存在するエーテル・アルコール抽出物が紫外線により潤滑性を失い、柔軟効果を阻害する一要因であろうことを推定したのであるが、かかる二次成分は従来黄褐変の要因として重視されてきている⁽¹⁾。

筆者は前項の繊維相互摩擦は単なる表面現象のみではなく、繊維自身の弾性的性質に密接な関係のあることを知り、最も簡単な強伸度測定からこの影響度を推定しようとして次の実験を行った。

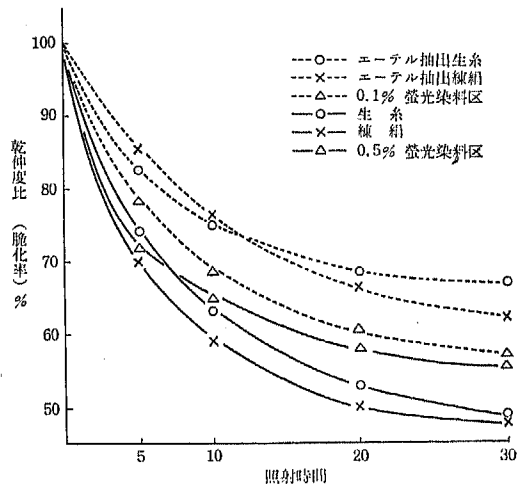
試料および実験方法は(I)項と全く同様であるが、環境条件として空気中放置状態とし、太陽燈からの距離を25cmにして脆化率を高くするようにした。

エーテル抽出は(II)と同様であるが抽出時間を2時間とし、試験区として、生糸、石鹼練絹、エーテル抽出生糸、エーテル抽出練絹、0.1%および0.5%蛍光染料区とした。

得られた結果は第7図第8図のようである。



第7図 紫外線脆化におよぼすエーテル抽出物の影響



第8図 紫外線脆化におよぼすエーテル抽出物の影響

以上より明らかなようにエーテル抽出区は抽出時間が短いものにも関わらず脆化率は小さく、エーテル抽出物の影響が推察される。しかるにかかる二次的成分が如何なる機構により脆化を助長するかについては全く不明であり、臘物質・油脂類等が絹繊維の内部で如何なる状態で存在しているかを明らかにしなければならない。いずれにせよ二次成分の影響は絹繊維脆化の本質的なものではなく副次的に脆化を助長する作用が存在すると解すべきであろう。また稀薄な蛍光染料は若干の脆化防止効果があるらしい。

総 括

絹繊維の紫外線脆化の要因を調査する目的でその環境条件、二次成分の影響等に関し測定して次の結果を得た。

- 1 絹繊維は真空中においても紫外線によつて脆化する。
- 2 絹繊維が乾燥状態におかれた場合、 3000\AA 以上の近紫外線では、ほとんど脆化されないが、 3000\AA 以下の遠紫外線によつては非常に脆化される。
- 3 絹繊維の湿润状態におかれた場合 3000\AA 以上の近紫外線によつても脆化され、 3000\AA 以下の遠紫外線にあつては極めて著しい助長作用あることを知つた。
- 4 絹繊維は紫外線照射により静摩擦係数が増加するが、これは二次的成分である臘物質、油脂類の分解硬化

によるためと推定した。

5 エーテル・アルコール抽出物は絹繊維の脆化を助長するような作用があるらしく、エーテル・アルコール抽出した絹繊維は未抽出のものに比べて若干抵抗性のあることを示している。

文 献

- 1) DOREE : J. Soc. Dyers and col 33. 17. (1925)
大岡忠三：日蚕誌, 23. 1. 61 (1954) 25. 1. 77 (1956)
- 2) 厚木勝基・小西彦市：蚕糸品質向上理化学研究 第3号 273 (昭26.)
中西正喜・小林啓：繊維学誌 Vol.10 No.3, 128 131 (1954)
岡本 奨：繊維学誌 Vol. 8 No.6, 284 (1953)
- 岡本奨・菊池雅夫：日蚕誌 Vol.27 No.6, 1 (1958)
- 中条紀三：日蚕誌 Vol. 23. No 6. 366 (1954)
- 西 寿己： // Vol. 25. No 5. 357, 361(1956)
- O.Kratky, E SCHAUENSTEIN : Discussion of the Faraday Soc.11. 171 (1951)
- 3) 小西行雄：繊維誌 1, 260 (1944)
西 寿己：日蚕誌 Vol. 27. No 4. 269 (1958)
根岸道治他1：工化 56, 881, 883, 933 (1953)
G. M. GANTZ, W. G. SUMER : Text Res. J. 27. 3. 244 (1957)
- 4) 窪田潤・石川博：信大織研報 No.2. 74 (1952)
- 5) 坂口育三：信大織研報 No.3. 117 (1953)
- 6) 窪田潤・石川博・清水悦雄：日蚕誌 24. 1. 27 (1955)
- 7) 石川博：未発表