

# 絹絲の光化學反應 (Photochemical Reactions) に就て

山崎 菅 録 (譯)

(譯者註) 本文は米國織物月刊誌 "Textile Research" 1941年7月號所載 Henry A. Rutherford 及び Milton Harris 兩氏の研究報文である。最近絹に關するあちらの研究ものはあまりに見當らないやうであるが、之などは絹の本質に喰ひ入つた興味ある調査である。彼等が如何に絹の性質を向上せんと努力してゐるかが窺はれ、こゝに其の全文を御紹介することにした。化學用語は主として日本化學會編「化學語彙」に依り、一般に見當らぬものはそのまま原語で記した次第である。

## 摘 要

絹絲は光の作用に依り、他の如何なる天然織物纖維よりは容易に脆化する。この脆化 (deterioration) 現象は未だ明らかではないが、この絹絲を豫め種々の化合物の溶液を以て處理して置くに分解率はかなり變はるものであることが知られてゐる。例へば、鹽基性化合物の稀釋溶液を以て處理した絹絲は、無處理の絹絲よりは光の作用に對して安定してゐるが、鹽酸の稀釋溶液を以て處理した絹絲は同一狀態の下で安定性が極めて低いと云ふが如きである。

米國標準局織物基礎研究會員 (Research Associates of the Textile Foundation at the National Bureau of Standards) の「各種試薬が絹絲の光化學的脆化に及ぼす影響」に就いての調査に依り、脆化率は絹絲の陽イオン含有量 (Cationic content) に依つて幾分の影響のあることが明らかとなつた。2つの全く別な方法で陽イオン物質を除去するに、その結果は事實絹絲の光に對する安定度が同じく減少する。一方鹽基性化合物の處理に依つて安定度は容易に回復する。無機鹽基を用ゆるに手觸粗硬さか、布地を黃變し易い等の多くの好ましからざる影響を生ずる。併し是等の影響は種々の異なる鹽基性有機化合物の何れを用ゐても除去することが出来る。

更に絹絲のカルボン酸基をデアゾメタンを以てメチル化を行つて不活性になしても絹絲の光化學反應にさしたる變化を與へないが、極く少割合のチロシン水酸基團のメチル化に依れば光化學的安定度は顯著な増加を示す結果となることが證明された。即ちその結果は是等安定効果の少くも一部分はチロシン水酸基團の各種試薬との反應に依る變質に基因してゐると云ふ暗示を與へるものである。

## (I) 緒 論

數多の研究結果から絹絲は恐らく光に依り、他の如何なる天然織物纖維よりは容易に脆化することが判つた。この分解機構は明らかではないが、この分解率は絹絲の各種試薬の前處理に依つてかなり變はるやうである。例へば、Harris 及び Jessup の兩氏は水酸化ナトリウムの稀釋溶液を以て處理した絹絲は、無處理絹絲よりは光の作用に對して安定してゐるが、硫酸の稀釋溶液を以て處理した絹絲の安定度は非常に低減することを發見した。是等の發見は後に Hall 氏の研究に依つて立證された。之に反して Bonicatti 氏はアルカリ前處理は何等保護効果を持たないが、絹絲を鹽酸の稀釋溶液で處理するに光化學分解は非常に速進することを觀察したと主張した。更に最近 Weilenmann 氏はある脂肪屬及び芳香屬アミンは保護作用を示すが脂肪屬アミド及びアミノ酸の如き化合物は効果の無いことを明らかにした。

鹽基性化合物の分解抑制効果はかなり興味あるものである。殊に最近 Gleysteen 及び Harris 兩氏が「絹絲の取る鹽基の大部分はアミノ酸チロシンの水酸基團と結合する」と云ふことを發

見して以來は尙更である。現在絹絲の光化學反應はチロシンの反應に關聯し、今迄記した安定効果の少くとも一部分はチロシン水酸基團の各種試薬との反應に依る變質に基因してゐるこゝが判明してゐる。

## 〔II〕 實 驗 方 法

### (1) 材 料

此の實驗に使用した絹は1吋94本の絲を有する商業上精練した平織布であつた。此の布を最初冷アルコール及びエーテルで抽出し、次に之を冷蒸溜水で洗滌して有機溶媒を除去した。此の絹を今後精練絹と呼ぶことにする。

絹から陽イオンを除去するには電氣透析 (electrodialysis) に依るか、pH 2.5以下の酸の處理に依つて行つた。此の材料を今後その行つた工程に依り電氣透析絹或は酸處理絹と呼ぶことにする。電氣透析に依る精製は起り易い第二次反應—これは絹絲を酸性溶液で處理した場合に生じ易い—を除く長所を持つてゐる。

Rutherford, Patterson, Harris の3氏が最近述べた方法に依つて、デアゾメタンを用ゐてメチル化試料を作つた。精練及び電氣透析絹の酸性團はデアゾメタンとの反應に異なる速度を持つてゐる。従つてカルボン酸及びチロシン水酸基團の近似の豫め定量してある分別物をメチル化する事が出来た。是等の團の各々のメチル化の程度は前述した方法で直接測定した。チロシン含有量の減少は水酸基團のメチル化した量の爲である。全 methoxyl 含有量とチロシン含有量の減少に依り明らかになつた methoxyl 含有量の差異はカルボキシル團のエステル化した量である。試料 I, II (第3表を見よ) はデアゾメタンのエーテル溶液中に夫々 $\frac{1}{4}$ 、 $1\frac{1}{2}$ 時間處理したもので、電氣透析したものでもなければ處理前にアルコールで濡らしたものでもない。試料 III は最初75%アルコール中に浸し、次にデアゾメタンで $\frac{1}{4}$ 時間處理したものである。是等の試料は何れも次に電氣透析して陽イオン物質を除去したものである。試料 IV, V は電氣透析しアルコールで濡し、次にデアゾメタンで夫々 $\frac{1}{4}$ 時間、及び16時間處理したものである。試料 V を除き、之は強力凡そ15%減少したが、他はメチル化工程は織物の強力には殆ど影響は見られなかつた。

### (2) 方 法

照射用試料の準備に用ゐた一般の方法は次の如くであつた。即ち布切を興へられた試薬の溶液中に30分間浸漬し、この場合絹の溶液に對する割合は1對100であつた。次に遠心分離機に依つて溶液の大部分を除去した。此の場合この布切を分離機筒内の針金掛上に吊し、試料と溶液とが實際に全く分離出来るやうにした。同じ布切を1回以上の追加の處理をする場合には、やはりこれと同じ方法を各處理毎に行つた。最後にこの絹布を空氣乾燥し、次に幅 $1\frac{1}{4}$ 吋の經絲襪の細長い片に截斷し、更に之を切斷強力試驗に適する94本の經絲に解いた。次に是等の試料を20時間光線に曝した。光のみの影響を測定するため、同一方法で處理調製した第2群の試料を暗所に光線曝露中に遭遇する温濕度に近い状態の下で20時間放置した。

布の切斷強力の減少は絹の脆化度として用ゐた。張力は振り式機械 (Pendulum type machine) を用ゐて調べた。此の場合試料の検査は温度70°F, 關係湿度65%を保つ室内で行つた。

光源は自由に單位を速進し得る試験機 CSA 式で、Eveready Sunshine 炭素棒と Corex D 紫外線透射鏡 (ultraviolet-transmitting glass) を具へたものである。照射時間は55~60°Cの温度の下で20時間であつた。

これは水銀寒暄計で測定し、その球を絹の切片で被ひ、位置は光源から試料と同じ距離に置いた。

各試料の陽イオン含有量は Sookne, Fugitt, Steinhardt<sup>(8)</sup> 氏等の電氣透析法に依つて定量した。チロシンはアルカリ加水分解後 Lugg<sup>(9)</sup> 氏の方法を用ゐ、methoxyl 含有量は Vieböck 及び Brecker<sup>(10)</sup> 兩氏の方法に依り夫々調べた。

### (III) 結果と考察

#### (1) 陽イオン除去の脆化率に及ぼす影響

豫備實驗に於て觀察されたことは絹絲を實際に鹽基性化合物を以て前處理するに脆化率を減少する効果を有するに云ふことである。これから暗示を受けることは是等の物質に依り生ずる安定度増加は絹絲の酸性團(之は2種あり、即ちカルボン酸團とチロシン水酸基團である)と陽イオンとの結合に基因するらしいこと、前記反對に稀釋鹽酸を以て處理して觀察された安定度の減少は、是等の酸性團から陽イオン物質を除去したことに一部分基因するらしいこと云ふことである。是等の考察に基いて、電氣透析法及び酸處理法に依つて陽イオン物質を除去した絹絲の反應を研究することが得策のやうに思はれた。其の結果を第1表に示した。

第1表 電氣透析及び稀釋酸處理が絹布の脆化に及ぼす影響

試料	處理	陽イオン含有量 (ミリ瓦當量)	光線照射に因る切 斷強力の減少(%)
精練絹	無處理	0.13	32
電氣透析絹	同上	0.01	41
精練絹	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH2.4)	0.004	41
同上	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 後水洗	0.005	41
同上	HCl (pH2.4)	0.002	43
同上	HCl 後水洗	0.002	43
同上	CH <sub>3</sub> COOH (pH2.4)	0.004	43
同上	CH <sub>3</sub> COOH 後水洗	0.005	41
電氣透析絹	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH2.4	0.004	43

絹絲の電氣透析に依つて陽イオン含有量が0.13ミリ瓦當量 (milliequivalent per g) から0.01ミリ瓦當量に減少する結果になつた。同時に絹絲の光に對する安定度が幾分減少した。試料をpH2.4の鹽化水素酸、硫酸、或は醋酸の各溶液で前處理した場合にも同様の結果が得られた。

このpHを選んだのは Gleysteen 及び Harris<sup>(6)</sup> 兩氏の高定試驗に基いたもので、これに依り絹絲より陽イオンを除去するには略 pH3 以下にて感知し得らるるやうになることが證明された。

光線照射の前に酸處理試料を蒸溜水で充分に洗滌しても光に對する安定度は變はらない。之は即ち安定度の減少は陽イオンの除去に原因し、照射試料中の游離酸の存在に因るものではないことを示すものである。暗所に放置した絹絲の試料は何れも脆化しないことが判つたが、之は即ち照射絹絲の脆化は熱作用に因るものではなく、光化學作用に因るものであることを示すものである。

#### (2) 各種陽イオン物質に依る前處理の影響

色染の如き工程中、絹絲は屢々酸性溶液を以て處理されるが、それは前記の實驗で明らか如く、陽イオン含有量を減少せしめ、絹絲の照射損傷の感受性を増加せしむる。酸處理絹絲の安定度が陽イオンの置換に依つて増進され得るや否やの問題はかくして重要な問題となる。

豫備試驗に依つて絹絲の安定度増加に水酸化ナトリウム或は炭酸ナトリウムの如き鹽基性無機物質が有効であるが、布地に手觸粗硬の好ましからざる影響を與へることが判つた。併し乍ら鹽基性有機化合物はかやうな好ましからざる影響を與へないことが觀察され、従つて2,3の

是等種類の化合物を研究した。精練、電氣透析或は酸處理絹の各試料を濃度 0.01モルの陽イオン化合物の溶液數種を以て前處理した影響を第 2 表に示した。

第 2 表 各種陽イオン物質が絹絲の脆化に及ぼす影響

試料	處 理 ★	溶液の pH	照射に因る切斷強力の減少(%)
精練絹	—	—	32
酸處理絹	—	—	41
電氣透析絹	—	—	41
精練絹	dodecyltrimethylammonium bromide (工業用)	6.0	32
酸處理絹	dodecyltrimethylammonium bromide (工業用)	6.0	33
精練絹	dodecyltrimethylammonium bromide (工業用)	9.8	24
酸處理絹	dodecyltrimethylammonium bromide (工業用)	9.8	26
精練絹	triethanolamine	10.4	26
酸處理絹	triethanolamine	10.4	23
電氣透析絹	triethanolamine	10.4	26
精練絹	trimethylbenzylammonium hydroxide	11.5	21
酸處理絹	trimethylbenzylammonium hydroxide	11.5	19
電氣透析絹	trimethylbenzylammonium hydroxide	11.5	19
精練絹	dimethyldibenzylammonium hydroxide	11.5	21
酸處理絹	dimethyldibenzylammonium hydroxide	11.5	21
電氣透析絹	dimethyldibenzylammonium hydroxide	11.5	21

★各溶液の濃度は 0.01モルであつた。これ以上の濃度の溶液で處理しても何等保護力は増加しなかつた。

この資料から酸性處理に依り生ずる光線照射に基く有害効果は、絹絲の適當なる試薬との處理に依つて打消され得ることが判る。絹絲の光に對する安定度は絹絲の處理に使用する溶液の pH の増加と共に増進することが見られる。この事は絹絲の滴定曲線<sup>(6)</sup>に依つて示されてゐる如く、陽イオンの結合は亦 pH の増加と共に増進するから當然豫期出来る事である。pH の外に陽イオン物質の化學的性質も亦光化學分解率に影響を與へるかも知れないが、この點を詳述するに充分なる資料が得られてゐない。

概して與へられた化合物の抑制作用と與へられた試料の製造過程とは無關係であつた。斯して精練、酸處理、或は電氣透析絹は何れも皆與へられた試薬との處理の後に於て同一の安定度を示した。dodecyltrimethylammonium bromide (工業用) の如き鹽の形の陽イオン物質は精練絹には何等影響はなかつたが、他方酸處理試料の安定度を精練試料のそれまでに引き上げた。更に鹽溶液の pH を 9.8 に上げるに充分な稀釋水酸化ナトリウムを添加すると、精練絹及び酸處理絹の安定度は増進した。等價量の水酸化ナトリウム<sup>(6)</sup>のみでは絹絲に測定し得る効果は認められなかつたのであるが、この理由は絹絲の滴定試験に於て知られ、それには「一定の pH に於て絹絲は鹽の存在する時には存在しない場合よりもかなり多くの鹽基と結合する」ことが證明されてゐる。

第 2 表に記入してある試薬を以て處理した試料を蒸溜水で十分に洗滌すると、その試薬の抑制効果の大部分は除去された。安定度は元の精練絹の安定度邊までに低減した。併しその安定度は電氣透析或は酸處理試料のそれよりも尙高かつた。試料の洗滌に用いた水の pH は凡そ 6.5 であつた。従つて絹絲は尙幾分の陽イオン物質を保有してゐるものと考へられ、之はこの差異の説明ともならう。恐らく Bonicatti 氏が陽イオンの安定効果の觀察に失敗を招いたのは

彼が幾分の陽イオンを含有してゐたと思はれる精練絹絲を用ゐたのに基因するらしい。これは彼が用ゐた絹絲の安定度が酸處理した場合に著しい減少を見たのでかくあるらしく思はれる。

(3) メチル化の效果

前節に於て2つの全く別な方法で絹絲から陽イオン物質を除去した結果は事實上光に對する安定度が同じく減少したが、その安定度は鹽基性化合物の處理に依つて回復し得ることが明らかにされてゐる。そこで問題となるのは電氣透析或は酸處理後の安定減少が陽イオンをカルボン酸團からか、或はチロシン水酸基團からか、或はその兩者からの除去に因るものなりや否かである。

陽イオンがカルボン酸團、チロシン水酸基團或はその兩者を結合してゐるか否かは簡単な實驗で確めることは出来ない。併し乍ら既知量の何れかの團をジアゾメタンを以て不活性化することは可能である。陽イオンの0.002ミリ瓦當量を含有する絹絲にこの方法を適用した結果を第3表に示した。

第3表 カルボキシル及びチロシン水酸基團のジアゾメタンに依る精メチル化が絹絲の脆化に及ぼす影響

試料	カルボキシル	チロシン水酸基	照射に因る切断強力の減少
	全體の%	全體の%	%
電氣透析絹	0.0	0.0	41
I	0	5	35
II	15	16	34
III	31	15	31
IV	67	17	32
V	100	87	23

水酸基團の5%のメチル化は絹絲の安定度に顯著な増加を生ずることが判つた。試料 I、II、及び IV はカルボキシル團のメチル化の程度は非常に異つてゐるが、水酸基團のメチル化は略略等しく光の安定度も殆ど等しかつた。之はカルボキシル團のメチル化は絹絲の安定度に影響のないことを示すものである。併し乍ら更に水酸基團のメチル化を増して、全體の17%から87%にするに安定度は尙も増大した。この得た安定度は第2表中の pH10.4 或はそれ以上のアルカリ性溶液で處理した試料の安定度に匹敵してゐる。鹽基性溶液の處理に基く絹絲の安定度増加のこの説明の確證を更に證據立てるには次の方法に依つた。試料 IV 及び V の一部を triethanolamine 及び trimethylbenzylammonium hydroxide で處理し、次にその處理済試料を20時間照射した。第4表に示す如く試料 V の處理は安定に殆ど追加的影響はなかつた。

第4表 陽イオン物質がメチル化の程度を異にした絹絲試料の脆化に及ぼす影響

試料	處 理	照射に因る切断強力の減少
IV	無	32
IV	triethanolamine, pH10.4	27
IV	trimethylbenzylammonium hydroxide, pH11.5	18
V	無	22
V	triethanolamine, pH10.4	25
V	trimethylbenzylammonium hydroxide, pH11.5	22

これは水酸基團の大部分が既にメチル化されたものであるから豫期出来ることであつた。他方、IVの試料の安定度は同様の處理後に於て幾分の増加を示した。併し此の試料に於て多數の水酸基團が尙も陽イオンとの結合に用ゐられた。

チロシンの水酸基團の水素をメチル基或は種々の陽イオンに依つて置き換へて得た絹絲の安定度増加は、絹絲の吸収スペクトル(absorption spectrum)の變化に因つて起るものと思はれる。ある簡単な芳香族水酸基アルデヒド(hydroxy-aldehyde)や水酸基ケトン(hydroxy-ketone)の吸収スペクトルも同様の處理に依つて變るものである。<sup>(11)</sup>

#### (4) 照射が絹絲のチロシン含有量に及ぼす影響

光化學反應に依る絹絲の脆化は恐らくは蛋白質のポリペプチド鎖(polypeptide chains)の光化學分解に因るものであらう。<sup>(12)</sup>チロシンのあるものは破壊され、又チロシンに接するペプチド結鎖も分裂するものと思はれる。<sup>(14)</sup>この研究に於て又第5表の資料に示すが如く、チロシンのあるものの破壊が認められたのである。

第5表 チロシン含有量及び切斷強力の變化に依つて測定された  
處理絹絲及び無處理絹絲の光化學分解

試 料	チロシン	照射に依る切斷強力の減少
精練絹(無照射)	12.1	—
精練絹+triethanolamine(pH10.4)	12.0	33
精練絹+水酸化ナトリウム(pH10.7)	11.5	53
精 練 絹	11.1	62
酸 處 理 絹	10.9	77

チロシン含有量の減少がそれに對應する強力の減少を伴ひ、絹絲の安定度の増加を助長する處理はチロシンの破壊量を減じたこと云ふ事は興味深い。

#### (5) 實際上の意義

上記の觀察から絹絲の光に對する安定度は、適當なる陽イオン試薬との處理に依つてかなり増加し得ることが判る。數種の有機鹽基との實驗から無機鹽基に依り生ずる好ましからざる影響は、適當なる有機試薬を用ゐて避け得ることが判る。更に有機化合物は絹絲を安定せしむるに一層有效なるやうに思はれる。特記しなければならぬことはジアゾメタンの處理は別として、この實驗に用ゐられた處理の効果は永久性のもではなかつた。こと云ふのはその安定効果は織物の水洗に依つて除去されたからである。絹絲に對して充分に高い親和力を持ち、その結果は中性或はアルカリ性溶液にて洗つても除去されないやうな、無色の鹽基性化合物を發達生成せしむることは可能であるかも知れぬ。是等の處理の中の何れが、例へば用ゐられる染料のlight-fastnessこと云ふが如き織物の他の性質に影響するか否かこと云ふことは、かやうな試薬の適用される材料に就て測定する外はない。