

真 丝 绸 泛 黄 文 献 汇 编

(丹东柞蚕丝绢科学研究所翻译)

全国丝绸工业科技情报站

辽宁省丝绸科技情报站

编印

一九七九年八月

舟

PDG

前 言

真丝绸具有独特的风格，穿着舒适。但是蚕丝纤维在日光、空气、热、化学药品等的作用下，容易泛黄和脆损。国外从五十年代起，逐步重视对真丝绸泛黄问题的试验研究工作，经过二十多年的工作，在探索泛黄机理及如何防止或减轻真丝绸的泛黄方面已经取得了一定的进展。但尚未彻底解决。这要求广大丝绸科技工作者尽快地攻克这一难关。

为了适应科研工作和生产技术发展的需要，学习国外的先进经验，辽宁省丝绸科技情报站的金东植等同志系统地搜集、翻译了真丝绸泛黄机理及防止方法方面的国外文献资料，由我站印订成册，陆续出版，供有关科技工作者及广大技术人员参考。

由于时间仓促，水平所限，如发现有错误之处请指正。

一九七九年七月

目 录

一、大冈忠三(1954): 关于丝绸泛黄原因及其防止方法的最近研究动向

二、大冈忠三(1955): 关于丝绸泛黄原因及其防止方法的今后研究动向

三、文摘

(一) 丝绸泛黄原因研究(铃木)

(二) 防止丝绸泛黄(中村)

(三) 丝绸光变模型研究——巨酪氨酸的光变化(冈本)

(四) 金属盐类在丝素光照时的作用

四、中条纪三(1954): 关于丝绸脆化、泛黄及其防止方法的研究。1. 关于丝绸脆化和泛黄现象的不同点

五、西寿己(1953): 丝纤维在光作用下崩溃的几种现象

六、西寿己(1955): 水分和紫外线作用下丝纤维的变质现象

七、西寿己(1956): 关于丝纤维的光氧化

八、西寿己(1958): 防止丝绸泛黄和脆化的研究

(VI) 硫尿树脂对多湿空气中变色及脆化的作用

九、西寿己(1963): 紫外线及氧化剂作用下丝素中 β -丙氨酸的生成

十、西寿己(1969): 关于丝素在光照下产生的Ehrlich 阳生物质

十一、西寿己(1971): 紫外线作用下丝素中生成的色素

十二、西寿己(1972): 关于丝素及UV照射丝素

在强碱作用下降解生成的Ehrlich反应阳性物质

十三、西寿己(1973): 紫外线及强碱作用下

丝素中酪氨酸残基的分解物

(1)对一羟苯基丙酮酸和其他羟苯基羧酸

十四、西寿己(1974): 丝绸泛黄和它的分子结构, 对一羟苯

基丙酮酸基肽的分离及其发色机构

十五、西寿己(1976): 丝绸泛黄和它的分子结构

——具有吡啶环的黄色肽分子

十六、冈本奖等(1956): 日光照射下丝素分子的崩溃

第3报 关于丝纤维泛黄机制

十七、冈本奖等(1956): 日光照射下丝素分子的崩溃

第4报 巨酪氨酸的变化

十八、冈本奖等(1958): 日光照射下丝素分子的崩溃

(V)丝素结晶区在光照下无定性化

十九、冈本奖等(1959): 从丝素中分水解物分离

与丝纤维光变化有关的多肽

廿、冈本奖(1959): 丝脆泛黄与脆化的化学

廿一、柿木英夫等(1972): 关于丝绸泛黄的研究

第1报 树脂沱理引起的泛黄指数变化

廿二、柿木英夫等(1972): 关于丝绸泛黄的研究

第2报 含有羟基化合物的效果

廿三、石坂弘子等(1975): 关于丝绸泛黄的研究

Ⅲ、羟基的泛黄防止机制

- 廿四、桑尻昂等(1969): 关于丝纤维光脆化现象的研究
1、不同波长紫外线照射对强伸度和着色度变化的关系
- 廿五、桑尻昂等(1969): 关于丝纤维光脆化现象的研究
II、不同波长紫外线照射和荷重—伸长曲线及组成氨基酸变化的关系
- 廿六、桑尻昂等(1970): 关于丝纤维光脆化现象的研究
III、丝绸泛黄、脆化的防止和紫外线吸收剂的适应性
- 廿七、桑尻昂等(1973): 关于丝纤维光脆化现象的研究
IV、溶剂处理对丝纤维性质的影响
- 廿八、桑尻昂等(1973): 关于丝纤维光脆化现象的研究
V、丝绸泛黄、脆化防止和苯并三唑系紫外线吸收剂的适应性
- 廿九、桑尻昂等(1977): 含羟基的尿烷系氨基甲酸酯树脂与紫外线吸收剂拼用以防止蚕丝泛黄与脆化的效果
- 卅、岛保(1960): 关于泛黄丝绸的红外线吸收光谱
- 卅一、平尾铁芒(1977): 对丝绸泛黄现象的一考察
- 卅二、中村勉等(1962): 紫外线照射下坯绸的泛黄
- 卅三、中村勉等(1962): 丝绸泛黄与光(白)及紫外线照射时间的关系
- 卅四、榎本睦(1971): 丝纤维泛黄指数确定和引起光致泛黄的诸因素的形响

关于丝绸泛黄原因及其防止法的最近研究动向

大冈 忠三

(横滨生丝检查所)

1954年

丝绸的泛黄现象早已成为需要解决的一个问题，但是在战前看不到有关泛黄原因及其防止方法方面的更多研究。甚至把泛黄现象当作丝绸固有的本性，因而在我国也没有进行系统的研究。自一九四八年第一次绢业大会在法国召开以来，到去年的第四次大会之间，这个问题常常被提到丝织品分会、染色印花整理分会以及技术调查委员会上，很多研究工作者们互相议论，并强调指出：如果防止了泛黄现象，可以更进一步增加丝绸的需要量。我国从一九五一年开始，在农林省的提议下，拨出了应用研究基金，作为四年研究计划提出了丝绸合成树脂整理和其他整理的题目，主要研究丝绸泛黄原因及其防止方法。这样个别人在各研究机关单独进行的研究工作，在统一的计划之下互相协作和互通情报，因而很快取得了数种研究成果。这些研究是属于今年计划或是四年研究计划，正在进行之中，因此现在作出结论还为时过早。但是无疑地这些研究在更广扩的知识基础上有许多新的构想和发见。首先在这里叙述一下最初国际绢业会议上的情况。

一九四八年在法国召开的绢业会议上，染色印花整理分会对织绢业者的劝告中说：“经丝上浆不要使用没有乳化的矿油”，又说：“使丝绸经营者必须具有的知识是丝绸加工品的合理保存与最适使用有关的特性，如摆出商品的场合，保管的场合及洗涤特性”。这样便涉及到了与本研究课题的关系。一九四九年在瑞士召开的会议上，丝织品制造分会又发表了“为促进丝织品的使用，染色印花整理分会有必要研究独特的洗濯方法”，“一般消费者由于不晓得合理的洗濯方法而妨碍织品耐用性，因此白绸和淡色绸制品希望采用本协会公布的洗濯方法”。一九五〇年在纽约召开的第二届国际绢业会议上泛黄问题重新被提了出来，并和洗濯方法相关而论。在这次会议上人们一概认为泛黄是由洗涤皂的使用引起，因此会议认为应当选择优良的洗涤剂。在

这种认识的基础上 HOWITT 提出应禁止使用橄榄油为原料的肥皂，而应当使用软脂酸或硬脂酸等饱和脂肪酸为原料的肥皂，并且说变色程度与游离脂肪酸的碘价成比例。同时要求洗涤剂中停止添加碱料，要求发明合成洗涤剂。他正在进行丝绸变色的另一种本质性研究，但在这次会上没有发表。RIVAT 强调不饱和脂肪酸在硬水中生成钙皂，而它残附在纤维表面上成为变色的原因。另外他正研究由月桂醇硫酸酯制造的洗涤剂。并且提出在这种洗涤剂中拼用荧光增白剂时可以增强白色。M. WERDER 提出，在如上洗濯法中如在洗涤水中加一滴兰可以提高效果。这些想法都没有超出了历来认为的洗涤方法是造成丝绸泛黄的认识。STOCK 的见解和 HOWITT、RIVAT 一样，SUTTER 的见解也没有独到之处。GILLET 认为在避免脂肪酸生成金属皂的情况下，使用荧光增白剂和用弱碱从有效脂肪酸或高级醇硫酸盐制造的洗涤剂为有效。Chanoine PINTÉ 认为变色的原因在于洗涤过程中专色剂的除去和不饱和双键脂肪酸皂的存在，作为防止方法，他在研究高级醇硫酸盐和荧光增白剂的混合使用以及把苯酚用乙烯氧化物巨合的物质。另外提起注意的有，助长泛黄的因素如强的加热 (100°C) 碱 (Na_2CO_3)，中性盐 (NaCl)，发汗等作用。LANZA 也确认肥皂和洗剂的不同作用。从上述种种说法中可见，一下分研究工作者看到了纤维作为蛋白质分子而变质变色的问题，但在会议上只提出了不可使用不饱和脂肪酸皂，加用荧光增白剂，采用新的洗涤剂等。一九五一年在英国召开的会议上，染色印花整理分会和丝织品分会进行了讨论，且说 J. BARJON 正在研究白色制品的泛黄防止问题，SMITH 研究洗濯时加用抗氧化剂防止变色，但还没有得出结论，STEVENSON 也在进行这方面的研究。一九五三年在意大利召开的会议上没有提出更多的见解，而且对我国过去发表的各种研究报告也没有进行评议。因此，在国际绢业会议上，对于丝绸泛黄的原因也好防止方法也好，都没有提出结论性的见解。此外也有一九四〇年 RUTHERFORD、PATERSON，一九四一年 RUTHERFORD，HARRIS 的研究，但如后百所述没有什么结论。

终战后在我国根据蚕业调查会的计划进行研究的有三井氏 (1947)。

梅井氏(1949)、奥氏(1948-9)的工作。最初奥氏认为酪氨酸活性基 OH 为变色的主要原因,作了各种试验,用重氮甲烷的乙醚溶液作用于 OH 基上进行甲基化的变色防止研究。他认为甲基化、 $\text{Cl}-\text{M}$ 处理都有一定的效果。上边提到的RUTHERFORD、PATERSON、HARRIS也用重氮甲烷的乙醚溶液制成甲基丝素,看到有耐氧化着色的效果。另外奥氏研究了丝素分子中的结晶区和非结晶区里各酪氨酸的不同活性,并用二氰胺为主体的溶液进行防止氧化的整理,看到这种整理可以防止紫外线作用下的着色。其后,想到丝素分子中多肽键 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 也参于变色反应,因此作了各种使之稳定化的试验,如 $\text{Cl}-\text{M}$ 加工,脱 $\text{Cl}-\text{M}$ 加工,福尔马林加工,脱氨基加工等,看到脱氨基加工者变色程度较小。同年奥氏也研究了盐缩加工对丝绸变色的作用,但没有见到效果。三井氏把丝绸泛黄的原因分成丝纤维本身变质引起的和其他物质影响下引起的两种,并研究了碱对丝纤维的影响和甲基化、阳离子活性剂、合成树脂加工等处理方法。他的研究方向正好与后来在农林省所进行的研究方法相一致。一九五一年宫内氏进行了尿素树脂、乙烯系树脂、丙烯系树脂的加工研究,但在防止泛黄方面没有得到大的效果。宫内氏最近又在进行紫外线吸收剂的应用研究。同年西氏在硫尿树脂里加用荧光增白剂,看到有一定的效果。根岸氏把丝纤维先用过硫酸胺处理,使之作为催化剂的同时把纤维结构膨润开来,然后再用丙烯腈单体气相法整理,在纤维内下起聚合作用。另外,作为它的前处理,也使用了聚氧乙烯、十二烷或十六醚等非离子活性剂,但还没有得到结果。石森氏用聚丙烯酸乙酯、丁脂乳胶处理,但由于紫外线透过度较大,因而没有见到效果。一九五二年冈本氏在研究中看到,当用紫外线照射丝纤维时,结晶区减少,非结晶区的酪氨酸含量也有若干减少的现象。这一事实对紫外线照射后的处理问题将起怎样的暗示是感兴趣的。同年矶下久和大冈两氏用热、紫外线、氧化剂作用于丝纤维,看到所有情形下都生成同一 PH 值下变色的可逆性氧化还原物质,而且把它判明为酪氨酸的氧化衍生物-3,4-二羟基苯基丙氨酸。同时看到,甲基化的丝纤

纤维在过氧化氢作用下不着色。又看到甲基化的丝纤维在PH 11左右被氢氧化钠作用变成黄绿色。而在PH 3左右被盐酸作用而消失的现象。一九五三年西氏用硫代氨基酸盐甲醛树脂加工，看到紫外线作用下可防止变色15%。同年中条氏又提出着色的原因是在紫外线作用下由酪氨酸生成吡啶核，因此认为有必要防止吡啶核的生成。中条氏认为硫尿树脂的防止泛黄作用，不是像小西氏指出的那样由防止氧化引起，而是由它的滤光性能和某种化学结合作用引起的。即他认为只要硫尿树脂配比适当，便有很好的滤光性能，而化学结合是与酪氨酸的OH基之间发生。冈本氏认为硫尿树脂加工时为了防止硫磺的析出应当和尿素树脂混合使用。祖父江氏从丝纤维的结构上探讨泛黄现象。他测定了紫外线吸收光谱，看到丝纤维的最大吸收与酪氨酸分子几乎一致。另外，用乙烯系树脂和丙烯系树脂加工的织物，在手感和洗濯方面存在不少缺点，加工这类单体都是非水溶性物质，加上困难，为了避免这种缺点，也在进行丙烯酸钙盐加工的研究。

总合上述各研究者的成果，可以看出丝纤维泛黄的原因有如下几种：

- (1)由酪氨酸苯酚OH基和丝氨酸醇OH基氧化所致；
- (2)附着在丝绸表面上的二次成分（矿类、脂肪酸类）影响所致；
- (3)丝纤维作为蛋白质，在结构上不容易变化的性质所致。

作为泛黄防止方法，目前正在研究并一下分试行的可举如下二种：

- (1)由树脂加工得到滤光作用的方法（Filtration）；
- (2)由化学处理来使活性基团被定化的方法（Blocking）。

上述研究者中，还有用荧光增白剂处理来保持白色的研究很有兴趣，但此问题将在别的机会里讨论。总之，能够使丝纤维不失去它原有特色而又能够防止泛黄的方法，看来还有很多困难，正在摸索前进。

译自《日蚕杂》23(1)61—64 (1954)

译者：金东植

关于丝绸泛黄原因及其防止法的今后研究动向

大冈忠三

(横浜生丝检查所)

1955年

笔者在本志第23卷第1号(1954)里,关于1953年为止的综合论述中,抄录了有关泛黄问题的研究情况。本年五月在布鲁塞尔召开的第五届国际绢业会议,其一个分会的技术调查委员会科学小委员会中,前届米兰会议以来被采纳为研究课题的丝绸泛黄问题再次被提了出来,成为发表研究成果和进行讨论的课题。笔者用这个机会介绍了前记之综合抄录。MEYBECK氏和CHANOINE PINTÉ氏出席了会议并热心地听取了介绍。特别是CHANOINE PINTÉ氏于一九五三年发表了关于泛黄的研究报告。现在也在继续研究之中,虽在本届会上没有发表,但相仿近期会有报告。

去年秋季国际绢业协会(I.S.A.)对日本绢业协会(J.S.A.)通知说,在布鲁塞尔发表的有关泛黄的研究报告非常有兴趣,于是在I.S.A.的告示中发表了其摘要,且希望进一步得到文献的来处及其内容。这件事通知了笔者。笔者在会议期间说明的内容比摘要更详细一些,想来可能是技术调查委员会议长SMITH博士提出了要求,于是把直接发表的全文送到I.S.A.,同时把今后的研究报告情况向目前的各位研究者索取了一下,并与J.S.A.和蚕丝局技术改良课进行了连系。

但是这个问题先对国内来说,有必要明确现状交流情况使研究者们相互间得到益处,同时使一般蚕丝技术人员都知道,因此在这里作为前文的继续起草了本稿件。本文的主要内容是一九五四年和一九五五年研究情况抄录,在内容的说明上可能有一部分与前文重复。

上次发表的文章是总合性材料,把泛黄的原因归纳成(1)由酪氨酸苯酚OH基及丝氨酸醇OH基的活性而引起;(2)由丝绸上二次附加成分的形响所致者;(3)丝纤维作为蛋白质分子的本身结构上的问题。另外作为防止泛黄的方法现在被研究的是滤光法(Filtration)和

封闭法 (Blocking)，本文接着上次文章，试述一下各研究工作者其后的研究动向。

丝素的组成氨基酸之中酪氨酸和丝氨酸的 OH 基是易被氧化的，此外冈本氏于一九五四年根据他在过去食品泛黄研究中发现的在萤光物质存在下色氨酸单独存在或在肽链中存在都迅速被分解的事实在丝绸上做了模仿性试验。结果丝绸在日光中暴露时色氨酸便逐渐减少，因而认为色氨酸也是泛黄的一个重要原因。关于这一问题，久我、加藤等人也作着同样的试验研究，发现色氨酸的减少比酪氨酸减少远远急速，且对泛黄之影响也显著得多。但是色氨酸和酪氨酸共存的时候，色氨酸便对酪氨酸的发色起促进作用。假若像前报所述那样从酪氨酸裂出吡咯核的话，由于常常生成色氨酸而起作用，因而在泛黄反应中是能够检验出来的。但是，色氨酸在丝纤维组成中含量极少，其影响程度还要进一步讨论。梅田氏在一九五四年把泛黄原因归咎于丝素中活化了的酪氨酸，并研究了使酪氨酸安定化的方法，且提出了如下处理剂：硫醋酐、异氰酸盐、硫代异氰酸盐、1·2-一环硫乙烷、硫氧代氮丙烷。除上述药剂之外，含硫化合物如硫尿、二苯基硫尿、硫尿甲醛树脂等也作为泛黄防止剂用来作了试验。结果硫尿、二苯基硫尿、硫尿甲醛树脂在比较长时间紫外线照射时是有几分效果的。

同年奥氏怀着把丝素中易于反应性的活性基变化成不活性的想法，做了丝绸甲醛化的液相法、气相法、乌洛托品法试验，另外用重氮甲烷作了甲基取代、环氧烷化、卤化试验，并用阿特拉斯フエド计试验 Neubauer-Rhode 氏反应，测定碱中溶解度和强伸度，结果甲基化了的丝绸耐泛黄，硫尿处理的次之，气相法环氧烷化的最次。与此相反，液相法甲醛化的和采用乌洛托品法的却助长了泛黄变化。而化了的方法也不成功。

奥氏于一九五四年用乙烯树脂系单体，采取纤维内聚合加工的方法验证了对防止泛黄是否有效果，并作了用异氰酸盐惰性化加工试验和使丝素分子的活性基乙基醇化的试验。结果甲基、乙基丙烯酰胺盐的内聚合加工方法对防止泛黄有颇大的效果。其他处理方法看不出什么效果。但是说硫尿树脂却从来指出过的那样有明显的防止泛黄

效果。关于异脲盐类处理的结果是：用苯基硫代异脲酸盐处理的试样，即使增易1%程度也发生颇明显的泛黄现象。可是这里硫脲子的结合形式恰与硫脲树脂中硫脲子结合有相同的形式，这一点是很有趣的事。

赤堀氏想到用合成树脂进行耐泛黄整理是依据树脂的紫外线吸收性能，因此他用紫外线吸收剂缩二苯基甲基甲酮作了试验，但没有见到效果。他又想到泛黄是否与所谓的二次成分即丝绸中极微量存在的金属有关，因而使用EDTA（乙二胺四醋酸）钠盐进行了整理，同样也没有见到效果。

对于硫脲树脂进行的整理，赤堀的看法是随着照射时间变长，分解生成物反而逆向促进变色。又说这种树脂又被织物吸附着而没有起化学反应，因此由于水洗而失去其防止效果。

去年中西氏用氨硫脲加工织物，使之在纤维内下形成不溶性缩氨基硫脲，结果，由于氨硫脲的紫外线吸收带与酪氨酸的紫外线吸收带有几乎相同的波长范围，因而看到了有防止泛黄的效果。

官冈等氏对丝绸的泛黄现象进行了研究。他们说酪氨酸在紫外线作用下它的苯酚基被活化，之后被空气中的氧气作用形成类似三聚氰酰胺的物质而变色。同时丝纤维的其他组成氨基酸和纤维状物质受到氧化而着色，并且他们也考虑了二次成分的影响问题。

有关二次成分的研究，冈本氏于一九五五年作了把丝绸的甲醇、乙醚、乙醇、丙酮浸出物在日光下暴露试验，结果看到它们的泛黄速度随着溶剂的不同而异。因此认为这里有某种物质存在。但是冈本说不管怎样泛黄的主要原因还是酪氨酸和色氨酸二者的存在。

另外，一九五四年法国的CHANOINE PINTÉ氏发表的泛黄原因研究报告中说，柔软剂是在仓库中最初引起泛黄的原因，因此把这种库中起初的变色说成丝绸本身引起是不适当的。这也是二次成分影响之说法一例。CHANOINE PINTÉ氏认为纯粹丝纤维的泛黄与某种程度的温度、湿度及放置时间有关，样品如在100℃放置200~300小时便变成黄色。他在前年把氧气和大气湿度认为是引起泛黄的原因，

于是把样品在100℃氮气中放置400小时没有见到变色。像酯、酸等的作用也引起泛黄，丝胶残存率不同时泛黄程度也不同。这样CHANOINE PINTÉ氏作了种种试验，但仅从这些试验很难指出氨基中哪一个是泛黄的主要原因。

如上所述，若把一九五四年到一九五五年的关于泛黄研究的诸情况进行总合的话，作为泛黄原因而考虑的不外乎还是历来认为的酪氨酸苯酚基中OH基氧化的说法，除此之外特别强调了丝纤维中极微量存在的色氨酸OH基的影响。

关于二次成分的影响问题，还有二、三篇研究报告，其中之一提出在甲醇、乙醚等溶剂里溶解的物质之中会不会有泛黄抑制剂存在的疑问，并且说除掉这种物质的丝素之变色程度和变色速度都和原试样不同。有的人把丝绸上微量残存的金属盐看作变色的原因，外国文献中也有把加工剂看作泛黄原因的倾向。总之，关于二次成分影响的问题有种种研究和说法，但得不出定论。笔者认为二次成分的影响尽管存在，但不会是引起丝绸泛黄的主要原因。

作为防止泛黄的方法，依然是以滤光法和封闭法为主。作为滤光法有特用紫外线吸收剂的，又有叙述硫脲树脂滤光性能的；作为其他方法研究得较多的是封闭法。为封闭目的所使用的药剂，虽然由于各研究者的不同而有所差异，但大体都是异氰酸盐、硫代异氰酸盐、硫醋酐、硫氧代氯丙烷、聚硫脲、硫尿甲醛树脂、乙烯系单体、丙烯酸、苯乙烯等，还有二苯酚基硫脲等为主要药剂。一般说来这些处理剂中含硫化合物的效果比较好些。

丝绸的泛黄现象在绢业会议上也被强调指出是消费增长的最大障碍，在我国更应全力进行研究，以早日实现工业化生产。日本贸易振兴会的国外办事机构也将把这个课题列入议事日程上，并提出是否可与美国合作共同研究。里昂的CHANOINE PINTÉ氏是一位热心的研究工作者，我们应当给予大力的支持，并为改善丝织品的质量，不是少数人而应当动员很多研究者共同参加。

译自《日蚕桑》25(1), 77—80(1955)

译者：金东植

文 摘

一、丝绸泛黄原因研究(予报)

铃木 直宏 山崎昌良

为了调查丝绸泛黄过程中哪一种特定氨基酸与之有关,用微生物定量法测定了在耐候仪中进行泛黄处理的丝绸样品中氨基酸的变化,结果看到变化最大的氨基酸照射130小时后减少50%,组氨酸减少80%,酪氨酸减少25%(这一点著者认为有所疑问)。其他的如苯丙氨酸、甘氨酸含量没有变化。因胱氨酸含量甚微,难于查其变化。另外用二氯代醋酸作溶剂测定了粘度,结果和对照区比较非常之低。

二、丝绸泛黄防止

中村勉(长野纤维工试)

丝绸具有其他纤维所不及的触感和优雅风度,但它的很大缺点之一是泛黄。防止泛黄对改善丝绸品质有重要的作用。对我国蚕丝业的发展前途也施重大影响。泛黄的原因大凡归结于光作用下的氧化作用,因此防止泛黄的效果期待于化学整理,这种防止法已有较多研究。

作为主要的防止泛黄方法有如下三种:

- (1)根据树脂加工的方法;
- (2)使活性基团稳定化的方法;
- (3)考虑到二次因子的作用而采取改善的方法。

除此之外还有还原剂处理,紫外线吸收剂处理,以及增白剂处理等方法。

所谓丝绸泛黄的二次因子,是指油脂成分、无机物、色素类等和整个加工过程中的诸条件。消除二次因子的影响,虽然考虑到是消极的防止方法,但需要改善精练、洗涤及其他处理条件以减小它的影响。二次因子的影响问题,自三平氏(1939)的研究以来至今别人研究得很少。因此这个问题有必要重新进行讨论。笔者在本文里主要探

讨了二次因子的作用。

(1) 色的定异

根据 O STWALD 方法对色泽进行定异, 并根据 C.T.E—X Y Z 表色法表示了丝绸泛黄指数, 用数学分析法观文两者间的关系, 发现色泽与泛黄之间有着密切的关系。

(2) 热和泛黄的关系

加热对丝绸的泛黄予以很大的影响。

(3) 无机物和泛黄的关系

丝绸上吸附着铁、铜盐类, 既使其量很少, 但由于它们起光增亮作用, 因而促使丝绸的泛黄。

(4) 有机物质和泛黄的关系

明确了油脂类、精炼剂、界面活性剂、芳香族胺类等处理和泛黄之间的关系。

从以上的试验中明确了改善二次因子的影响对防止泛黄有很大好处。

译自《日蚕杂》30(3)·273·277

译者: 金东植

三、丝绸光变化的模型研究

——关于聚酪氨酸的光变化

冈本奖 山谷恒夫

丝绸在光作用下老化, 泛黄现象, 一般认为是与酪氨酸有直接或间接关系。为了明确这一点, 合成了只有酪氨酸组成的大肽分子, 把它固定在人造布上或者把它作成薄片, 紫外线照射后观文其变化。

粘度测定及总氮, 从氮的定异值看, 照射后没有巨合度下降的倾向。这个结果与丝绸中的酪氨酸吸收光能后使邻近的肽链结合开裂的说法不一致。

聚酪氨酸的泛黄程度和丝绸的泛黄比较极为轻微, 可以说几乎没有有泛黄。而且在照射網上能够观文到的 Neubauer-Rhode 反应, Nessler 反应都不明显。然而, 在巨酪氨酸中添加微量的色氨酸之

后进行照射时，其泛黄程度和上述两种呈色反应与照射丝绸一样明显。这种事实与泛黄的主要原因在于酪氨酸的历来说法相反，而且也所谓“酪氨酸一时冻结生成”说不一致。因此，反而可以推断泛黄的主要原因是色氨酸。

如上所述，本实验否定了酪氨酸是丝绸脆化和泛黄的直接原因之说法。但是在~~酪氨酸~~酪氨酸中酪氨酸的含易也随着照射而急速减少。光化学反应中生成的物质，虽然予想的反应皆应为阴性反应，但在色层谱上只有被 Pauli 试剂呈橙色的二个斑点（咪唑系）和呈红橙色的二个斑点（芳香族胺类）被得到。因此多肽链锁中的酪氨酸的光变反应和予想相反，是很复杂的过程。

四、金属盐类在丝素光照中的作用

西·寿·已

丝纤维上附着金属盐时的光化学影响问题作了试验研究。使用的金属盐有硫酸镁、硫酸铜、硫酸钴、硫酸铁四种。处理的方法是，把转麻电力纺试样在这些盐类的各种不同的浓度溶液中常温（15℃）浸渍10分钟，不洗涤试样风干，使金属盐在纤维表面和间隙里沉积下来；另一种是在盐类溶液中加入些醋酸，把试样在30℃浸渍20分钟，之后用流水洗涤风干，使纤维表面上的金属盐洗掉，只留下间隙沉积的盐分；还有一种是为了和丝素分子的酸性基起化学结合的目的，进行加温浸渍、洗涤处理的绸试样。把这些样品放在水银灯紫外线下干燥状态和湿润状态进行照射。结果如下：

(1)硫酸铜和硫酸铁处理的试样受到光照射时着色且显著脆化，硫酸镁处理的试样着色很轻脆化也少，而且以一定浓度处理时多少有防止脆化的作用。

(2)金属盐处理的绸试样，干态照射和湿润照射者相互比较，后者脆化的少。

(3)常温无洗涤和加温洗涤处理的样品比较，没有什么明显差异，干态照射的情况下前者比后者脆化程度大一些。即多余的金屬盐附着对纤维脆化起促进作用。

从上结果可见，只有硫酸镁处理的试样着色轻脆化小，而且因破坏光照中生成的过氧化氢而起抗氧化作用，与此相反硫酸铜和硫酸铁处

理的试样，着色较重，吸收的光能也多，脆化现象也重。

译自《日蚕杂》26(3)243~247

译者：金东植

关于丝绸脆化、泛黄及其 防止方法的研究

1 关于丝绸脆化和泛黄现象的不同点

中条纪三

(大宫市·片仓工业纤维研究所)

1954年

1 绪 言

近代在人造纤维和合成纤维蓬勃发展的刺激下，天然纤维——棉花、羊毛等也用各种人为的加工方法改善其品质。这种研究很多，而且已有工业化的例子。但是，对自古以来我国重要的纤维资源——蚕丝纤维，尽管有很多研究者企图用人为加工方法来提高其织品品质，但是到目前为止还没有取得显著成果，这是非常遗憾的事情。

丝绸具有他种纤维所没有的独特手感和光泽，加上容易染色的长处。但是又有脆化、泛黄等易于变质，耐磨性能差的缺点。其中脆化泛黄及耐磨性能差的缺点，期待由化学整理来克服。但是有实用价值的适宜的整理方法还没有提出来。

脆化、泛黄原因的理论性研究在各方面进行之中。这些研究者认为变质的主要原因在于光作用下的氧化作用。为了防止变质，想到应用各种还原剂。但是实用上有效果者还举不出来。虽然关于变质机理方面有不少不明之处，历来研究者大体上一致的见解是：组成丝纤维的氨基酸之中主要是酪氨酸起作用。因而想到封闭酪氨酸的活性来防止变质，这种探讨在各方面进行之中。其中举主要几例如下：

RUTHERFORD 提出酪氨酸 OH 基的甲基化方法，ABDERHAIDEN 和 BROCKMAN 以及 KISE 和 CARR 等提出乙酰化的方法，其他还有提出硝基化，重氮化，甲醛处理等多种方案。这些方法之中，甲基化对防止泛黄有相当的效果，但是由于操作上的困难和其他理由，

16