

絹の溶解機構とその応用に関する研究

1998年9月

味沢昭義

絹の溶解機構とその応用に関する研究

1998年9月

味 沢 昭 義

目 次

第1章	序論	1
1-1	絹フィブロインの溶解機構とその応用	1
1-2	絹セリシンの溶解機構とその応用	5
第2章	絹フィブロインの溶解機構とその応用	7
2-1	塩化カルシウム・水溶液によるフィブロインの溶解機構	7
2-2	塩化カルシウム・水・アルコール類溶液による フィブロインの溶解現象	27
2-3	塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液 によるフィブロインの溶解機構	41
2-4	塩化カルシウム・水溶液と塩化カルシウム・水・ エタノール溶液とによるフィブロインの溶解	58
2-5	フィブロイン・水溶液の粘度の変化	65
2-6	塩化カルシウム・水および塩化カルシウム・水・ 一価アルコール溶液処理によるフィブロインの塩縮現象	73
第3章	絹セリシンの溶解機構とその応用	87
3-1	蛍光色繭層セリシンの熱水に対する溶解性	87
3-2	蛍光色繭層溶液の表面張力	94
3-3	蛍光色繭層セリシン溶液の粘度	102
3-4	繭層セリシンにおける蛍光色の分布	111
3-5	黄蛍光性物質の在り方	119
3-6	蛍光色繭層セリシンの溶解性と繭の解舒	124

第4章 結論 133

4-1 絹フィブロインの溶解機構とその応用 133

4-2 絹セリシンの溶解機構とその応用 134

謝 辞

第 1 章

序 論

第 1 章 序 論

1-1 絹フィブロインの溶解機構とその応用

絹は多くの繊維の中で理想的とされ、古くからわれわれの生活の中に女王として君臨してきた。その理由は、あの優雅な光沢、心地良い感触、美しい染め上がりなどにあり、きわめて魅力的な繊維素材だからである。

この優雅で魅力的素材が、可憐な蚕児体内の絹糸腺で液状絹として熟成され吐糸し、延伸、凝固することにより生まれてくることは、多くの人々に深い関心と興味を与えた。

その結果、構造化学、蛋白質化学、生化学あるいは分子物性論の対象物としておびただしい研究結果が報告されている。これら集積された多数の研究は勿論、今でも絹糸の形成機構を直接みられないので、それを知るために人為的操作により間接的に推測せざるを得ないのが現状である。

こうした、現況のなか、1947年COLEMANとHOWITT²¹⁾は、銅エチレンジアミンにフィブロインを溶解し、透折した後、透明なフィブロイン水溶液を得ることに成功した。それを絹糸腺から得た液状絹と等価なものと考え、分子量を33,000と報告している。しかし、その後多くの研究者によって同じ方法で求められた分子量は $90-326 \times 10^3$ とかなり違う報告がされている。

また、フィブロインを種々のPHの飽和ロダンリチウム溶液に溶かし分子量を測定し、中性溶液で 1.800×10^3 、酸性溶液で 300×10^3 、アルカリ性溶液で 2×10^3 の値を得ている^{13), 14)}。

以上のように調製されたフィブロインの分子量は、その溶液の性質により $2-1.800 \times 10^3$ と大差がある。これは、フィブロインを処理する操作がきわめて過酷な条件で行うことにあり¹⁵⁾、分子の主鎖が切断しているためかも知れない¹⁹⁾との推測もある。そして、現在のところ温和な方法でフィブロインを溶解できる溶剤は開発されていない。

一方、絹は独特の構造を有する蛋白質であり、構造転移を起こし、目的に応じて繊維、膜、粉末、ゲルなどの形状に成型ができることから、バイオ素材としてのフィブロインの開発研究が最近注目され^{20)・37)}、すでに、企業により開発された手術用縫合糸³⁵⁾、化粧品^{23)・30)・38)}、食品³¹⁾、医薬品^{32)・34)}などがあり、化学工業の分野のバイオ素材としての開発が進められている。さらに、フィブロイン膜の構造転移の利用による酵素固定法の開発^{16)・17)}、医療、分析の分野でのバイオセンサー用感応素子としてのフィブロイン膜の応用^{1)・22)}、

16)・18)、グルコースオキシダーゼを含むフィブロイン水溶液を不織布にコーティングした安定性に優れた酵素コーティング不織布の作製²⁾など、これらのバイオ素材としての用途が大いに期待されている^{3)・36)}。

フィブロインは独特の構造をもつ蛋白質であり、新しいバイオ素材として活発な研究開発がなされるのと相俟って、古くて新しい素材としての価値をより高めるための、簡単で温和な条件(方法)でフィブロインの溶解ができる溶剤の開発が渴望されている。筆者はこの期待に答えようと、フィブロインの新しい溶剤を模索してきた。その過程において中性塩類の一つである塩化カルシウム水溶液に適量のアルコールを添加すると、フィブロインの溶解が約30倍に増加することを知見した^{4)・12)}。

この溶出によるフィブロインの溶解機構を明らかにすることが、安定したフィブロイン水溶液を得る上で重要な一つの試みと考えた。

2-1では、フィブロインを塩化カルシウム水溶液で溶解し、その溶解機構について検討した。

2-2では、塩化カルシウム水溶液にアルコール類を添加すると、アルコールの種類によってフィブロインがいちじるしく溶解したり、全く抑制されたりする現象について検討した。

2-3では、塩化カルシウム水溶液にアルコールを添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液がフィブロインをいちじるしく溶解する、その溶解機構について検討した。

2-4では、塩化カルシウム：水=1：8mol 溶液（基本溶液）と塩化カルシウム：水：エタノール=1：8：2 mol 溶液（フィブロイン最高溶解液）とによるフィブロインの溶解を検討した。

2-5 では、塩化カルシウム溶液より得たフィブロイン水溶液の粘度から、フィブロイン粒子の破壊について検討した。

2-6 では、フィブロインを各種塩化カルシウム水溶液で処理して、その前段に起こる塩縮現象について検討した。

文 献

- 1) 朝倉哲郎・出村誠；繊維学誌，45，252（1989）.
- 2) 朝倉哲郎・外6名；日蚕雑，60，466（1991）.
- 3) 朝倉哲郎；日本電子ニュース，26，90（1985）.
- 4) 味沢昭義；繊維学誌，24，61（1968）.
- 5) 味沢昭義；繊維学誌，24，65（1968）.
- 6) 味沢昭義；日蚕雑，38，340（1969）.
- 7) 味沢昭義；日蚕雑，38，365（1969）.
- 8) 味沢昭義；日蚕雑，38，371（1969）.
- 9) 味沢昭義；日蚕雑，39，139（1970）.
- 10) 味沢昭義；日蚕雑，39，143（1970）.
- 11) 味沢昭義；日蚕雑，39，167（1970）.
- 12) A. AJISAWA；J.Seric.Sci. 67，91（1998）.
- 13) M. S. Narasinga Rao and M. W. Pandit；Biochim. Biophys. Acta, 94，238（1965）.
- 14) M. W. Pandit, A. J. Sagar and M. S. Narasinga Rao；Arch. Biochem. Biophys. 259（1972）.
- 15) F. Lucas, J. T. B. Shaw and S. G. Smith；Adv. Protein Chem. 13，107（1958）.

- 16) M · Demura and T · Asakura; Biotech, Bioeng, 33, 598 (1989).
- 17) M · Demura, T · Aakeshi and T · Kuroo; Biosensors,
4, 361 (1989).
- 18) M · Demura, T · Asakura, E · Nakamura and H · Tamura ;
J. Biotech, 10, 113 (1989).
- 19) 岡 小天 · 近久芳昭; 絹糸の構造 (千曲会 · 信州大学), 289 (1957).
- 20) 大規良樹; 繊維学誌, 45, 248 (1989).
- 21) D · Coleman and F · O · Howitt ; Proc. Roy. Soc,
A 190, 145 (1947).
- 22) 出村 誠 · 外 3 名; 繊維学誌, 46, 391 (1990).
- 23) 特 公 昭 5 7 - 2 0 9 2 0 6 .
- 24) 特 公 昭 5 9 - 1 3 7 0 6 .
- 25) 特 公 昭 5 7 - 1 7 5 1 1 .
- 26) 特 公 昭 5 8 - 7 2 5 1 3 .
- 27) 特 公 昭 5 8 - 1 8 3 6 1 7 .
- 28) 特 公 昭 5 9 - 2 7 8 2 1 .
- 29) 特 公 昭 5 9 - 1 9 6 8 0 8 .
- 30) 特 公 昭 5 6 - 1 6 3 6 8 .
- 31) 特 公 昭 5 8 - 8 7 1 .
- 32) 特 公 昭 6 0 - 1 4 2 2 5 9 .
- 33) 特 公 昭 6 0 - 1 5 5 1 2 9 .
- 34) 特 公 昭 6 0 - 1 5 5 1 2 5 .
- 35) 日本化学会誌編; 医用材料の化学 (学会出版センター), 総説, 2, (1978).
- 36) 松永 是 · 本宮達也; 繊維学誌, 41, 260 (1985).
- 37) 間 和夫; 繊維学誌, 45, 340 (1989).
- 38) 森 憲治; 化学, 41, 802 (1968).

1-2 絹セリシンの溶解機構とその応用

絹は蚕の吐く糸で、2本のフィブロインとそれを取り巻くセリシンから構成されていて、多くの繊維の中でも理想的な極めて魅力的な繊維素材として活用されている。

このうち、セリシンはフィブロインと同じ繭糸蛋白でありながら除かれる消耗蛋白であり、商品蛋白とし活用されているフィブロインにくらべ、ややもすると軽視される傾向にある。

また、それにもまして熱や水により性状が変り易く取扱いが難しく、本来の姿を捕らえ難いことなどにより、その知識の蓄積と体系化が遅れている。その結果、セリシンを対照とした研究は極めて少ないのが現状である。しかし、セリシンがフィブロインと共に繭糸の重要な素材であることに変わりなく、その量と質は繭を特徴づける基本的特性である。

蚕はS字型に吐糸を繰り返しながら外側から内側へと糸を積層し繭を作る。そのさい、セリシンが接着剤となって糸と糸との積層を安定させつつ繭を作り上げる。これを逆に、繭糸の接着点を解離しつつ蚕の吐糸の出発点から終了点へと繰りとることにより絹（生糸）が誕生する。この製造工程が製糸といわれていることは周知のとおりである。したがって製糸技術とは、蛋白質であるセリシンの本質を理解し、合理的に制御・活用することである。

この意味で、熱や水により性状が変わる蛋白であるセリシンの研究は、セリシン全体の性質を理解した上で製糸工程（乾燥・煮繭・繰糸）との関連で行われることが重要である。特に、製糸工程に最も関連の深い、熱水に対する溶解初期のセリシンの挙動を検討することが肝要と考える。

しかし、現状の製糸技術からすると、セリシンの性質をいかに理解しても、生糸製造に使用される繭は膨大な量であり、セリシンの性質が異なる繭粒の集合体であり、均一なる生糸（絹）を作ることは至難である。

そこで、セリシンがより均質である繭集団をつくる技術はないか模索した。

その試みとして、紫外線を繭に照射すると黄蛍光色、紫蛍光色およびその中間色の3種類に分別できる³⁾。これを利用して蛍光色繭別に分類し、製糸工程の

繭解舒と繭層セリシンの性質とを検討した。かくして、紫外線下で見る黄色および紫色蛍光色繭は同一品種を同一条件下で処理貯蔵する場合には黄色蛍光繭は紫色蛍光繭より解舒が良好であり^{1)・3)}、さらに繭層セリシンの溶解性は黄蛍光色繭層が紫蛍光色繭層より大きい¹⁾ ことなどを知見した。

この知見に基づいて、製糸工程（熱水処理工程）直前に個々の繭の蛍光色選別をして、蛍光色繭別の製糸法をとることを提案する⁴⁾。

こうした方法は、生糸製造技術の統一による生産性の増大と生糸（絹）品質の向上を計る上で重要な一つの試みと考える。

3-1では、紫外線を照射して発する蛍光色別に繭を分別し、製糸工程のセリシンの溶解と繭層セリシンの熱水に対する溶解とを検討した。

3-2では、紫外線を照射して発する黄および紫蛍光色繭層を熱水で処理して得たセリシン水溶液の表面張力よりセリシンのゲル化を検討した。

3-3では、紫外線を照射して発する黄および紫蛍光色繭層を熱水で処理して得たセリシン水溶液の粘度について検討した。

3-4では、紫外線下の蛍光色物質の繭ならびに繭層部位への分布について調べ繭の選別の可能性を検討した。

3-5では、紫外線下の黄蛍光性物質とセリシンとの在り方について検討した。

3-6では、蛍光色繭層セリシンの溶解性と繭の解舒について検討した。

文 献

- 1) 味沢昭義；日蚕雑，37，119（1968）。
- 2) 味沢昭義；日蚕雑，37，123（1968）。
- 3) 井上柳悟・岩岡末彦・倉原 茂；農学会報，259，329（1924）。

第 2 章

絹フィブロインの溶解機構とその応用

第2章 絹フィブロインの溶解機構とその応用

2-1 塩化カルシウム水溶液によるフィブロインの溶解機構

絹は古くから、構造化学、蛋白質化学、生化学あるいは分子物性論の素材として、有機化学的ならびに物理的研究の多くの結果が先駆者によって集積されてきた。また、最近ではバイオ素材として注目されている。これらは、フィブロインの水溶液が得られるからであるが、この際、できるだけフィブロインのポリペプチド鎖を切ることなく、分子間水素結合を解離した水溶液であることが望ましい。ところが、フィブロインはケラチンとともに代表的硬蛋白質であり、普通の溶媒には溶けないことから溶剤の選択が難しい。

一般には、濃厚塩化カルシウム溶液^{22), 27)}、臭化リチウム飽和溶液^{17), 36)}、銅エチレンジアミン溶液⁴⁵⁾などが報告されている。

これらの諸方法のうち、最も安価で入手しやすい塩化カルシウムによるフィブロインの溶解機構の様子を検討した。

実 験

1. 試 料

家蚕繭より得た生糸を、0.5 % マルセル石鹼液で40分間2回繰り返して煮沸処理で、恒量となるまで精練し、試料とした。生糸の平均練減は21.08 %であった。

2. 方 法

(1) フィブロインの溶解と溶解量の測定

試料を100 倍の所定濃度の塩化カルシウム水溶液により、所定温度で所定時間処理後、ガラスフィルターG₃（最大孔径40~100 μ m）で吸引濾過し溶解液を速やかに除き60℃の温湯1000ml、ついで冷蒸留水1000mlで洗浄して塩化カルシウムを除去した未溶解フィブロインを105℃で恒量となるまで乾燥して供試量との差から溶解量を求め、供試量に対する百分率をもって溶解量とした。

(2) フィブロインの稀酸加水分解と分解量の測定

試料を100 倍の2%硫酸溶液に投入し、所定の温度および時間で処理した後、加水分解量を測定した。

(3) フィブロインの臭素化と臭素消費量の測定

試料を臭素化¹⁹⁾した処理液に過剰の沃化カルウム液を加え、0.02N チオ硫酸ナトリウムで滴定し、その滴定値から臭素の消費量を求めた。

(4) フィブロインの臭素化液のミロン反応²⁰⁾

臭素化処理液 4.5mlにミロン試薬^{*1} 1.5ml を滴下し、30分間振蕩を繰り返しつつ加熱し、その呈色程度によって判定した。

(5) フィブロインのホルマール化とホルムアルデヒド吸着量の測定

試料をPH10（Clark-Lub 緩衝液）の所定濃度ホルムアルデヒド液に浴比1：100で20℃、30分間処理した。処理試料は一昼夜風乾して100℃ 10分間Curingした。ついで、200mlの0.02M硫酸ナトリウムで洗浄し遊離のホルムアルデヒドを除去した。さらに水洗を10時間行った後乾燥した。

ホルムアルデヒド吸着量を定量³⁰⁾した。

(6) フィブロインへの塩化カルシウム吸着量

塩化カルシウム水溶液25mlを耐圧瓶にとり、試料を投入し所定条件で処理した。処理前後の塩化カルシウム量を定量³⁸⁾、その差より試料1g当たりの吸着量を算出した。

(7) フィブロインのチロシンおよびセリンの定量

チロシンはフェノール試薬法²⁾、セリンは沃素滴定法³⁾により定量した。

*1 ミロン試薬……水瓶100gに濃硝酸(50%)150mlを加え、湯煎で加熱し水質を溶かし、2倍容の水を加えたもの²⁰⁾

結果と考察

1. 塩化カルシウム水和構造とフィブロインの溶解との関係

所定濃度の塩化カルシウム水溶液に95℃，1時間処理したフィブロインの溶解量を図1に示した。

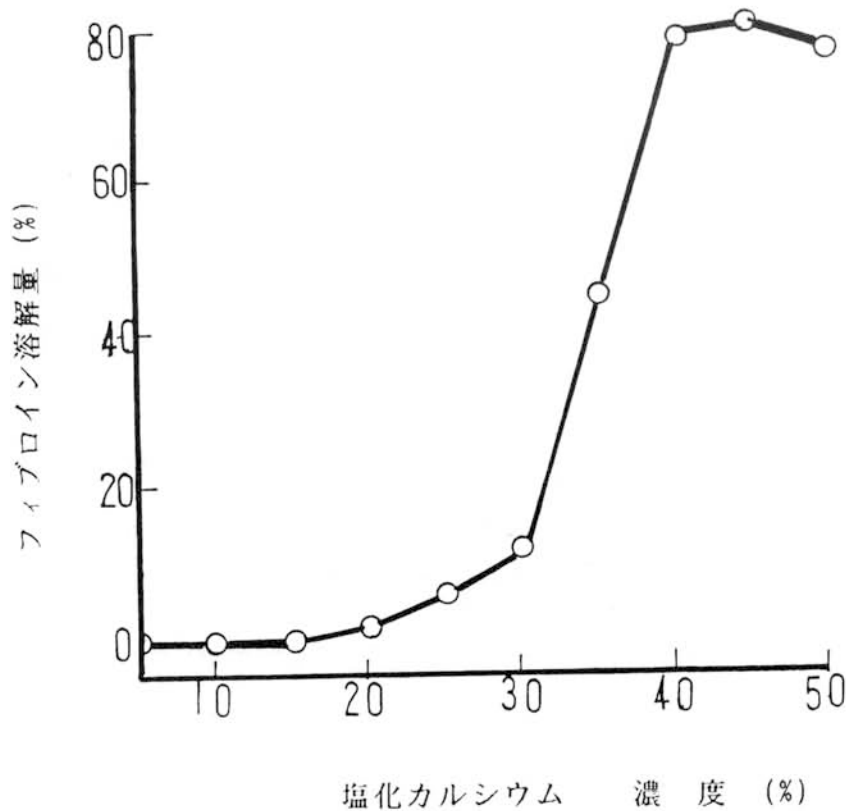


図1 塩化カルシウム・水溶液によるフィブロイン溶解量と塩化カルシウム濃度との関係

塩化カルシウム水溶液でフィブロインを処理すると，塩化カルシウム濃度0～30%までは溶解量0～10%と小さく，それを越えると急激に増大し，濃度40%で最高に達し，それ以上の濃度ではほぼ平衡となる。周知のとおり，塩化カルシウム水溶液において Ca^{2+} ならびに Cl^- イオンのまわりに配位する水分子の数は，ともに6であり²⁸⁾，正八面体をつくる⁷⁾。

朝倉ら⁷⁾は、塩化カルシウム－水系における塩化カルシウムの ^{43}Ca ならびに水分子の ^1H NMRのスピン－格子緩和時間の T_1 値を測定し、塩化カルシウムの水和構造とフィブロインの存在状態の検討をしている。

まず、塩化カルシウムの水和構造について実験した結果、塩化カルシウム濃度の増加にともなう、水分子、 Ca^{2+} イオンとも T_1 値が短くなり、塩化カルシウム濃度が、3.5 Mを境として、 T_1 値の傾きが変化し、その濃度以上で傾きが小さくなっていることを確認した。これより、塩化カルシウム－水系において塩化カルシウム濃度が低い場合、 Ca^{2+} ならびに Cl^- イオンの正八面体構造の個々の配位座を占める水分子は、水和に関与しない水分子と速い交換をしているが、塩化カルシウム濃度が増加すると徐々に水分子は、各イオンの配位座を占めるようになり、水分子の運動は低下して、ある塩化カルシウム濃度以上では各イオンの配位座はもはや水分子が足りなくなる。この臨界濃度が約 3.5 Mであるとしている。

図 1 に示す、塩化カルシウム－水系における塩化カルシウム濃度の増加にともなう塩化カルシウムの水和構造も前述の朝倉の推定にしたがっている。

つぎに、朝倉ら⁷⁾は塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液にエタノール 2 Mを添加した塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M溶液¹⁰⁾で溶解したフィブロイン溶解液を透析し、さらに、扇風機で濃縮して、再生フィブロイン水溶液を作り、それに、塩化カルシウムを順次加えて前記同様にスピン－格子緩和時間 T_1 値を測定したところ、塩化カルシウム－水系と全く同じ傾向であることを確認した。

そこで、こうした分子レベルでとらえた塩化カルシウムの臨界濃度 3.5 Mを重量パーセントに換算すると約 40%となる。

本実験でフィブロインの最高溶解を示す塩化カルシウムの濃度も 40%であり、完全に一致している。

また、塩化カルシウム濃度 0～40%の範囲では塩化カルシウム濃度の増加とともにフィブロインの溶解量は急激に増大するが、塩化カルシウム濃度 40%以上では増加しない本実験の結果が、前述のフィブロインの存在の有無に関係なく、塩化カルシウム濃度約 3.5 M (約 40%)を境にして水分子、 Ca^{2+} イオンとともに

T_1 値の傾きの変化とが対応している。この関係を塩化カルシウムの同一濃度上にプロットした図2で見ると相関していることが明白である。

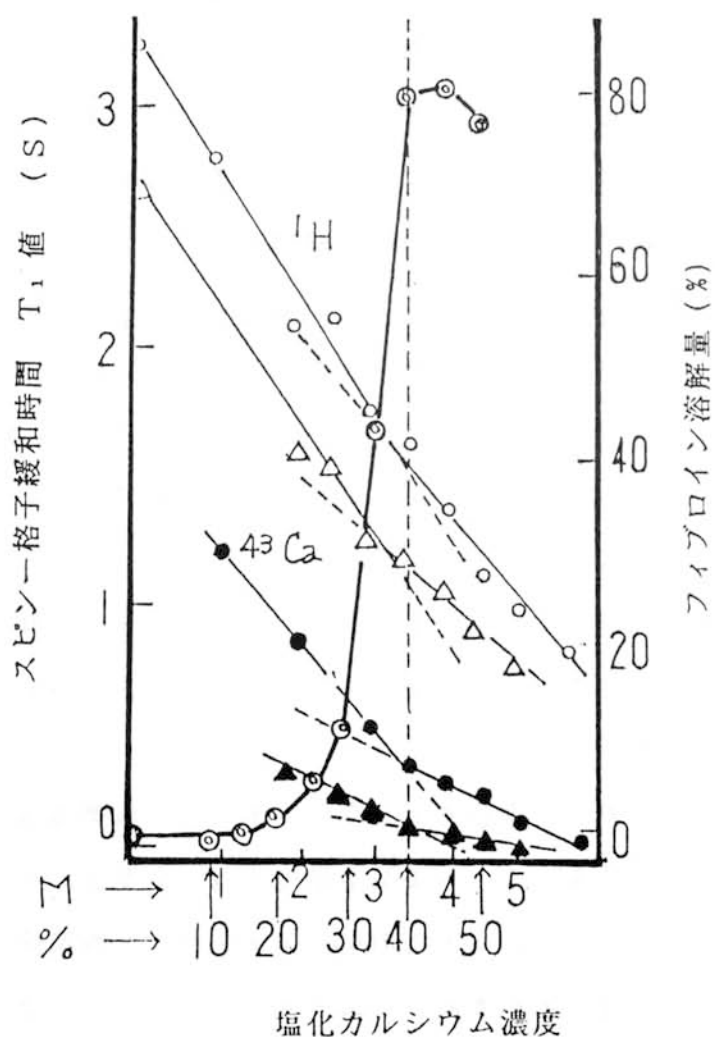


図2 塩化カルシウムの ^{43}Ca なびに
水分子 ^1H NMRの T_1 値⁷⁾と
フィブロインの溶解量との関係

- 塩化カルシウム・水溶液の ^1H
- △ (フィブロイン水溶液+塩化カルシウム) の ^1H
- 塩化カルシウム・水溶液の ^{43}Ca
- ▲ (フィブロイン水溶液+塩化カルシウム) の ^{43}Ca
- ◎ 塩化カルシウム 水溶液によるフィブロインの溶解量

以上の塩化カルシウム濃度の増加にともなう、塩化カルシウムの水和構造とフィブロインの溶解過程から考察するに、塩化カルシウム濃度0～30%の範囲では塩化カルシウム濃度の増加とともに、 Ca^{2+} ならびに Cl^- イオンが水和物を徐々に形成し、フィブロインは膨潤、収縮し、分散溶解する。さらに、塩化カルシウム濃度40%を越えると水和物の増加が望めないことから、フィブロインへの塩化カルシウム吸着は平衡に達し、これ以上のフィブロインの溶解の増大は望めなくなる。

2. 塩化カルシウム水溶液によるフィブロインの溶解過程

フィブロインを塩化カルシウム・水溶液で、70℃、1～50時間溶解した。また、2%硫酸により95℃、1～20時間フィブロインを加水分解した。それらの溶解量を測定した⁹⁾のが表1である。

フィブロインの溶解量は、塩化カルシウム：水＝1：8M溶液が最も大きく、ついで塩化カルシウム：水＝1：10M溶液であり、塩化カルシウム：水＝1：6Mが最も小さく、塩化カルシウムの濃度とフィブロインの溶解量とは比例しないことがわかる。これは、塩化カルシウム：水＝1：10M（濃度38.1%）では塩化カルシウムの水和物が増加していてフィブロインの溶解は増大の段階にあり、塩化カルシウム：水＝1：8M（濃度43.5%）で塩化カルシウム水和物が最高に達するために溶解量も最大となる。しかし、塩化カルシウム：水＝1：6M（濃度50.7%）となると、もはや塩化カルシウムは水和に必要な水分子の量以上となる結果、高濃度の中性塩類はフィブロインの溶解性を低下させる、いわゆる塩析作用^{4)、24)}と同様に解される。

さらに、これらの溶解の過程を明らかにするため、処理時間にともなうフィブロインの残存量の対数と処理時間との関係をプロットすると図3となる。同様に、2%硫酸によるフィブロインの加水分解の結果も図3に併記した。図3によると、2%硫酸による加水分解は3つの直線で示される。

一方、塩化カルシウム・水溶液による溶解もまた3つの直線で示される。この3つの直線部分を延長した溶解0時間への外挿点は、2%硫酸による加水分解0時間への外挿点と一致する。

表 1 塩化カルシウム・水溶液および硫酸による
フィブロイン処理の時間と溶解量(%) との関係

処理時間 (hr)	塩化カルシウム・水溶液 (M)			2%硫酸
	1 : 6	1 : 8	1 : 10	
1	—	8.1	—	9.2
2	5.0	13.9	6.7	15.2
3	—	16.3	—	26.1
4	6.6	18.8	12.9	31.1
5	—	21.2	—	35.9
6	7.7	—	19.0	—
8	8.9	26.9	22.1	46.2
10	9.8	31.1	26.2	51.9
15	11.9	40.8	32.6	60.7
20	12.1	47.1	41.0	68.0
25	12.9	50.3	43.5	—
30	14.0	54.9	47.2	—
40	15.9	64.2	51.9	—
50	18.1	—	57.4	—

フィブロインの結晶領域の化学的測定法として稀酸加水分解^{44), 57), 60)} が適用されている。すなわち、稀酸による不溶解量の対数と加水分解時間とを両軸として片対数図を描くと一直線とならず1乃至2個の屈折点を有する曲線が得られ

曲線を延長した反応開始時間への外挿点が結晶領域量であるとしている。その後、本法の妥当性が支持されている (18), (29), (48)。

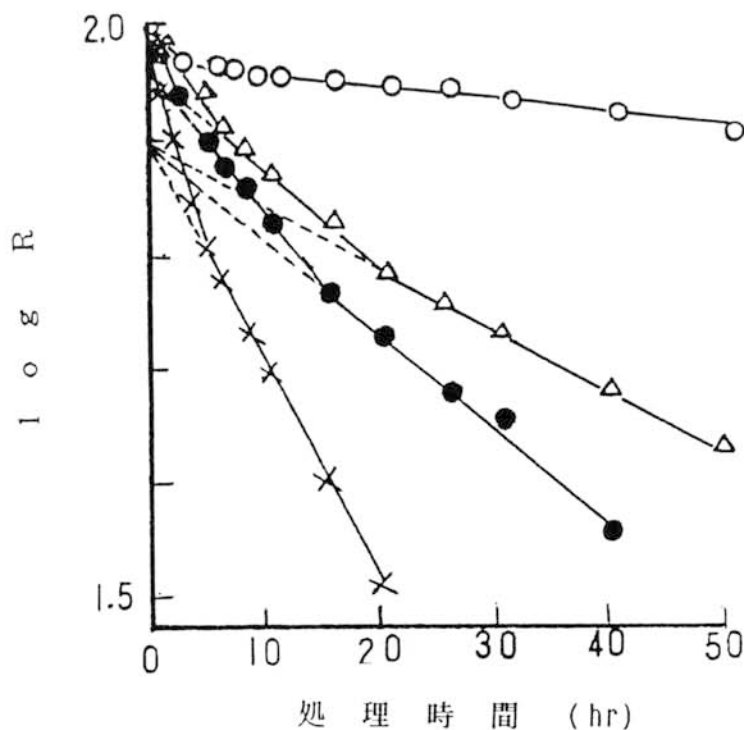


図3 処理時間 $\log R$ との関係
(R: フィブリン残存量)

- 塩化カルシウム：水 = 1 : 6 M
- 塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M
- △ 塩化カルシウム：水 = 1 : 10 M
- × 2 % 硫酸

本法に従って、2%硫酸によりフィブロインを溶解すると速度を異にする3本の直線を得た。このことはフィブロインには溶解を支配するような少なくとも3つの異なる構造が有ることを示す。すなわち、結晶、準結晶および非結晶であり、前記諸氏の研究と一致する。

この2%硫酸によるフィブロインの溶解過程と塩化カルシウム水溶液によるフ

フィブロインの溶解過程とは類似の傾向にあり，直線部分を延長した溶解0時間への外挿点が2%硫酸の外挿点と一致することから推定するに，適当な条件のもとでは塩化カルシウムがフィブロイン中に浸透し，先ず構造上比較的粗雑な組織を有する非結晶と思われる部分が溶出除去され，ついで粗密化した準結晶と思われる部分が溶出除去され，最後に緻密な組織を有する結晶と思われる部分が徐々に溶解されるものと考ええる。

3. 溶解フィブロイン残渣の結晶構造の変化

前記の過程を経て溶解するフィブロインの結晶性領域は非晶化しつつ溶解することが推測される。

これを知るために，一部を溶解したフィブロインの残渣の結晶性領域を稀酸による加水分解法で測定した。また，フィブロイン残渣の吸湿性および染料染着性を測定した。試料として，フィブロインを塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液により，70℃で所定時間処理した溶解量（結晶各領域量）の異なる残渣物を表2の条件により調整し供試した。

表 2 試料調整の条件と目的

区別	時間 (h)	溶解量 (%)	計算 非結晶 (%)	各領域量 準結晶 (%)	結晶 (%)	試料調整の目的
C	0	0	10.1	18.8	71.1	無処理試料
M ₁	0.5	3.0	7.1	18.8	71.1	非結晶の一部消失した試料
M ₂	1.5	11.2	0	17.7	71.1	非結晶の全部消失した試料
M ₃	5.0	22.0	0	6.9	71.1	非結晶全部と準結晶一部消失試料
M ₄	12.5	35.6	0	0	64.4	結晶のみの試料

註 試験区Cの計算各領域量は実測値。

(1) 試料の稀酸による加水分解

試料を2%硫酸で加水分解し，その溶出量を測定した結果が表3である。

表 3 2%硫酸による加水分解量 (%)

加水分解 時間 (h)	試 験 区 別				
	C	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
1	10.8	11.9	17.8	25.0	33.2
2	20.4	21.9	31.6	43.1	55.2
3	28.4	30.8	42.4	52.1	69.5
4	36.5	38.5	48.1	56.8	72.4
5	41.1	43.6	52.1	60.6	74.9
6	45.4	48.5	46.3	64.5	77.3
8	54.2	56.6	62.8	69.8	81.6
10	59.3	61.0	66.9	74.3	84.7
12	63.5	64.9	70.8	77.8	—
15	69.4	70.1	76.0	82.2	—
20	76.9	76.9	82.3	—	—

表3でみるように、塩化カルシウム水溶液で処理したフィブロインの稀酸加水分解量は無処理フィブロインより大きく、処理時間の長い試料ほど大きい。

表3の結果から、塩化カルシウム水溶液で処理したフィブロインの各結晶領域量を求めた⁵⁹⁾のが表4であり、加水分解速度恒数を求めた⁴¹⁾のが表5である。

表4で、各試料の結晶領域量の変化をみると、塩化カルシウム水溶液で処理したフィブロインは無処理フィブロインにくらべ非結晶領域量が増加し、準結晶領域量および結晶領域量は減少し、処理時間の長い試料ほど大きい。

さらに、加水分解速度恒数の変化を表5でみると、塩化カルシウム溶液に処理したフィブロインは無処理フィブロインより大きく、処理時間の長い試料ほど大きい。

さて、M₄ 区のフィブロインを無処理 (C) フィブロインの結晶領域量から計算すると非結晶 (10.1 %) および準結晶 (18.8%) を消失した結晶 (64.4 %) の

みの試料である。ところが、 M_4 区の試料の結晶領域量を実測すると結晶領域の減少のみでなく非結晶領域が現れている。

表 4 試料の結晶構造各領域量 (%)

結 晶 領 域	測 定 値					計 算 値			
	C	M_1	M_2	M_3	M_4	M_1	M_2	M_3	M_4
非結晶	10.1	13.4	23.7	36.1	58.9	7.1	0	0	0
準結晶	18.8	20.2	15.4	9.2	0	18.8	17.7	6.9	0
結 晶	71.1	66.4	60.9	54.7	41.1	71.1	71.1	71.1	64.4

表 5 試料の加水分解恒数

結 晶 領 域	試 験 区				
	C	M_1	M_2	M_3	M_4
非結晶	0.114	0.124	0.184	0.257	0.381
準結晶	0.082	0.087	0.083	0.093	—
結 晶	0.058	0.058	0.061	0.081	0.098

繊維の結晶化度を測定する方法としてX線的にはHermans法⁵⁴⁾と桜田・温品法^{32), 39)}がよく知られている。石川¹⁹⁾は加水分解法により非晶質が除去されたと考えられる結晶領域をHermans法で測定したところ約2/3の非晶部分が、桜田・温品法では約1/2の非晶部分が残存することになり、この非晶部分は極めて高度な配向を持ち、加水分解に対して、結晶部分とほぼ同様な抵抗性を有するものと推察している。塩化カルシウム溶液によるフィブロインの溶解で非晶質が除去されたと思われる結晶領域を測定すると非結晶領域(M_4)は58.9%

(約1/2~2/3)もあり前記と同じである。すなわち、非晶質として現れた部分は最初に有る非晶部分とは異質なもので、結晶部分より移行した結晶部分に近い抵抗性を有する非晶化した部分と思われる。

M₄ 区と同様にして M₂ 区をみると、計算上では非結晶 (10.1%) を消失して、準結晶 (17.7%) と結晶 (71.1%) から成る試料でありながら、実測値には非結晶が現れる。他の試料 (M₁, M₃) についても同様の傾向が現れている。これよりフィブロインを塩化カルシウム水溶液で処理すると繊維組織内部の結晶性が次第に低下し非晶化しつつ溶解することが認められる。

(2) 試料の吸湿性ならびに染料染着性

比重 1.270 硫酸で HR65% に調湿したデシケータ中に各試料を入れ、20℃で 120 時間放置して吸湿平衡に達した試料の吸湿量を求めた。

また、塩基性染料 0.05% Malachite Green および 酸性染料 0.02% Acid Blue Black で浴比 1:100 に試料を投入、20℃で 120 時間ときどき攪拌しつつ染色後、残液の染料濃度を光電比色計 (島津製作所・QV-50) で定量し、試料 1 g 当たりの染着量を求めた。それらの結果が表 6 である。

表 6 試料の吸湿性 (%) および染料染着量 (mg/g)

項 目	試 験 区				
	C	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
吸湿性	8.14	8.53	9.36	12.04	14.28
染着性①	35.4	39.4	39.2	39.1	38.9
〃 ②	12.0	15.5	15.3	15.3	15.9

①…0.05% Malachite Green.

②…0.02% Acid Blue Black.

表 6 によると、塩化カルシウム溶液で処理したフィブロインの吸湿量ならびに染料吸着量は、無処理フィブロインより大きく、処理時間の長いものほど大きい。これは、活性炭やシリカゲルが多孔質であるためその表面積がきわめて大きく、空気中の湿気や溶液中の色素の吸着性が大きい⁵¹⁾ことと同じく、塩化カルシウム溶液で処理することによりフィブロインの結晶粒子の崩壊が進行し非結晶粒子

に変化し全体的に多孔質化するため、吸湿性や染料の染着性が大きくなったものと考えられる。

俣野ら⁵⁸⁾は配列度の異なる4種のフィブロシンについてX線的に見て配列度のよいものほど吸湿性は少ないと報告している。

また、フィブロインの溶解の前段に起こる塩縮過程で結晶粒子が崩壊されて非結晶領域に変化する^{49)、62)}という報告もある。

以上から、塩化カルシウム溶液でフィブロインを処理する過程では、構造内部の完全強固な結晶性も次第に低下して非晶化が進行、ついに、分散溶解する。

4. フィブロイン構成アミノ酸へのフィブロインの配位と吸着量

(1) 臭素化フィブロインの塩化カルシウム水溶液への溶解

村瀬⁶¹⁾は、塩化カルシウム水溶液によるフィブロインの塩縮過程で塩化カルシウムのごとき膨潤剤の吸着は、フィブロインの構造上比較的に活性に富んだ部分で行われ、臭素などでハロゲン化すると塩縮のほとんどが抑制阻止されることから、フィブロイン構成アミノ酸中で容易に臭素化されるアミノ酸はチロシンであるが故に、塩化カルシウムはチロシンに吸着するとしている。これより考えて、塩縮の後段過程である溶解もまたフィブロイン構成アミノ酸中の比較的含量が多く活性に富むチロシンに塩化カルシウムが吸着することが期待できる。

そこで、臭素水でフィブロインを所定時間処理し、臭素消費量を定量した。また、処理液のミロン反応を呈色した。それらの結果が表7である。

表 7 臭素消費量 (ml)およびミロン反応

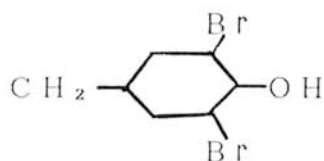
項 目	臭 素 水 処 理 時 間 (min)							
	0	5	10	20	30	60	90	120
Br消費量	0	7.04	8.95	*	10.38	12.68	13.21	13.76
ミロン反応	++	+	+	*	+	-	-	-

*…測定値なし。

ミロン反応…++陽性(赤色), +陽性(淡赤色), -陰性。

表7に示すとおり、フィブロインの臭素消費量は反応初期において急速に増加し、その後、30分までは増加するが、60分以降は緩慢となる。また、フィブロイン構成アミノ酸中チロシンによるミロン反応も60分処理で陰性となる。

臭素は低温で容易にフィブロイン中のチロシンのOHに対するオルソ位置のHと置換、次図に示すように臭素化チロシンを生成する⁶²⁾ことが知られている。



したがって、臭素消費量の増加が緩慢となり、ミロン反応も陰性となる60分処理で構成アミノ酸中のチロシン残基のほとんどが臭素化したフィブロインを塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液に40℃、1時間処理しその溶解量を測定した。その結果を図4に示した。

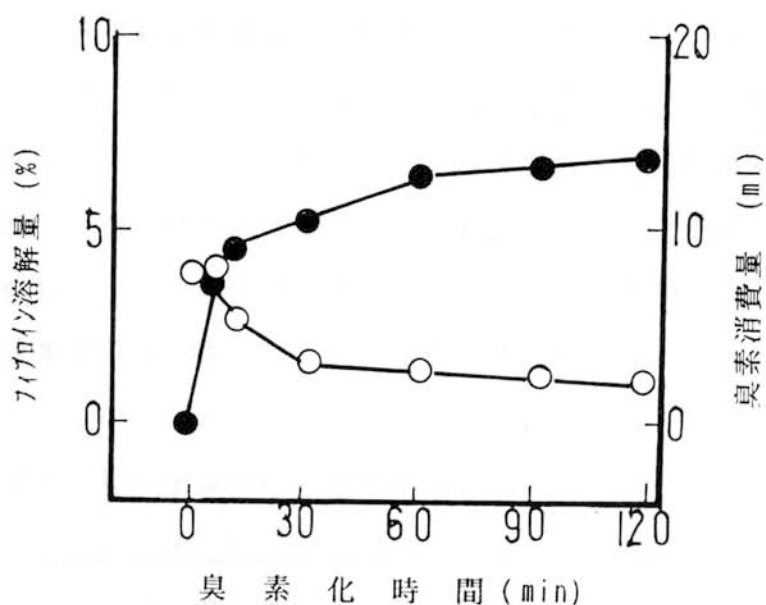


図4 フィブロインの臭素消費量と溶解量との関係

○ フィブロイン溶解量

● 臭素消費量

図4に示すように、臭素化フィブロインの溶解量は処理時間の増加にともない減少し約30分処理でほぼ一定値となる。この傾向は臭素消費量と対応している。このことから、フィブロインが塩化カルシウム水溶液に溶解するのは、フィブロイン構成アミノ酸中の臭素化され易いチロシン残基と関係があることを示唆するものである。すなわち、塩化カルシウムはチロシン残基に配位するが、あらかじめチロシン残基のOH基に対してオルソ位置の水素を臭素で置換しておくことにより、塩化カルシウムの配位が阻止され、フィブロインの溶解は減少する。

しかし、チロシン残基がほぼ臭素化されたと思われる臭素処理60分以上のフィブロインにおいても溶解が認められることから、塩化カルシウムはフィブロイン中のチロシン以外のアミノ酸残基にも配位するものと考えられる。

(2) ホルマル化フィブロインの塩化カルシウム水溶液への溶解

臭素でチロシンの活性を封鎖したフィブロインを塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液で処理しても、その溶解は完全に抑制・阻止されず、なおかなりの溶解が認められることから塩化カルシウムの吸着はチロシン残基だけに行われず、他のアミノ酸残基にも配位すると考えられる。そのアミノ酸残基として考えられるのは比較的含量が多く活性に富むセリン残基であることが期待される。

そこで、所定濃度のホルムアルデヒド液によりフィブロインをホルマル化し、ホルムアルデヒド吸着量を定量した。その結果が表8である。

表 8 ホルムアルデヒド吸着量(mg/g)およびホルマル化
フィブロインの臭素消費量(ml)

項 目	ホルムアルデヒド				濃 度 (%)	
	0	2	5	10	15	20
ホルムアルデヒド吸着量	0	1.087	1.384	1.672	1.758	1.822
ホルマル化フィブロイン の臭素消費量	12.46	12.74	12.84	12.49	12.62	12.48

表8に示すとおり、フィブロインのホルムアルデヒド吸着量は濃度2%で急激に増加し、濃度10%以上では増加の傾向にある。また、ホルマル化フィブロインの

臭素消費量は、いずれの濃度においても無処理フィブロインと同じである。

ホルムアルデヒドは蛋白質の芳香環、アルコール性のOH、NH₂基等に反応することが報告され²⁵⁾、村瀬ら⁶⁴⁾がフィブロインのホルマル化反応について分子鎖間のチロシンならびにセリン残基間に架橋結合が起こるとするのに対し、奥ら³¹⁾は、主としてセリン残基間にメチレンエーテル型の架橋結合(R-CH₂-O-CH₂-O-CH₂-R)を形成し、チロシン残基間にメチレン架橋する可能性はごくまれであるとしている。本実験結果でホルマル化フィブロインの臭素消費量がホルムアルデヒド濃度に関係なく無処理フィブロインと同じであることから、チロシン残基間にメチレン架橋は行われなないものと考えられる。したがって、ホルマル化フィブロインは主としてセリン残基間にのみメチレンエーテル型の架橋が形成されたと思われることから、ホルムアルデヒド吸着量が増加の傾向となる濃度10%以上で構成アミノ酸中のセリン残基がほぼホルマル化されたものと考えられる。

一方、ホルマル化したフィブロインを塩化カルシウム：水=1：8M溶液に40℃、1時間処理し、その溶解量を求めた結果が図5である。

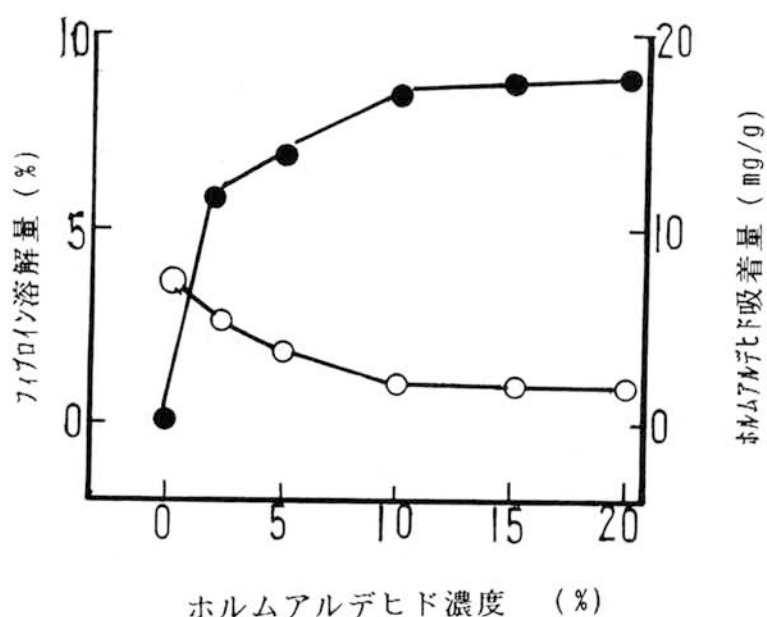


図5 フィブロインのホルムアルデヒド吸着量と溶解量との関係

- フィブロイン溶解量
- ホルムアルデヒド吸着量

図5で示すように、ホルマル化フィブロインの溶解量はホルムアルデヒド濃度の増加にともない減少し、濃度10%ではほぼ一定値となる。この傾向はホルムアルデヒド吸着量に対応している。このことから、フィブロインが塩化カルシウム水溶液に溶解するのは、フィブロイン構成アミノ酸中のホルマル化され易いセリン残基と関係があることを示唆するものである。すなわち、塩化カルシウムはセリン残基に配位し、分子間の水素結合を切断し溶解するが、あらかじめ、セリン残基間に架橋を形成すると、塩化カルシウムの配位が阻止されフィブロインの溶解は減少する。セリン残基間の架橋形成がほぼ完成したと思われるホルムアルデヒド濃度10%以上のフィブロインにおいても、なおかなりの溶解が認められることから、セリン以外のアミノ酸残基（主としてチロシン残基）に配位すると考えられる。

(3) 臭素化→ホルマル化またはホルマル化→臭素化 したフィブロインの塩化カルシウム溶液への溶解

臭素化またはホルマル化のみをしたフィブロインは、塩化カルシウム：水溶液への溶解が減少する。

フィブロインを臭素化してチロシンの活性を封鎖しても塩化カルシウムはセリンに配位するので、フィブロインの溶解は完全に阻止できない。また、フィブロインをホルマル化してセリンの活性を封鎖しても塩化カルシウムはチロシンに配位するため、その溶解は完全に阻止できない。もし、フィブロインのチロシンおよびセリン残基に塩化カルシウムが選択的に配位するとすれば、チロシンおよびセリンの両活性を共に封鎖すれば、塩化カルシウムの配位は完全に阻止され、その結果フィブロインの溶解は起こらないことが期待される。

そこで、フィブロインを臭素水で60分間処理した後、それを20%ホルムアルデヒド液で処理してホルマル化した（臭素化→ホルマル化）フィブロイン、逆にホルマル化した後、臭素化した（ホルマル化→臭素化）フィブロインのそれぞれを、塩化カルシウム：水=1：8 M溶液に40℃、1時間処理した溶解量を測定した結果を表9に示した。

臭素化またはホルマル化のみを行ったフィブロインは、塩化カルシウム水溶液への溶解は減少するが、臭素化→ホルマル化またはホルマル化→臭素化フ

フィブロインの溶解はほぼ抑制される。これは、フィブロイン構成アミノ酸中のチロシン残基のOHに対してオルソ位置のHを臭素で置換し塩化カルシウムの配位を阻止しても、塩化カルシウムはセリン残基に配位するため溶解は完全には抑制されず、また、逆にホルムアルデヒド処理によりセリン残基間の架橋結合のみでは、塩化カルシウムはチロシン残基に配位するので溶解は完全には抑制されない。

表9 臭素化、ホルマル化フィブロインの塩化カルシウム水溶液への溶解

試 験 区	臭素消費量またはホルムアルデヒド吸着量	溶解量 (%)
無処理		3.69
臭素化	臭素 12.53ml	1.40
ホルマル化	ホルムアルデヒド 1.882mg/g	0.86
臭素化→ホルマル化	臭素 12.73ml, ホルムアルデヒド 1.906mg/g	0.41
ホルマル化→臭素化	ホルムアルデヒド 1.897mg/g, 臭素 12.61ml	0.27

そこで、フィブロインを臭素化→ホルマル化またはホルマル化→臭素化して、チロシン残基およびセリン残基への塩化カルシウムの配位を共に封鎖することによってフィブロインの溶解はほぼ抑制される。この結果より、塩化カルシウムはフィブロイン構成アミノ酸中主にチロシン残基およびセリン残基に配位し、そこを基点として溶解すると考えられる。しかし、表9に示されるように、臭素化→ホルマル化またはホルマル化→臭素化フィブロインにおいても、なお溶解は完全には抑制されない。すなわち、塩化カルシウムは主としてチロシンおよびセリン残基に配位するが、他のアミノ酸にも僅かながら配位する結果と考えられる。そのアミノ酸はごく僅少に含まれる遊離のアミノ基あるいはイミノ基ではないかと推定される。

(4) フィブロインへの塩化カルシウムの吸着量

フィブロインが塩化カルシウム水溶液に溶解する過程で、塩化カルシウムは構成アミノ酸中主にチロシンおよびセリン残基に配位し、そこを基点として溶解することが明らかとなった。その際、塩化カルシウムはチロシンまたはセリン残基

にどのくらいの量が吸着するか検討した。

まず、フィブロイン中のチロシンならびにセリン含量を定量した。その結果チロシンが11.47%，セリンが14.01%であった。チロシンの分子量(181)よりフィブロイン1g当たりのチロシン含量を算出すると0.634milli Mとなる。同様にして、セリンの分子量(105)よりその含量を求めると1.334milli Mとなる。

つぎに、臭素化、ホルマール化および無処理化フィブロインのそれぞれを塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液に処理して塩化カルシウム吸着量を測定した。それらの結果が表10である。

表10 臭素化、ホルマール化フィブロインへの塩化カルシウムの吸着量

試 験 区	塩化カルシウム 吸着量		塩化カルシウム吸着量 (%)		
	(フィブロイン1gあたり)		セリン+チロシン	セリン残基	チロシン残基
	g	milli M	残基計 2 M に対し	1 M に対し	1 M に対し
無処理	0.2934	2.643	2.97	—	—
臭素化	0.1427	1.286	—	0.96	—
ホルマール化	0.1373	1.236	—	—	1.95

- ① フィブロイン中のセリン含量…1.334milli M.
- ② フィブロイン中のチロシン含量…0.634milli M.
- ③ フィブロイン中 (セリン+チロシン) の含量…0.891milli M.

フィブロインに対する塩化カルシウムの吸着量は2.643milli Mであり、フィブロイン中の (セリン+チロシン) 含量0.891milli Mからセリンおよびチロシンの各1残基，すなわち，2残基に吸着するとして塩化カルシウムの吸着量を算出すると約3 Mとなる。

臭素化フィブロインに対する塩化カルシウムの吸着量は1.286milli Mであり、フィブロイン中のセリン含量 1.334milli Mから，セリン1残基に吸着するとして塩化カルシウム吸着量を算出すると約1 Mとなる。

ホルマール化フィブロインに対する塩化カルシウムの吸着量は1.236milli Mであり，フィブロイン中のチロシン含量0.634milli Mから，チロシン1残基に吸着

するとして塩化カルシウムの吸着量を算出すると約2 Mとなる。

フィブロインを塩化カルシウム水溶液で溶解するとき、塩化カルシウムはチロシン1 残基当たり2 分子宛てセリン1 残基当たり1 分子宛て吸着すると考えられる。

以上、塩化カルシウム水溶液における塩化カルシウムの水和構造と、その溶液によるフィブロインの溶解過程より、フィブロインの溶解機構を考察すると、塩化カルシウム濃度 0~40%の範囲では濃度の増加とともに塩化カルシウム水和物も増加しフィブロインへの吸着が次第に増加して、それにともない溶解も増大するが、濃度約40%を越えると塩化カルシウムの水和に要する水分子が急激に低下し、もはや塩化カルシウムの水和物の増加は望めずフィブロインへの塩化カルシウムの吸着は平衡に達し、これ以上の溶解も平衡となる。この平衡となる塩化カルシウム濃度40%近辺の濃度38%（塩化カルシウム：水=1：10 M 溶液）と濃度43%（塩化カルシウム；水=1：8 M 溶液）とを適当な条件（処理温度70℃）のもとで処理すると、水和した塩化カルシウムがフィブロイン中に浸透し、先ず、構造上比較的粗雑な組織を有する非結晶と思われる部分、ついで、粗密化された準結晶と思われる部分、最後に緻密な組織を有する結晶と思われる部分に対して、チロシン1 分子当たり2 分子宛、セリン1 分子当たり1 分子宛選択的に配位し、チロシン残基の活性基との間の水素結合およびセリン残基間の水素結合を切断し、構造内部の完全強固なる結晶粒子の破壊により結晶性が低下し、非結晶粒子に変化して非晶化が進行し、ついに分散溶解するにいたる。

フィブロインの溶解の前段に起こる塩縮の機構について、村瀬⁶⁵⁾は中性塩類溶液による膨潤、収縮、(塩縮)過程において、収縮の初期においては中性塩類はまず非結晶領域中のチロシンに対して、更に処理濃度が増すにしたがい結晶領域内のチロシンのOH基に隣接する糸状分子の活性基との間の水素結合を分離せしめポリペプチド分子鎖員のミクロブラウン運動を可能ならしめる結果、分子は最も確率大なる形をとろうとフィブロインは全体として顕著に収縮するとしている。

また、塩化カルシウムによるフィブロインの塩縮条件は収縮を始める濃度が比重1.290(20℃)であり、最大収縮を示す濃度は1.360(20℃)で、収縮を始める温度は90℃であるとされ⁶¹⁾、いま20℃における塩化カルシウム濃度(%)と比重との関係³⁴⁾から収縮を始める塩化カルシウム濃度を求めると約30.6%、最大収縮

を示す塩化カルシウム濃度は約37.0%となる。

一方、95℃における塩化カルシウム濃度とフィブロイン溶解量との関係（図1）において、塩化カルシウム濃度約30%までは溶解が小さく、それを越えると急激に増大し、濃度40%で最高に達する結果と同様の傾向である。これは、フィブロインの溶解が塩縮過程の延長線上に起こることを物語るものであるが、塩縮が終了して溶解が始まるという画一的なものでなく塩縮を伴いながら溶解が進行するものと考えられる。

以上の塩縮と溶解との過程は極めて類似のものであることが伺えるから、フィブロインの塩縮機構と溶解機構とは同類であると考えられる。

2-2 塩化カルシウム・水・アルコール類溶液による

フィブロインの溶解現象

塩化カルシウム水溶液によるフィブロインの溶解機構が明らかとなったが、その中でフィブロインの溶解を阻害する因子がその複雑強固な構造にあり、溶媒塩化カルシウムの浸入を阻む結果となり、この解決法として高圧、高温ならびに長時間処理など、フィブロインの分子破壊を促進させる条件の集積により溶解の目的を達することとなる。たとえば、濃厚塩化カルシウム水溶液の沸騰点でフィブロインを溶解し透析してフィブロイン水溶液を得たが、分子量が低下し繊維化しにくかった³⁶⁾とある。

そこで、溶媒塩化カルシウムをフィブロインの組織構造内に速やかに運び込む手段として、水より浸透力が大きい溶剤の力を借りることが考えられる。ただし、その薬剤は、塩化カルシウム水溶液によく溶け、かつ、水和化合物を作り、フィブロイン溶解の前段に起こる膨潤、収縮が水より大きいことが望ましい。

青木¹⁾は、塩化カルシウムのような極性の強い金属塩類に対し、一価アルコール（メタノール、エタノール）のような有機溶媒は結晶水のように結合し、6配位八面体の構造をとると報告している。

また、平林⁵⁵⁾は、フィブロインを有機溶媒で処理し、その収縮現象から有機

溶媒中での収縮機構について考察している。それによると、収縮力の大きい溶媒ほど水に対する溶解性が高く、フィブロイン中の水素結合との親和性が強く、収縮力はこの水素結合に大きな関係をもっている。すなわち、有機溶媒中にフィブロインを浸漬すると溶媒分子は先ず、フィブロインの微細空隙への溶媒の浸入が増すと水素結合の切断はさらに増加する。これは分子鎖同士を結びつけている網目の破壊を起こす。この網目がはずれると粘弾性体として挙動するフィブロイン分子は弾性回復により急激な収縮をきたし応力が発生する。こうして、分子鎖同士を結びつけている網目を破壊する力は溶媒の種類によって異なり、実験をした26種の溶液中最も収縮力の大きいのはエタノールの292mg/dであり、水は9mg/dにすぎない。

この有機溶媒によるフィブロインの収縮力と、有機溶媒と塩化カルシウムの6配位八面体生成構造とを、塩化カルシウム水溶液によるフィブロインの溶解に利用できないか。すなわち、水より大きい浸透力をもつアルコール類³⁵⁾は、フィブロイン溶解の前段に起こる膨潤、収縮の助長が計れ、溶媒塩化カルシウムとの相互関係の利用で溶解に良い結果をもたらすことが期待される。

実 験

1. 試 料

家蚕繭より得た生糸を0.5 % マルセル石鹼液で精練し、平均練減 21.25 % のフィブロインを試料とした。

2. 方 法

フィブロインを所定の条件で処理し、その溶解量を求めた。

結 果 と 考 察

1. 塩化カルシウム・水および塩化カルシウム・メタノール溶液

とによるフィブロインの溶解

水またはメタノールに、所定濃度になるよう塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム・水および塩化カルシウム・メタノール溶液に、95℃で1時間フィブロインを処理し、溶解量を測定した結果が図6である。

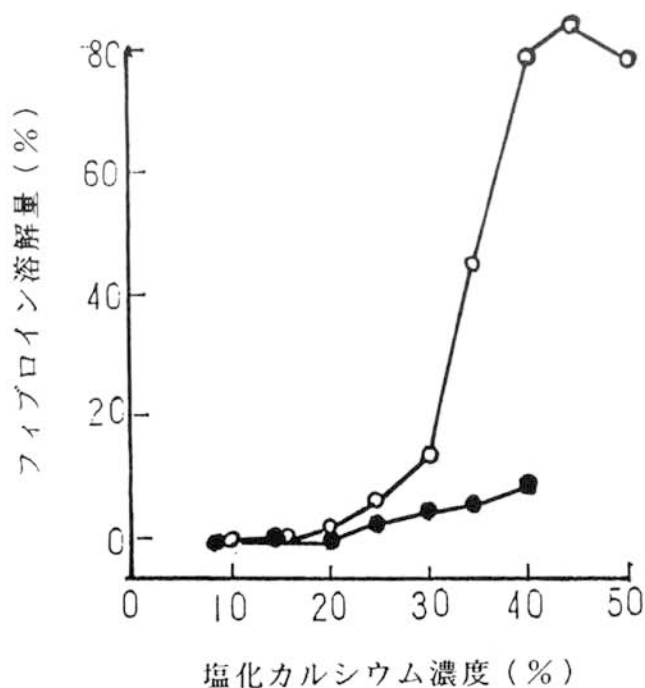


図6 フィブロイン溶解量と塩化カルシウム濃度との関係

○ 塩化カルシウム・水溶液

● 塩化カルシウム・メタノール溶液

図6によると、塩化カルシウム濃度40%でフィブロインの溶解量をくらべると塩化カルシウム・メタノール溶液で10%以下であるのに対し、塩化カルシウム・水溶液では約80%に達する。フィブロインの塩化カルシウム・メタノール溶液への溶解は至難であるが、塩化カルシウム・水溶液へは溶解する。

一般には蛋白質の水和分散系にアルコール等の極性溶媒を添加すれば、溶媒の誘電率を下げゲル化が促進する⁴²⁾。

塩化カルシウムを極性溶媒メタノールに溶解した塩化カルシウム・メタノール溶液でフィブロインを処理すると、溶媒の誘電率が低下して不溶化の方向に進むものと考えられる。一方、塩化カルシウム・水溶液でフィブロインを溶解すると前述した溶解機構に従って溶解が進むものである。

2. 塩化カルシウム・水・メタノール溶液によるフィブロインの溶解

塩化カルシウム・2水塩または6水塩のそれぞれを、塩化カルシウムが所定濃度となるようメタノールを加え、塩化カルシウム・2水塩・メタノールおよび塩化カルシウム・6水塩・メタノール溶液と、無水塩化カルシウムに2水塩、6水塩に相当する量の蒸留水を加えた塩化カルシウム・水・メタノール溶液とを調整した。それらの溶液に95℃で1時間フィブロインを処理し、溶解量を測定した結果が図7である。

図7によると、塩化カルシウム・水・メタノール溶液は、塩化カルシウム・水溶液にくらべフィブロインの溶解が大きい。

前述のとおり、フィブロインは塩化カルシウム・水溶液に溶解するが、塩化カルシウム・メタノール溶液には難溶である。したがって、塩化カルシウム・水溶液にメタノールを加えるとフィブロインの溶解は減少すると考えられたが、実験の結果はフィブロインの溶解が増大している。

さらに、塩化カルシウム・水・メタノール溶液のそれぞれを比較すると塩化カルシウム6水塩・メタノール溶液もしくは、その結晶水相当の水を塩化カルシウム・メタノール溶液に加えた溶液とによるフィブロインの溶解が最も大きい。この結果から、塩化カルシウム・水・メタノール溶液へのフィブロインの溶解は、3成分（塩化カルシウム、水、メタノール）の組成比率によって相違するものと考えられる。

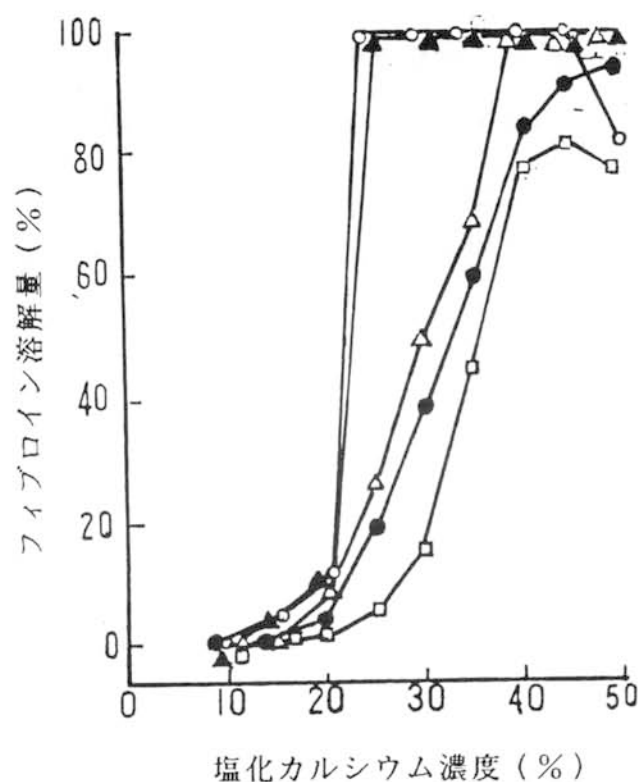


図7 フィブロイン溶解量と塩化カルシウム濃度との関係

- 塩化カルシウム 2 水塩・メタノール溶液
- 塩化カルシウム 6 水塩・メタノール溶液
- △ 塩化カルシウム 2 水塩相当の水・メタノール溶液
- ▲ 塩化カルシウム 6 水塩相当の水・メタノール溶液
- 塩化カルシウム・水

3. 塩化カルシウム・水・メタノールの3成分

のモル比とフィブロインの溶解

塩化カルシウム・水・メタノール溶液によるフィブロインの溶解は3成分の溶液組成の比率に関係することが明らかとなったので、塩化カルシウム・水・メタノール溶液のモル組成比とフィブロインの溶解との関係について実験した。

塩化カルシウム 1 M に対し、水およびメタノールのそれぞれを 0～10 M まで 2 M とびに混合した溶液で、95℃、30 分間フィブロインを処理し、その溶解量を測定した結果が表 11 である。

表 1 1 塩化カルシウム、水、メタノールの
成分比とフィブロインと溶解量 (%)との関係

メタノール	水 (M)					
(M)	0	2	4	6	8	10
0	—	—	—	38 ☆8	80 ☆2	38 ☆5
2	—	85	93 ☆24	100	100	100
4	—	68	84	100	92	11
6	8	23	80	80	7	4
8	1	9	76	77	3	1
10	—	6	36	12	1	—

塩化カルシウムは 1 M の一定量。

☆の数字は 100% 溶解に要した時間 (min)。

表 1 1 によると、メタノールを添加しない塩化カルシウム・水溶液では、塩化カルシウム 1 M に対し水 8 M を混合した塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M 溶液のフィブロイン溶解量が最も大きい。しかし、塩化カルシウム、水、メタノールの 3 者の混合溶液では、フィブロインの溶解はかなり複雑である。すなわち、塩化カルシウム 1 M にたいし、水 6 ~ 10 M およびメタノール 2 ~ 4 M の範囲でフィブロインの溶解が大きい。なかでも、塩化カルシウム 1 M : 水 8 M : メタノール 2 M の混合溶液、すなわち塩化カルシウム：水：メタノール = 1 : 8 : 2 M 溶液がフィブロインを最高に溶解する。

4. 塩化カルシウム、水および一価アルコールの

重量比 (パーセント濃度) とフィブロインの溶解との関係

フィブロインの溶解は、塩化カルシウム、水、一価アルコールの 3 者のモル比

と関係があり、塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液に一価アルコールの2 M を加えることによって、その溶解量は最大となることが明らかとなった。しかしこれらの実験では、塩化カルシウム、水、一価アルコールの3者のM比で溶液が調整されており、溶液の塩化カルシウム濃度（Wt %）は一定でない。

そこで、塩化カルシウム 30, 32, 35, 38, 41, 44g にメタノールまたはエタノールのそれぞれを 0, 13.5, 20.0, 26.5, 33.0g を添加し、それらに水を加えて全量100gとした溶液で60℃, 1時間フィブロインを処理し、その溶解量を測定した結果 図8, 9である。

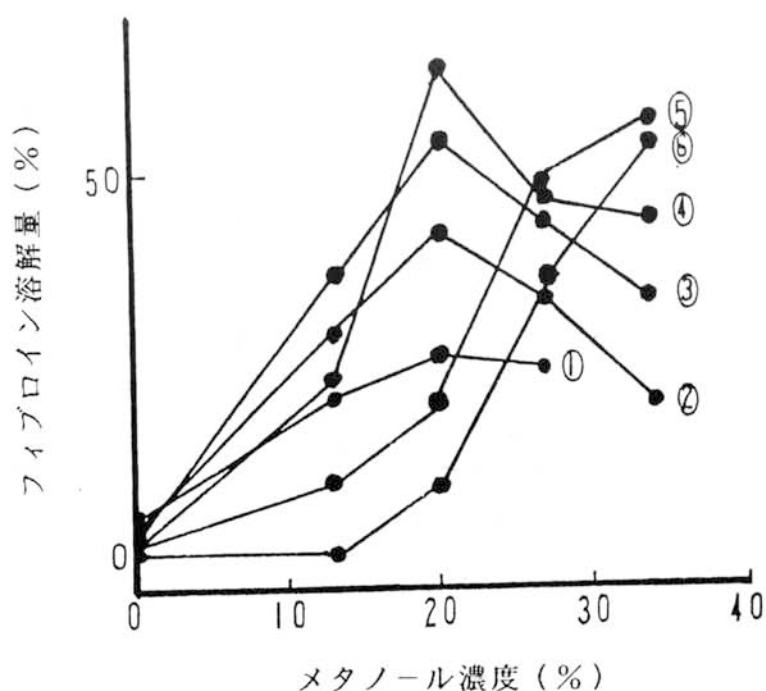


図8 塩化カルシウムおよびメタノール濃度
とフィブロイン溶解量との関係

- ① 塩化カルシウム濃度 44%
- ② 塩化カルシウム濃度 41%
- ③ 塩化カルシウム濃度 38%
- ④ 塩化カルシウム濃度 35%
- ⑤ 塩化カルシウム濃度 32%
- ⑥ 塩化カルシウム濃度 30%

図8, 9によると、塩化カルシウム量が同じであっても一価アルコールを添加するとフィブロインの溶解は大きくなる。しかし、その内容はかなり複雑であり、塩化カルシウム量の増加とフィブロインの溶解量とは一致しない。

フィブロインの最大溶解量を示す塩化カルシウム 35 %, メタノール 20 % の溶液組成を M 比に換算すると、塩化カルシウム : 水 : メタノール = 1 : 7.9 : 2 M となり前述の結果と一致する。

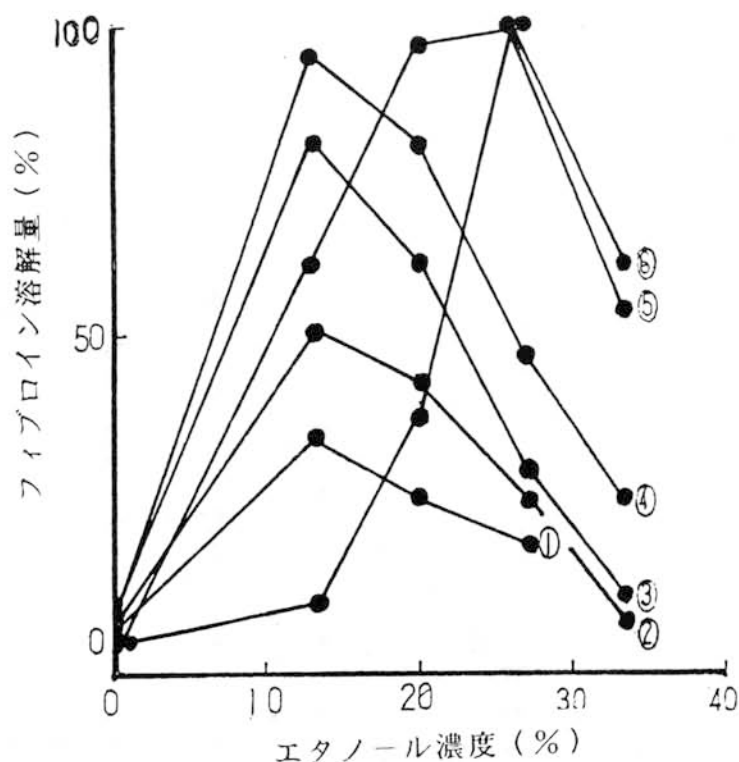


図9 塩化カルシウムおよびエタノール濃度とフィブロイン溶解量との関係

- ① 塩化カルシウム濃度 44%
- ② 塩化カルシウム濃度 41%
- ③ 塩化カルシウム濃度 38%
- ④ 塩化カルシウム濃度 35%
- ⑤ 塩化カルシウム濃度 32%
- ⑥ 塩化カルシウム濃度 30%

同様に、フィブロインの最大溶解量を示す、塩化カルシウム 32.0%, エタノール 26.5%溶液組成を M 比に換算すると、塩化カルシウム : 水 : エタノール = 1 : 8 : 2 M となり、前述の結果と一致する。

5. 塩化カルシウム・水・アルコール類溶液によるフィブロインの溶解

(1) 塩化カルシウム・水・アルコール類溶液によるフィブロインの溶解

塩化カルシウム水溶液にメタノールまたはエタノールを添加，塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液にすることでフィブロインの溶解量はいちじるしく増大することが明らかとなった。

そこで，一価アルコールにメタノールとエタノール，二価アルコールにエチレングリコール，三価アルコールにグリセリンを選び，塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液に，0～4 M まで添加した，塩化カルシウム・水・アルコール溶液を調整し，60℃，1 hr フィブロインを処理し，その溶解量を図10に示した。

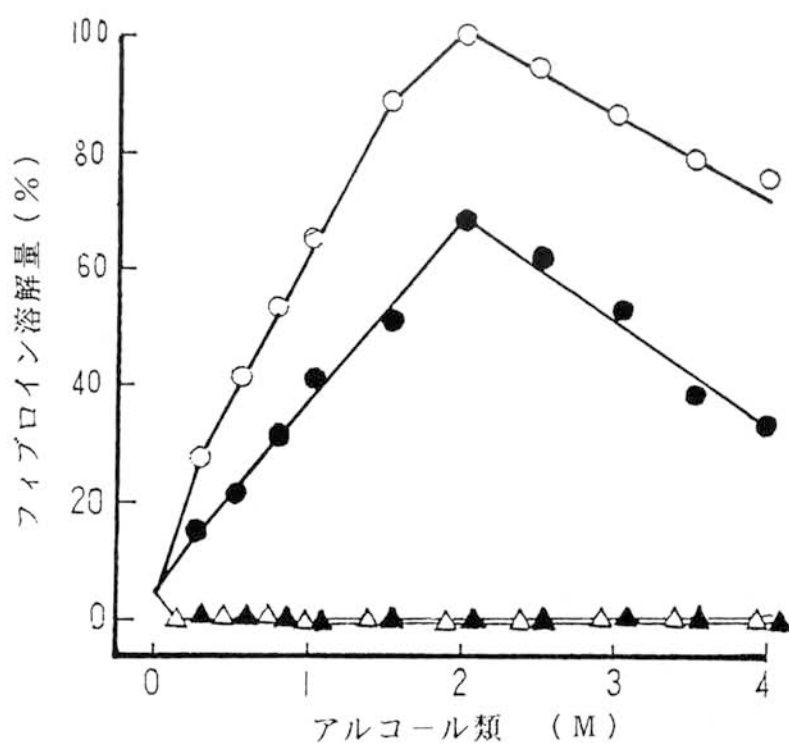


図10 アルコール類添加量とフィブロイン溶解量との関係

- 塩化カルシウム・水・メタノール溶液
- 塩化カルシウム・水・エタノール溶液
- ▲ 塩化カルシウム・水・エチレングリコール溶液
- △ 塩化カルシウム・水・グリセリン溶液

図10によると、塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液に一価アルコールのメタノールおよびエタノールを添加すると2 Mまではフィブロインの溶解量は増大するが、さらに添加量を増加すると溶解量は減少する。一価アルコールでもエタノールがメタノールより溶解が大きい。エチレングリコールおよびグリセリンの二価および三価アルコールでは、フィブロインの溶解は抑制される。

(2) 塩化カルシウム・水・アルコール類溶液によるフィブロインの膨潤

図10のとおり、塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液にアルコール類を添加しフィブロインを溶解すると、アルコールの種類によって溶解が増大したり、全く抑制されたりする。この原因を知るために、フィブロインが溶解する前段としての膨潤現象について検討した。

塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液にアルコール類を添加した塩化カルシウム・水・アルコール類溶液に、フィブロインを24時間浸漬処理後、3,000 r.p.mで10分間遠心脱水して膨潤量を求めた⁴⁵⁾。その結果を図11に示した。

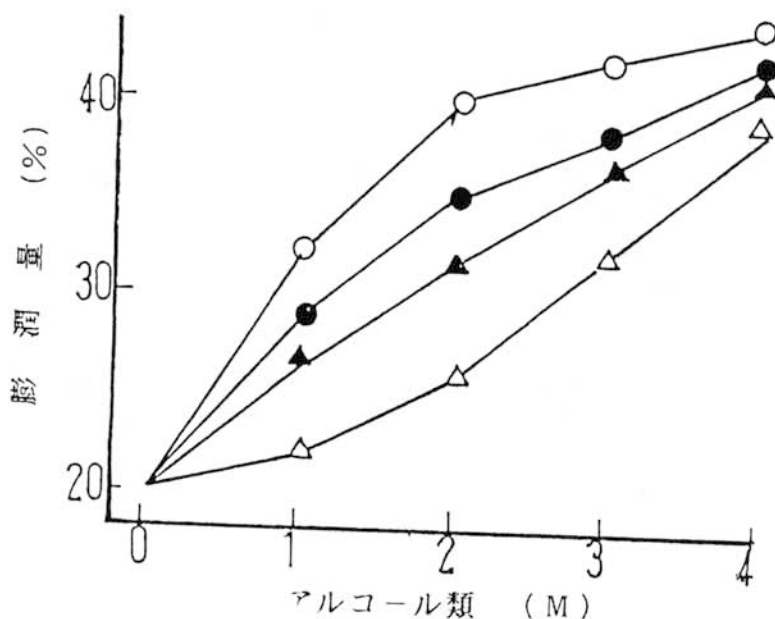


図11 アルコール類添加量とフィブロイン膨潤量との関係

- 塩化カルシウム・水・メタノール溶液
- 塩化カルシウム・水・エタノール溶液
- ▲ 塩化カルシウム・水・エチレングリコール溶液
- △ 塩化カルシウム・水・グリセリン溶液

塩化カルシウム：水＝１：８ M 溶液にアルコール類を添加すると、各溶液とも添加量の増加にともないフィブロインの膨潤量は増大する。

アルコール類別にフィブロインの膨潤量をみると、エタノールが最も大きく、ついで、メタノールおよびエチレングリコールでありグリセリンが最も小さい。

(3) 塩化カルシウム・水・アルコール類溶液の表面張力

塩化カルシウム：水＝１：８ M 溶液にアルコール類を添加した塩化カルシウム・水・アルコール類溶液の表面張力を、20℃でDunouy 張力計で測定した。その結果を図12に示した。

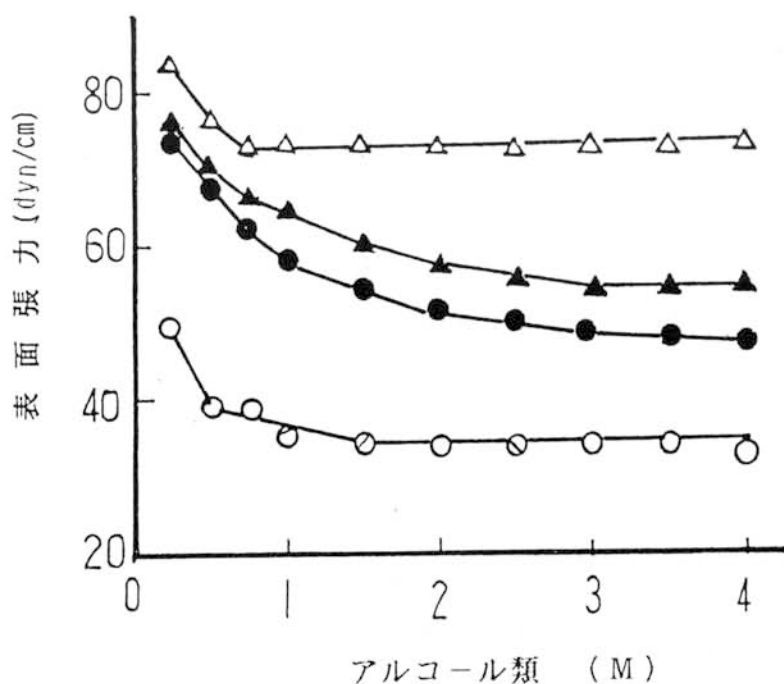


図12 アルコール類添加量と溶液の表面張力との関係

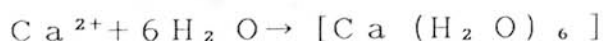
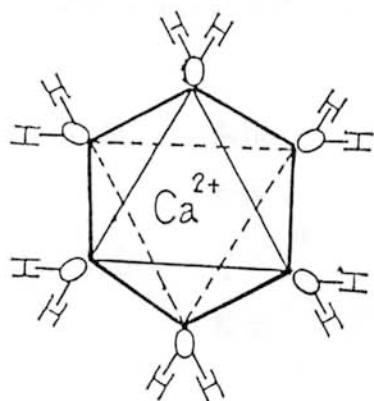
- 塩化カルシウム・メタノール溶液
- 塩化カルシウム・エタノール溶液
- ▲ 塩化カルシウム・エチレングリコール溶液
- △ 塩化カルシウム・グリセリン溶液

塩化カルシウム：水＝１：８ M 溶液にアルコールを添加すると溶液の表面張力は低下する。

アルコール類別に溶液の表面張力をみると、エタノールが最も小さく、ついで、メタノールおよびエチレングリコールであり、グリセリンが最も大きい。

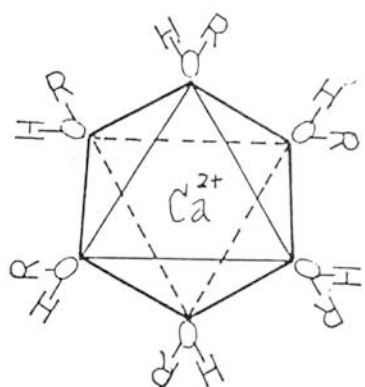
繊維への浸透剤などの浸透性は液体の表面張力が問題となる⁴⁰⁾。塩化カルシウム・水・アルコール類溶液の表面張力を測定すると、フィブロインの膨潤量と同一傾向を示す。このことから、塩化カルシウム：水＝１：８ M 溶液にアルコールを添加すると、溶液の表面張力が低下し溶液の浸透性が向上するため、フィブロインを処理すると膨潤量が増大する。しかし、エタノール添加溶液がフィブロインの最大溶解性を示すことはその表面張力が小さく、膨潤量が大きいことから理解できるが、メタノールまたはエチレングリコールを添加するとその表面張力ならびに膨潤量はほぼ同じであるが、フィブロインの溶解量は大きく違うことは、表面張力の低下による浸透性の向上だけが溶解の主因でないことを示すものである。また、塩化カルシウム：水＝１：８ M 溶液にフィブロインを処理するとき湿潤させることは極めて困難であるが、それに、アルコール類を添加するとフィブロインは速やかに湿潤するにもかかわらず、溶解はメタノールおよびエタノール（一価アルコール）添加溶液で著しく増大し、エチレングリコール（二価アルコール）またはグリセリン（三価アルコール）では抑制されることから溶液の浸透性だけがフィブロインの溶解性を増大させる主因でないことを示している。

周知のとおり、塩化カルシウム・水溶液中の Ca^{2+} は水分子により配位座が満たされた下記のよおな 6 配位八面体構造をとる^{23), 28)}。



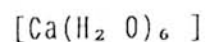
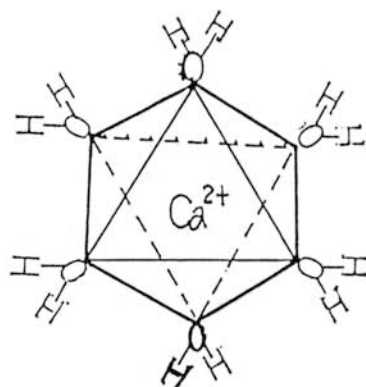
Ca^{2+} は水和された状態で、主にフィブロイン中の活性に富むチロシンに対し選択的に配位してフィブロインの膨潤、収縮過程を経て溶解にいたると考える。

一方、塩化カルシウムのような極性の強い金属塩類に対して、一価アルコールは結晶水のように結合し、下記に示す6配位八面体構造を生成する^{1)・7)}。

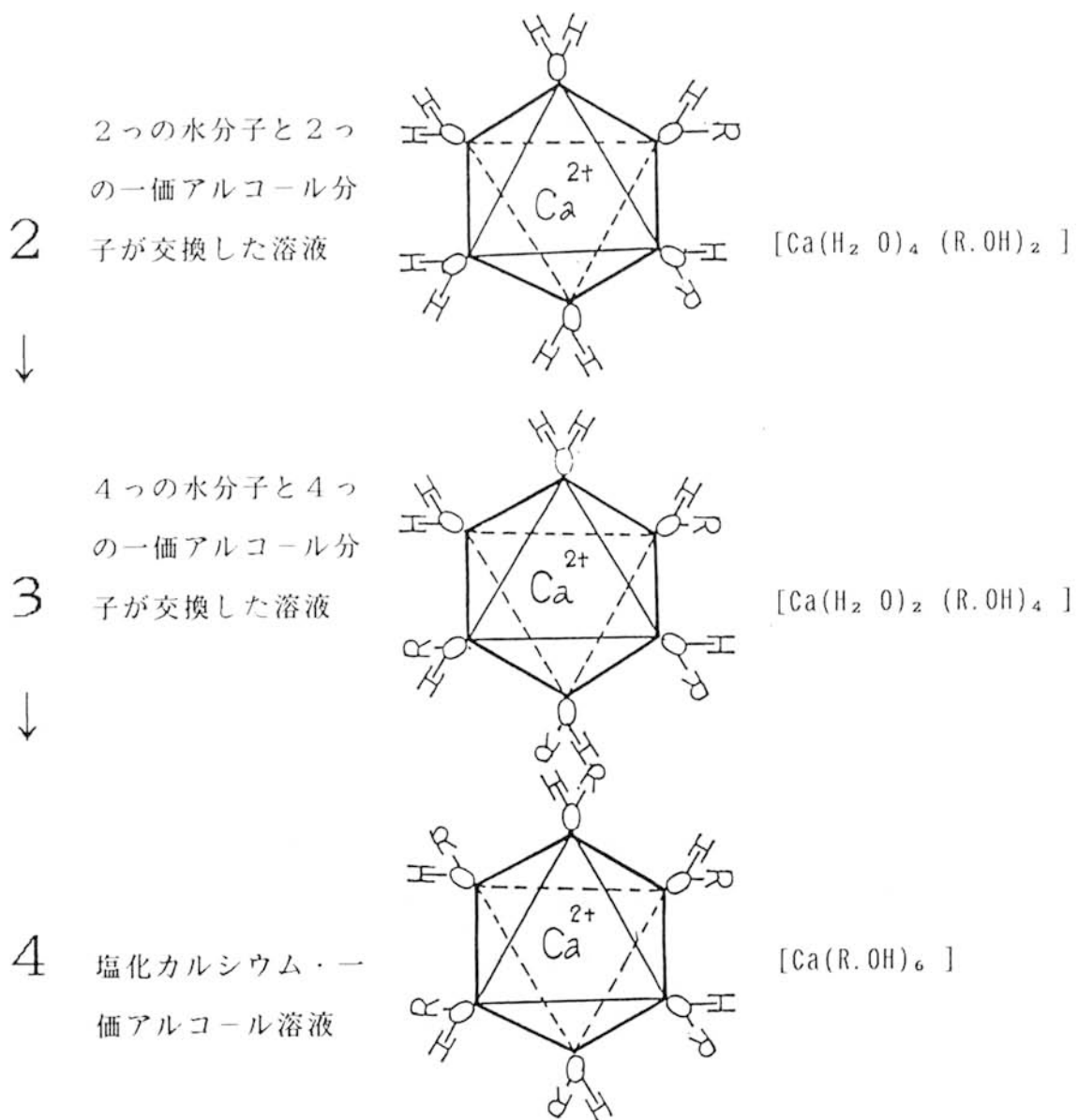


したがって、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加すると、 Ca^{2+} に対する配位力が水より一価アルコールの方が大きい¹⁾ため水分子で満たされていた Ca^{2+} の配位座の一部が一価アルコール分子により交換され、水分子と一価アルコール分子で配位座が満たされた6配位八面体を生成する。これらが変化していく様子は次のように予想される。

1 塩化カルシウム溶液



↓



このように、 Ca^{2+} 配位座の一価アルコール分子が多くなるにともない溶液の浸透性は増大するが、フィブロインの溶解は塩化カルシウム・一価アルコール系より塩化カルシウム・水系の方が大きい⁸⁾ため、一価アルコールの添加が適量を越えるとフィブロインの溶解は低下する。一価アルコールの添加の適量は塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液に対して2 Mである。すなわち、フィブロインの溶解に最適と考えられる溶液は塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 Mである。

さて、エチレングリコールまたはグリセリンを添加すると溶液の表面張力が低

下し、その浸透性が向上し、フィブロインは大きく膨潤するが溶解は全く起こらない。これは、二価アルコールまたは三価アルコールの添加では6配位八面体が生成されず溶媒和力が不十分でフィブロインの膨潤のみが増大するに止まる結果、フィブロインの溶解は全く起こらないものとする。

2-3 塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液

によるフィブロインの溶解機構

塩化カルシウム・水溶液によるフィブロインの溶解機構も明らかとなり、その溶解機構にもとずいて、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加して塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液としてフィブロインを処理すると、溶解がいちじるしく増大することを見出だした^{8), 16)}。

もし、この現象が一価アルコールの浸透力のみ起因するものであれば、塩化カルシウム・水溶液とそれに一価アルコールを添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液とのフィブロイン溶解現象を対比することで明らかとなる。その対比の結果によっては、一価アルコール添加によるフィブロインの溶解速度促進の機構を明らかとすることが期待できる。

実 験

1. 試 料

家蚕繭より得た生糸を精練したフィブロインを試料とした。生糸の平均練減は21.46 %であった。

2. 方 法

各方法については、2-1-2に準じて行った。

結果と考察

1. 溶解温度と溶解との関係

塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液に一価アルコール 0, 1, 2, 3 M を添加し塩化カルシウム：水：一価アルコール＝1：8：0～3 M 溶液として、温度30～90℃、2時間フィブロインを処理し、その溶解量を測定した結果が表12である。

表12 塩化カルシウム：水＝1：8 M に一価アルコールを添加した溶液によるフィブロインの溶解温度と溶解量 (%) との関係

温 度 (℃)	一価アルコール添加量 (M)						
	メタノール				エタノール		
	0	1	2	3	1	2	3
30	—	—	—	—	2.2	2.8	2.0
40	0.6	4.5	7.9	5.6	10.9	13.3	8.3
45	—	9.9	16.1	10.0	25.0	26.6	20.0
50	1.9	19.4	26.3	21.6	43.6	47.3	36.2
55	—	34.1	44.9	37.1	71.7	78.9	61.8
60	6.5	57.8	68.4	61.3	—	—	95.1
65	—	84.3	—	—	—	—	—
70	13.1	—	—	—	—	—	—
80	38.6	—	—	—	—	—	—
90	71.4	—	—	—	—	—	—

各溶液とも処理温度の上昇にともないフィブロイン溶解量は増大する。また、一価アルコールの添加によりフィブロインの溶解はいちじるしく増大するが、2 Mを越えると減少する。その溶解量を同一温度で比較するとメタノール系よりエタノール系の方が大きい。

実験結果が示すとおり、処理温度の影響が極めて大きいので、各溶液の見掛けの活性化エネルギーを求めることにした。今、その一例として、先ず、塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液の各温度に対する溶解速度恒数を次式⁴¹⁾により求めて表13に示した。

$$K = 1 / 0.4343 \cdot t \times \log \cdot R_0 / R$$

K : 溶解速度恒数

t : 溶解時間 (2hr)

R₀ : 無処理フィブロイン量(100%)

R : 処理フィブロイン残存量

表13 溶解温度と溶解速度恒数

溶 解 温 度		溶解速度恒数	
℃	1/T × 10 ⁻³	K	log K
40	3.20	2.88 ⁻³	$\overline{3.46}$
50	3.10	9.33 ⁻³	$\overline{3.97}$
60	3.00	3.37 ⁻²	$\overline{2.53}$
70	2.92	7.01 ⁻²	$\overline{2.85}$
80	2.83	2.52 ⁻¹	$\overline{1.40}$
90	2.75	6.26 ⁻¹	$\overline{1.80}$

T : 絶対温度

表13から $\log K \sim 1/T \times 10^{-3}$ の関係を求めアレニウス・プロット⁴⁶⁾すると、図13に示す直線関係が成立する。これより見掛けの活性化エネルギーを求めた。同様にして、その他の溶液の見掛けの活性化エネルギーを求め表14に示した。

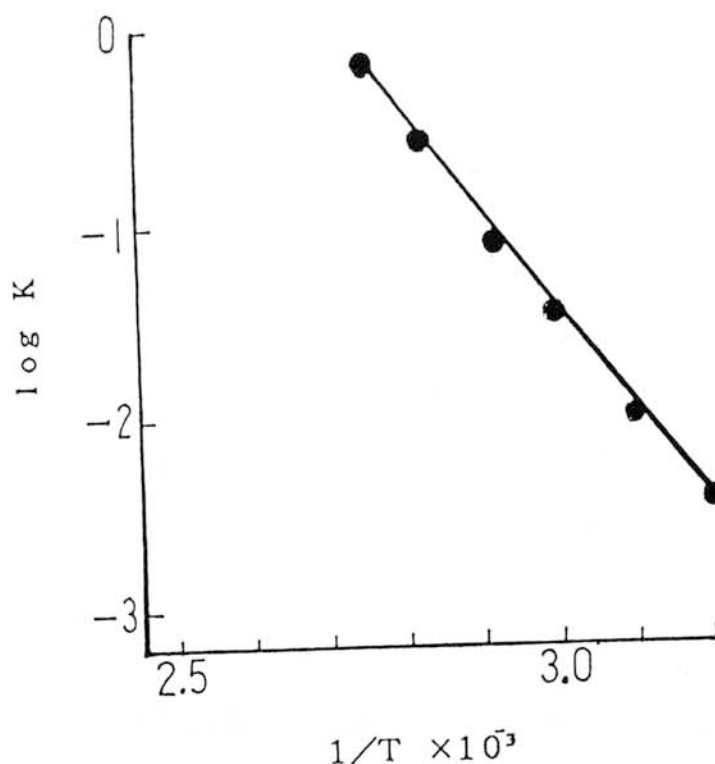


図 13 $\log K$ と $1/T \times 10^3$ との関係

それによると、各溶液とも約 28 Kcal/M であり、塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M 溶液の見掛けの活性化エネルギー約 27 Kcal/M とほぼ同じオーダーである。すなわち、フィブロインを塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M 溶液に溶解するときの溶解速度を支配する因子の一つである活性化エネルギー⁴⁷⁾は、一価アルコールの有無には無関係であることを示唆するものである。

表 1 4 見掛けの活性化エネルギー

処 理 溶 液		活性化エネルギー	
(M)		(K c a l / M)	
塩化カルシウム：水：メタノール	1 : 8 : 1	29.7	
	1 : 8 : 2	28.9	* 28.7
	1 : 8 : 3	27.4	
塩化カルシウム：水：エタノール	1 : 8 : 1	27.8	
	1 : 8 : 2	29.2	* 28.3
	1 : 8 : 3	27.8	
塩化カルシウム：水	1 : 8	26.8	* 26.8

* … 各溶液活性化エネルギーの平均値

反応速度をみる場合、活性化エネルギーが小さいと、反応速度は大きい⁵⁰⁾。したがって、活性化エネルギーが同じであれば溶解速度は同じわけであるが、いずれの溶液も活性化エネルギーが同じオーダーにもかかわらず、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加するとフィブロインの溶解速度はいちじるしく増大する。

また、触媒は活性化エネルギーを下げ反応速度を大きくする⁵⁰⁾。ところが、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加してフィブロインを溶解するときの活性化エネルギーは同じであるが、溶解速度はいちじるしく増大する。すなわち、一価アルコールは触媒として働いてはいない。

これらの点から考察するに、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加するとフィブロインの溶解がいちじるしく増大することは、一価アルコールが化学（反応）的には関与せず、溶媒の浸透性の向上などの物理的面で関係していると考える。

2. 溶解時間と溶解量との関係

塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液に一価アルコール 1～3 M を添加して塩化カルシウム：水：一価アルコール＝1：8：1～3 M 溶液とし，40℃，1～40時間フィブロインを処理，その溶解量を測定した結果が図14である。

図14より，処理時間とフィブロインの溶解残存量の対数との関係を図15にプロットした。

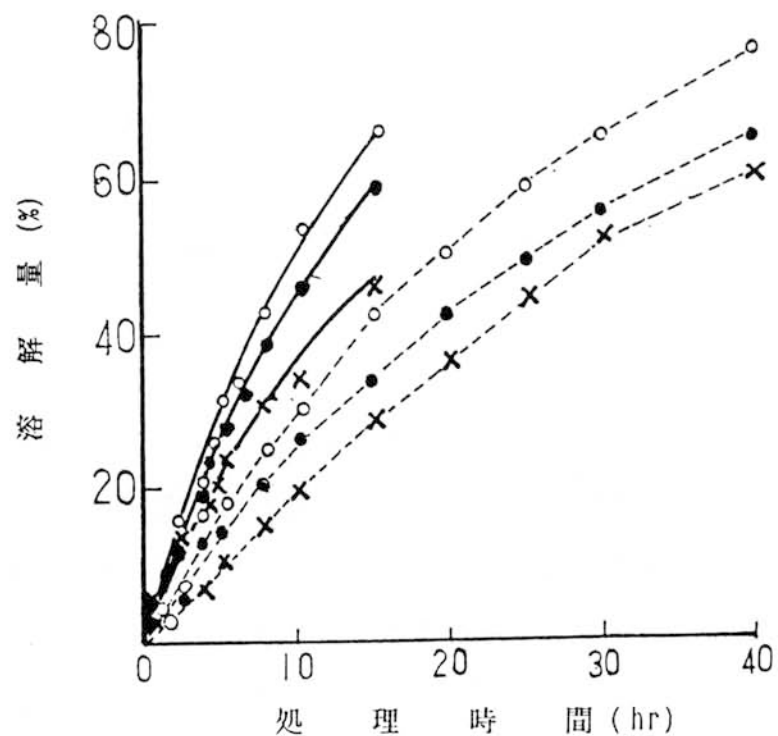


図14 処理時間と溶解量との関係

----- 塩化カルシウム：水：メタノール

———— 塩化カルシウム：水：エタノール

● 1：8：1 M 溶液

○ 1：8：2 M 溶液

× 1：8：3 M 溶液

図14に示すとおり、各溶液とも処理時間の経過にともない溶解量は増大するが、メタノールよりエタノールを添加した方が大きい。

さらに、図15では各溶液ともその溶解過程は一本の直線で示される。

2-1の図3で示すとおり、稀酸によるフィブロインの加水分解過程と塩化カルシウム・水溶液によるフィブロインの溶解過程とが類似することから、塩化カルシウム溶液によるフィブロインの溶解は、先ず、フィブロインの構造上比較的粗雑な組織を有する非結晶と思われる部分が溶出され、ついで、粗密化した準結晶と思われる部分が溶出され、最後に緻密な組織を有する結晶と思われる部分が徐々に溶解すると考察した。

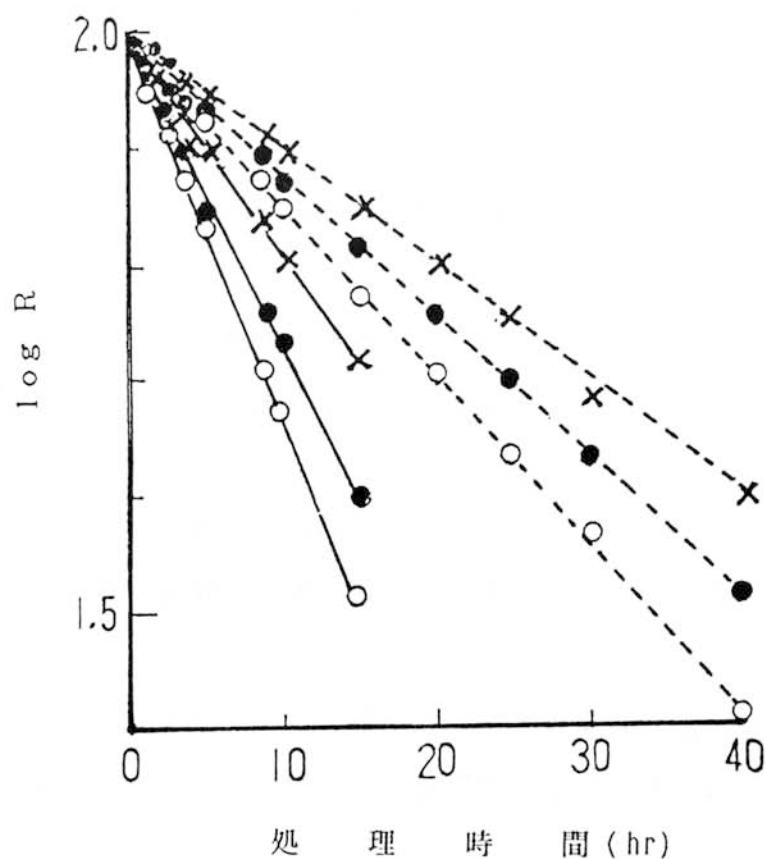


図15 処理時間と $\log R$ との関係

- 塩化カルシウム・水・メタノール
- 塩化カルシウム・水・エタノール
- 1 : 8 : 1 M 溶液
- 1 : 8 : 2 M 溶液
- × 1 : 8 : 3 M 溶液

ところが、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加した、どの溶液とも溶解速度曲線は一本の直線で示される。すなわち、フィブロインの溶解過程で、その微細構造の支配を受けなくなる。これは、一価アルコールの添加により溶液の浸透性が高まり、フィブロインの微細な構造内に溶媒の塩化カルシウムが速やかに侵入し、溶解がいちじるしく促進するものであり、添加する一価アルコールでエタノールとメタノールとでは溶解量が違うのは、両者の浸透性の大小に起因するものである。2-1の図12に示す溶液の表面張力の大小が、これを示唆するものであり、一価アルコールは物理的效果であると考える。

3. 一部を溶解した残渣の結晶構造の変化

フィブロインを塩化カルシウム・水溶液で溶解すると、フィブロイン構造上比較的粗密な非結晶、ついで準結晶、最後に緻密な構造を有する結晶へと順次溶解をするが、それに、水より浸透性が大きい一価アルコール³⁵⁾を添加すると溶媒の浸透性が高まり、フィブロインの微細構造内に塩化カルシウムが速やかに侵入し、もはや、溶媒の侵入の阻害となっていた微細構造の影響は極めて小さくなり、溶解はいちじるしく増大すると考えた。そこで、一価アルコールを添加した溶液と添加しない溶液とにより約等量に溶解したフィブロインの残渣を、稀酸により加水分解、水分の吸湿、染料の染着などについて検討した。試料は表15のように調整した。

表 1 5 試 料 の 調 整

試験区	処 理 溶 液	処 理 条 件		溶解量 (%)
		温度 (°C)	時間 (h)	
C	無 処 理			
M ₁			0.5	3.0
M ₂	塩化カルシウム = 1 : 8 M	70	1.5	11.2
M ₃			5.0	22.0
M ₄			12.5	35.6
N ₁			0.25	3.1
N ₂	塩化カルシウム : 水 : メタノール = 1 : 8 : 2 M	50	0.5	11.0
N ₃			2.5	24.1
N ₄			3.0	34.5
O ₁			0.5	3.2
O ₂	塩化カルシウム : 水 : エタノール = 1 : 8 : 2 M	40	2.0	12.6
O ₃			3.5	22.8
O ₄			6.0	35.0

(1) 試料の稀酸による加水分解

試料を 2 % 硫酸で加水分解し，その溶解量を測定した結果が表 16 - (1) ～ (4) である。

表 1 6 - (1) ～ (4) の結果から，各結晶領域量を求め表 1 7 - (1), (2) に，さらに，分解速度恒数を表 1 8 - (1), (2) に示した。

表 1 6 - (1) 3 ～ 3 . 2 % 溶解残渣の稀酸による加水分解量 (%)

加水分解 試 験 区					加水分解 試 験 区				
時間 (h)	C	M ₁	N ₁	O ₁	時間 (h)	C	M ₁	N ₁	O ₁
1	10.8	11.9	12.1	12.8	8	54.2	56.7	56.6	57.2
2	20.4	21.9	22.5	22.9	10	59.3	61.0	61.1	61.4
3	28.4	30.8	31.9	32.4	12	63.5	64.9	64.5	65.3
4	36.5	38.5	39.4	40.5	15	69.4	70.1	70.2	70.5
5	41.1	43.6	44.5	45.4	20	76.9	76.9	77.1	77.3
6	45.4	48.5	48.9	49.9					

表 1 6 - (2) 11.2 ～ 12.6 % 溶解残渣の稀酸による加水分解量 (%)

加水分解 試 験 区				加水分解 試 験 区			
時間 (h)	M ₂	N ₂	O ₂	時間 (h)	M ₂	N ₂	O ₂
1	17.8	15.9	16.8	8	62.8	61.1	62.0
2	31.6	29.2	30.8	10	66.9	65.7	66.1
3	42.4	40.4	41.8	12	70.8	69.4	69.8
4	48.1	46.3	46.9	15	76.0	74.3	74.6
5	52.1	50.5	51.0	20	82.2	80.7	80.9
6	56.3	54.3	55.3				

表 1 6 - (3) 22.0~24.1%溶解残渣の稀酸による加水分解量 (%)

加水分解 時間 (h)	試 験 区			加水分解 時間 (h)	試 験 区		
	M ₃	N ₃	O ₃		M ₃	N ₃	O ₃
1	25.0	24.1	24.1	6	64.5	66.5	65.3
2	43.1	42.5	42.4	8	69.8	71.8	70.8
3	52.1	55.8	52.7	10	74.3	75.4	74.9
4	56.8	59.7	57.3	12	77.8	78.8	78.1
5	60.6	63.3	61.5	15	82.2	82.8	82.6

表 1 6 - (4) 34.5~35.6%溶解残渣の稀酸による加水分解量 (%)

加水分解 時間 (h)	試 験 区			加水分解 時間 (h)	試 験 区		
	M ₄	N ₄	O ₄		M ₄	N ₄	O ₄
1	33.2	31.6	32.4	5	74.9	74.6	74.6
2	55.3	53.7	54.3	6	77.3	77.5	77.1
3	69.5	68.4	68.7	8	81.6	81.8	81.2
4	72.4	71.8	71.5	10	84.7	85.2	84.7

塩化カルシウム・水溶液と、それに一価アルコール 2 M を添加した溶液とにより、条件を変えて溶解が等量となるようにフィブロイン残渣を調整し、2%硫酸で加水分解した結果、表 1 6 - (1) ~ (4) に示すように、同じ加水分解時間で比較すると各試料ともほとんど同じ加水分解量を示す。

表 17 - (1) 結 晶 構 造 各 領 域 量 (%)

結晶領域	無処理	3.0~3.2%溶解残渣区			11.2~12.6% 溶解残渣区		
区 分	C	M ₁	N ₁	O ₁	M ₂	N ₂	O ₂
非結晶	10.1	13.4	14.7	14.4	23.7	23.1	25.6
準結晶	18.8	20.2	19.2	19.8	15.4	15.3	14.3
結 晶	71.1	66.4	66.1	65.8	60.9	61.6	60.1

表 17 - (2) 結 晶 構 造 各 領 域 量 (%)

結晶領域	22.0~24.1% 溶解残渣区			34.5~35.6% 溶解残渣区		
区 分	M ₃	N ₃	O ₃	M ₄	N ₄	O ₃
非結晶	36.1	39.3	37.2	58.9	56.5	57.2
準結晶	9.2	10.0	9.3	0	0	0
結 晶	54.7	50.7	53.5	41.1	43.5	42.8

表 18 - (1) 加水分解による溶出速度恒数 ($\times 10^{-3}$)

結晶領域	無処理	3.0~3.2%溶解残渣区			11.2 ~12.6% 溶解残渣区		
区 分	C	M ₁	N ₁	O ₁	M ₂	N ₂	O ₂
非結晶	114	124	128	132	184	173	183
準結晶	82	87	86	84	83	93	88
結 晶	58	53	53	53	61	60	57

表 18 - (2) 加水分解による溶出速度恒数 ($\times 10^{-3}$)

結晶領域 区分	22.0~24.1% 溶解残渣区			34.5~35.6% 溶解残渣査区		
	M ₃	N ₃	O ₃	M ₄	N ₄	O ₄
非結晶	257	275	268	381	383	390
準結晶	93	92	101	0	0	0
結 晶	81	70	74	98	111	102

表 17 - (1), (2) に示す結晶領域量, 表 18 - (1), (2) に示す溶解速度恒数は各溶液ともほとんど同じ値である。

塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加すると, フィブロインの溶解はいちじるしく増大するが, その溶解過程における結晶構造の変化は, 塩化カルシウム・水溶液と全く同じであるところから, フィブロインを溶解するに際し, 一価アルコールは物理的関与であり, 化学的関係は無いと考える。

(2) 試料の吸湿性ならびに染料染着性

吸湿平衡に達した試料の吸湿量を測定した。また, 試料の染料染着量を測定した。それらの結果を表 19 - (1), (2) に示す。

表 19 - (1), (2) で示すように, 溶解を等量としたフィブロイン残渣の吸湿量または染料染着量はほとんど同じであり, 稀酸による加水分解と全く同じ傾向であることから, 一価アルコールは物理的に関与して, 化学的な関与は無いと考える。したがって, フィブロインを溶解するとき, 一価アルコールを添加すると溶解は増大するが, その溶解機構は, 塩化カルシウム・水溶液によるフィブロインの溶解機構と同じと考える。

表 19 - (1) 試料の吸湿量 (%) および染着量 (mg/g)

項 目	無処理	3.0～3.2%溶解残渣区				11.2～12.6% 溶解残渣区		
	C	M ₁	N ₁	O ₁	M ₂	N ₂	O ₂	
吸 湿 量	8.14	8.53	8.71	8.51	9.36	9.54	9.81	
染着量 ①	35.4	39.4	39.6	39.2	39.2	39.2	39.2	
②	12.0	15.5	15.4	15.4	15.3	15.2	15.3	

①…塩基性染料 0.05%Malachite Green,

②…酸性染料 0.02%Acid Blue Black,

表 19 - (2) 試料の吸湿量 (%) および染着量 (mg/g)

項 目	22.0～24.1% 溶解残渣区			34.5～35.6% 溶解残渣区		
	M ₃	N ₃	O ₃	M ₄	N ₄	O ₄
吸 湿 量	12.04	11.86	12.16	14.28	14.47	14.07
染着量 ①	39.1	39.1	39.0	38.9	39.0	39.0
②	15.3	15.1	15.0	14.9	15.0	14.9

4. フィブロイン構成アミノ酸への塩化カルシウムの配位と吸着量

塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールの適量を添加すると、フィブロインの溶解は著しく増大するが、その溶解過程を物理的に検討すると、塩化カルシウム・水溶液によるフィブロインの溶解過程と全く同じであり、一価アルコールはフィブロインの溶解で物理的に関与するに止まり化学的関与は無いことが明らかとなった。

また、塩化カルシウム・水溶液に臭素化またはホルマール化フィブロインを溶解すると溶解が抑制され、さらには臭素化→ホルマール化またはホルマール化→臭素化することで溶解がほぼ完全に阻止される。それらの現象の事実に基いて、

塩化カルシウムがチロシン 1 分子に 2 分子宛，セリン 1 分子に 1 分子宛吸着することを明らかとした。そこで，臭素化またはホルマール化フィブロインを塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加した溶液に溶解して，その溶解現象から，一価アルコール添加によるフィブロインの溶解が増大する機構の一端が明らかにできる。

(1) 臭素化またはホルマール化フィブロインの

塩化カルシウム・水溶液への溶解

フィブロインを臭素水で 2℃，60 分間処理し臭素化した。また，フィブロインを 20%ホルムアルデヒド液で 20℃，30 分間処理しホルマール化した。

さらに，臭素化→ホルマール化またはホルマール化→臭素化した。

それらのフィブロインを塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液に 40℃，1 時間処理した結果を表 2 0 に示した。

表 2 0 臭素化またはホルマール化フィブロインの

塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液への溶解量 (%)

試験区	臭素消費量または ホルムアルデヒド の消費量	溶 液		
		* 塩化カルシウム：	塩化カルシウム：水：メタ	塩化カルシウム：水：エタ
		水=1:8 M	ノール=1:8:2 M	ノール=1:8:2 M
無処理		3.69	9.08	25.84
臭素化	臭素 12.53ml	1.40	2.48	12.55
ホルマール化	ホルムアルデヒド 1.882mg/g	0.86	3.77	11.92
臭素化 →	臭素 12.73ml			
ホルマール化	ホルムアルデヒド 1.906mg/g	0.41	1.58	5.53
ホルマール化	ホルムアルデヒド 1.897mg/g			
→臭素化	臭素 12.61ml	0.27	1.29	3.84

* 比較のため塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M の各試験区の溶解量は

表 9 の結果を転記した。

表20によると、臭素化またはホルマール化したフィブロインは、塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液に一価アルコール2 Mを添加した塩化カルシウム：水：一価アルコール＝1：8：2 M溶液への溶解は減少するが、臭素化→ホルマール化またはホルマール化→臭素化フィブロインの溶解はほぼ抑制される。この傾向は、先述の臭素化またはホルマール化したフィブロイン、臭素化→ホルマール化またはホルマール化→臭素化フィブロインを、塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液に溶解した減少と同様の傾向を示す。このことから、塩化カルシウム・水溶液に適量の一価アルコールを添加するとフィブロインの溶解はいちじるしく増大するが、一価アルコールを添加しても、添加しない場合と同様に、塩化カルシウムはフィブロインの構成アミノ酸中主としてチロシン残基およびセリン残基に配位し、そこを基点として分散溶解すると考える。

(2) フィブロインへの塩化カルシウムの吸着量

臭素化またはホルマール化したフィブロインは、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液への溶解は減少するが、臭素化→ホルマール化またはホルマール化→臭素化フィブロインの溶解はほぼ抑制される。この傾向は一価アルコールを添加しない塩化カルシウム・水溶液の場合と同様である。このことから、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加しても、フィブロインの塩化カルシウム吸着量は変わらないと推察されるので検討した。

臭素化およびホルマール化、臭素化→ホルマール化およびホルマール化→臭素化したフィブロインのそれぞれを、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液として40℃、1時間処理し、塩化カルシウムの吸着量を測定した。それらの結果を表21に示した。

フィブロインを臭素化すると、チロシンの活性が封鎖されるので塩化カルシウムはセリン残基に配位することから、臭素化フィブロインを各溶液に溶解すると塩化カルシウムは1.286～1.448 mill Mとほぼ同じ吸着をする。

これより、フィブロイン中のセリン含量 1.334 mill Mから、セリン1残基に吸着するとして塩化カルシウムの吸着量を算出すると約1 Mとなり、どの溶液とも同じ吸着量である。また、フィブロインをホルマール化すると、セリンの活性

が封鎖されるので塩化カルシウムはチロシン残基に配位することから、ホルマル化フィブロインを各溶液で溶解すると塩化カルシウムは 1.214~1.2995 mill M とほぼ同じ吸着をする。これよりフィブロイン中のチロシン含量 0.634 mill M から、チロシン 1 残基に吸着するとして塩化カルシウムの吸着量を算出すると約 2 M となり、どの溶液とも同じ吸着量である、これは、塩化カルシウム：水 = 1：8 M 溶液に一価アルコール 2 M を添加するとフィブロインの溶解はいちじるしく増大するが、塩化カルシウムは一価アルコールを添加しない場合と同様にフィブロイン構成アミノ酸中主としてチロシン 1 分子に 2 分子宛て、セリン 1 分子に 1 分子宛て吸着し、そこを基点として分散溶解する。

表 2 1 臭素化およびホルマル化フィブロイン
に対する塩化カルシウムの吸着量 (M)

臭素化 または ホルマル化	溶 液	塩化カルシウム 吸着量 (フィブロイン 1g 当り)		塩化カルシウム 吸着量 (M)	
		g	mill M	セリン 1M に対し	チロシン 1M に対し
	* 塩化カルシウム：水=1:8M	0.1427	1.286	0.96	—
臭素化	塩化カルシウム：水：メタノール=1:8:2M	0.1481	1.334	1.00	—
	塩化カルシウム：水：エタノール=1:8:2M	0.1607	1.448	1.09	—
	* 塩化カルシウム：水=1:8M	0.1373	1.236	—	1.95
ホルマル化	塩化カルシウム：水：メタノール=1:8:2M	0.1438	1.295	—	2.04
	塩化カルシウム：水：エタノール=1:8:2M	0.1347	1.214	—	1.91

* …比較のため塩化カルシウム：水=1:8M 溶液の結果（表 1 O）を転記。

①…フィブロイン中のチロシン含量 = 11.47%，0.634 mill M。

②…フィブロイン中のセリン 含量 = 14.01%，1.334 mill M。

塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールを添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液でフィブロインを溶解すると、今まで結晶構造の支配を受けて

いた溶解過程は、結晶構造の支配を受けなくなり、溶解は著しく増大するにもかかわらず、一部溶解残渣の結晶構造の変化、また、溶解による活性化エネルギー、さらに、フィブロインの構成アミノ酸への塩化カルシウムの配位と吸着量などは変わらない。これは、塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液に一価アルコールを添加すると溶液の表面張力が低下、溶液の浸透性が向上、フィブロインの膨潤を促進する結果、溶解は著しく増大する結果となる。すなわち、一価アルコールの添加は溶液の浸透性を高め、フィブロインへの塩化カルシウムの浸入の促進が計られるため、一価アルコールはなんら化学的に関与していないために、フィブロインの溶解促進には物理的に寄与するが、その溶解条件の緩和も大きく、フィブロイン蛋白の分解、変質、変性なども従来より押さえられると考える。

2-4 塩化カルシウム・水溶液と塩化カルシウム・水・エタノール溶液

とによるフィブロインの溶解

塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液にエタノール 2 M を添加し、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 溶液としてフィブロインを溶解するといちじるしく増大する⁸⁾⁻¹⁶⁾。

その後、清水⁴³⁾は、この混合溶剤が優れた溶解力を有することを実証した。

こうして、有力なバイオ素材であるフィブロインの溶剤として開発した、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 混合溶液について、何故、従来より緩和な条件で多量のフィブロインを溶解することが可能なのか考察した。

実 験

1. 試 料

家蚕繭の生糸屑を精練し得たフィブロインを供試した。生糸の練減は 21.6% であった。

2. 方 法

1) 塩化カルシウム・水溶液

無水塩化カルシウム111gを精秤し、イオン交換樹脂を通した純水144gに溶かし、塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液に調整した。以下、これをS₁とする。

2) 塩化カルシウム・水・エタノール溶液

S₁ にエタノール 92gを添加し、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 溶液に調整した。以下、これをS₂とする。

(2) 試料の調整

約20℃（室温）でS₁ 100gにフィブロインを1g宛投入、ガラス棒で液中に押し込み湿潤処理した。この操作を15回繰り返すと溶液はフィブロインへ完全に吸入される。これ以上だと湿潤処理は困難となる。すなわち、15回×1g=15gのフィブロインをS₁ 100gに常温で 25min湿潤処理した。

一方、S₂ では即刻、湿潤は完了するが、S₁ と条件を同じにするため 25min湿潤処理した。

(3) 試料の溶解と溶解量の測定

湿潤処理の終わった容器に還流冷却器をセットし、恒温槽中で所定温度により1 hr溶解処理した。温度20～30℃、1 hr処理ではフィブロインは全く溶解しないので240hr(10日) および720hr(30日) 放置処理した。その溶解量を測定⁸⁾した。

結 果 と 考 察

1. 20～30℃によるフィブロインの溶解

S₁ と、それにエタノール2 Mを添加したS₂ とにより、フィブロインを20～30℃、240hr(10日)～720hr(30日) 処理した溶解量を表2 2に示した。

表 2 2 20～30℃によるフィブロインの溶解量 (%)

溶 解 条 件		溶 解 液	
温度 (℃)	時間 (hr)	S ₁	S ₂
20	240	0	55.8
	720	0	97.3
30	240	0	88.0
	720	0	100.0

S₁ …塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液

S₂ …塩化カルシウム：水：エタノール

＝1：8：2 M 溶液

フィブロインの溶解量を溶液別に見ると、S₁では全く溶解は起こらない。ところが、S₂では約50～100%溶解する。

S₂では、S₁と同じ処理条件にも関わらず、すでに膨潤の過程を終り、時間の経過と共に溶解が進んでいる。この差の現れはS₁に加えた2 Mのエタノールによることは明白である。

一般に、繊維への浸透剤の浸透性は液体の表面張力が問題とされる⁴⁰⁾。水の表面張力は72.75dyn/cm(20℃)であるのに比べ、エタノールは22.55dyn/cm(20℃)と非常に小さい³⁴⁾。さらに、S₁に添加するエタノール量の増加に伴わない表面張力は低下し、フィブロインの膨潤量と同一傾向を示す¹³⁾。

絹の収縮応力を調べ⁵⁶⁾図16に示すと、水の値は小さいが、エタノールでは大きい値が観察される。

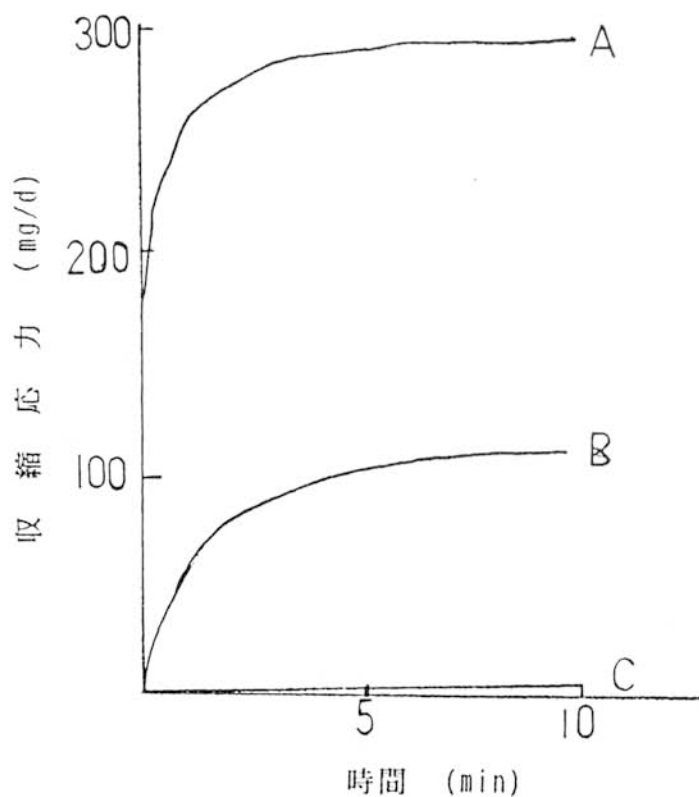


図 16 エタノールおよび水による
フィブロインの収縮応力

A : 50% エタノール溶液

B : 20% エタノール溶液

C : 水

フィブロインをエタノール溶液で処理すると、フィブロインにエタノールが浸透し、膨潤と緩和力で収縮する。したがって、 S_1 にエタノールを添加した S_2 の溶解が大きいのは、その溶液の表面張力が小さく、フィブロインの膨潤が大きくなることで理解できる。

こうした、常温でフィブロインが溶解することは、極めて重要なことであるが、

これに関する文献はほとんどない。しかし、この事実を工業化の面から考えると、長期処理はコスト面で問題がある。

2. 40～60℃によるフィブロインの溶解

S₁ と、それにエタノール 2 M を添加した S₂ とにより、フィブロインを所定温度で 1hr 処理したときの溶解量が表 2 3 である。

表 2 3 40～60℃によるフィブロインの溶解量 (%)

溶解温度 (℃)	溶 解 液		倍 率
	S ₁	S ₂	S ₂ / S ₁
40	0.7	14.7	21
50	1.3	47.3	36
55	2.7	100.0	37
60	3.3	100.0	30

S₁ … 塩化カルシウム：水 = 1：8 M 溶液

S₂ … 塩化カルシウム：水：エタノール

= 1：8：2 M 溶液

フィブロインを S₁ で 40～60℃にて 1hr 処理したときの溶解量は 0.7～3.3 と僅かであるが、S₂ では温度の上昇にともなって溶解量が急激に増大し、55℃で完全に溶解する。それは、図 1 7 に示すように、アルコールが膨潤を促進、水和した塩化カルシウムがフィブロインの膨潤した部分へ浸透する。そして、チロシン 1 分子にカルシウム 2 分子^{14)・16)}、セリン 1 分子にカルシウム 1 分子¹⁴⁾が配位し、その水素結合を分離する¹⁶⁾。結果、収縮、分散、溶解する¹⁰⁾。

一方、カルシウムのような極性の強い金属塩類に対して、一価アルコールは結晶水のように結合し、水と同じ 6 配位八面体をつくることが知られている¹¹⁾。

塩化カルシウム・水溶液に対し、塩化カルシウム・アルコール溶液の表面張力は小さく¹²⁾、その膨潤力が大きいことから、エタノールが多くなるに従って溶

液の表面張力は低下し、浸透性が増大するものと推定できる。

S: 溶液にエタノールを添加したときの、溶液の表面張力¹³⁾、フィブロインの膨潤量¹³⁾、溶解量を調べ¹⁰⁾ た結果を図17, 18, 19に示した。

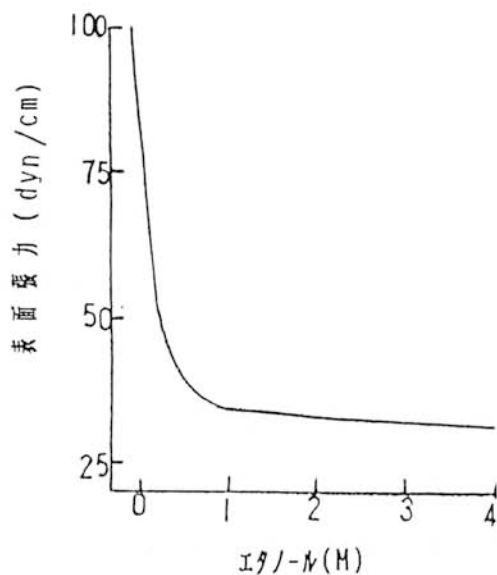


図17 エタノールの添加量と
溶液の表面張力との関係

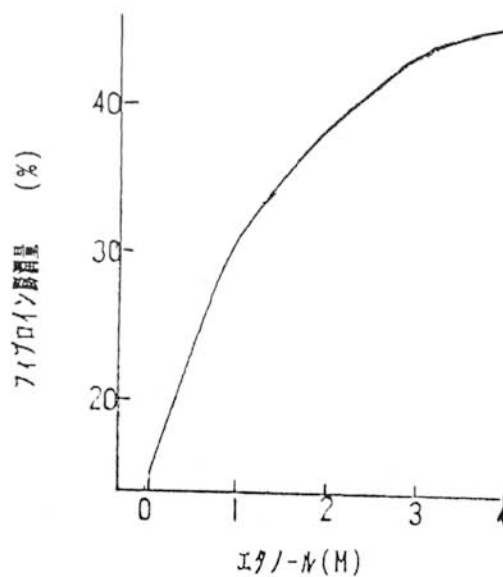


図18 エタノールの添加量と
フィブロイン膨潤との関係

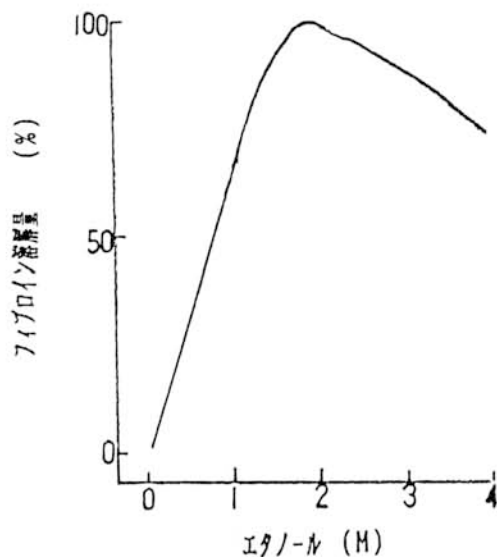


図19 エタノールの添加量と
フィブロイン溶解との関係

図17, 18, 19によると、エタノール0～2 Mの範囲ではエタノール濃度の増加にともなって、溶液の浸透性が増加、フィブロインの膨潤、溶解も増大する。さらに、エタノール濃度が増加すると、溶液の浸透性は増加しフィブロインは膨潤するが、溶解は減少する。すなわち、溶液の浸透性が増大してフィブロインの溶解を促進させるためのエタノールの限界濃度は2 Mである。

この塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 Mは、フィブロインへの浸透性と溶解性とのバランスのとれた溶液である。エタノールは、膨潤－溶解剤である塩化カルシウムをフィブロイン繊維内に速やかに搬入するための浸透促進剤である。

エタノールを2 M添加することで、55℃の比較的低温の溶液100gにフィブロイン 15gを 1hrで完全に溶解することができ、高濃度のフィブロイン溶液を得られる。これを、エタノールを添加しない溶液と比較すれば、その溶解は約30倍に達する。

以上の結果を工業に応用する観点から、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M溶液は、フィブロインの溶解剤として非常に有望である。

2-5 フィブロイン水溶液の粘度の変化

塩化カルシウム・水溶液によるフィブロインの溶解機構がほぼ明らかとなり、その塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールの適量を添加するとフィブロインの溶解が著しく促進する。このとき、一価アルコールは水との共存において塩化カルシウムと水和物をつくり、その浸透力によりフィブロインの強固な組織構造内部に速やかに浸入して、活性基に塩化カルシウムを運び吸着をさせるために、溶解機構を変更することなく、溶解速度のみを促進、増大させることが明らかとなってきた。

さて、フィブロインの物理・化学的研究が多くの研究者によってなされているが、その研究の進展を妨げる最大の原因は、フィブロインが普通の溶剤に不溶、そのままでは酵素の作用を受けない^{5), 21)} ことにある。そこで、多くの研究者によって溶剤が研究されフィブロイン水溶液が調製されたが、分子の主鎖が切断しているため、蚕体内の絹糸腺のゼリ状の液状絹と等価のものを得ることが現状では不可能である。

こうした中で、COLEMAN & HOWITT⁴⁵⁾ が1947年、銅エチレンジアミンにフィブロインを溶解し、それを透析すると透明な水溶液を得ることに成功し、分子の破壊を最小限度におさえるため現段階では最良の溶剤とされている。

一方、こうした溶剤は強塩基性のため分子の破壊を招く恐れがあるとして、より温和な溶剤として沃化リチウム、臭化リチウム、塩化カルシウムなどの濃厚中性塩類溶液がある²⁶⁾。

ここでは、フィブロインを塩化カルシウム・水および塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液により溶解、透析して得られたフィブロイン水溶液と、銅エチレンジアミン溶液により溶解、透析して得られたフィブロイン水溶液との粘度を測定し、比較検討した。

実 験

1. 試 料

(1) 銅エチレンジアミン溶液 *2

に溶解したフィブロインの水溶液

家蚕繭より得た生糸を精練しフィブロインを得た。生糸の平均練減は22.08%であった。フィブロイン10gを銅エチレンジアミン溶液95mlに常温で3分間攪拌溶解し、溶解後直ちに10%酢酸溶液でPH6.8に調整した。その際、発熱するので氷水中で冷却しつつ行った^{52), 53)}。これを透析用チューブに入れ、銅イオンを認めなくなるまで流水透析し乳白色の溶液を得た。これをさらに2,000mlの蒸留水で透析し無機イオンを除去した後、30分間4,000rpmで遠心分離し得られた清澄な溶液を粘度測定に供した。

(2) 塩化カルシウム・水および塩化カルシウム・水・一価アルコール

溶液に溶解したフィブロインの水溶液

塩化カルシウム：水＝1：8Mおよび塩化カルシウム：水：一価アルコール＝1：8：2M溶液により、所定温度でフィブロインを溶解し、直ちに透析用チューブに入れ、硝酸銀試験で塩素イオンが検出されなくなるまで流水透析した。得られた清澄な溶液を粘度測定に供した。

2. 方 法

(1) フィブロイン水溶液の粘度測定

各種のフィブロイン水溶液を原液とし、種々の希釈液を作り、OSTWALD粘度計を用いて30℃の恒温槽中で相対粘度を測定した。それより、容積分率固有粘度を求めた。粘度を表示するには、次によった。

*2 銅エチレンジアミン溶液…8%エチレンジアミン水溶液に6%に相当する水酸化銅を溶解し、不溶解物を遠心分離したもの。

$$\eta_r (\text{相対粘度}) = d' \cdot t' / d \cdot t$$

$$\eta_{sp} (\text{比粘度}) = \eta_r - 1$$

$$[\eta] (\text{固有粘度}) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C)$$

$$\text{還元粘度} : \eta_{sp} / \phi$$

$$\nu (\text{容積分率固有粘度}) = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\eta_{sp} / \phi)$$

d', d : 溶液および溶媒の密度

t', t : 溶液および溶媒の流下時間 (sec)

C : 重量濃度 (g/100ml)

ϕ : 容積濃度 (ml/ml)

ν : 偏比容 ($\phi \times 100 / C$)

(2) フィブロインの粒子軸比の算出

各種のフィブロイン水溶液の容積分率固有粘度 (ν) からフィブロイン粒子軸比を POLSON の粘度と蛋白質の粒子軸比との関係式⁶⁾ から算定した。

$$\nu = 4 + 0.0098 (a/b)$$

$$\nu = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\eta_{sp} / \phi)$$

$$\phi \rightarrow 0$$

a/b : 軸比 (a : 長軸, b : 短軸)

結果と考察

1. フィブロイン水溶液の容積分率固有粘度 (ν)

銅エチレンジアミンおよび各種塩化カルシウム溶液より得たフィブロイン水溶液について相対粘度を測定した。あわせて、フィブロインの溶解開始から終了までの時間を測定した。

容積分率固有粘度は濃度と還元粘度との関係図より求めた。その一例を銅エチレンジアミン溶液および塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M 溶液で得たフィブロイン

水溶液について図 20 に示した。その他の溶液についても同様に求めた容積分率固有粘度を表 24 に示した。

さらに、表 24 の結果から完溶時間 1.5 分における各水溶液の溶解温度と容積分率固有粘度とを表 25 に示した。

表 24 で示すとおり、各溶液ともフィブロインを完全に溶解する時間は処理温度の上昇にともなって短くなるが、温度と時間との相関で粘度をみると、塩化カルシウム：水：エタノール = 1 : 8 : 2 M 溶液が最も大きく、ついで、塩化カルシウム：水：メタノール = 1 : 8 : 2 M 溶液であり、塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M 溶液が最も小さい。

また、表 25 をみるに、同一時間 1.5 min で溶解が終了するための温度は、塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M 溶液で 135℃、塩化カルシウム：水：メタノール = 1 : 8 : 2 M 溶液で 100℃、塩化カルシウム：水：エタノール = 1 : 8 : 2 M 溶液で 85℃と大きな差がある。

表 24 溶解温度 (T)、時間 (t) と容積分率固有粘度 (ν) の関係

温度 (℃)	塩化カルシウム = 1 : 8 M		塩化カルシウム：水：メタノール = 1 : 2 : 8 M		塩化カルシウム：水：エタノール = 1 : 8 : 2 M	
	t (min)	ν	t (min)	ν	t (min)	ν
65	—	—	—	—	20.0	118
70	—	—	27.0	70	9.0	138
80	—	—	7.5	113	2.5	154
85	—	—	—	—	1.5	185
90	—	—	2.0	115	—	—
100	—	—	1.5	118	—	—
105	11.0	64	—	—	—	—
115	5.0	63	—	—	—	—
125	3.5	58	—	—	—	—
135	1.5	58	—	—	—	—

銅エチレンジアミン溶液 … $\nu = 194$ 。

表 25 同一完溶時間 (1.5 分) における
フィブロイン水溶液の容積分率固有粘度

溶 液	溶解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	容積分率固有粘度 (ν)
塩化カルシウム:水 = 1 : 8 M	135	58
塩化カルシウム:水:メタノール=1:8:2M	100	118
塩化カルシウム:水:エタノール=1:8:2M	85	185

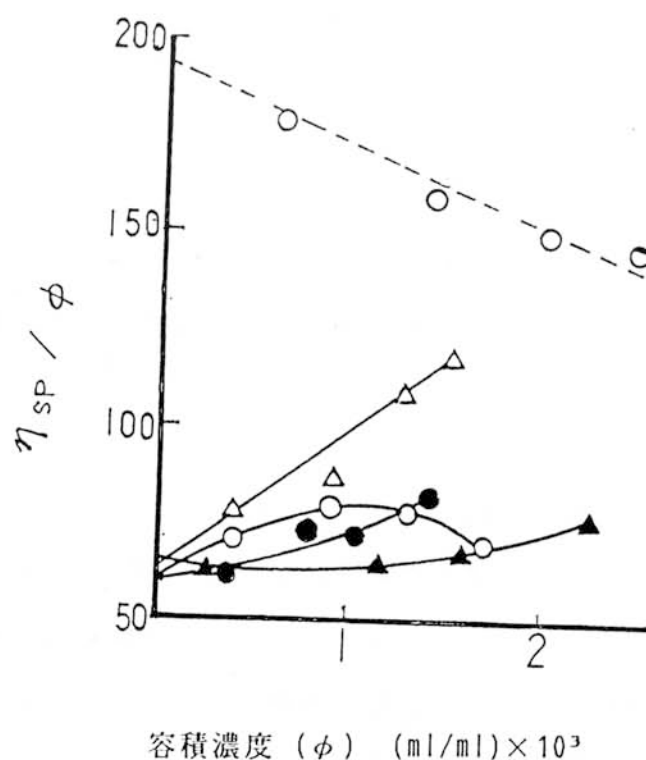


図 20 銅エチレンジアミンおよび塩化カルシウム
: 水 = 1 : 8 M 溶液のフィブロイン水溶液の
濃度と還元粘度との関係

$\cdots \bigcirc \cdots$ (温度 常温) Cu-En 溶液 $-\Delta-$ (温度 115 $^{\circ}\text{C}$) 塩化カルシウム水溶液
 $- \bigcirc -$ (; 135 $^{\circ}\text{C}$) 塩化カルシウム水溶液 $-\blacktriangle-$ (; 105 $^{\circ}\text{C}$) 塩化カルシウム水溶液
 $-\bullet-$ (; 125 $^{\circ}\text{C}$) 塩化カルシウム水溶液

表 25 の各溶液の溶解温度における粘度は、塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液が 58、塩化カルシウム：水：メタノール＝1：8：2 M 溶液で 118、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 溶液で 185 と大差があり、その傾向は溶解温度が高ければ粘度は小さく、温度が低いと粘度は大きい。これは、温度の上昇による粒子の破壊の程度を示す結果である。すなわち、塩化カルシウム・水溶液にくらべ、塩化カルシウム・水・メタノール溶液の方が粒子破壊は小さく、さらに、塩化カルシウム・水・エタノール溶液の方が粒子破壊が小さいことを示唆するものである。

また、塩化カルシウム・水または塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液の水溶液粘度は銅エチレンジアミン溶液による水溶液粘度より小さい。しかし、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 溶液で 85℃、1.5min で溶解して得られた水溶液の粘度は銅エチレンジアミン溶液の水溶液粘度とほぼ同じである。この溶解条件だと粒子の破壊程度は銅エチレンジアミン溶液と同じ位と推定され、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 溶液の溶解条件設定を適正にすれば、銅エチレンジアミン溶液寄りも粒子の破壊が小さい水溶液を得られる可能性も期待できる。

2. 溶解時間と粒子軸比の変化

フィブロインを一定温度の塩化カルシウム：水＝1：8 M および塩化カルシウム：水：一価アルコール＝1：8：2 M 溶液に所定時間溶解し、それを透析して得られた水溶液粘度と、その溶解時間の経過にともなう低下度を表 26 に示した。

また、図 21 に溶解時間の経過にともなう粘度の低下度と粒子軸比との関係を示した。

表 26 によると、塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液で 135℃、塩化カルシウム：水：メタノール＝1：8：2 M 溶液で 100℃、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 溶液で 85℃により、フィブロインを 1.5min 処理すると溶解は終了するがその時点でのフィブロイン水溶液の粘度は、それぞれ 58、118、185 と大きい差がある。この溶解終了後、さらに同じ温度で時間を経過して行くと粘度は時間の経過にともなって小さくなる。

表 2 6 溶解時間と容積分率固有粘度 (ν) および低下度 (%)

溶 解 時 間	塩化カルシウム:水 =1:8M(135℃)		塩化カルシウム:水:メタノール =1:8:2M (100℃)		塩化カルシウム:水:エタノール =1:8:2M (85℃)	
(min)	ν	低下度	ν	低下度	ν	低下度
1.5	58	0	118	0	185	0
5	5	91	41	65	134	28
10			16	86	60	68
20			12	90	51	72
30			8	93	50	73
45			5	96	46	75
60			5	96	44	76

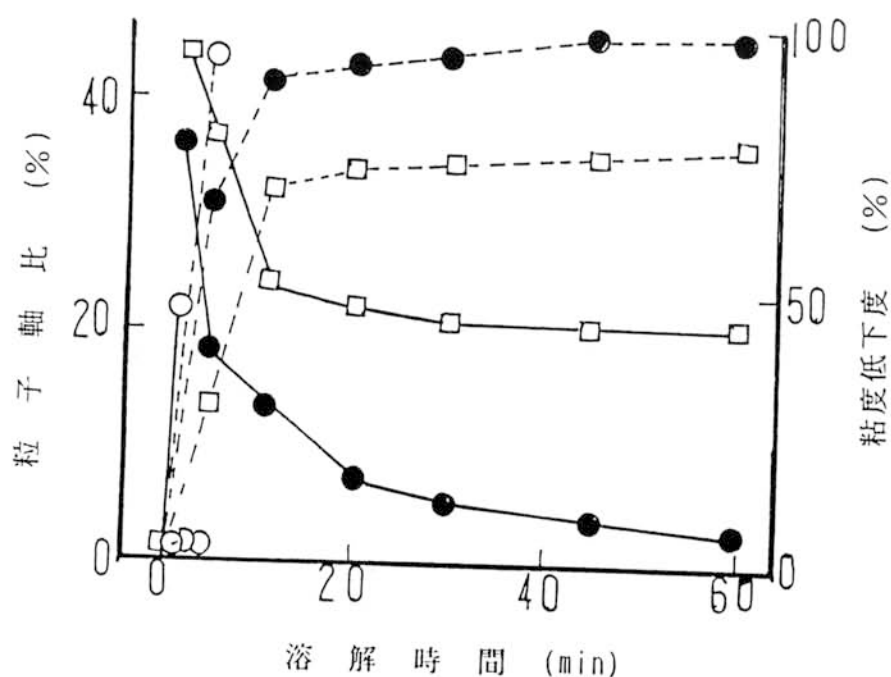


図 2 1 フィブロインの粘度低下度と粒子軸比の変化

- 粒子軸比 - - - - - 粘度低下度
 ○ 塩化カルシウム:水=1:8M(135℃)
 ● 塩化カルシウム:水:メタノール=1:8:2M(100℃)
 □ 塩化カルシウム:水:エタノール=1:8:2M(85℃)

この時間の経過にともなう粘度の低下度と粒子軸比の変化との関係を図 2 1 でみると、各溶液とも時間の経過にともない粘度低下度は増大し粒子軸比は小さくなり、その関係は相関的である。すなわち、溶解の進行にともなって粒子軸比は小さくなり粒子の形態が棒状から球状へと変化し、次第に破壊して行くため、それが粘度の低下となって現れる。こうした、粒子の破壊は塩化カルシウム：水＝1：8 M 溶液が大きく、ついで塩化カルシウム：水：メタノール＝1：8：2 M 溶液であり、塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M 溶液が最も小さい。

2-6 塩化カルシウム・水および塩化カルシウム・水・一価アルコール

溶液処理によるフィブロインの塩縮

フィブロインを濃厚な中性塩類溶液で処理すると膨潤、収縮する塩縮という現象を起こす。さらに、処理温度および温度の上昇、または処理時間の経過にともなう、ついに分散溶解することは周知である。前段の塩縮現象については、村瀬の研究^{(62)・(65)}がある。後段の溶解現象については、前述のとおりであり、塩化カルシウム・水溶液に一価アルコールの適量を添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液でフィブロインを処理すると、著しく溶解が促進する。ところが、塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液による塩縮現象については明らかとなっていない。

そこで、これら溶液によるフィブロインの塩縮について検討した。

実 験

1. 試 料

1965年、晩秋・秋光×竜白より得た生糸を精練し、平均練減 21.46% のフィブロインを供試した。

2. 方 法

(1) 塩縮率の測定

フィブロインを各溶液で処理し、その収縮を調べ⁵⁶⁾、収縮フィブロインの糸長を測定し、原糸長に対する百分率をもって塩縮率とした。

(2) 塩化カルシウム吸着量の測定

フィブロインを処理した前後の溶液中の塩化カルシウムをMohr法³⁸⁾で定量し、試料1g当たりの塩化カルシウムの吸着量を求めた。

(3) 結晶各領域、吸湿量および染料吸着量の測定

結晶各領域量は稀酸加水分解法⁵⁹⁾、吸湿量および染料吸着量¹¹⁾を測定した。

(4) 臭素化およびホルマール化

試料を臭素化およびホルマール化した¹¹⁾。

結 果 と 考 察

1. フィブロインの塩縮現象

(1) 処理温度と塩縮率

フィブロインを所定温度の塩化カルシウム：水＝1：8Mおよび塩化カルシウム：水：一価アルコール＝1：8：2M溶液に10および30min処理したときの塩縮率を図22に示した。

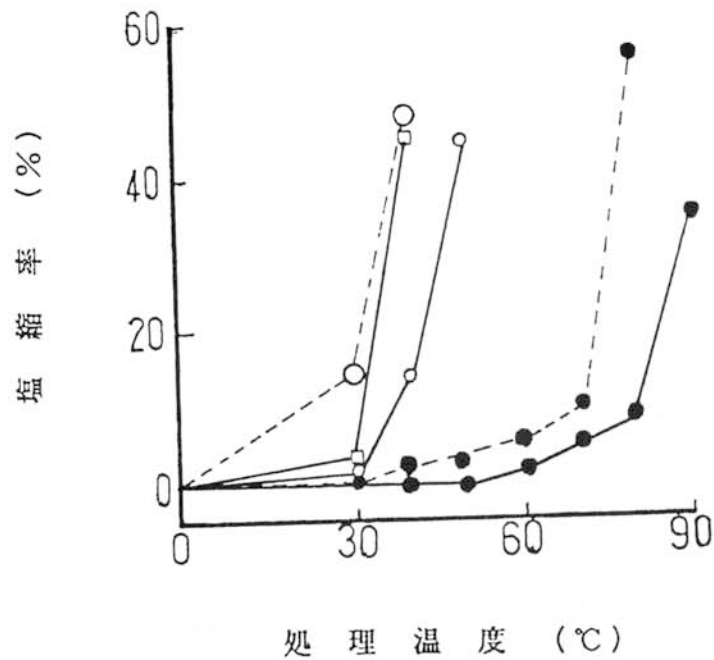


図 2.2 処理温度と塩縮率との関係

- 塩化カルシウム：水=1：8M
- 塩化カルシウム：水：メタノール=1：8：2M
- 塩化カルシウム：水：エタノール=1：8：2M
- 処理時間 10 min
- 処理時間 30 min

各処理溶液とも温度の上昇に伴って塩縮率は異なる。すなわち、塩化カルシウム：水=1：8M溶液の10min処理では80℃、30min処理では70℃までは塩縮率は僅かであるが、さらに温度10℃上昇すると塩縮は急激に増加し、それ以上に昇温すると切断する。

塩化カルシウム：水：メタノール=1：8：2M溶液の10min処理では50℃、30min処理では40℃の比較的低温で塩縮率は最高に達し、それ以上に昇温すると切断する。

塩化カルシウム：水：エタノール＝１：８：２ M 溶液の 10min 処理では 40℃ で、塩縮率は最高に達し、それ以上に昇温すると切断し、30min 処理は 30℃ で切断し、塩縮率の測定が不能であった。

(2) 処理時間と塩縮率

フィブロインを塩化カルシウム：水＝１：８ M および塩化カルシウム：水：一価アルコール＝１：８：２ M 溶液に所定時間処理した塩縮率を図 23-(1)、(2) に示した。

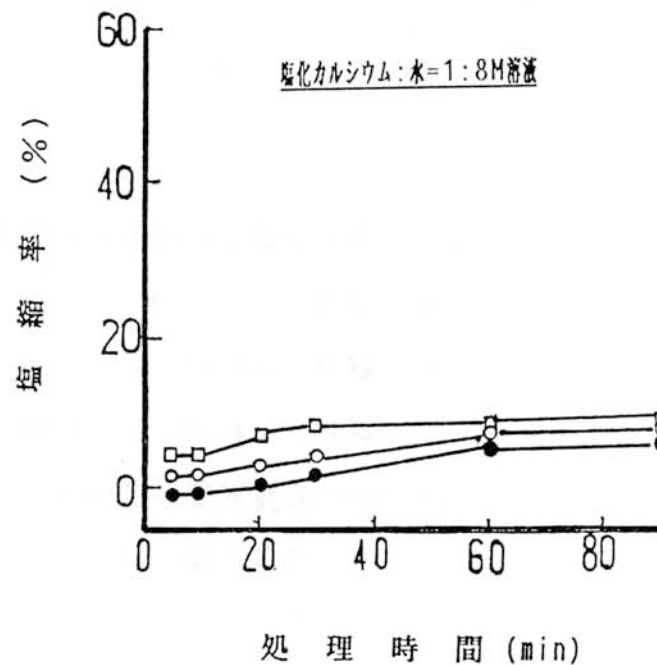


図 23-(1) 処理時間と塩縮率との関係

● 処理温度 50℃
○ ; 60℃
□ ; 70℃

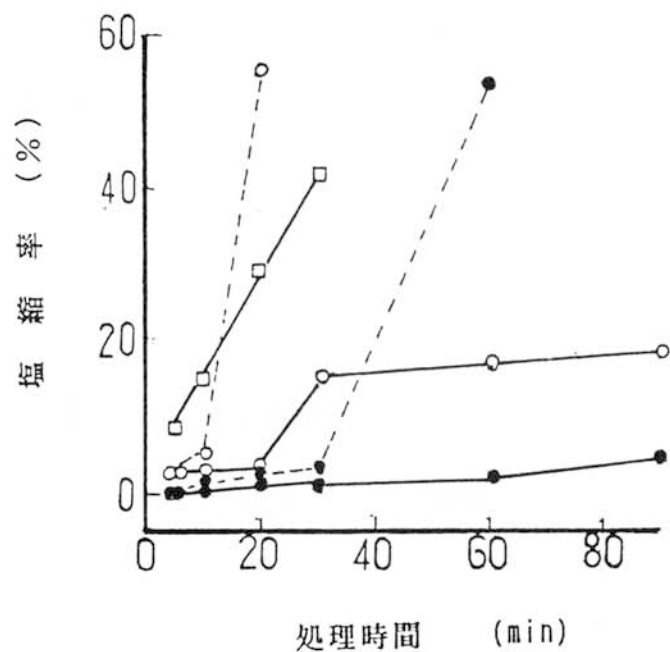


図 2.3-(2) 処理時間と塩縮率との関係

● 処理温度21℃ ○ 処理温度30℃

□ 処理温度40℃

—— 塩化カルシウム：水：メタノール=1：8：2M

---- 塩化カルシウム：水：エタノール=1：8：2M

各処理溶液とも処理時間の増加にともなって塩縮率は増加するが、処理溶液によって異なる。すなわち、塩化カルシウム：水=1：8 M溶液の処理温度50～70℃では 90min処理で 7～10% の塩縮率である。塩化カルシウム：水：メタノール=1：8：2 M溶液の処理温度40℃では 30min処理で約42% 塩縮し、60min 処理で切断する。塩化カルシウム：水：エタノール=1：8：2 M溶液の処理温度

30℃では20min 処理で約50% 塩縮し、処理温度21℃では 90min処理、30℃では 30min処理で切断する。

(3) 一価アルコールの添加量と塩縮率

塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液にメタノールおよびエタノールをそれぞれ塩化カルシウム1 Mに対し、0～4 M添加して塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液とし、30℃でフィブロインを所定時間処理した。その塩縮率を表27に示した。

表27 一価アルコール添加量と塩縮率（%）との関係

処理時間 (min)	メタノール					エタノール				
	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
5	0	0.2	0.4	0.2	0	0	0.4	0.9	0.7	0.2
10	0	0.4	1.8	0.5	0.2	0	2.4	2.6	2.4	0.9
20	0	0.7	2.9	1.7	0.4	0	4.2	54.2	4.8	2.6
30	0	3.1	13.5	5.1	0.6	0	5.5	×	51.8	20.8
60	0	3.7	15.4	8.6	0.7	0	5.9	×	54.2	50.92
90	0	4.0	16.6	10.5	0.8	0	8.4	×	×	54.0

×…試料切断で測定不能。

塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液で塩縮の起きないフィブロインも一価アルコールの添加によって塩縮が起き、約2 Mの一価アルコール添加で最高に達し、さらに一価アルコール量が増加すると塩縮率は減少する。また、同一量の添加による塩縮率をメタノールとエタノールとで比較すると、エタノールがメタノールより大きい。

このように、一価アルコール量と塩縮率との傾向は、 $\Sigma - 2$ (図10)の一価アルコール量と溶解量との関係と対応する。これは、フィブロインを塩化カルシウム・水溶液で溶解するときと同じ理由¹⁰⁾によるものと考えられ、塩化カルシウム・水溶液に浸透性の大きい一価アルコールの適量を添加することにより溶液の浸透性が増大し、著しく塩縮率が促進すると考える。

2. フィブロインの塩化カルシウム吸着量

フィブロインを塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液で30℃～20min 処理し、その処理過程における塩化カルシウム吸着量および塩縮率を測定した結果を図2.4に示した。

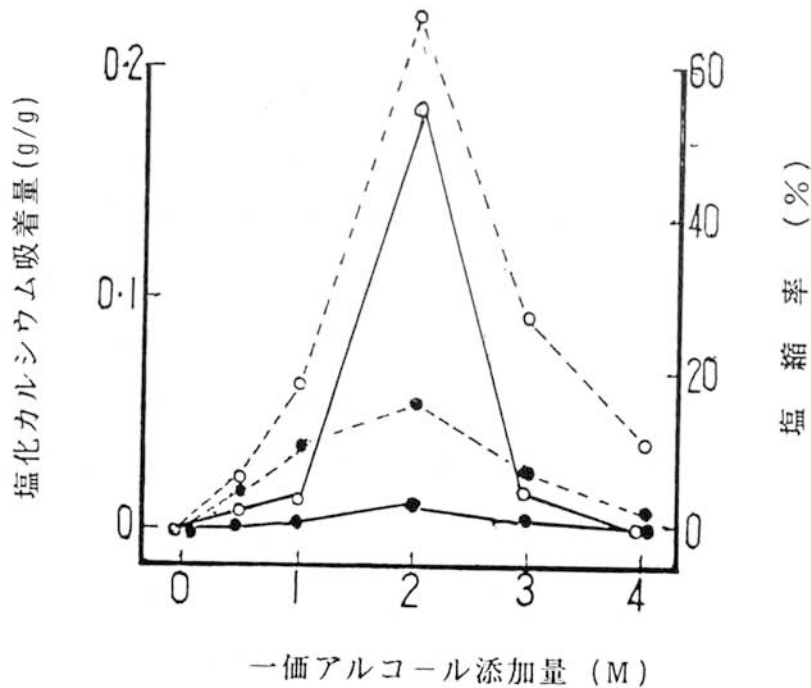


図2.4 一価アルコール添加量，塩化カルシウム吸着量と塩縮率との関係

● メタノール， ○ エタノール
 ——— 塩縮率， - - - - 塩カルシウム吸着量

塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液の吸着量は0.008g/gであるが、メタノールを添加すると僅かであるが吸着量は増加し、2 M添加で0.057g/gと最高に達し、さらに添加量を増すと吸着量は減少し、4 M添加で0.016g/gとなる。エタノールでも添加量の増加にともなって吸着量は増大し、2 M添加で0.223g/gと最高に達し、さらに添加量が増加すると吸着量は減少し、4 Mの添加で0.037g/gとなる。この塩化カルシウム吸着量と塩縮率を図2.2で対比するとほぼ平行的な関係にあ

る。

3. 塩縮フィブロインの結晶構造各領域量，吸湿量および染料吸着量

実験 1-(3) (表 27) で 20min 処理した塩縮フィブロインの結晶構造各領域量，吸湿量および染料吸着量を表 28 に示した。

表 28 塩縮フィブロインの結晶領域量，吸湿量および染料吸着量

一価アル コール	添加量 (M)	塩縮率 (%)	結晶領域量 (%)			吸湿量 (%)	染料吸着量 (mg/g)	
			A _o	C _s	C _o		塩基性	酸性
メタノール	0	0	10.0	18.4	71.6	8.5	33.7	12.3
	1	0.7	12.8	16.1	71.1	8.3	35.3	12.7
	2	2.9	16.6	13.6	69.8	9.0	37.3	13.5
	3	1.6	13.5	15.9	70.6	8.8	36.1	12.9
エタノール	4	0.4	12.3	16.3	71.4	8.1	34.1	12.5
	1	4.2	18.5	12.8	68.9	9.1	39.2	13.8
	2	54.2	24.3	16.2	59.5	10.2	39.8	15.4
	3	4.8	19.2	14.0	66.8	9.1	39.3	14.2
	4	2.6	17.7	12.8	69.5	8.6	37.9	13.1

1. A_o …非結晶領域，C_s …準結晶領域，C_o …結晶領域

2. 塩基性染料…0.05% Malachite Green

酸性染料…0.02% Acid Blue Black

メタノール，エタノールに関係なく添加量 2 M までは、非結晶性領域量は増加し、結晶性領域量は減少する。添加量 3 M 以上となれば非結晶性領域量は減少し、結晶性領域量が増加する。

この結晶構造各領域量の変化は塩縮率と平行的な関係にある。また、塩縮率の増減と対応して吸湿量および染料吸着量も増減する。

これらの結果は、フィブロインが塩縮するとその結晶性領域が非晶化するため

と考えられる。

4. 臭素化およびホルマール化フィブロインの塩縮

臭素化またはホルマール化したフィブロインを塩化カルシウム溶液で処理すると、無処理フィブロインに比べ分散溶解が減少、抑制される¹¹⁾ことから、フィブロインの溶解の起点は、主としてチロシンおよびセリンであることを明らかにした。

フィブロインが分散溶解する過程では必ず塩縮をとまなうから、臭素化およびホルマール化したフィブロインの塩縮も減少、抑制されることが期待できる。そこで、臭素化またはホルマール化フィブロインを塩化カルシウム溶液で処理し塩縮率を測定した結果が表29である。処理の際、一定条件では溶液によって塩縮率が極端に相違するので、溶液別に処理条件を変え、できるだけ塩縮率を近づけた。

表29 臭素化またはホルマール化フィブロインの塩縮率(%)

試験区	塩化カルシウム：水 = 1 : 8 M	塩化カルシウム：水：メタノール = 1 : 8 : 2 M	塩化カルシウム：水：エタノール = 1 : 8 : 2 M
無処理	56.8	43.1	53.2
臭素化	17.3	11.9	25.9
ホルマール化	12.2	6.5	24.5
臭素→			
ホルマール化	6.3	1.5	11.4
ホルマール化 →臭素化	4.7	1.3	7.9
処理条件…	塩化カルシウム：水=1:8M溶液		
			80℃~30min
	塩化カルシウム：水：メタノール=1:8:2M溶液		40℃~30min
	塩化カルシウム：水：エタノール=1:8:2M溶液		30℃~20min

表29によると、臭素化またはホルマール化のみを行ったフィブロインの塩縮率は無処理に比し減少するが、なおかなりの値を示す。しかし、臭素化→ホルマール化またはホルマール化→臭素化すると塩縮はほぼ完全に抑制される。また、塩化カルシウム・水溶液と、それに一価アルコールを添加した塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液とによる臭素化およびホルマール化フィブロインの塩縮の減少、抑制は同じ傾向である。この結果から、塩化カルシウム・水溶液および塩化カルシウム・水・一価アルコール溶液によりフィブロインを処理すると、塩化カルシウムはフィブロイン構成アミノ酸中、主としてチロシンおよびセリンに配位して塩縮すると考えられる。

村瀬⁶²⁾によれば、収縮の初期において中性塩類は非結晶性領域のみに侵入して、濃度が増加するに従い次第に結晶領域内にも侵入し、ミセル内膨潤がおき、結晶構造を保持していたポリペプチド鎖間の引力および副原子価的結合が弱められ、ミクロブラウン運動が自由となり、収縮を起こすと考察している。

本実験の塩縮過程や塩化カルシウム吸着過程および結晶構造各領域量の変化などから考察するに、塩化カルシウム・水溶液による塩縮は、村瀬による塩縮機構と同様であり、それに、一価アルコールを添加すると塩化カルシウム溶液の浸透性が増大し、繊維内への塩化カルシウムの侵入が容易となり、塩縮は著しく増大する。

以上の結果より、塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液に、2 Mの一価アルコールを添加した、塩化カルシウム：水：一価アルコール＝1：8：2 M溶液は、絹織物への付加価値をつけるための塩縮剤として活用できる。

文 献

- 1) 青木智雄；合成皮革製造技術講習会教材（繊維学会），90（1963）.
- 2) 赤堀四郎・水島三郎；蛋白質化学 1（共立出版・東京），258（1953）.
- 3) 赤堀四郎・水島三郎；蛋白質化学 1（共立出版・東京），250（1953）.
- 4) 赤堀四郎；アミノ酸および蛋白質（共立出版・東京），454（1944）.
- 5) 赤堀四郎・成田耕造；絹糸の構造（千曲会・信州大学），93（1957）.
- 6) 赤堀四郎；アミノ酸および蛋白質（共立出版・東京），79（1944）.
- 7) 朝倉哲郎・中山信房；繊維学誌，45，254（1989）.
- 8) 味沢昭義；繊維学誌，24，61（1968）.
- 9) 味沢昭義；繊維学誌，24，65（1968）.
- 10) 味沢昭義；日蚕雑，38，340（1969）.
- 11) 味沢昭義；日蚕雑，38，365（1969）.
- 12) 味沢昭義；日蚕雑，38，371（1969）.
- 13) 味沢昭義；日蚕雑，39，139（1970）.
- 14) 味沢昭義；日蚕雑，39，143（1970）.
- 15) 味沢昭義；日蚕雑，39，167（1970）.
- 16) A KIYOSHI A JISAWA；J.Seric.Sci.Jpn，67，91（1998）.
- 17) 飯塚英策；続 絹糸の構造（千曲会・信州大学），294（1980）.
- 18) 石川 博；絹糸の構造（千曲会・信州大学），411（1957）.
- 19) 石川 博；続 絹糸の構造（千曲会・信州大学），214（1980）.
- 20) 井上敏・外3名；理化学辞典（岩波書店・東京），1322（1953）.
- 21) 井上敏・外3名；理化学辞典（岩波書店・東京），1132（1953）.

- 22) Weimarn; 大阪工業試験所報告, 17, 1 (1927).
- 23) N・Ohtomi and K・Arakawa; Bull. Chem. Soc., Japan., 52, 2775 (1979).
- 24) F・Haurowitz; 生物物理化学の領域における蛋白質 (本田書店・東京) 94 (1952).
- 25) FRAENKEL-CONRAT, H・L. and H・S・OLCOTT; J・Biol. Chem., 174, 827 (1948).
- 26) O・Kratky and I・Z・Pitz; Naturforschg., 10B, 389 (1955).
- 27) 大森台三郎; 再生絹糸に関する研究 (紡績社・大阪) (1939).
- 28) 大滝仁志; 化学 One Point, 26, イオンの水和 (共立出版・東京), 86, (1995).
- 29) 岡本 奨; 繊維学誌, 7, 477 (1951).
- 30) 奥 正己; セリシン定着論 (紡績社・大阪), 341 (1941).
- 31) 奥正己・清水周; 繊維学誌, 10, 413 (1953).
- 32) 温品 恭; 繊維学誌, 12, 159 (1956).
- 33) 金網久明; 繊維学誌, 14, 378 (1958).
- 34) 川北米良・外4名; 数表および公式集・理科表 (コロナ社・東京), 108 (1994).
- 35) 川北米良・外4名; 数表および公式集・理科表 (コロナ社・東京), 109 (1994).
- 36) 小西 孝; 続 絹糸の構造 (千曲会・信州大学), 259 (1980).
- 37) 小西 孝; 続 絹糸の構造 (千曲会・信州大学), 261 (1980).
- 38) 斎藤信房; 分析化学 (裳華房・東京), 166 (1964).
- 39) 桜田一郎・外2名; 高分子化学, 12, 302 (1955).
- 40) 桜田一郎・谷口正勝; 繊維の科学 (三共出版・東京), 171 (1961).
- 41) 佐々木周隋・外2名; 日農化, 28, 657 (1954).

- 42) 佐藤良泰；絹糸の構造（千曲会・信州大学），265（1957）.
- 43) 清水慶昭；日蚕雑，47, 418（1978）.
- 44) 祖父江寛；工化誌，53, 168（1950）.
- 45) D・Coleman and F・O・Howlitt; Proc. Roy. Soc.,
190, 145（1947）.
- 46) 富永博夫・河村邦仁；反応速度論（昭晃堂・東京），11（1994）.
- 47) 富永博夫・河村邦仁；反応速度論（昭晃堂・東京），104（1994）.
- 48) 中西正喜；繊維学誌，8, 616（1952）.,
- 49) 中西正喜・矢崎久衛；繊維学誌，10, 159（1953）.
- 50) 野村裕次郎・小林正光；新化学（数研出版・東京），130（1986）.
- 51) 野村裕次郎・小林正光；新化学（数研出版・東京），102（1986）.
- 52) 林 勝哉；絹糸の構造（千曲会・信州大学），340（1957）.
- 53) 林 勝哉；絹糸の構造（千曲会・信州大学），346（1957）.
- 54) P・Hermans and H・A・Weidinger; J, Appl, Phys.,
19, 491（1948）.
- 55) 平林 潔；続 絹糸の構造（千曲会・信州大学），225（1980）.
- 56) 平林潔，外2名；繊維学誌，30, 136（1974）.
- 57) 前田弘邦；繊維学誌，1, 651（1947）.
- 58) 俣野仲次郎・尾沢敏男；工化誌，40, 357（1937）.
- 59) 村瀬良一；繊維学誌，5, 28, 362(1949). 7, 97（1951）.
- 60) 村瀬良一；繊維学誌，5, 271（1949）.
- 61) 村瀬良一；絹糸の構造（千曲会・信州大学），155（1957）.
- 62) 村瀬良一；繊維学誌，6, 334（1950）.
- 63) 村瀬良一；絹糸の構造（千曲会・信州大学），148（1957）.
- 64) 村瀬良一；繊維工試彙，21, 68（1961）.
- 65) 村瀬良一；繊維学誌，6, 337, 385, 457（1950）.

第 3 章

絹セリシンの溶解機構とその応用

第3章 絹セリシンの溶解機構とその応用

3-1 蛍光色繭層セリシンの熱水に対する溶解性

蚕繭は紫外線の照射を受けて蛍光を発し、白繭では大体黄蛍光色、紫蛍光色およびこれらの中間蛍光色の3種類に分類できることはよく知られている。この蛍光色に関する研究は、岩岡⁸⁾、奥⁹⁾、藤本ら²¹⁾によって遺伝学的、生化学的に、井上⁷⁾は上簇と蛍光色、金子¹²⁾は蛍光色繭層水溶液の相違を物理化学的に、それぞれ研究している。

井上⁷⁾はRH75%，24℃で上簇した繭と比較し，RH85%，28℃（高温多湿）で上簇すると黄蛍光色繭が減少し，紫蛍光色繭がいちじるしく増加，解舒は不良であると報告している。

そこで、繭の蛍光色と解舒とを関連させるため、黄，紫蛍光色繭層の熱水に対するセリシンの溶解性について検討した。

実 験

1. 蛍光色繭の判別

完全暗室中で、ランプ（ウルトラバイオレット社製U V L - 2 1 型）より発光する波長 360nmの紫外線を可視光線遮断フィルターを通し、一粒並べの繭の上方10cmから照射し、濃黄色（以下、Yとする）、濃紫色（以下、Vとする）の蛍光色繭とを判別した。

2. セリシン量の測定

試料 2 g を 100 倍量の 0.5 % マルセル石鹼液により 95℃ で 1 時間宛 2 回精練し練減を求め、それをもってセリシン量とした。

3. 溶解セリシン量の測定

試料 2 g を 100 倍の 97℃ の熱水で所定時間処理し、温湯 (60 ℃) で 5 回ついで冷水で 3 回洗浄し、105 ℃ で恒量となるまで乾燥して絶乾重量を求め原試料の絶乾重量に対する減少率をもって溶解セリシン量とした。

結果と考察

1. 製糸工程中のセリシン溶解量

製糸原料繭が煮繭、繰糸の工程を経て生糸となる過程で溶解するセリシン量を求めた。すなわち、乾繭、煮繭直後の繭および生糸のセリシン量を定量して、その差より製糸工程におけるセリシン溶解量を求めた結果が表 1 である。

表 1 製糸工程のセリシン溶解量 (%)

区 別	セ リ シ ン 量			セリシン溶解量		
	繭	煮繭直後	生糸	煮繭	繰糸	計
Y	26.23	22.21	20.80	4.02	1.41	5.43
V	26.47	23.71	22.25	2.76	1.46	4.22

本実験例による製糸工程で溶解するセリシン量はVよりYが約1.2 %多く、主に煮繭工程でその差が現れている。

製糸の実際面ではY、V混合で煮繭、繰糸工程を経て生糸となるため煮繭工程でのセリシン溶解量の相違は煮繭斑となり、繭解舒に影響する要因の一つとなることが予想される。

2. 繭層の溶解時間とセリシンの溶解量

(1) セリシンの溶解量

繭層セリシンの熱水への溶解量とその時間との関係を示したのが表2である。

表2 溶解時間（分）とセリシン溶解量（%）

溶解 時間	Y		V	
	対繭層	対セリシン	対繭層	対セリシン
5	3.82	14.56	2.98	10.26
10	5.32	20.47	4.45	16.81
15	6.48	24.70	5.54	20.93
20	7.39	28.17	6.38	24.10
25	8.24	31.41	7.08	26.75
30	8.91	33.97	7.63	28.83
35	9.37	35.72	8.13	30.71
40	9.88	37.67	8.62	32.56
45	10.40	39.65	9.00	34.00
50	10.84	41.33	9.57	36.15
55	11.27	42.96	10.01	37.82
60	11.81	45.02	10.37	39.18

* : Yセリシン量～26.23%, Vセリシン量～26.47%

その結果から Y, V のセリシン溶解量は明らかに相違する。すなわち、同一時間におけるセリシンの溶解量は Y の方が V より大きい。さらに、セリシン溶解量の時間経過をみると、Y で 10 分間に溶解するセリシン量は V で 15 分間、Y で 20 分間の量が V で 30 分間、Y で 45 分間の量が V で 60 分間である。すなわち、等量のセリシンの溶解量を計るためには、V は Y の 1.5 倍の処理時間がかかることになる。この Y で 45 分、V で 60 分間で溶解するセリシン量は対セリシン量の約 40 % (対歯層 10 %) で、これは清水¹⁸⁾の言う外層セリシンの量であり、製糸工程に最も深い関係をもつセリシン I に相当する。したがって、Y, V 混合歯で処理される製糸工程でのセリシン溶解量のバラツキは避けられない。

(2) 溶解度の異なる部分の割合

表 2 の結果から、溶解時間とセリシン溶解量の対数との関係を図 1 に示した。

図 1 より推定されるように、溶解度の異なる直線を得た。

これらの溶解度が異なる直線を、それぞれ延長、溶解時間 0 分に外挿しその割合を算出した。溶解初期より S_1 , S_2 , S_3 , S_4 とした結果が表 3 である。

表 3 溶解度の異なるセリシン量 (%) と、その割合 (%)

セリシン	セリシンの量		セリシン量の割合	
	Y	V	Y	V
S_1	2.8	2.0	23.7	19.2
S_2	1.6	1.5	13.6	14.4
S_3	2.4	2.0	20.3	19.2
S_4	5.0	4.9	42.4	47.2
計	11.8	10.4	100.0	100.0

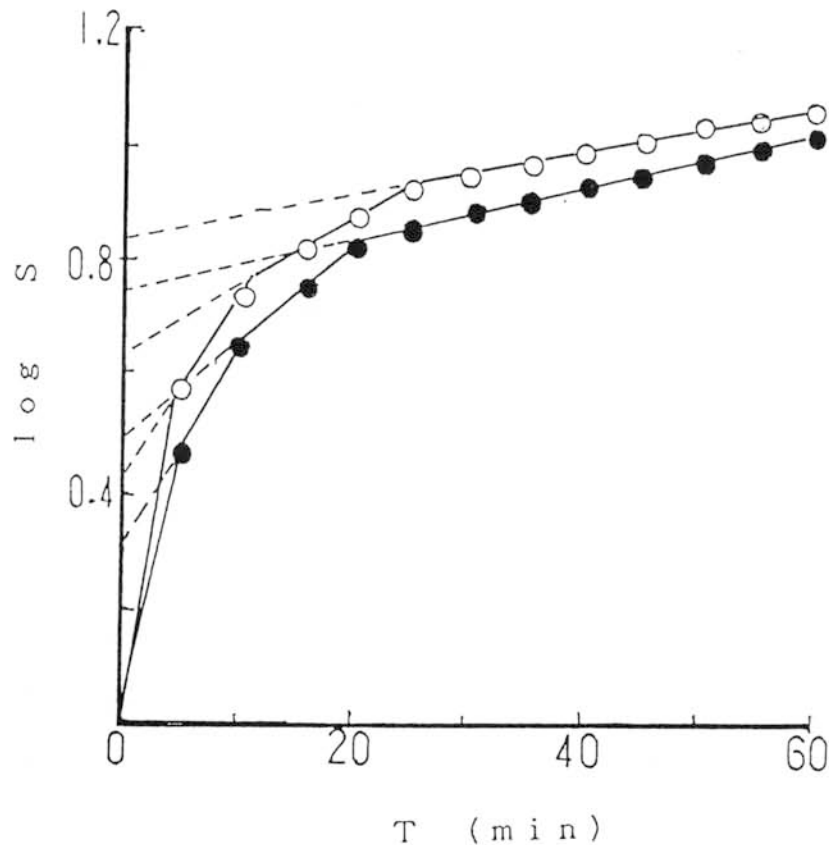


図1 溶解時間 (T) と溶解量 (S) の対数

○ --- Y ● --- V

それによると、溶解度の異なる各部分の割合はYがVより大きい傾向にあり、溶解初期の S_1 においてその差が大きい。この溶解度を異にする S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 の量的数値と前述の製糸工程のセリシン溶解量を対比するに、煮繭工程で溶解するセリシン量はYで S_1 の全量と S_2 の70%、Vで S_1 の全量と S_2 の約40%であり、繰糸工程では、Yで S_2 の約30%と S_3 の約50%、Vで S_2 の約60%と S_3 の約20%であり、この場合もYは解舒良好であり、Vは不良であると考ええる。

(3) 溶解速度

溶解度を異にする各部分の溶解速度恒数を表4に従って算出、溶解初期部分より $K S_1$ 、 $K S_2$ 、 $K S_3$ 、 $K S_4$ として表5に示した。

表4 Y の 溶 解 速 度 恒 数 (K)

溶解 時間	セリシン 溶解量	残 存 セ リ シ ン 量				溶解速度恒数	
		実測値	換 算 値			K	平均値
(分)	(%)	(%)	(%)				
5	14.56	85.44	85.44	100.00		0.0313	— 0.0313
10	20.47	79.53		93.08	100.00	0.0143	— 0.0143
15	24.70	75.30			96.68	0.0110	— 0.0103
20	28.17	71.83			90.32	0.0101	
25	31.41	68.59			86.24	0.0099	
30	33.97	66.03			96.27	0.0078	— 0.0063
35	35.72	64.28			93.72	0.0064	
40	37.67	62.33			90.88	0.0065	
45	39.65	60.35			87.22	0.0064	
50	41.33	58.67			85.54	0.0063	
55	42.96	57.04			83.16	0.0062	
60	45.02	54.98			80.16	0.0063	

表5 溶解速度恒数

区 別	K S ₁	K S ₂	K S ₃	K S ₄
Y	0.0313	0.0143	0.0103	0.0063
V	0.0216	0.0152	0.0093	0.0055

YのKS₁はVに比しはるかに大きく、KS₂～KS₄の値はそれぞれY、Vほとんど同じである。すなわち、Y、Vのセリシンを溶解速度的にみると溶解初期において大差のあることが認められる。

(4) 蛍光色繭の性状

1965春産の研光×春白および端光×銀白の乾繭を蛍光色別に判別し、繭検定規則に準じ性状を調査した。その結果の大略を表6に示した。

表6 蛍光色繭別の性状

繭	蛍光色	判別量 (%)	繭性状					
			繭層歩合 (%)	繭長×繭巾 (mm ²)	繭糸長 (m)	解舒糸長 (m)	解舒率 (%)	繭糸繊度 (d)
研光×	Y	4.8	51.46	642	1.203	619	51.5	2.61
春白	V	73.7	47.93	681	1.102	432	30.1	2.69
端光×	Y	25.0	53.35	687	1.101	873	79.3	2.40
銀白	V	42.3	50.24	724	1.013	654	64.6	2.44

表6のうち、熱水に対するセリシンの溶解に関する繭性状は解舒糸長ならびに解舒率である。

その解舒糸長ならびに解舒率を、同一品種の中でYとVで比較すると大きく差が認められる。同一品種であるから繭性状に大差がないのは当然であるが、解舒項目だけに差が現れるのは大きな特徴であるが、この解舒項目だけがセリシンと関係しているためと考えられる。

こうした、蛍光色繭と解舒との関係、蛍光色繭とセリシンとの関係、繭解舒とセリシンとの関係等より、紫外線照射による繭の蛍光色判別は有力な製糸技術の一つの手段として期待できる。

3-2 蛍光色繭層セリシン溶液の表面張力

同一品種を同一条件下で処理貯蔵する場合、紫外線下において見る Y ならびに V 繭は、Y は V より解舒が良好であり²⁾、さらに、それらの繭層セリシンの溶解性は Y 繭層が V 繭層より大きい²⁾。これらは、セリシンの熱水に対する溶解性の面からの検討であり、溶出セリシンの水溶液についての検討ではない。

従来、蛍光繭セリシンの物理化学的性質の相違に関する研究¹²⁾は少なく、特に製糸工程に最も関係の深い外層セリシン〔清水¹⁸⁾の言うセリシン I〕の水溶液の物理化学的性質の相違に関する報告はほとんどない。

セリシン水溶液はゲル化をともなうため吸着平衡に達したとすることは極めて困難である。すなわち、吸着現象は時間とともに変化し、その変化の程度もセリシン濃度や溶液温度によって相違し一層複雑にしている。このセリシン水溶液の放置にともなう吸着現象の変化により、セリシンのゲル化状態と親水性とを知ることができる。

そこで、蛍光色繭層セリシン水溶液の表面張力の経時変化の過程を追求するとともに、その濃度と表面張力との関係について検討した。

実 験

1. 試 料

1965年春端光×銀白の乾繭を紫外線下で Y, V の蛍光色に判別した、それぞれを試料とした。

2. 方 法

(1) 齒層セリシンの溶解量

試料齒層を縦16等分に裁断して、その5gを100倍量の97℃蒸留水で所定の時間処理後、直ちにガラスフィルターG₁（最大孔径150～250 μ m）で濾過、残渣齒層はそのまま105℃で乾燥し絶乾重量を測定し、原試料の絶乾重量に対する減少率を求め、齒層セリシンの溶解量とした。

(2) セリシン水溶液の表面張力

齒層セリシンの溶解後の濾液を流水で急冷し所定の温度とし、所定の時間放置後にDunouy 張力計で表面張力を測定した。セリシン溶液の濃度はキエルダール法で溶液の窒素定量をして求めた。

結果と考察

1. 溶解時間とセリシン溶解量

齒層を熱水で所定時間処理したセリシンの溶解量は表7のとおりである。

表7 溶解時間とセリシンの溶解量（％）

溶解時間 (分)	Y		V	
	対齒層	対セリシン	対齒層	対セリシン
3	2.53	9.84	1.71	6.56
5	4.63	18.00	2.54	9.74
10	6.19	24.07	3.10	11.89
15	6.84	26.59	3.70	14.19
20	7.43	28.89	4.52	17.33
25	8.09	31.45	5.09	19.52
30	8.85	34.41	5.44	20.86

* : Yセリシン量～25.72%, Vセリシン量～26.08%

さらに、溶解時間とセリシン溶解量の対数との関係を図2に示した。

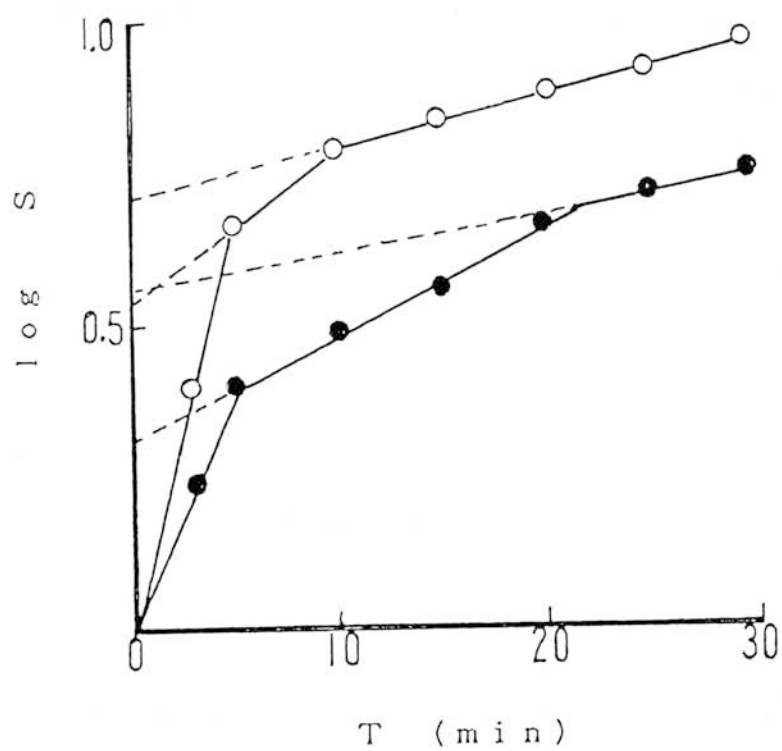


図2 溶解時間 (T) と溶解量 (S) の対数

○… Y, ●… V,

表7、図2でもわかるとおり、同一時間処理におけるセリシンの溶解量は、Yの方がVより大きい。

2. 溶解時間別セリシン水溶液の表面張力

(1) 放置時間による表面張力の変化

実験1で溶解したセリシン水溶液を15分間で20℃に冷却して表面張力を測定した。さらに、同一溶液を溶解終了時から30, 60, 90, 120 および 150分間放置後にそれぞれの表面張力を測定して、冷却のために放置した時間(15分間)の表面張力を基準(100)として各放置時間の表面張力の変化の様子を示したのが図3である。

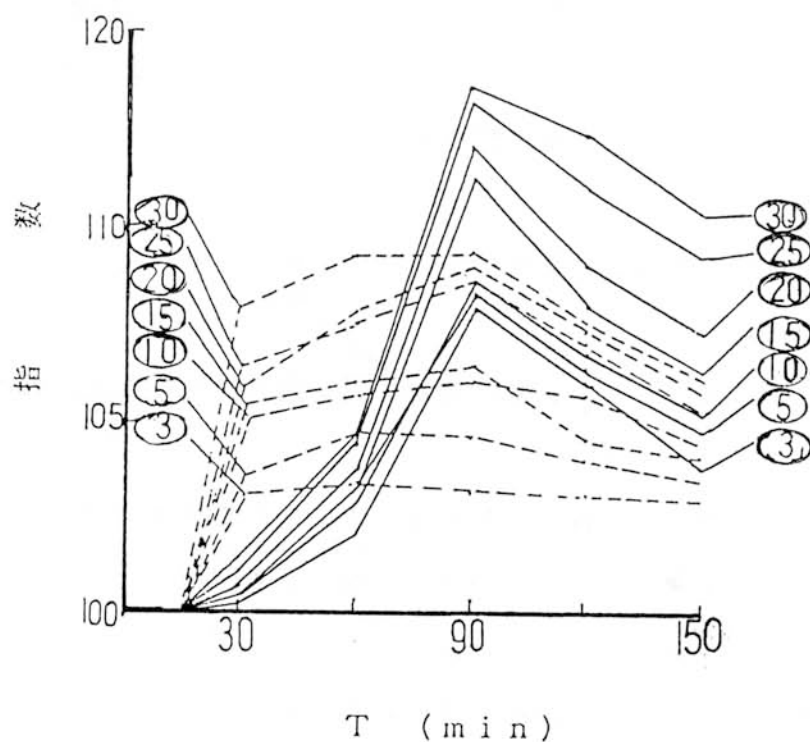


図3 溶解時間別セリシン水溶液の放置時間(T)による表面張力の指数的变化

③～⑩ 溶解時間 (min)

Y — V ...

図3によると、Vの表面張力は放置後短時間（30分間）で急激に増加して、その後はあまり変化がなく約90分間を経過すると減少し、Yは放置時間90分間まで増加して、それを経過すると減少する。

セリシン溶液の放置時間による表面張力の変化はセリシン・ゾルのゲル化の過程を示すものである。溶解直後のセリシン・ゾルは時間の経過とともに水との親和力を次第に増し、セリシン粒子が溶液表面より次第に液内部に移行する結果、溶液表面の液濃度は時間の経過とともに稀薄となり、その表面張力は水に近づくことになる。

さらに、Y、Vのゲル化の過程をみるにVは短時間（30分間）放置でゲル化が最高に達するが、Yでは放置時間の経過に伴ってゲル化は進行するが最高に達するのは放置時間90分間である。セリシン・ゾルのゲル化は製糸工程におけるセリシンの凝固（ゲル化）作用に繋がることからセリシンの性質はYの方がVより良好である。

さて、最も時間的变化を受けていない放置15分間の表面張力と濃度の対数との関係を図4に示した。

図4によると、セリシン濃度に対し表面張力が異なる3つの直線となって現れる。

この3つの異なる直線の2個の屈折点に当たる溶解時間（Y～5, 10分間、V～5, 20分間）は実験1で溶解度の異なる部分を作図（図2）した直線の屈折点の溶解時間と一致する。このことは、溶解度を異にするセリシンの表面張力が相違することを示唆するものである。すなわち、溶解度を異にするセリシンのゲル化能が相違すると考えられる。

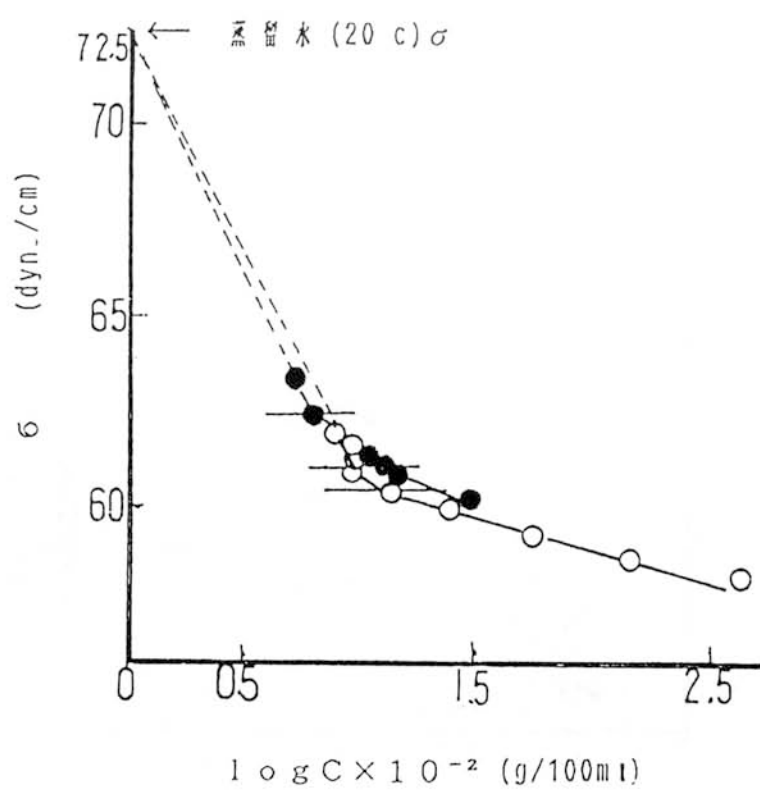


図4 溶解時間別セリシン溶液の放置15分間における
濃度(C)の対数と表面張力(σ)との関係
○---Y ●---V

(2) 濃度と表面張力

溶解時間3分間および10分間溶出した齒層セリシン水溶液を蒸留水で所定濃度に稀釈して20℃で表面張力を測定し、その放置時間による変化の様子を示したのが図5-(1)、(2)である。

図5-(1)、(2)で明らかなおとおり、前記(1)、(2)の結果と全く同様の傾向である。すなわち、Vのゲル化は短時間に起こるが、Yのゲル化はそれより遅い。

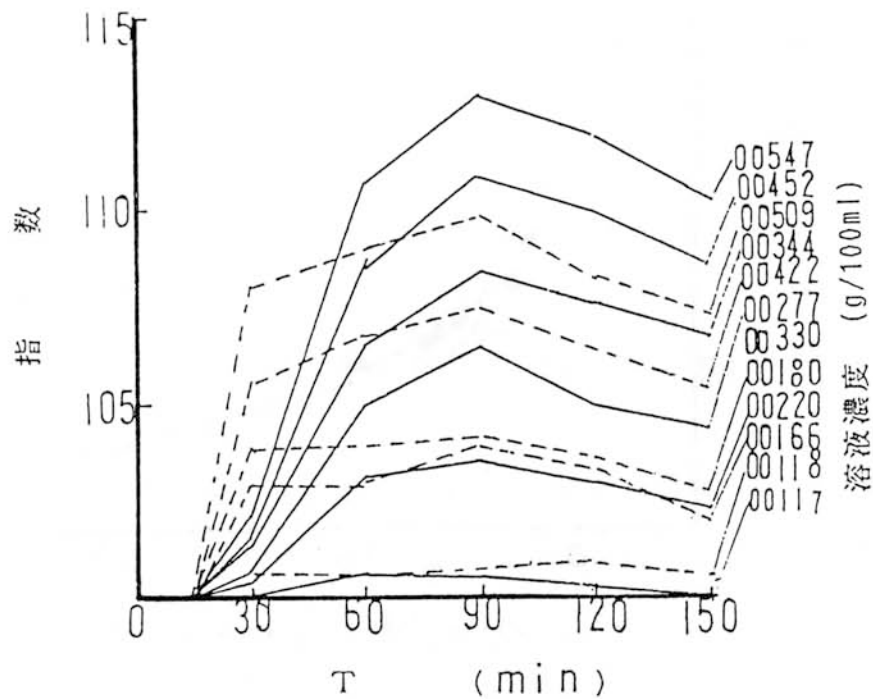


図5-(1) 溶解時間3分間のセリシン水溶液の濃度別の放置時間(t)による表面張力の指数変化

Y ——— V - - - -

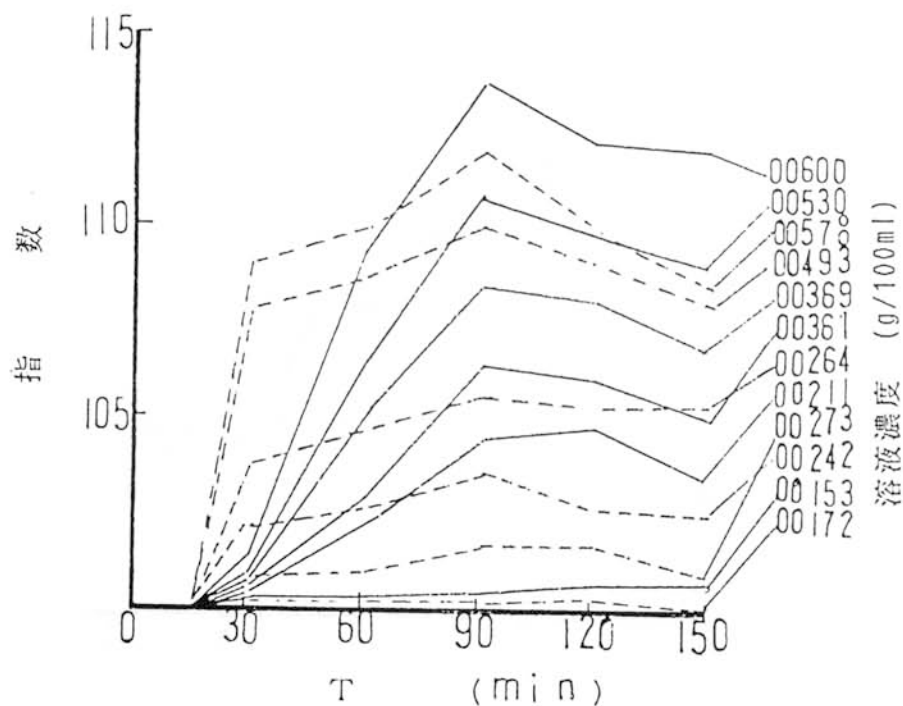


図5-(2) 溶解時間10分間のセリシン水溶液の濃度別の放置時間(t)による表面張力の指数的变化

Y— V...

本実験で最も放置時間的に変化を受けていない放置15分間の表面張力と濃度の対数との関係を示すと図6のとおりである。

溶解条件を一定として溶出したセリシン水溶液に蒸留水を加え所定濃度に稀釈した溶液の表面張力は濃度の対数と直線関係にある。

この、各々の直線を延長して濃度0との交点の表面張力の値を求めると 72.5 ~ 72.6 dyn/cm が得られる。この値は、20℃における水の表面張力 72.75 dyn/cm¹⁷⁾ と一致する。したがって、図6に示す濃度と表面張力との関係は妥当であろうと考えられることから、同一溶解時間における Y, V の表面張力を比較すると、Y は V より小さい値を示すことから、Y より V の方がゲル化は大きいと考える。

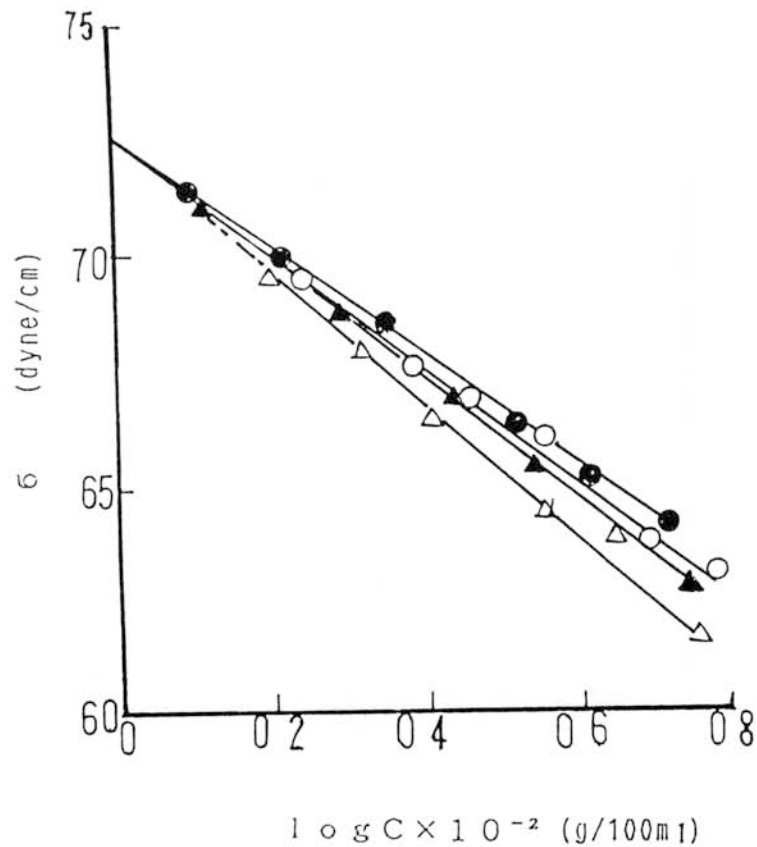


図6 セリシン溶液濃度(C)の対数と表面張力(σ)の関係

▲ Y~3分, △ Y~10分,
● V~3分, ○ V~10分,

3-3 蛍光色繭層セリシン溶液の粘度

紫外線下で見るYおよびV繭の解舒の相違を、繭層セリシンの溶解性²⁾とセリシン水溶液の表面張力⁴⁾について実験をした。いずれの実験結果においてもYセリシンはVセリシンより水に対する親和性の大きいことを明らかにした。

金子¹³⁾はセリシンの溶液粘度に関する多くの実験結果から、セリシン分散系においては比粘度の大なるものほど粒子は大きく水に対する親和性に富む傾向に

あるとしている。しからば、水に対する親和性の違う Y および V の粘度が相違し、セリシン粒子の大きさも違うことが期待されるところから、蛍光色鹵別のセリシン溶液の粘度を測定した。

セリシン溶液の粘度は一般高分子化合物の溶液粘度と異なり、STAUDINGER のいわゆる粘度濃度恒数¹⁶⁾ は恒数値をとらない。したがってセリシンの本質粘度の近似値を算出し、それよりセリシン粒子の比容積、粒子半径および分子量を蛍光色鹵セリシン別に推算した。

実 験

1. 試 料

1965年春端光×銀白の乾鹵を紫外線下で Y、V に判別し、供試した。

2. 方 法

試料を熱水で所定時間処理したセリシン水溶液をガラスフィルター G₁ で濾過して、濾液は急冷し蒸留水で所定の濃度に稀釈して、 20 ± 0.5 °C に調整した恒温槽中に放置15分間後に粘度を測定した。粘度測定は20°Cにおいて蒸留水の流下速度69.1秒を要するOstwald粘度計を使用した。比重の測定はピクノメーターにより求めた。溶液のセリシン濃度はキエルダール法で窒素定量して求めた。

結 果 と 考 察

1. 相対粘度、粘度濃度恒数および本質粘度

セリシン水溶液をOstwald粘度計で測定した結果が表8-(1)、(2)である。

表 8-(1) Y のセリシン溶液粘度

溶解 時間 (分)	セリシン 濃度 C (g/100ml)	相対 粘度 η_r	$\ln \eta_r / c$	比粘度 η_{sp}
3	0.241	1.0847	0.3368	0.0847
	0.184	1.0661	0.3473	0.0661
	0.105	1.0356	0.3286	0.0356
	0.084	1.0273	0.3202	0.0273
	0.063	1.0219	0.3428	0.0219
	0.049	1.0165	0.3286	0.0165
10	0.349	1.1193	0.3309	0.1193
	0.322	1.1105	0.3251	0.1105
	0.155	1.0516	0.3232	0.0516
	0.095	1.0312	0.3221	0.0312
	0.068	1.0215	0.3117	0.0215
	0.041	1.0136	0.3317	0.0136
30	0.482	1.1609	0.3091	0.1609
	0.337	1.1105	0.3107	0.1105
	0.201	1.0642	0.3089	0.0642
	0.109	1.0370	0.3330	0.0370
	0.093	1.0298	0.3161	0.0298
	0.058	1.0186	0.3155	0.0186

表 8 - (2) V のセリシン溶液粘度

溶解 時間 (min)	セリシン 濃度 C (g/100ml)	相対 粘度 η_r	$\ln \eta_r / C$	比粘度 η_{sp}
3	0.186	1.0501	0.2624	0.0501
	0.114	1.0312	0.2684	0.0312
	0.108	1.0298	0.2722	0.0298
	0.098	1.0258	0.2750	0.0258
	0.077	1.0205	0.2623	0.0205
	0.041	1.0112	0.2683	0.0112
10	0.273	1.0711	0.2498	0.0711
	0.254	1.0628	0.2413	0.0628
	0.201	1.0497	0.2388	0.0497
	0.177	1.0443	0.2405	0.0443
	0.097	1.0233	0.2488	0.0233
	0.094	1.0193	0.2984	0.0193
30	0.380	1.0897	0.2258	0.0897
	0.206	1.0483	0.2291	0.0483
	0.184	1.0424	0.2195	0.0424
	0.117	1.0258	0.2120	0.0258
	0.081	1.0186	0.2210	0.0186
	0.054	1.0117	0.2037	0.0117

$$\eta_r \text{ (相対粘度)} = d \cdot t / d_0 \cdot t_0$$

t_0 : 蒸留水の流下時間 (sec) t : 溶液の流下時間 (sec)

d_0 : 蒸留水の比重 (g/ml) d : 溶液の比重 (g/ml)

$$\eta_{sp} \text{ (比粘度)} = \eta_r - 1 \quad C : \text{セリシン濃度 (g/100ml)}$$

表8-(1), (2)でみるように、セリシン溶液濃度の増加にともない相対粘度も増大しYの方がVより大きい。また、溶解時間が長くなると、粒子の破壊をともない、Y、V共に粘度は小さくなる。

Y、Vの各溶解時間別セリシン溶液の本質粘度 $[\eta]$ を求めるためにはK・H・MEYERの限界粘度 $(\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C)$ を求めればよい¹¹⁾。この限界粘度とE・O・K-RAEMERの固有粘度 $(\lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_r / C)$ とはその極限である $C \rightarrow 0$ において一致する¹²⁾ので本質粘度 $[\eta]$ は(1)式により求めることができる。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_{sp} / C = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_r / C \quad \dots\dots\dots (1)$$

そこで、濃度と相対粘度の対数との関係を図7に画き原点を通る直線の傾斜より $[\eta]$ を求めると表9の結果を得た。

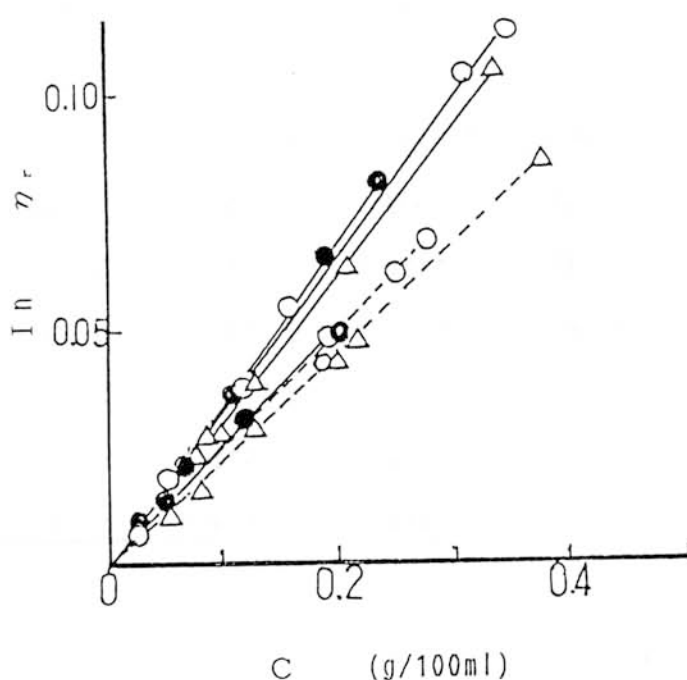


図7 セリシン溶液濃度(C)と相対粘度の対数 $(\ln \eta_r)$ との関係

Y—, V..., ○3分, ●10分, △30分

表9 セリシン溶液の本質粘度 $[\eta]$

溶解時間(min)	Y	V
3	0.3300	0.2600
10	0.3183	0.2433
30	0.3067	0.2267

表9によると，セリシン溶液の20℃における本質粘度は近似的にYは0.3067～0.3300，Vは0.2267～0.2600であり，YはVより大きい。

2. セリシン粒子の比容積

A・EINSTEIN¹⁹⁾は溶液粘度につき溶質粒子が球状をなしていると仮定するとき理論的に(2)式が成り立つとしている。

$$\eta_r = 1 + 2.5 \cdot v/V \quad \dots\dots\dots (2)$$

v : 粒子の占める容積

V : 溶液の全容積

FIKENTSCHERおよびMARK²⁰⁾は、このA・EINSTEIN式をそのまま高分子化合物等の稀薄溶液には適用できないとして、次の補正式(3)を提出した。

$$\eta_{sp} = a \times (C \cdot \phi / 100 - c \cdot \phi) \quad \dots\dots\dots (3)$$

a : 粒子の形状に関する恒数

c : 濃度(g/100ml)

ϕ : コロイド粒子の比容積 (溶質
1gが溶液中で占める容積)(ml)

いま，溶液中でセリシン粒子が球状をしていると仮定すれば $a = 2.5$ ¹⁷⁾ で

F I K E N T S C H E R および M A R K の式が適用できる。

こうして、セリシン粒子の比容積（ ϕ ）を算出し、表 1 0 に示した。

表 1 0 セリシンの比容積 (ml)

溶解時間 (min)	Y	V
3	13.50	10.51
1 0	12.99	9.88
3 0	12.02	9.11

表 1 1 によるとセリシン粒子の比容積は近似的に Y は 12.02～13.50ml, V は 9.11～10.51ml であり、Y は V より大きい。溶解時間が長くなると Y, V 共に小さくなる。

セリシン 1 g が溶液中で溶媒和して占める容積が大きければセリシン粒子は大きいはずである。すなわち、セリシン粒子の比容積が大きければその粒子は大きい。

本実験ではセリシン溶液中に色素、臘様物質、電解質等が僅かではあるが含有されていることから、それらの物質もセリシン粒子の一部であるとして、Y セリシン粒子は V セリシン粒子より比容積が大きく、粒子も大きい。また、溶解時間が長くなると Y, V 共に比容積が小さくなり、粒子は小さくなる。

3. セリシン粒子の半径および分子量

セリシン蛋白のように粒子が球状のときは粘度係数と拡散恒数との間では A ・ E I N S T E I N の拡散式 (4) が成立するので、それより、セリシン粒子半径および分子量を計算によって求めることができる。

$$r = R \cdot T / N \times (1 / 6 \pi \cdot D \cdot \eta) \cdots \cdots \cdots (4)$$

$$M = 4 / 3 \times \pi r^3 \times N / d \quad \dots\dots\dots (5)$$

r : 粒子の半径 ($m\mu$) , N : Avogadro 恒数 (6.02×10^{23} J/mol $^{\circ}K$) ,

R : 気体恒数 (8.31×10^7 erg/degree \cdot mol) , T : 絶対温度 ,

D : 拡散恒数 (cm^2 / sec) , η : 溶媒の粘度 (絶対粘度) ,

M : 分子量 , d : セリシンの比重 (g/ml) ,

(4) 式で D , η がわかれば r を知ることができる。セリシン粒子の拡散恒数 D は金子¹⁴⁾が報告しているので、それより図8を画きその曲線から近似的に求めた。溶媒の粘度係数 η は式 (6) で与えられる。

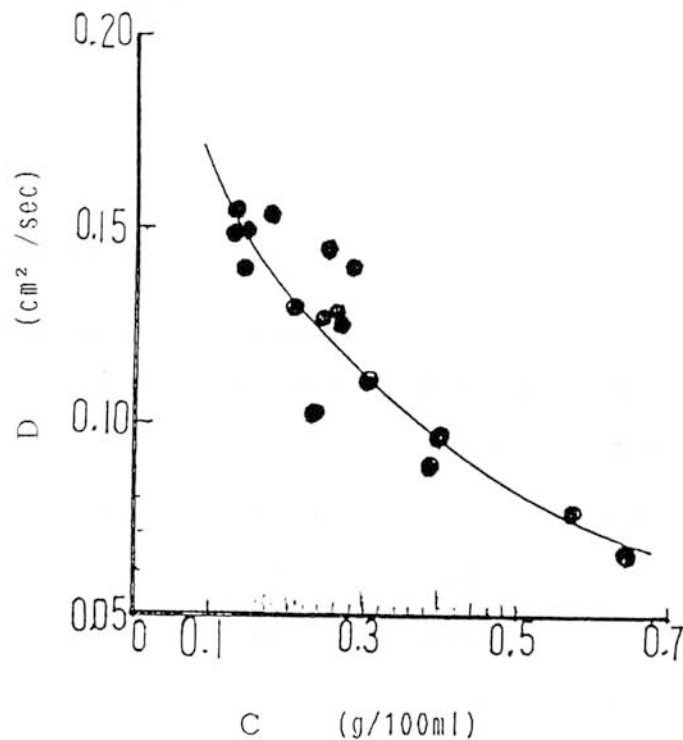


図8 金子¹⁴⁾のセリシン溶液濃度 (C)
と拡散恒数 (D) との関係

$$\eta = (d_s \cdot t_s / d_w \cdot t_w) \times \eta_w \dots\dots\dots (6)$$

d_w : 蒸留水の比重 (0.999/20℃),

t_w : 蒸留水の粘度計流下時間(69.1 sec),

d_s : セリシン溶液の比重

t_s ; セリシン溶液の粘度計流下時間(sec),

η_w : 水の粘度係数 (1.005poise/20 °C),

セリシン粒子の水を溶媒としたときの平均比重は松永²³⁾ の測定結果 1.475 とした。

このようにして求めたD, η より(4), (5) 式を用いてrおよびMを試算すると表11のようになる。

表 1 1 セリシンの粒子半径および分子量の試算

区 別	溶解 時間	粘度係数 η	拡散恒数 D	粒子半径 r	分子量 M
	(min)	(poise)	(cm ² /sec)	(m μ)	
Y	3	0.0104	0.1641	1.300	37.780
	10	0.0106	0.1467	1.375	44.710
	30	0.0107	0.1381	1.443	51.657
V	3	0.0103	0.1618	1.282	36.232
	10	0.0104	0.1480	1.381	45.294
	30	0.0104	0.1442	1.422	49.439

表 1 1 で、溶解時間初期 3min で溶出したセリシンの粒子半径は 1.282～1.300 m μ ，溶解時間 10min では 1.3752～1.381m μ ，さらに、溶解時間 30min では 1.422～1.443m μ である。

また、溶解時間 3min で溶出したセリシンの分子量は 36.232～37.780，溶解 10min で溶出したセリシンの分子量は 44.710～45.294，溶解 30min で溶出したセリシンの分子量は 49.439～51.657である。

，このように、溶解時間が長くなるにともない、その溶出されたセリシンの粒子半径および分子量が大きくなるのは溶解時間別に溶出するセリシンが異なる結果と考える。先に、セリシンは溶解度の異なる部分から成る（図 1，2）、溶解度が異なるセリシンの表面張力が相違する（図 4）ことから理解できる。

さて、セリシン分子量の試算値は略 4～5 万のオーダーと推定され、この値は金子¹⁴⁾の 4～5 万台の値と一致する。

本実験の範囲では、セリシン粒子の半径および分子量は、Y と V の間に大きな差はない。

3-4 繭層セリシンにおける蛍光色の分布

紫外線下で判別できる黄蛍光色および紫蛍光色の解舒の相違を繭層セリシンの溶解性²⁾，セリシン水溶液の表面張力³⁾および粘度⁴⁾により検討し，Yセ

リシンはVセリシンより、水に対する親和性の大きいことが明らかとなった。

これら繭の蛍光色の判別は、繭層の最外層の蛍光色の判別であり、これが、繭内層蛍光色との関連を知ることににより、黄蛍光色および紫蛍光色の判別をより確実にすることが期待できる。

さらに、蛍光色繭層の温水または熱水処理によって蛍光色の移行していく様子を追及し、蛍光色の分布状態についても検討した。

実 験

1. 試 料

1967年初秋日124 × 支124 の家蚕繭を紫外線下で黄蛍光色（以下Y）紫蛍光色（以下V）に判別し、供試した。

2. 方 法

（1）繭層のアルコールおよび熱水処理

試料繭層を、95%エタノールで95℃、60および20min 処理し蛍光色を調べた。それを、さらに95℃で60分間熱水処理し蛍光色を調べた。また、熱水処理後のセリシン溶液を湯煎で約1/150 ～1/200 に濃縮し、その濃縮液をガラス板上に滴下、蛍光色を調べた。

（2）繭層セリシン量の測定

繭層を精練して練減量を求め、それをもって繭層セリシン量とした。

(3) 溶解セリシン量の測定

試料繭層を97℃の熱水で所要時間処理した。処理後速やかにガラスフィルターG₁で濾過した。湿潤繭層は蛍光色を判別後、そのまま、105℃で恒量となるまで乾燥し絶乾重量を求め、原試料の絶乾重量に対する減少率をもって溶解セリシン量とした。濾液は湯煎上で濃縮し、それをガラス板に滴下、蛍光色を調べた。

結果と考察

1. 繭層の蛍光色判別

繭 2.725粒の蛍光色を判別した結果が表12である。

表12 繭 の 蛍 光 色 判 別

項 目	蛍 光 色		
	V	Y	Y/V
実数 (粒)	1.127	445	1.153
比率 (%)	41.4	16.3	42.3

Y/V…Y・V混合

この判別した3種類の蛍光色繭から、それぞれ400粒宛を採取し、外、中、内（約4：3：3）の3層に剥離し、再び蛍光色の判別をした。その結果を百分率で示したのが表13である。

表 1 3 齒と齒層別の蛍光色との関係

齒			齒 層		
●	○	◎	外	中	内
4%	%	%	●	●	●
19			●	●	○
5			●	●	◎
19	10		●	○	●
12	4		●	○	○
12	10		●	○	◎
16	6		●	◎	●
7	18		●	◎	○
6	12		●	◎	◎
	12		○	○	●
	8		○	○	◎
	20		○	◎	●
		14	○	◎	○
		18	○	◎	◎
		2	◎	○	◎
		9	◎	◎	○
		57	◎	◎	◎

●… V ◎… Y ○… Y/V 混合

表 1 3 によると、Vの外層はVであるが、中、内層は必ずしもVでない。

Y/Vの外層は60%がVを示し、他の40%は中層がY/VまたはYである。これは外層のVが極く淡いため中層のYまたはY/Vが透視され齒の蛍光がY/Vと判断されたためと考えられる。

Yの齒層蛍光には多少のY/Vはあるが、その大部分はYで占められていて、全層にわたりVの存在は認められない。

このように、繭層部位にわたる蛍光色分布を検討すると、繭の蛍光色は全層にわたり同一蛍光色を示さず、繭層部位によって相違するので繭の蛍光色が繭層全体の蛍光色であるとする事は出来ない。このように、繭層部位によって蛍光色を異にするのは、恐らく蚕の絹糸腺内容物中に含有される蛍光物質の不均一によることに起因するものと推定される。しかし、ここで注目したい結果は、Y繭の外、中、内層にVが存在しないことである。

このことは、Y繭とV繭とを分離し、それぞれの性状に適合する製糸技術が創案できることから、高品質の生糸（絹）製造につながる一つの手段となる。このことは先にも提案したが、それを、より具体的にするものである。すなわち、Yを分離した繭と、Y繭とのそれぞれに適合した繭処理を行うことができ、製糸技術改善策として利用し得ることをより確実にするものである。

2. 繭層のアルコール処理、さらには熱水処理による蛍光色の変化

濃（Y）および濃（V）の繭層をアルコールで処理し、繭層および処理液の蛍光色を調べた結果が表14である。

表14 蛍光色繭層のアルコール、
さらに熱水処理による発色

蛍光色	95% エタノール処理		エタノール処理物の熱水処理		熱水処理後の 溶液の蛍光色
	処理条件	処理物の蛍光色	処理条件	処理物の蛍光色	
Y	95℃ 60分	Y	95℃ 60分	V	Y 発色
	95 120	Y	95 60	V	Y ;
V	95 60	V	95 60	V	—
	95 120	V	95 60	V	—

表15によると、Y繭層はアルコールで処理しても蛍光色は変化しないが、それを熱水で処理するとVとなり、溶出液にYが発現する。

V繭層はアルコールで処理し、さらに熱水で処理しても蛍光色は変わらない。繭層をアルコールで処理しても、蛍光色が変化しないのはY・V共にアルコールに難溶性であるからと考える。ところが、熱水に処理すると、YはVに変わり、溶液にYが移行するが、Vでは変化しないし溶液にも移行しない。すなわち、Yは熱水に易溶性であるに対し、VはYより難溶性である。また、熱水でYがVに変わり溶液にYが現れることは、YがVに変化したとは考えられず、Vを覆っていた易溶性のYが溶脱して難溶性のVが現れてきたと考えられる。

3. 繭層セリシンの溶出と蛍光色の変化

繭層を外、中、内の3層に剥離し、Y・V繭層を判別した。それらを縦16等分に細断し、熱水処理した繭層セリシンの溶解量、処理繭層および溶出液の蛍光色を調べた結果を外、中、内層別に示したのが表15-(1)、(2)、(3)である。

繭層のセリシン量は、いずれの層においてもYよりVが多く、なかでも外層の差が大きい。熱水によるセリシンの溶解量は、いずれの層においてもVよりYが大きく、とくに外層の差が大きい。

清水¹⁸⁾は、繭糸セリシンが近似的に3分画されることを推定し、最外層にあった最易溶性のセリシンをセリシンⅠ、最内層にあって最難溶性のセリシンをセリシンⅢ、またセリシンⅠとⅢとの中間層をなすセリシンをセリシンⅡとしている。セリシンⅠおよびⅡは、それぞれ全セリシン量の約40%、セリシンⅢは約20%を占めている。このうち、セリシンⅠは製糸工程に最も関係が深いセリシンとされている。

このセリシンⅠに相当するセリシンが溶出される熱水処理時間において処理繭層のYは完全に消失し、Vを発する。このVは、変化をしないV処理繭層と同じ蛍光色である。Y繭糸からの脱落にともなって、溶出セリシンがYを発現する、これは、Y物質が熱水的作用により変化しVとなったものと解釈するよりも、単に繭糸セリシンの溶出とともに溶脱したものと解釈するのが妥当と考える。

表 15 - (1) 蛍光繭外層の熱水処理による溶解量および蛍光色

蛍光色	処理時間 (分)	セリシン溶解量 (%)		処理繭層 の蛍光色	処理後の溶 液の蛍光色
		対繭層	対セリシン		
Y	5	6.71	28.37	Y・V	微・Y
	10	11.29	32.98	V	Y
	30	16.98	49.61	V	Y
	60	22.31	65.18	V	Y
	120	25.22	73.68	V	Y
	180	25.92	75.72	V	Y
V	5	8.81	24.16	V	—
	10	9.93	27.24	V	—
	30	12.78	35.05	V	—
	60	17.33	47.53	V	—
	120	22.97	63.00	V	—
	180	26.66	73.12	V	—

* 練減 Y…34.24 % V…36.46 %

表 15-(2) 蛍光繭中層の熱水処理による溶解量および蛍光色

蛍光色	処理時間 (分)	セリシン溶解量(%)		処理繭層 の蛍光色	処理後の溶 液の蛍光色
		対繭層	対セリシン		
Y	5	5.31	24.73	Y・V	微・Y
	10	5.73	26.69	Y・V	Y
	30	7.47	34.79	V	Y
	60	9.23	42.99	V	Y
	120	12.56	58.50	V	Y
	180	14.60	68.00	V	Y
V	5	4.03	18.13	V	—
	10	4.67	21.0	V	—
	30	6.22	28.00	V	—
	60	7.75	34.88	V	—
	120	11.08	49.86	V	—
	180	13.41	60.35	V	—

* 練減 Y…21.47 % V…22.22 %

表 15-(3) 蛍光繭内層の熱水処理による溶解量および蛍光色

蛍光色	処理時間 (分)	セリシン溶解量(%)		処理繭層 の蛍光色	処理後の溶 液の蛍光色
		対繭層	対セリシン		
Y	5	5.01	23.52	Y・V	微・Y
	10	5.25	24.65	Y・V	微・Y
	30	7.43	34.88	V	Y
	60	8.36	39.25	V	Y
	120	12.32	57.84	V	Y
	180	14.39	67.56	V	Y
V	5	3.98	18.41	V	—
	10	4.03	18.64	V	—
	30	5.06	23.40	V	—
	60	7.04	32.56	V	—
	120	10.17	47.04	V	—
	180	12.72	58.82	V	—

* 練減 Y…21.30 % V…21.62 %

黄蛍光性物質がセリシンⅠの溶出とともに繭糸上から消失することから、主として、セリシンⅠに存在するであらうと考えられるが、その溶出速度がセリシンの溶出速度より大きければセリシンⅡまたはⅢにも存在する可能性がある。この場合はセリシンと黄蛍光性物質とは、単に物理的に混合しているに過ぎないであらうと考えられる。

3-5 黄蛍光性物質の在り方

黄蛍光性物質は主にセリシンⅠの部分に存在すると考えられ、セリシンより親

水性に富み、熱水に易溶性であらうことから、単にセリシンと物理的に混合している⁵⁾と推定した。

黄蛍光色繭層をセリシンの溶出が少ない緩和な温水処理をして、蛍光色の変化を追求、また、繭層セリシンを定着し熱水への不溶化を計り、それを熱水処理して蛍光色の変化の様子とを検討した。その結果により、セリシンと黄蛍光性物質との相互の在り方を明らかにできるものと期待できる。

実 験

1. 試 料

1967年晩秋日124 × 支124 の繭層を外、中、内の3層に剥離し、その中層部分を採取して、蛍光色を判別した。得られた黄蛍光色繭層を細断し供試した。

2. 方 法

(1) 繭層の温水処理

試料の50倍量の蒸留水で、30、40、50℃により0～24時間浸漬処理した湿潤試料の蛍光色を調べた。また、24時間処理した液をケルダール法によって窒素定量して、セリシンの溶出量を求めた。

(2) 繭層セリシンの定着

1) セリシン定着試料の調製

試料のセリシン定着を、次の2つの方法によって行った。

①. 試料をPH7（クラークおよびラブス緩衝液）に調製した4%ホルムアルデヒド溶液に50℃で3時間浸漬処理し、約1:1に脱液、流水洗を10時間行い風乾した。以下、これをセリシン定着Iとした。

② 試料をPH7に調製した20%ホルムアルデヒド溶液に18℃で20時間浸漬処理し、約1:1に脱液、流水洗を10時間行い風乾した。以下、これをセリシン定着IIとした。

以上のセリシン定着の処理過程（脱液、水洗、風乾）後における試料の蛍光色を判別した。

2) セリシン定着試料の練減量

定着試料を0.1 %重曹溶液（1：50）で97℃，1時間処理した後，3回水洗を行った。湿潤試料は蛍光色を判別後，105℃で恒量となるまで乾燥し，絶乾重量に対する減少率をもつて練減量とした。

(3) セリシン定着試料の熱水処理

試料を蒸留水（1:50）で97℃，0～180分間処理した。処理後速やかにガラスフィルターG₁で汙過した。湿潤試料は蛍光色を判別後，そのまま，105℃で恒量となるまで乾燥し絶乾重量を求め，原試料の絶乾重量に対する減少率をもつて溶解量とした。

結果と考察

1. 繭層の温水処理によるセリシン溶解量と蛍光色の変化

黄蛍光色繭層を温水で処理し，処理時間の経過にともなう蛍光色の変化と，24時間の時点におけるセリシンの溶解量を測定した結果を表16に示した。

表16 黄蛍光色繭層の温水処理による蛍光色の変化とセリシンの溶解量（%）

処 理	処 理 時 間 (h)										24時点のセリシン溶解量	
温度 (℃)	1	2	3	4	5	8	10	15	20	24	対繭層	対セリシン
30	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	0.001	0.02
40	Y	Y	Y	Y	Y	V.Y	;	;	;	;	0.002	0.05
50	Y	Y	Y.v	;	;	;	v.Y	;	;	V	0.044	1.14
全セリシン量…26.22%					Y～黄螢光色					V～紫螢光色		
Y.v ～ Y50% 以上, v.Y ～ v50% 以上, ; ～ 左に同じ,												

表16によると，処理温度30℃では24時間，40℃では5時間，50℃では2時間処理しても蛍光色に変化はないが，40℃，50℃ではさらに処理時間が経過すると

黄蛍光色の一部分は次第に紫蛍光色となり、24時間処理時点では40℃で黄蛍光色の大部分が、50℃で黄蛍光色の全体が紫蛍光色となる。この24時間処理時点におけるセリシンの溶解量をみると各処理温度とも僅少量である。このように、処理24時間におけるセリシンの溶解量が僅少であるにも関わらず黄蛍光色は溶脱し、紫蛍光色が現れる。したがって、黄蛍光性物質はセリシンとは無関係に繭糸から溶脱することを示すものであり、黄蛍光物質はセリシンより親水性の大きいことが明らかである。

2. 繭層セリシンの定着と蛍光色の変化

黄蛍光色繭のセリシンをホルムアルデヒド溶液で定着処理して、その過程における蛍光色の変化を調べた結果を表17に示した。

表17 黄蛍光色繭層のセリシン定着とその過程と蛍光色の変化

セリシン 定着法	練減 (%)	蛍 光 色 の 変 化			
		脱液後	水洗後	風乾後	精練後
I	0.05	Y・V	Y・V	Y・V	V
II	0.11	Y	Y	Y	V

Y…黄蛍光色， V…紫蛍光色， Y・V…Y50%以上，

表17によると、セリシン定着ⅠはⅡにくらべ練減量が小さい。すなわち、セリシン定着効果はⅡよりⅠの方が大きい。また、蛍光色の変化は、定着Ⅰにおいては脱液後すでに黄蛍光色の一部分は紫蛍光色に変化するが、水洗、風乾の過程では変化しない。定着Ⅱでは各過程で黄蛍光色の変化は認められない。しかし、定着Ⅰ、Ⅱともに精練するとセリシン溶解量は僅少にもかかわらず、全体が紫蛍光色となる。もし黄蛍光性物質がホルムアルデヒドの影響を受けて紫色に変化するならば処理濃度の大きい定着ⅡがⅠより蛍光色の変化は大きいと考えられる。ところが、本実験では定着Ⅱは蛍光色が変化する。これは、定着Ⅰの処理条件が

温度50℃～3時間であり，実験1（表17）における温水50℃～3時間処理で黄蛍光色の一部分が消失し紫蛍光色となることと一致しており，定着処理温度の影響による結果である。したがって，黄蛍光性物質はホルムアルデヒドの作用を受け難いが，温水により繭糸から容易に溶出すると解される。

また，定着試料の練減は僅かであるにも関わらず，その蛍光色はすべて紫色を示すことは，黄蛍光性物質が精練によってセリシンの溶解とは特に関係なく溶出することを示している。

3. セリシン定着繭層の熱水処理によるセリシン溶解量と蛍光色の変化

セリシン定着繭層と無定着繭層とを熱水で処理し，処理時間の経過にともなって溶出するセリシン量と蛍光色の変化とを調べた結果を表18に示した。

表18 セリシン定着黄蛍光色繭層の熱水による
溶解量および蛍光色の変化

セリシン 項 目	処 理 時 間 (分)						
	0	5	10	30	60	120	180
定着法別							
無定着							
溶解量(%)	0	6.36	6.90	9.09	11.15	15.37	17.83
蛍光色	Y	Y.v	v.Y	v.Y	v	v	v
I							
溶解量(%)	0	0.04	0.10	0.08	0.02	0.09	0.26
蛍光色	Y.v	v.Y	v.Y	v.Y	v	v	v
II							
溶解量(%)	0	0.01	0.08	0.08	0.10	0.16	0.43
蛍光色	Y	Y.v	v.Y	v.Y	v	v	v

Y …黄蛍光色，v …紫蛍光色，Y.v …Y50%以上，v.Y …v50%以上，

セリシン定着をしたIおよびIIの繭層セリシンの溶解量は，処理時間が経過し

ても極く僅かに溶出するのみであるが、その蛍光色は処理時間の経過にともなうて黄蛍光色の一部分が消失し紫蛍光色となり、60分間処理で黄蛍光色は消失してすべて紫蛍光色となる。この蛍光色変化の傾向は、無定着繭層の場合と同一傾向である。このことから、黄蛍光性物質は熱水処理によってセリシンの溶出とは無関係に繭糸より溶出するものと考察される。

このように、黄蛍光性物質はセリシンより親水性であり、熱水に対しセリシンより易溶性である。

こうした、黄蛍光色物質に表面を包まれた繭糸セリシンは紫外線照射で黄蛍光色を発し、熱水的作用を受けると易溶性に優る黄蛍光性物質が先ず繭糸から速やかに溶脱し、セリシンと熱水との接触を容易にする結果、セリシンの溶出が大きくなる。

一方、紫蛍光色物質は黄蛍光色物質にくらべると、親水性に劣り、やや難溶性のため紫蛍光性物質に包まれたセリシンの方が熱水に対し溶解速度が遅れる結果となる。こうした結果が紫外線下で発現する黄蛍光色繭が紫蛍光色繭より解舒が良好であることに深く関係する。

3-6 蛍光色繭層セリシンの溶解性と繭の解舒

繭に紫外線を照射すると蛍光を発する。白繭では黄色、紫色およびそれらの中間色の3種に分類できる。

この蛍光色は遺伝的、生化学的などの研究^{9), 11), 19), 22)}がある。その蛍光色は遺伝的に決定されるから、遺伝学の応用により黄・紫に統一固定すれば、製糸能率や生糸品質を高めることが出来ると提言している¹¹⁾が、今だ、遺伝学を応用し蛍光色を統一固定したという報告はない。

そこで、著者は、蛍光色の相違により、繭の解舒を判断する目的で研究を進めてきた。

先ず、繭解舒と蛍光色繭層セリシンとの関係を検討し、黄蛍光色（Y）繭は紫蛍光色（V）繭より解舒が良いこと、Y繭層セリシンはV繭層セリシンより熱水への溶解性が大きく、極めて親水性であることを明らかにした。しかしこれらの研究は、多量の繭集団からY繭とV繭とを極端に精選し、それぞれについて検討した結果である。したがって解舒良好な繭集団にはY繭、解舒不良な繭集団にはV繭で構成されることから、繭集団の蛍光色分布によって繭解舒の良否を判定することが出来ると考えた。

そこで、各蛍光色の混合されている繭集団について、繭解舒最良区と最不良区を人為的に設定し、それぞれの蛍光色繭の分布と繭層セリシンの溶解性との関連について検討し、繭の蛍光色と解舒との関係について考察した。

実 験

1. 材 料

同一品種の家蚕白繭（大口）を等分に10区の小口に分割後、各区の繭性状調査をして、解舒最良区と最不良区とを設定し、供試した。

2. 方 法

(1) 蛍光色繭の判別とセリシン量の測定

前記の方法（3-1）に準じた。

(2) セリシンの定着

試料を、PH 7 に調整した20% ホルムアルデヒド溶液に17~18℃で20hr浸漬処理、脱液後、蛍光色に変化がなかったので 100℃ 10min curing した。curing後の蛍光色に変化はなかった。

結 果 と 考 察

1. 繭解舒と繭層セリシンの溶解

(1) 材料繭の性状と蛍光色の分布

解舒の良区と不良区との繭それぞれの蛍光色を判別した結果の大略を表19に示した。

表19 材料繭の性状と蛍光色の分布

区	繭糸長	解舒糸長	解舒率	蛍光色分布(%)		
	(m)	(m)	(%)	Y	V	Y/V
良	1.319	753	57.1	53	19	28
不良	1.297	488	37.6	22	42	36

Y/V : Y・V混色繭

10区の繭性状調査中、最も解舒良区と最も不良区とでは解舒糸長で265m、解舒率で約20% 差がある。その蛍光色の分布は良区でY53%、V19%、不良区でY22%、V42%である。

紫外線下で見るY繭に比べV繭は解舒が不良である^{10)・6)}。これを裏返すと同一品種繭の解舒良繭集団には多量のY繭が含まれ、解舒不良繭集団には多量のV繭が含まれることが推定される。理想的には、解舒良繭集団は100%、Y繭で構成され、解舒不良繭集団は100%V繭で構成されることである。ところが、実態では、解舒良区のY繭で53%、不良区でV繭は42%と期待外れの結果であった。なお、解舒良区に解舒不良原因となるV繭が19%含まれ、また解舒不良区には解舒良繭であるY繭が22%も含まれていた。したがって、蛍光色の分布によって繭解舒の良否を決めることは出来ない。しかし、解舒良区でY繭が、解舒不良区でV繭が約50%近く含まれていることは、繭解舒の良否が繭蛍光色と関係していることを示唆している。

(2) 繭層セリシンの溶解性

解舒良、不良の繭層を所定時間熱水(97℃)で処理したセリシンの溶解量を示

したのが表20である。

表20 溶解時間とセリシン溶解量(%)

溶解時間(min)	良	不良
5	17.3	14.5
10	27.5	20.8
15	31.8	24.3
20	34.0	27.5
30	39.6	31.1
40	42.8	35.0
60	50.1	41.4

同一時間におけるセリシン溶解量は良区より不良区が少ない。セリシン溶解量が約40%に相当する溶解時間は良区で30min、不良区で60minである。

多量のV歯（解舒不良歯）を含む解舒不良歯区と、多量のY歯（解舒良歯）を含む解舒良歯の歯層セリシンの溶解性を、セリシン量の40%の溶出時間で見ると解舒良区で30min、不良区で60minと2倍の時間を要する。この解舒良区と不良区は人為的に分類したもので、本来は同一歯集団であることから両者混合で同じ時間煮歯されるため煮斑を生じ、製糸能率や生糸品質に悪影響を及ぼしている。

以上の歯解舒と蛍光色分布および歯層セリシンの溶解性の結果から、3種類の蛍光色歯の混在下では歯解舒の良否を蛍光色の分布からは決められない。

当面、実用的で効果のある解舒改善対策は蛍光色別の歯集団を作ることである。

2. 蛍光色歯層の温・熱水による蛍光色の変化

(1) 蛍光色歯層の熱水による蛍光色の変化

歯層を熱水で処理するとセリシンは溶出する。それにともなう歯層蛍光色の変化を知るため、解舒良区の残歯の蛍光色を判別後、歯層を縦16等分に細断し熱水

処理した。その繭層セリシンの溶解量と処理繭層の蛍光色を観察した結果を表 2 1 に示した。

表 2 1 蛍光色繭層の熱水処理による蛍光色の変化

蛍光色	処理時間 (min)	セリシン溶解量 (%)	処理繭層蛍光色
Y	5	27.8	Y/V
	10	30.4	V
	30	38.1	V
	60	40.5	V
V	5	17.3	V
	10	20.0	V
	30	26.4	V
	60	33.7	V

Y/V : Y 50% 以上・V 50% 以下

熱水処理による繭層セリシンの溶解量は V より Y が大きい。蛍光色の変化は Y 繭層で V に変わり、V 繭層では V のままである。また、繭層を精練して練減率を求めると、Y で 27.4%、V で 25.8% であり、蛍光色は共に V であった。

家蚕繭は紫外線下で 3 種類の蛍光色を発する。それらの蛍光性物質は繭糸の最外層に存在するからセリシンに存在することになる。

蛍光色繭層を熱水で処理すると、Y は V となり、V は変らない。Y 繭層が完全に V に変わった処理 (10min) 以降および V では、セリシンのみの溶出段階であり、繭糸表面はセリシンに覆れた状態である。したがって、この段階での V は、セリシンから発現したものである。

また、精練絹 (フィブロイン) は、Y、V ともに V であることから、紫外線下ではセリシンおよびフィブロインはともに V であると考ええる。

奥¹¹⁾は、紫外線による蛍光色を検討し、繭糸色素は濃度を稀薄にすれば、すべてYを発し、繭糸色素にはVを発するものは存在しないことを観察した。したがって、Yは繭糸色素であるが、Vは繭糸色素ではなく、セリシンおよびフィブロインのVであることを確認し、本来、繭糸色素はYだけであり、Vは絹糸蛋白に由来する遺伝的なものとしている。さらに、この繭糸色素Yの大部分は水溶性であり、フラグオン様物質の配糖体が主成分で、1分子の葡萄糖と窒素を含有する新しいフラグオン様物質の配糖体であることから “Bombycin” と命名された。この Bombycin は、1分子の葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) に1分子のアグリコンが結合したものであり、そのアグリコンは窒素が含まれた新物質であるため “Bombycetin” と命名された。その Bombycin は桑葉中には存在せず、蚕体内で桑葉成分から合成されたもので、遺伝的なものでないことが確認された。実験結果 (表 22)でわかれるとうり、Bombycin に由来するYを発する繭層を熱水処理すると処理初期 (約5 min)で溶出し終わる。

これらから、Y色素はセリシンの最外層に存在し、最も溶解性の大きい溶出初期のセリシンまたはそれを上まわる溶解性を持つものと判断される。

V繭層を熱水処理しても、セリシンおよびフィブロインが残存する限り、繭層のVは見掛け上は処理前と変わらない。すなわち、V繭層は、セリシンより易溶性である繭糸色素Yを含まないだけ溶解が劣ると判断した。この熱水への極めて溶け易いY色素こそ、繭解舒に深く関係するものと考ええる。

(2) Y繭層の温水処理による蛍光色の変化

熱水処理で蛍光色が変わるY繭層の蛍光色の変化を観察した。その結果を表22に示す。

表 2 2 Y 菌層の温水処理による蛍光色の変化

処 理 温度 (°C)	処 理 時 間 (hr)						10hr処理のセリ シン溶解量 (%)
	0	1	2	3	5	10	
30	Y	Y	Y	Y	Y	Y	2.9
40	Y	Y	Y	Y/V	Y/V	Y/V	4.0
50	Y	Y	Y/V	Y/V	Y/V	V/Y	8.0
60	Y	Y	Y/V	V/Y	V/Y	V	11.2

Y/V : Y 50% 以上・V 50% 以下, V/Y : V 50% 以上・Y 50% 以下

温水処理による蛍光色の変化は、Y 菌層を 30°C で 10hr 処理しても蛍光色に変化がない。60°C では 10hr 処理すると Y は V に変化する。40°C、50°C では時間が経過すると Y から次第に V に変化する。10hr 処理のセリシン溶解量は 30°C で 2.9%、60°C で 11.2% である。

Y 菌層を熱水処理すると、セリシンと蛍光色素が混在して溶出するので、セリシンの溶出を少なくするため、温湯処理で Y の変化を観察した。この時点のセリシン溶出は約 10% 程度であることから、Y 色素は極めて親水性であると判断される。

(3) セリシン定着した Y 菌層の蛍光色の変化

セリシン定着菌層と無定着菌層とを 97°C 熱水で処理し、蛍光色の変化を観察した結果が表 2 3 である。

表 2 3 セリシン定着した Y 蛍光色菌層の熱水処理による蛍光色の変化

区	処 理 時 間 (min)					セリシン溶解量 (%)	
	0	5	10	30	60	30min	60min
無定着	Y	Y/V	V	V	V	34.7	40.8
定 着	Y	Y/V	V	V	V	0.3	0.4

Y/V … Y 50% 以上・V 50% 以下、

無定着繭層を熱水処理すると、その溶解量は30min で約35%、60minで約40% で、定着繭層のセリシン溶解量は 0.3~0.4%と少ない。蛍光色の変化はセリシンの定着、無定着に関係なく、時間の経過とともにYの一部がVに変わり、10min で完全にVとなる。

Y繭層を、熱水処理するとセリシン溶解量は30~60min で35~40%と大きく、蛍光はVとなる。これをセリシン定着すると熱水処理でセリシン溶解量は 0.3~0.4 %と小さく、セリシンの定着はほぼ完成していると思われるが繭層は熱水10 min 処理でVとなる。Y色素は熱水により、セリシンとは無関係に溶出するものと判断される。

以上の結果を総合して、繭解舒との関係で検討すると、Y色素はセリシンより親水性である。この親水性の大きいY色素は、繭糸の最外層に存在し繭糸セリシンの表面を包んでいる。これに紫外線を照射するとYを発する。これが熱水処理で繭糸セリシンから速やかに溶出し、セリシンと熱水との接触を容易にするためセリシンの溶出も大きくなる。繭解舒で問題とされる繭糸と繭糸との接着力も、溶解性の大きいY色素同士を介在する接着であるため繭糸の解離が速やかに行われ繭解舒良好への一因となる。これらの諸点からも、先述の通り、紫外線下で蛍光色別に繭集団を構成して、繭粒個々の偏差を小さくすることが、解舒改善対策となる。

文 献

- 1) A, E INSTEIN ; Ann Physik, 34, 591 (1911).
- 2) 味沢昭義 ; 日蚕雑, 37, 119 (1968).
- 3) 味沢昭義 ; 日蚕雑, 37, 123 (1968).
- 4) 味沢昭義 ; 日蚕雑, 37, 127 (1968).
- 5) 味沢昭義 ; 日蚕雑, 38, 210 (1969).

- 6) E. O. KRAMER ; *Ind, Eng, Chm*, 30, 1200 (1938).
- 7) 井上柳悟 ; 蚕糸学雑誌, 3, 67 (1930).
- 8) 岩岡末吉 ; 郡是研究彙報, 1115 (1926).
- 9) 奥 正己 ; 日農化, 10, 1253 (1933).
- 10) K · H · MIYER & WALFF; *Kolloid-Z*, 89, 194 (1939).
- 11) 奥 正己 ; 日農化, 10, 1258 (1933).
- 12) 金子英雄 ; 蚕糸学雑誌, 3, 145 (1930).
- 13) 金子英雄 ; 日蚕雑, 7, 226 (1931).
- 14) 金子英雄 ; 日農化, 7, 1104 (1931).
- 15) 川北米良 · 外 4 名 ; 数表および公式集 (コロナ社 · 東京), 109 (1994).
- 16) STAUDINGER ; *Kolloid-Z*, 51, 71 (1930).
- 17) 桜田一郎 ; 工化, 35, 1103 (1932).
- 18) 清水正徳 ; 蚕試報, 10, 441 (1941).
- 19) 浜野国男 · 外 1 名 ; 日蚕雑, 58, 140 (1988).
- 20) F IKENTISCHER & MARK; *Kolloid-Z*, 49, 135 (1929).
- 21) 藤本正直 · 外 1 名 ; 日蚕雑, 29, 495 (1960).
- 22) 藤本正直 ; 日蚕雑, 24, 369 (1955).
- 23) 松永義明 ; 日蚕雑, 7, 26 (1936).

第 4 章

結 論

第4章 結 論

4-1 絹フィブロインの溶解機構とその応用

塩化カルシウム・水溶液における塩化カルシウムの水和構造と、その溶液によるフィブロインの溶解過程から、その溶解機構を推定すると、塩化カルシウム濃度0～40%の範囲では濃度の増加とともに塩化カルシウム水和物も増加しフィブロインへの吸着が次第に増加して、それにともない溶解も増大するが、濃度が約40%を越えると塩化カルシウムの水和に要する水分子が急激に低下し、もはや塩化カルシウムの水和物の増加は望めずフィブロインへの塩化カルシウムの吸着は平衡に達するため、これ以上の溶解の増大は望めない。

この、溶解が最高を示す溶液組成は塩化カルシウム：水＝1：8 Mである。これにフィブロインを適当な条件のもとで処理すると水和した塩化カルシウムは、先ず、構造上比較的粗雑な組織を有する非結晶と思われる部分、次いで粗密化された準結晶と思われる部分、最後に緻密な組織を有する結晶と思われる部分の活性基のチロシン1分子当り2分子宛、セリン1分子当り1分子宛選択的に吸着しチロシン残基のOH基に隣接する活性基との間の水素結合ならびにセリン残基間の水素結合とを切断し、構造内部の完全強固な分子鎖同士を結びつける網目を破壊し結晶性が低下し、非晶化が進行し、ついに分散溶解するにいたる。この塩化カルシウム：水＝1：8 M溶液にエタノールを2 M添加して塩化カルシウム：水：エタノール＝1：8：2 M溶液にすると、溶液の表面張力が低下し浸透性が高まり、フィブロインの微細構造内に溶媒が速やかに侵入し今まで溶解の阻害となっていたフィブロインの微細構造の影響を受けなくなり、溶解は約30倍に達する。この際、エタノールはフィブロイン組織内に溶媒を速やかに運ぶに止まり、なんら化学的には関与していないことに加え、その溶解条件が温和となり粒子の破壊が小さい。

このように、フィブロインへの浸透性と溶解性とのバランスのとれた、塩化カルシウム：水：エタノール＝１：８：２ M 溶液は、フィブロインの研究材料ならびにバイオ素材を得るための溶剤として極めて有望である。

さらに、塩化カルシウム・水溶液によるフィブロイン処理で、溶解の前段に起る塩縮（収縮）現象を検討すると、溶解と全く同じ機構であり、塩化カルシウム・水溶液で塩縮が起らない 30℃～20 分間処理という条件でも塩化カルシウム・水・エタノール溶液で処理すると約 50% の塩縮が得られる。

この絹糸の塩縮は、絹織物へのクレープ性を与えたり、捺染を利用した模様を作るなど工業的に広く利用されているところから、今後、フィブロインの塩縮剤としての活用も期待できる。

4-2 絹セリシンの溶解機構とその応用

生糸製造工程で生産性を高めるために最も重要視されるのが繭の解舒である。

ところが、生糸製造に使用される繭は膨大な量であり、その、繭の解舒は個々に異なる。したがって、いかにして均一なる繭粒の集合体を作り均質な生糸（絹）を製造するか腐心しているのが現状である。

そこで、均質な繭集団を作る方法は無いか模索する過程で、繭解舒と蛍光色繭層セリシンとの関係を検討し、黄蛍光繭は紫蛍光繭より解舒が良好であり、黄蛍光繭層セリシンの方が紫蛍光繭層セリシンより熱水への溶解性が大きい。また、黄蛍光繭層セリシンは紫蛍光繭層セリシンより親水性に富む。

これらの結果、黄蛍光物質は熱水に対してセリシンより易溶性であることが判明した。この黄蛍光物質は紫外線の照射で黄蛍光を発する。これが熱水処理を受けると繭糸セリシンから速やかに溶出する。

繭解舒で最も問題とされる繭糸と繭糸との接着も、溶解性の大きい黄蛍光物質同士を介在するため、接着繭糸の解離が速やかとなる。また、熱水に易溶性である黄蛍光物質を含まない紫蛍光繭は、その分、繭糸と繭糸との解離が遅れるため黄蛍光繭より解舒が不良となる。

そこで、同一繭集団から繭解舒最良好区と最不良区とを人為的に作り、それぞ

れの繭蛍光色分布を観察した結果、両区とも黄・紫蛍光色繭が混在しているため、繭解舒の良否を蛍光色の分布によって決めることは出来なかった。

こうした、蛍光色繭別の熱水に対する溶解機構に基いて、紫外線下で発する黄蛍光色繭と紫蛍光色繭とについて繭検定規則に従って性状を調査すると、黄蛍光色繭は解舒が良好であるのに対し、紫蛍光色繭はかなり不良である。

以上から、均質な生糸（絹）を、生産性高く得る方法としては、同一蚕品種繭を紫外線下で蛍光色別に分別して繭集団を作ることが繭解舒改善の対策となる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始御懇切な指導と激励を賜りました信州大学繊維学部機能高分子学科近藤慶之教授並びに東京農工大学名誉教授平林潔先生に深く感謝致します。

同時に本論文の審査にあたり、白井汪芳教授、山本巖教授、八森章教授、山本浩之教授、谷口彬雄教授、阿部康次教授には御親切な指導をいただきました。誠にありがたく、衷心より厚く御礼申し上げます。

また研究にあたり、終始暖かい励ましの言葉をいただいた、九州大学濃学部古賀克己教授、片倉工業株式会社元大宮研究所長中西正喜博士に深謝申し上げます。