

再生絹糸に関する基礎的研究

第1報 紡糸液中に尿素を加えた場合の諸性質の変化

池田 忠夫*・隅田隆太郎*

Tadao IKEDA and Takataro SUDA: Fundamental Study on the Regenerated Silk

(1) On the Various Properties of the Silk Fiber Regenerated

from Spinning Solution Containing Urea

(1959年9月20日受理)

緒 言

絹繊維の品質改良についてはあらゆる角度から試みられており、著者らも合成樹脂処理による品質改良を行ってきた。

絹繊維は主としてグリシン、アラニンなどからなり非常に高結晶性を有しており、これが絹に繊維としての優秀性を与えると共にまた反面多くの改良を要する性質を示すものと思われる。

著者らは先に絹繊維の膨潤について入手出来る範囲の有機溶剤を用いて組織的に検討したが、絹繊維の破壊を伴わずしかもその結晶領域中の分子間隔まで変化を与えようと認められるような溶剤を見出すことが出来なかつた。このことは合成樹脂による樹脂加工においてもその殆んどが繊維は十分に膨潤せず樹脂の浸透が行われず、いわゆる外部樹脂加工の形になっており絹繊維のアミノ酸中の活性基と化学的な結合を行つておらず、単にフィルター効果によつて黄褐変等一部の欠点を僅かに改善する程度で、繊維の粗硬化を招き逆効果となつているきらいがあつた。

このため著者らは絹繊維の結晶性を変化せしめることによつて生ずる諸性質の変化を組織的に調査し、樹脂加工による絹繊維の品質改良の一助たらしめるべく再生絹糸を用いて本実験を行つた。

俣野らは紡糸時に緊張度を変化せしめることにより結晶化度の異なる再生絹糸を作り諸性質を調査しているが、著者らは紡糸液中に蛋白変性剤と目されるような有機化

合物を投入し紡糸することにより結晶化度の変化を試みた。尿素は蛋白変性剤中最も代表的な試薬であり、まず尿素を紡糸原液中に添加して紡糸した場合につき一部結果を報告する。

実験方法及び結果

1 再生絹糸の製造

再生絹糸の製造方法については従来多くの研究がなされているが本実験ではレーベス試薬を用いて製造する堀の方法に準じて製造したが実験的に行き易く一部改良した。その概略は第1図に示す。

フィブロインは屑繭をマルセル石鹼溶液にて煮沸しセリシンを除去したものを使用した。練減率は34%であつた。

尿素は溶解終了後溶解フィブロイン量に対し1%、2%及び5%添加した。

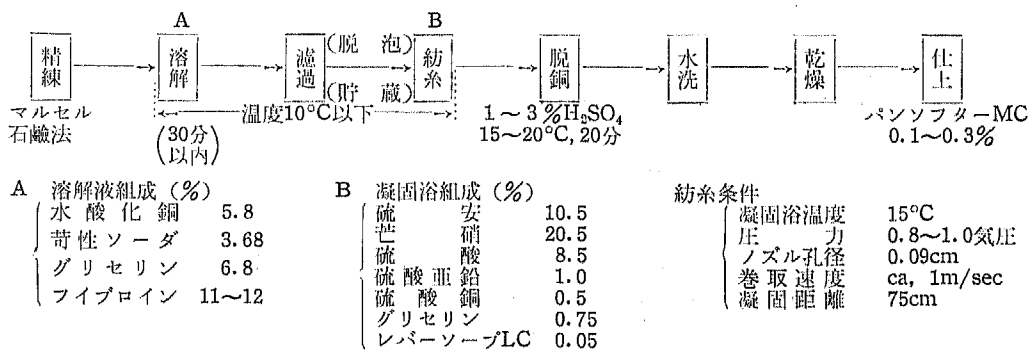
紡糸原液中に尿素を添加した場合、相当に粘度低下を来し、添加量の増加に従つて紡糸時に凝固性非常に悪くなりホルマル化前のピニコンの状態を呈し、5%以上添加した場合紡糸は不可能であつた。

2 希酸分解による結晶領域量の測定

纖維素のアクセンビリティの化学的測定法としてはPhillip and Nelson⁵⁾、前田らの希酸による加水分解法がある。すなわち希薄な無機酸は纖維素の結晶領域内膨潤を起すことなく、加水分解は主として非結晶領域に起り、結晶領域の侵蝕は微結晶粒子の表面から緩除に進行するであろうという推定を基礎としたものであり、次の如き実験式で示した。

* 信州大学繊維学部人造繊維化学教室

第 1 図



A 溶解液組成 (%)

水酸化銅	5.8
苛性ソーダ	3.68
グリセリン	6.8
フィブロイン	11~12

B 凝固浴組成 (%)

硫酸	10.5
芒硝	20.5
硫酸	8.5
硫酸亜鉛	1.0
硫酸銅	0.5
グリセリン	0.75
レバーソーブLC	0.05

紡糸条件

凝固浴温度	15°C
圧力	0.8~1.0気圧
ノズル孔径	0.09cm
巻取速度	ca, 1m/sec
凝固距離	75cm

$$\gamma = c + a = Coe^{-Kct} + Aoe^{-kat}$$

γ : 時間 t における未分解繊維素量

c, a : 時間 t における結晶及び非結晶部の未分解繊維素量

Kc, Ka : 結晶及び非結晶部の加水分解速度恒数

Co, Ao : 結晶及び非結晶領域量

上式では Ka が Kc に比し遙かに大であるために一定時間経過後は結晶領域のみの分解となり、

$$\ln \gamma = \ln Co - Kct$$

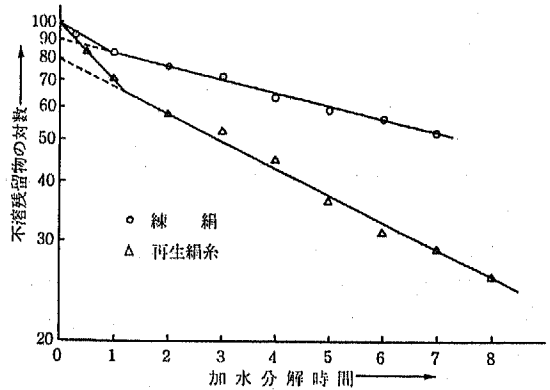
従つて不溶解残留量と分解時間との片対数表を作れば直線図形が得られるはずである。

村瀬, 祖父江, 岡本, 佐々木らはこれと同様の考えを絹フィブロインに用いて共に絹フィブロインの結晶領域量の測定にも応用しうることを認めている。

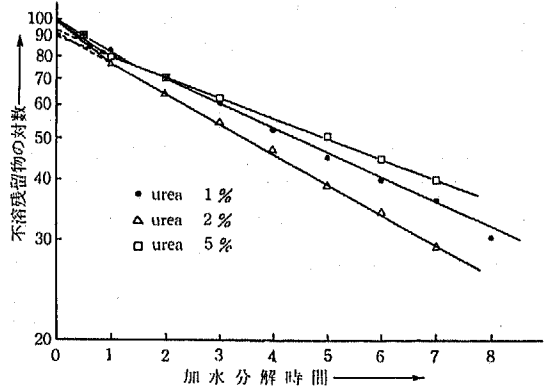
本実験においてもこの考え方の下に再生絹糸について結晶領域量の測定を試みた。3%硫酸溶液を用いて、98°Cにおいて行つた結果を第1表及び第2図、第3図に示す。

第1表 再生絹糸の結晶領域量

尿素添加量(%)	(練絹)	0	1	2	5	
結晶領域量(%)		90	80	94	92	90



第 2 図



第 3 図

3 複屈折度の測定

物理的に結晶領域量の測定を行うには X-線回折による方法を当然用いるべきであるが、ここでは Reterdation 法により複屈折度を測定し配列度の相違を比較した。結果は第2表に示した。

第2表 再生絹糸の複屈折度

尿素添加量(%)	(練絹)	0	1	2	5	
$n_{11} - n_1$		0.0287	0.007	0.0093	0.0086	0.0073

4 窒素含有量の測定

紡糸原液中に尿素を添加し紡糸した場合、はたして紡出される再生絹糸中に尿素が何らかの形で入っているか否かを検討するため、尿素が約40%の窒素量を有することから再生絹糸の全窒素をケールダール法によつて測定することにより尿素含有の有無を推定した。結果は第3表の如くであるが明らかに窒素を含有することを認めた。

第3表 再生絹糸の窒素含有量

尿素添加量(%)	(練絹)	0	1	2	5	
窒素量(%)		18.15	18.13	18.75	18.89	19.22

5 強伸度の測定

KSセメーターを使用し、RH65%、20°Cの恒温恒湿室において糸長約1cmで測定した。

繊維の測定は顕微鏡により繊維の中を測定して、繊維の横断面を円と仮定し、次式によつて求めた。

$$D = 0.00706 \times M^2 \times \text{密度}$$

M: 繊維の中 (μ)

密度: 俣野ら⁸⁾により測定された1.43g/ccを用いた。

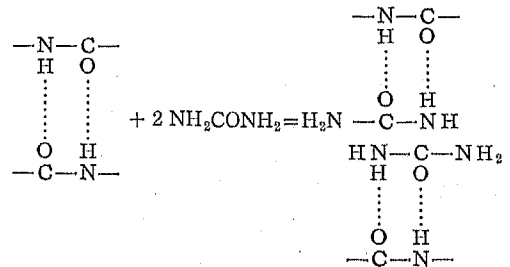
第4表 再生絹糸の強伸度

尿素添加量(%)	0	1	2	5
強度(g/D)	0.87	1.12	0.99	0.88
伸度(%)	11.0	22.0	5.5	5.1

考 察

再生絹糸の紡糸原液中に尿素を添加した場合紡糸された再生絹糸中に或る程度尿素が含有されていることは、第3表により明らかであるが、このとき尿素は単に物理的に存在するのではなくてフィブリンに附加或は結合していると推定されるのは希酸による部分加水分解の結果その他から当然推察されるところである。

伊勢村¹¹⁾は蛋白質に対する尿素の作用は、ペプチド結合相互の間にできている水素結合が尿素によつて次のように置きかえられ、破壊される場合



或いは側鎖の炭化水素鎖にいわゆる尿素アダクトが出来ている場合等考えられるとしている。

希酸分解によるアクセシビリテイの測定は村瀬⁷⁾、祖父江⁸⁾、岡本⁹⁾、佐々木ら¹⁰⁾によつて行われているものであるが成田¹²⁾は、加水分解速度はペプチド結合にあずかるアミノ酸の種類に大きく左右されるものであり、この方法でも結晶性部分をかかなり分解する反面、無定形部も残る可能性があるとして疑問を示しているが、著者らの実験結果においては練絹90%、再生絹糸80%と村瀬らの結果と一致した値を得ているが尿素を加えた場合の結果は第2表の複屈折度及び第4表の強伸度と比較したとき、非常に大きな結晶領域量を与えておる。この場合前記の如く尿素が非結晶部において附加或は結合を起しているために希酸分解速度に影響を与え、高い結晶領域量を与えていると考えられる。

またこの分解に用いた硫酸は全部3%溶液を用いたが尿素を添加したときの再生絹糸については更に種々濃度を変えて行つてみる必要があり、異つた値が得られることも考えられ、更にX線回折等も用い詳細に検討したい。

総 括

再生絹糸紡糸の際紡糸原液に尿素を種々の割合に添加し、その結晶性に与える影響を調査した。

- 1 尿素添加量が増加するに従い疑固性悪化し、5%以上添加した場合、紡糸は殆んど不可能であつた。
- 2 希酸分解によるいわゆる結晶領域量の測定においては、尿素を添加した再生絹糸は非常に高い結晶領域量を示した。
- 3 複屈折度及び強伸度は尿素を加えたことにより大きな変化は見られなかつた。

本研究は文部省科学試験研究費によつたものであり、御援助頂いた会田源作教授、原料屑繭の呈供を頂いた林貞三教授並びに実験に協力された三原寿恵男氏に感謝する。

文 献

- 1 隅田・池田：樹脂加工，2，30 (1953)
隅田・池田：樹脂加工，2，51 (1955)
隅田・池田：樹脂加工，4，164 (1956)
- 2 池田・隅田：日化会第11年会発表 (1958)
- 3 俣野・尾沢：工化，40，354 (1937)
俣野・尾沢：工化，40，790 (1937)
- 4 堀：人絹界，3，4 (1935~1936)
- 5 H. J. PHILLIP & M. L. NELSON：Tex. Res. J. 17，585 (1947)
- 6 前田：織工試案，14，19 (1942)
- 7 村瀬：繊維誌，5，28 (1948)
- 8 祖父江：工化，53，168 (1950)
- 9 岡本：繊維誌，7，445 (1951)
- 10 佐々木・中西・林：農化，28，657 (1947)
- 11 伊勢村：細胞化学シンポジウム，3 (1955)
- 12 成田：蛋白質化学，133 (1955)

Summary

In this paper, we investigated the variation of crystallinity of the silk fiber regenerated from the spinning solution containing urea in various ratios.

In this experiment we found the following facts:

(1) As the additional amount of urea in the spinning solution increased, its coagulateness became poor and the addition of more than 5% urea in the spinning solution made it almost impossible to regenerate the silk fiber.

(2) The determination of so-called crystal region by dilute acid decomposition showed that the regenerated silk containing urea had very high crystallinity.

(3) The addition of urea in the spinning solution made little difference the degree of double refraction, tensile strength and elongation of the regenerated silk.