

繭糸の構成に関する研究 (XVI)

其の一：熱処理による絹糸腺内絹物質の變性に就て

萩原 清 治*

Kiyoharu OGIWARA : Studies on the Constitution of Cocoon silk
On the Difference of the Denaturation of the Liquid Silk
in the Silk-Gland to be Caused by Heating

(1953年9月15日受理)

I 緒言

著者は既⁽¹⁾に絹糸腺内の液状絹の水分散液を加熱して凝固を促す場合に NH_3 の発生することを報告した。

之は絹糸を構成しているアミノ酸の結合形式に変化を起し、更に進んで分解の過程も起り NH_2 基から NH_3 が生成されるものと考えた。此の様に構成アミノ酸の結合形式に変化が起きれば蛋白分子内に極性の変化が起り、其のために凝固生成物の性質にも変化を来すであろうと考えたので、此の推定を確めるために蚕体から取出した絹糸腺を其の儘加熱し、其の場合に発生する NH_3 の量を測り、更に凝固及繊維化能の変化に就て実験を行った。其の結果、以上の推定の様に加熱度を強くすると見掛上の凝固作用には大きな変化を見ないが NH_3 の発生量は増加し、又熱処理をした絹糸腺を牽引すると繊維化はある処理を限度として完全に停止することを認めた。本実験は昭和16年から18年迄の3ケ年間経続し、更に21年及22年の5ケ年間を春秋2期宛行つたが、何れも同じ様な結果を得たので其のうちの2, 3の例に就て報告する。

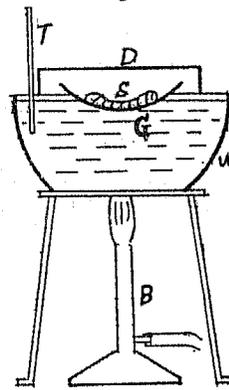
II 液状絹の加熱による繊維化能の 変化と NH_3 の発生

1) 実験方法

熟蚕を用いて之から絹糸腺を取出し、中部糸腺を第一図の装置によつて加熱した。

先づ一對の絹糸腺の中部のみを醋酸と醋酸ソーダで作つた緩衝液 (PH=7.0) で洗つた後、過剰水を濾紙で吸いとり G 上に入れ、同じ緩衝液 4~5 滴 (大体 0.2~0.3cc となる) を滴下し、所定の温度で所定時間処理した後、速かに湯盞から下し、其のうちの一本を 15~20 cm/秒の速度で牽引して繊維化の状態を調査した。此処

Fig. 1



B...バーナー S...試料
D...シャーレ T...温度計
G...時計皿 W...湯盞

に用いた牽引速度は無処理の絹糸腺を用いれば完全に繊維化する速度である。他的一本は其の儘 5cc の前記緩衝液を注ぎ、次に 0.15cc (3 滴) のネスラー試薬を加えた後、液のみをビーカーに移しとり、此処に現われた呈色反応を予め $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で作つた標準液とデュボスク比色計で比色して NH_3 -N 量を算出した。比色計による NH_3 -N 量の測定法は第 13 報⁽²⁾ で報告した。

2) 実験結果

(i) 加熱温度と繊維化能

Table 1. The relation between the time (t) which terminate the potentiality to become the fiber in the heating of liquid silk and the degree of its temperature (T).

Temperature		Time (1943)		Time (1947)	
Tc	log. T	t(m)	log. t	t(m)	log. t
20	1.301	427	2.630	427	2.630
30	1.477	125	2.098	125	2.098
40	1.602	50	1.699	50	1.699
50	1.699	20	1.301	20	1.301
60	1.778	6	0.778	6	0.778
70	1.845	4	0.602	4	0.602
80	1.903	1	0.0	1	0
90	1.954	0.5	-1.699	-	-
98	1.991	0.33	-1.522	0.33	-1.522

注……ゴヂは計算値

第一表の様に加熱温度を上昇すると共に繊維化能は抑制される。此の温度と時間との間には $t = aT^b$ の関係が認められ、上の実験の結果から実験式を求めると

$$\log t = 9.025 - 4.8 \log T \dots\dots (1943)$$

$$\log t = 9.011 - 4.645 \log T \dots\dots (1947)$$

となつた。此の式から接触温度 30° 及 20° の場合の繊維化停止時間は其れ 125分及 427分が得られた。(実際には此の様な温度では色々の他の原因が介入して誤差が大きく測定出来ない) 然るに此の様な繊維化能の低下も加熱後醋酸液で処理すると僅か乍ら恢復して無処理区に対して繊維化能の停止する時間は延長して来た。

Table 2. Terminative time of the potentiality to become the fiber.

Temperature. (C)	Non-treatment minu. (A)	Treated on 60 sec. it after heating the A and B minu. (B)	The defference between the A and B minu.
40	50	150	100
50	20	54	34
60	6	10	4
70	3 sec.	4 sec.	1 sec.
80	80	120	40
90	30 "	60	30
98	20	36	16

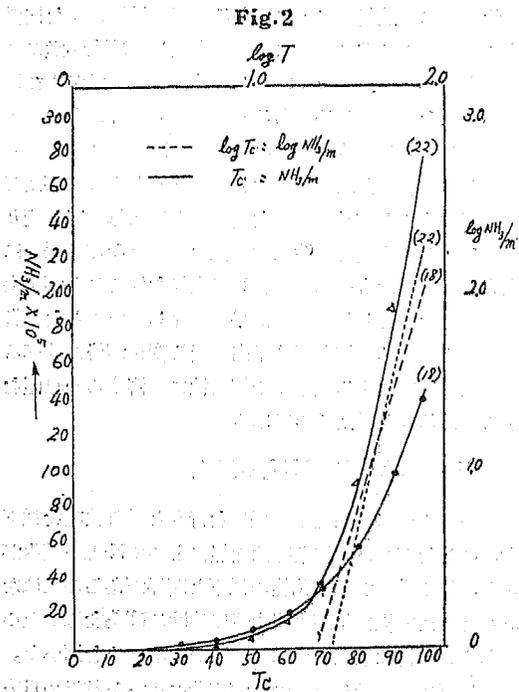
此の様に酸液処理によつてある程度の繊維化能を恢復するのはアミノ酸の分解によつて生成したNH₃が酸によつて中和され絹糸中から離脱し、残留アミノ酸が再び結合の機会を生ずるためであろう。以上の処理によつて繊維化能を停止した液状絹は、凝固能には殆ど変化が見られなかつた。例えば熱処理をした液状絹を指間で押えて強く圧迫すると容易に凝固を起すことは無処理区と変わりがなかつた。赤堀博士⁽⁹⁾は大豆蛋白で繊維を作る場合に生大豆から得たものは繊維化して入織を作ることが出来るが、之を加熱したものは最早繊維化しないことを報告している。上述の様な絹分子内に起る変化が後に述べる様な上簇温度による蘭糸質の相異性に影響する一原因をするのであると考えるのである。

(ii) 加熱温度とNH₃の発生

第一表の様に絹糸線は熱処理を行うと繊維化能を低下することを知つた。絹糸線は加熱によつてNH₃の発生が起り、此の発生が繊維化能の低下と関係があるのではないかと考えて繊維化能の停止時に於けるNH₃を測つたのである。試料は前記の様に絹糸線の中部のみを用いた。又試料毎には秤量しなかつたが実験に用いた試料の目方は平均0.385~0.4125g、乾物重にして0.1155~0.1225gであつた。此の平均乾物量を0.1195gとして計算の基礎とした。

Table 3. The generation of NH₃ in the terminative time of potentiality to become the fiber.

Temperature		mg/cc of NH ₃ in minnte. (1943)		mg/cc of NH ₃ in minnte (1947)	
Tc	log. T	NH ₃ × 10 ⁶ (W)	logNH ₃ (W)	NH ₃ × 10 ⁶ (W)	log NH ₃ (W)
30	1.477	2.09	0.301	1.155	0.060
40	1.602	4.00	0.602	3.321	0.531
50	1.699	9.40	0.973	5.830	0.766
60	1.778	18.10	1.257	16.260	1.200
70	1.845	32.00	1.510	35.110	1.545
80	1.903	58.20	1.765	93.250	1.969
90	1.954	99.80	1.991	191.000	2.281
98	1.991	141.00	2.143	270.000	2.414



- 備考: 1. W……片側絹糸線の加熱により1分間に発生するNH₃を5ccの水に溶して得た液, 1cc中に含まれる量
 2. 加熱に当つてNH₃の放散が行われるがこの量はPH=6~7に於ては全量の1~2%である。(第13報参照) 此の量は計算に入れなかつた。
 3. 品種は日112×支110(秋)(1943)及日115×支108(春)(1947)を用いた。

此の表の様に繊維化を停止する場合, 単位時間内のNH₃発生量は温度の上昇と共に増加していることを知つた。そして第3表を図示して(Fig. 2)此の図から実験式を求めて見ると

$$\log W = -4.248 + 3.153 \log T \dots (1943)$$

$$\log W = -7.008 + 4.68 \log T \dots (1947)$$

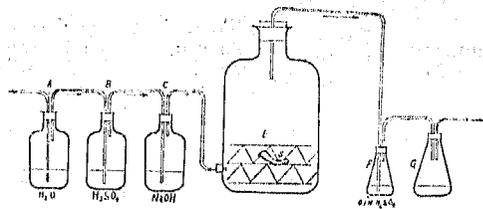
となつた。第3表の30度区は此の式から求めた計算値である。30度と云う温度は夏秋期の営繭時には常に遭遇する温度である。以上の様にNH₃の発生が繊維化能と密接な関係があるとすれば上簇の際にNH₃の発生が行われる様な状態で営繭が行われれば前述の理由から生成繊維の性質は当然変化して来ると考えねばならない。又此の変化は他の蛋白質の場合と同じ様に水分の存在に於て, 促されることも推定に難くない。絹の吐糸に当つては絹物

質内には常に多量の水分が含まれており, 此の水分が放散され乍ら繊維が形成されることは既に第11報で報告した。

(iii) 営繭時に於けるNH₃の発生

著者は第13報(4)で液状絹の水分散液をアルコールで等電点附近で炭固を行い, 液状絹は体内で熟成中及吐糸中ではNH₃の発生は無いだろうと報告して置いた。然るに以上の実験によつて加熱温度を低下して常温状態においても, 理論的にはNH₃の発生が起ることになるので, 吐糸過程に於てNH₃の発生が起るか否かを第3図の装置で実験した。

Fig. 3



成熟した蚕を簇中で吐糸させ, 其の間に排尿を終らせた。此の蚕を簇を入れたE部に收容し, 営繭させた。Fには 0.1N. H₂SO₄ 液, 20cc を入れ, Gを経てサッカーに接続した。Eに供給する空気は, A, B及Cを通してCO₂及NH₃を除く様にした。此の様にして営繭終了後迄通気してE内に出るNH₃をFに集め0.1N. NaOH液で滴定しNH₃量を求めた。又一方に於てE内に蚕を收容しないで前と同じ時間通気した場合のF内のNH₃を求めた。そして両者の差を吐糸中に発生して放散したNH₃とした。試料は1回6頭宛を收容し, Eの容積は20立であつた。次に結果の一例を示す。

- (1) 6月26日実験を始め, 28日終り, 総時間67時間。
 - (2) 其の間のNH₃発生量(滴定量)は0.0007873gであつた。
 - (3) 試料は6頭を用い, 営繭終了後の全繭層量は, 1.957g(乾物量)で, 1頭当り0.321gであつた。
 - (4) 蚕を收容しないで通気した時のNH₃は0.00026gであつた。
 - (5) 室温は実験中25~30°Cの変化があつた。
 - (6) 湿度は90~100%の間で変化した。
- 此の実験から1頭当りのNH₃を求めて見ると, 次の様になる。

$$6 \text{ 頭の蚕によるNH}_3 \text{量, } 0.0007873\text{g} - 0.00026\text{g} \\ = 0.0005273\text{g}$$

1頭分のNH₃量, $\frac{0.0005273g}{6} = 0.0000878g$

1頭当り 1分間のNH₃量, $\frac{0.0000878g}{67 \times 60} = 0.0000218mg$

繭層1g当りのNH₃量, $0.0000878g \times \frac{1}{0.3261} = 0.000269g$

此の量を繊維化能を停止する場合に発生する第3表の数字と比較して見ると片側絹糸腺から得られる繊維量を平均0.1195gとし、両側絹糸腺から発生するNH₃を求めると、

$0.0000218mg \times \frac{0.239*}{0.3261} = 0.00001597 mg/分$ (*試料の乾絹糸腺重)

此の値を液状絹の繊維化を停止する場合のNH₃量と比較すると、第一表の30度区を例にとれば、0.0001155mg/分(1947)、又は0.000209mg/分(1943)に対して0.00001597mg/分となり、前者に対しては13.8%、後者に対しては7.6%になる。此の様な結果から考えると至は吐糸中にもNH₃の発生が起り、其の発生が主として繊維から起るのではないかと考えられる。此の様に吐糸中にNH₃の発

生が起り、更に此の発生量が放置室の条件によつて異なるとすれば、営繭室の条件によつて生成される繊維の性質も変化して来るものと推定される。第13報に於てNH₃の発生を認められなかつたのはアルコールによる凝固であつて本実験の条件とは異なるためであらうと気付くのである。従つて第13報で吐糸中にはNH₃の発生は見られないと述べたことは訂正されなければならない。特に営繭室が多湿の場合に此の発生が著しいことも上の実験から推定出来るところである。

III 営繭室の温湿度と生成繊維の性質

絹糸腺内にある液状絹の加熱変性が行われる場合には、生成繊維の性質にも変化が起るであらうと考えられるので、之を確かめるために温湿度を変化して上簇した場合の生成繊維に就て強度及伸度を調査して次の結果を得た。実験条件は結果を明かにするために大きな差を付けた。

(i) 温度を変化した場合の強伸度の変化

Table 4. Relation between the properties of cocoon silk and temperature in the cocooning room

Temp. (C)	30		36		40	
	Stress g/d	Elongation %	Stress g/d	Elongation %	Stress g/d	Elongation %
Layers of cocoon						
Outer layer 100 (Kai)	3.438	19.84	2.912	16.43	2.652	15.11
Middle layer 300 (Kai)	3.152	14.96	2.914	15.39	2.796	13.16
Inner layer 550 (Kai)	3.182	14.47	2.624	11.14	2.216	9.39

備考：上簇室の温度65%

40°区 2.33d

5粒繰生糸をセリメーターで測定

測定室温30°度 温度65%

温度別繰度30°区 3.37d, 36°区 2.65d,

(ii) 湿度を変化した場合の強伸度の変化

Table 5. Relation between of the properties of cocoon silk and relative humidity in the cocooning room.

R. H. %	65		95	
	Stress g/d	Elongation %	Stress g/d	Elongation %
Layers of cocoon				
Outer layer 100 (Kai)	3.438	19.84	3.162	20.22
Middle layer 300 (Kai)	3.152	14.96	3.128	16.45
Inner layer 550 (Kai)	3.183	14.47	2.643	14.14

備考：上簇温度30°度 温度別繰度 65%区 3.37d, 95%区 3.3 d, 其の他第4表と同じ

36度区、40度区の営繭は極めて不活潑で上簇頭数各実験区共、30頭中36度区は5頭、40度区は10頭の薄皮繭があり、之等は何れも死繭繭であつた。又36度区より40度区に於て営繭速度おそく、40度区は吐糸終了迄に30度区の約2倍の4日間を要した。以上の様に(i)に於ては高温区昇織度は細くなり、強伸度共に低下している。又(ii)に於ては湿度の増加と共に太さには差を認めないが、強伸度共に著しく低下した。従来此の方面の研究は渡辺⁽⁹⁾、小原博士⁽¹⁰⁾のものがある。同氏等は高温、多湿上簇繭糸は品質を低下し、就中強度の低下の外、染色性に变化を来すことを指摘している。此の原因として絹糸が酸性から塩基性に变化するためとした。即ち普通の絹糸(フィブロイン)は塩基性色素に染まるが、高温多湿上簇糸は次第に酸性色素に染まる様になる。又精練に高湿度を用いるか、長時間処理すると、同じ様に酸性色素に染まる様になる。

此の様な性質の変化は処理中に於けるNH₃の発生と云うことで説明が出来る。又清水氏⁽⁸⁾は加熱変性をした液状絹のX線図で繭糸に見られない特種な干渉環が現われ、之は精練絹糸のものに類似するが干渉図は之れより稍不明瞭であると述べている。此等のことから液状絹は加熱処理によつて、変性の完全な最終的段階に達するものと考えている。著者は本研究の結果から液状絹は加熱によつて化学的变化を起し、NH₃の発生を主な変化とし、分子の結合状態に差異を生じ、前述の様な諸性質に変化を起すものと考え。高压、高温精練が絹の強伸度を低下することに就ては、幾多の研究があり、変性が高温、多湿、特に湿度の影響を大きく受ける。営繭直後の吐糸繊維が多量の水分を含んでいることは液状絹の含水量の多い所からも容易に考えられる。

IV 摘 要

本研究によつて次のことを知ることが出来た。

1. 絹糸腺内の液状絹の熱処理を行うと繊維化能が低

下する。繊維化能は温度が温高くなる程低下し、其の関係は $t = aT^b$ で現わすことが出来る。そして熱処理後、適当な酸液に浸すと繊維化能は或る程度恢復する。

2. 液状絹は熱処理によつて分解をしてNH₃を発生する。そして処理温度と単位時間内に発生するNH₃との間には $w = aT^b$ の関係が成立つ。又(1)の繊維化能の変化とNH₃の発生との間には密接な関係がある。そして処理温度が低いとNH₃の発生は少ない。 $w = aT^b$ に於ける変曲点は60~70度(C)附近にあつた。

3. NH₃の発生と共に生成繊維の性質を变化する。

4. 営繭の場合にNH₃を発生する量は、本実験条件では液状絹が30度で繊維化を停止する時に発生するNH₃量の7.64~13.83%であつた。

5. 高温、多湿上簇繭糸の性質がNegativeからPositiveに変化し、又強度の低下することは、NH₃の生成による絹分子の結合性の变化とアルカリ性への移行のためであろう。

6. 繭が熱処理を受ける工程、例えば乾繭、煮繭高温精練等を行う場合に起る絹の性質の变化は、上の様なことが有力な原因となるであろう。従つて絹糸の生成時は勿論、之を加工する場合にも多湿又は水分の存在に於て処理が行われる場合には此の様な変化が多少乍ら常に起るであろう。

文 献

- 1 荻原清治 日本蚕糸学雑誌 14, 3.4, (1943)
- 2 (1)に同じ
- 3 赤堀四郎 高分子 2, 2, 5~9, (1953)
- 4 (1)に同じ
- 5 渡辺綱男 日本蚕糸学会講演集 1, 46, (1934)
- 6 小原龜太郎 日本蚕糸学雑誌 6, 2, (1940)
- 7 同上 理化学研究所彙報 11, 8, (1932)
15, 7, (1936)
- 8 清水正徳 蚕糸試験場報告 10, 7, (1941)

其二：抽出絹物質の乾燥速度に就て

On the D ying Velocity of Liqu'id Silk taken cut from
the Silk Worm

I 緒 言

中部糸腺内の絹物質は自重の230~250%に達する多量の水分を含んでいる。此の絹物質が吐糸される場合には

繊維の形は吐糸孔の形に従つて成型され、同時に大部分の水分を散逸して固化繊維になる。水分の発散速度が形成される繭糸乃至繭の性質と密接な関係のあることに就ては既に多くの研究がある。此の水分の発散速度を直接

測定することは困難である。著者は次の方法で抽出絹物質の水分発散速度を測定した結果から、正常吐糸による繭糸の水分発散速度を推定して見た。

II 抽出絹物質の水分発散速度

1) 実験方法

熟蚕体から抽出した中部糸線の中央部約2cmを切りとり、其の儘のもの、1%醋酸液に30秒浸漬したものとを

cm15sec1cm/sec の速度で其れ其れ5, 10, 15倍及凝固増大点迄牽引した後、中央部を適宜の長さに切りとり、1定時間毎に重さを計り水分の発散状態を測定した。測定室温は29~30度、湿度は56~60%、品種は日115×支108を用いた。凝固増大点は伸長した直後、張力を除いても伸した絹試料の収縮が起らない牽引倍数である。其れ以下の牽引区は牽引倍数の小さくなる程、伸した試料の収縮が多くなる。

Table 1. The evaporating velocity of moisture in the silk substance.

Classification	Degree of stretching	Items	The elapsing time in after stretched (minute)										Water content of sample (g)	Dry weight of sample (g)
			0	5	15	30	40	60	120	180	240	300		
Non-treated	0	Weight of evaporation of water (g)	0			0.046		0.066		0.104	0.107	0.1097	0.1097	0.0403
		% of decreasing of moisture	0			41.9		60.25		95.1	97.8	100		
		Weight index of sample (%)	100			69.33		56.00		30.66	28.66	26.85		
		Ratio of moisture (%)	73.15			61.27		52.05		12.73	6.34	0		
	5	Weight of evaporation of water (g)	0	0.01	0.02	0.031	0.038	0.047	0.049				0.049	0.0275
		% of decreasing of moisture	0	20.2	40.8	63.3	77.7	96.0	100					
		Weight index of sample (%)	100	86.92	73.85	59.47	50.32	38.56	35.94					
		Ratio of moisture (%)	64.5	58.64	51.33	39.56	28.57	6.78	0					
	10	Weight of evaporation of water (g)	0	0.006	0.019	0.031	0.037	0.044	0.0455				0.0455	0.0245
		% of decreasing of moisture	0	13.17	41.8	68.2	81.4	96.6	100					
		Weight index of sample (%)	100	91.42	72.85	55.71	71.14	37.14	35.0					
		Ratio of moisture (%)	65.0	61.71	51.96	37.17	24.24	5.76	0					
15	Weight of evaporation of water (g)	0	0.007	0.022	0.034	0.0366	0.038	0				0.038	0.014	
	% of decreasing of moisture	0	18.41	57.8	89.6	96.3	100							
	Weight index of sample (%)	100	84.53	61.68	46.61		34.92							
	Ratio of moisture (%)	73.07	68.88	53.33	22.22		9.00							
35 (max) C.I.P	Weight of evaporation of water (g)	0	0.018	0.0317	0.042	0.0447						0.0447	0.0235	
	% of decreasing of moisture	0	34.8	91.0	94.0	100								
	Weight index of sample (%)	100	83.7	53.4	38.3	34.3								
	Ratio of moisture (%)	65.45	59.0	35.71	10.3	0								

Treated by CH ₃ COOH 1%	0	Weight of evaporation of water (g)	0		0.05	0.066	0.119	0.1227	0.1235	0.1235	0.0415	
		% of decreasing of moisture	0		40.5	53.3	96.4	99.2	100			
		Weight index of sample (%)	100		69.09	60.0	27.87	25.63	25.15			
		Ratio of moisture (%)	74.84		61.96	58.08	9.78	4.26	0			
	5	Weight of evaporation of water (g)	0	0.0168	0.0338	0.0518	0.0688	0.0745			0.0745	0.0345
		% of decreasing of moisture	0	22.02	44.4	68.6	91.3	100				
		Weight index of sample (%)	100	85.32	69.72	53.21	46.61	31.65				
		Ratio of moisture (%)	68.34	62.90	54.6	40.51	15.85	0				
	10	Weight of evaporation of water (g)	0	0.015	0.03	0.045		0.053			0.053	0.022
		% of decreasing of moisture	0	24.61	49.22	73.8		100				
		Weight index of sample (%)	100	79.45	58.9	46.0		30.10				
		Ratio of moisture (%)	72.60	62.06	48.83	21.42		0				
	15	Weight of evaporation of water (g)	0	0.0097	0.0217	0.0307		0.0337			0.0337	0.015
		% of decreasing of moisture	0	28.7	64.4	91.0		100				
		Weight index of sample (%)	100	80.1	55.44	42.15		30.8				
		Ratio of moisture (%)	69.19	61.53	44.44	16.66		0				
35 (max) C.I.P.	Weight of evaporation of water (g)	0	0.0115	0.0365	0.0465	0.057	0.0575			0.0575	0.0255	
	% of decreasing of moisture	0	17.7	60.3	77.0	94.2	100					
	Weight index of sample (%)	100	86.14	56.02	33.96	31.32	30.72					
	Ratio of moisture (%)	69.27	64.33	45.16	30.13	9.23	0					

備考:

- 1 蒸発量は各時間毎の蒸発水分量を示した。
- 2 水分減少度は抽出直後、又は牽引直後の試料の重量と測定条件下で一定になる絹物質の乾物量との差を含水量とし、之の量を 100とした場合の各時間毎の蒸発量を%で示した。
- 3 重量の指数は原試料を 100とした場合の試料の減量を%で示した。
- 4 含水量率は各測定時の試料の目方を 100とした場合の、乾物量と水分量との比を示したもので表では水分の比率を示した。
- 5 各試料の重量測定は処理した後に均一に形成されたと認められる部分を適宜の長さに切断して行つた。又以上の実験から形成された絹物質の単位表面積当りの水分放散量を前と同じ様に各時間毎に測つて次の結果を得た。(第2表)

以上の実験から絹物質の乾燥過程は他の被乾燥物と同様な過程⁽¹⁾をとることがわかる。此の過程の状態は絹物質の牽引倍数によつて異つてゐる。即ち無牽引区は恒率過程が約30分に亘つて現われているが、牽引倍数を増すと此の時間が短縮し、5~10倍区附近で消失してゐる。そして初めから減率過程の段階に入る様に見える。此の様子牽引倍数の異なる絹物質に於て、水分の放散速度に差を生ずるのは、生成される繊維の構造に相違⁽²⁾を来し、抱水能に差を来すため、牽引倍数の少ない間は組織内の水分の移動が困難な構造をとり、又離漿現象も見られないが、牽引倍数が増して来ると、水分の移動は容易となり、離漿現象を起して来るために蒸発は極めて良くなる。蚕が吐糸を行う場合に絹物質の乾燥速度は吐糸時の牽引倍数と、生成繊維の太さとに關係する。今以上の実験値をもとにして營蠶の場合の絹繊維の水分蒸発速度を推定して見よう。

Table 2. The evaporating moisture in unit surface area of silk substance.

Class.	Deg. of stretched	Water content of sample (g)	Items	The elapsing time (minute)								Avelage quantity of evaporating moisture Per. m. (mg)			
				5	15	30	40	60	120	180	240		300		
Non-treated	0	0.1097	T. E. (mg) E. per/cm ² (mg)			1.50 0.727			0.66 0.362			0.31 0.254	0.05 0.044	0.048 0.048	0.366
	5	0.049	T. E. E. per/cm ²	2.00 1.28	1.00 0.767	0.73 0.58	0.70 0.58	0.45 0.378	0.033 0.028						0.400
	10	0.0455	T. E. E. per/cm ²	1.20 0.29	1.30 0.418	0.80 0.28	0.60 0.222	0.35 0.133	0.25 0.10						0.378
	15	0.038	T. E. E. per/cm ²	1.40 0.442	1.50 0.532	0.73 0.339	0.26 0.132	0.07 0.035							0.630
	35 C.I.P.	0.0447	T. E. E. per/cm ²	2.20 0.273	2.07 0.258	0.72 0.105	0.27 0.043								1.12
Treated by 1% CH ₃ COOH	0	0.1235	T. E. E. per/cm ²			1.70 1.01			0.50 0.306			0.44 0.361	0.04 0.041	0.03 0.032	0.401
	5	0.0745	T. E. E. per/cm ²	3.20 1.33	1.70 0.91	1.20 0.69			0.32 0.19						1.24
	10	0.053	T. E. E. per/cm ²	3.40 0.99	1.50 0.488	1.00 0.395	0.60 0.25								1.32
	15	0.0337	T. E. E. per/cm ²	3.90 0.61	1.20 0.29	0.60 0.149	0.30 0.079								0.84
	35 C.I.P.	0.0575	T. E. E. per/cm ²	3.10 0.28	2.50 0.23	0.66 0.075	0.60 0.069	0.25 0.022							1.44

備考：T. E. ... Total quantity of the evaporating moisture.

E. per/cm² ... The quantity of the evaporating moisture per cm² of the surface area of the silk substance.

■ 営繭時に於ける絹繊維の乾燥速度

営繭室の温湿度が一定で、牽引倍数も一定であると仮定すれば吐糸された繊維の乾燥速度は其の表面積に比例する筈である。今上の実験で測定した牽引直後及乾燥した絹の直径の変化を基礎として、吐糸繊維の吐糸直後及乾燥後の直径の変化を求めて見よう。今乾燥した絹の太

さを3dとし、1dの断面積(49)を100μ²とすれば此の繊維の直径は、19.4μとなる(断面積を円形と仮定する)、そして吐糸絹の牽引された倍数を5倍とすると、吐糸直後の直径は35.8μとなる。此の値をもとにして牽引倍数を変化した場合の乾燥後の絹の直径を求めると次の表の様になる。

Table 3.

Class.	Deg. of stretched	The silk by artificial stretching (A)			Ordinary cocoon silk (B)	
		Dia. of wet silk (mm)	Dia. of dry silk (mm)	Dia. of dry silk / Dia. of wet silk × 100 (%)	Dia. of wet silk (μ)	Dia. of dry silk (μ)
Non-treated	5	0.70	0.38	54.5	35.8	19.4
	10	0.80	0.41	51.2	35.8	18.3
	15	0.42	0.21	50.0	35.8	17.9
	35 (C. I. P.)	0.60	0.30	50.0	35.8	17.9
Treated with 1% CH ₃ COOH	5	0.98	0.53	54.3	35.8	19.3
	10	0.70	0.38	54.8	35.8	19.6
	15	0.78	0.42	54.0	35.8	19.2
	35 (C. I. P.)	0.74	0.36	48.5	35.8	17.4

備考：3dの正常繭糸の乾直径を19.4μとし、無処理区の5倍牽引区の収縮率54.5%として、吐糸直後即ち水分の放散が始まらない絹の直径を求めると35.8μとなる。

此の直径を元直径として10、15倍区及35倍区の乾直径を求めたものが吐糸繭糸の乾直径である。醋酸処理区も同じ様にして求めた。

今第3表の抽出絹及吐糸繭糸の直径の比率をもとにして營繭時の繭糸が水分を放散して安定化する迄の時間を算出して見ると次の様になる。

Table 4.

Class.	Deg. of stretched	Drying time of artificial stretching silk (m)	Drying time of ordinary cocoon silk (m)	Ratio of cross sectional area of A and B
Non-treated	5	120	6	1
	10	120	5.4	2.63
	15	60	5.15	2.03
	35	40	2.4	5.15
Treated with 1% CH ₃ COOH	5	60	2.2	1
	10	40	2.02	1.42
	15	40	1.83	2.28
	35	40	1.93	4.60

以上の計算結果から見ると繭糸は吐糸されて、水分の発散が停止する迄に、最長6分、最短2分を要することになる。即ちこの時間中に繭糸は、水分の放散、変形、変質が行われる。そして吐糸直後の繭糸は牽引倍数⁽⁴⁾の少ないものは、弾性変形度高く、牽引倍数が多くなると次第に可塑性変形度が高くなる。熟蚕によつて吐糸される繭糸は、品種及上簇条件によつて元の液状絹の熟度に相異があると共に、牽引倍数が異なるので、前述の様に水分の放散速度が異ると共に繊維の収縮力に差が生ずる。そのために繭形の形成に当つた繭層表面に現われる縮緬の形態緊緩に差異を生ずるのである。

IV 摘 要

以上の実験によつて次の結果が得られた。

1 蚕体内から取出した無牽引状態の絹物質は、常温で放置しておくとも水分の放散が停止する迄に、約5時間を要する。之を牽引すると倍数を多くするに従つて、乾燥速度は速くなり凝固増大迄牽引すると、約40分で水分の放散が停止する。

2 乾燥過程は一般乾燥物と同じ様な過程を成るが、牽引倍数を増すと恒率乾燥帯が少なくなり、5~10倍附近で之が消滅する。

3 抽出絹糸腺の水分発散速度をもとにして、營繭の場合の絹の乾燥速度を求めて見ると最長6分、最短2分内外となる。此の時間は上簇環境に左右され、そして此の時間こそは、吐糸時の牽引倍数と関連して繭糸及繭層の性質を決定する重要な因子となる。

本研究に使用した材料は何れも本学、養蚕学科、山口及竹田研究室から恵与されたものである。此処に同氏等に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1 鈴木三郎 ‘乾燥論’ 78~80頁 (1938)
- 2 荻原清治 信州大学紀要(繊維学部) 2, (1952)
- 3 荻原清治 蚕糸学雑誌 II, 2, (1938)
- 4 荻原清治 日本蚕糸学雑誌 8, 3, (1937)

Summary

Part 1

From the writer's experiments on the relation between the heating of liquid silk and generation of NH₃, the following results could be obtained.

1. By heating, liquid silk in the silk gland of the silk worm (Bombyx Mori) decreases its potentiality to become a fiber. But when he treats it with a dilute acetic acid solution after heating, the potentiality to become a fiber recovers a little.

2. Liquid silk generates NH₃ by heating. There is the following relation between the amount of generation of NH₃ in the unit time and the heating temperature.

$$W = aT^b$$

when W = weight of NH₃ to generate per minute.

T = heating temperature.

a, b = constant.

In his experiments, when the temperature was from 23 to 30°C and the relative humidity was 90% while the silk worm built its cocoon, the amount of the generation of NH₃ was from 7.6 to 13.83% of that amount of NH₃ which was generated till the termination of the potentiality to become a fiber in 30°C.

3. The heating not only generates NH₃, but also deteriorates the quality of the produced fiber.

In case of cocooning of the silk worm in the high temperature and the high relative humidity, the stress and elongation of the cocoon silk become weaker and its nature change; that is to say, the silk fiber converts itself from negative into positive ion account of those condition. This is due to the

fact that the combining power of fibroin particles becomes weaker and the properties of the silk fiber become alkaline.

Therefore when the cocoon and the cocoon fiber are treated in the high temperature, a chemical reaction can be presumed to take place, especially conspicuously when much moisture exists.

Part II

From the writer's experiments on the drying velocity of liquid silk taken out from the silk worm, the following results could be obtained.

1. The larger the multiple of stretching is, the

more rapidly the evaporating velocity of the moisture in the silk fiber becomes.

2. The above fact can be surmised to be caused by the decrease of the moisture content and the easier translation of the moisture in the structure of the silk fiber.

3. From the above experiment, the time of drying up and stabilization of the generated cocoon silk fiber has become 6 minutes in maximum, and 2 minutes in minimum, in case of the cocooning of the matured silk worm.

(Laboratory of Filature Materials, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University.)