

家蠶繭絲セリシン固定に關する研究 (V) フォルムアルデハイド溶液の PH 價の影響

小 松 忠 一 郎

Chūichirō KOMATSU: - On the fixation of mulberry-cocoon-silk sericin (V)
 The effect of PH. value in formaldehyde solution.

緒 言

コロイド粒子はその界面電氣現象として電荷を有する時のみ安定であつて、コロイド溶液が中性になつた場合には電氣泳動を示さずして、凝固することは已にコロイド化學の示した所である。之を反對に未だ分散せざるコロイド物質の方面から考ふれば、その構成粒子の電荷を中性状態に持ち來した際のみ最も安定状態に置かれたもので、崩壊さか damage さか云ふ現象には最も堅固要塞とも云ふ可きである。

絹絲蛋白質がコロイド粒子の聚合であつて、その諸性質については已に金子英雄博士によつて廣範なる研究報告がなされて居る。従而絹絲にも最小膨化點、即ち安定電荷域 (Iso-electric zone) があつて Denham 及び Dickinson 兩氏は之に 4 種の電荷域のあることを金子博士は 3 種の電荷域のあることを指示した。而も金子博士は更に歩を進めて繭絲、Fibroin、及び Sericin に迄研究を及ぼし、各々異なる等電點を指摘して、其の構造の推察、繰絲、染色、仕上の各工程及び其他化學的操作に於ける注意を喚起したることは、今尙餘り昔日のこゝではない。今參考迄に同氏の著「絹絲化學」より引用して之を掲載すれば次の如くである。

繭絲、生絲、Fibroin 及び Sericin の等電點

		等 電 點 (PH)				測 定 者
繭 絲	生 繭 絲	3.2	5.2	6.3		金 子 (1934)
	乾 繭 絲	3.0	5.0	6.0		〃
生 絲		1.4	2.8	3.8	4.7	Denham and Dickinson (1933)
				4.2		Meunier et Ray
絲		2.2	4.2 ¹	5.0 ²		金 子 (1934)
				4.6 (4.5~4.8)		Rastelli (1934)
フ イ ブ ロ イ ン		2.1 (1.4~2.8)				Hawley and Johnson (1930)
		2.0~2.3				Harries and Johnson (1930)
			3.9			中 島 (1934)
セ リ シ ン		2.1 ¹⁰	4.1 ¹⁵	5.2 ¹		金 子 (1934)
				5.1		Dumanski (1934)
			4.0			渡 邊 (1928)
ン			4.3~4.35			井 上 (1929)
			4.1			金 子 (1934)
	セリシン A		4.0			金 子 (1934)
	セリシン B		4.3			〃 (〃)

此の表にみる如く、繭絲は次第に Sericin を除くにつれて、その電荷域の降下することを知る。固より絹絲コロイド溶液の濃度、蠶品種、處理方法及び共存電解質の有無等々によつて多少の相異あるは勿論なれども、絹絲構造上に正負電荷の平衡状態が齎す役割の重大なることを知る。嘗つて渡邊綱男博士(1926)は蒸繭湯のPHが7を越えて増加すれば屑物量を減じ生絲量を増し、且つ線絲中落緒繭多く解舒不良となり、PHが6より減少すれば屑物量を増し、生絲量減ずることを報告せられ、又方面は異なるも掛谷、小西兩氏は人絹絲(等電點PH)の漂白に於て其溶のPHが絲の強伸度及び、純白度に及ぼす影響を調べ、此の兩點の結果を綜合して漂白溶の最適PHを9に認めたる等は、此の安定域の重要性を表はす一例である。

今吾々が行ひつゝある Sericin の固定にも、此の絹絲の等電域の影響は忽にすることを得ざるものである。Formaldehyde の吸着量の大小、吸着効果の如何、固定絲の強伸度、其他の物理的性質等實に影響する所は甚大であると思ふ。

之に關しては吸着量の響影の小範圍については、Smith, Max 及び Handler 氏(1939)が各種 Protein は PH 4.1~4.5 の Formaldehyde 溶液中に處理してその Reacted Formaldehyde 量の測定及び其の利害關係を報告せられ、又吉松、廣瀬兩氏は Formaldehyde 液の PH が吸着量に及ぼす影響を研究せられたのみで、絹絲については此の等電域と固定絲の性質についての報告は乏しい。故に著者等は研究の一端として之を報告せん。

實 驗

I) 試料及び Formalin 液調製:

(i) 試料: 本校産支 105×支 17 の春白の原料繭を用ひ、本校に於て常用線絲法に依る 14 中(生絲中含有水分率 7.2116%)を 1g 總につくりて用ふ。

(ii) Formalin 液: 日本薬局方を用ひ、その正確なる Formaldehyde 量を知る必要あるため、過酸化水素法を用ひて 20% 液を調製す。

II) Sericin の固定:

前記調製の 20% Formalin 液に HCl, KCl を緩衝劑として PH 1.70, 2.26, 2.26, 3.13, 3.79, 4.12, 4.86, 5.71, 6.52, 7.30, 8.07, 9.02, 10.78, 12.67 の各種溶液をつくる。各異つた PH の Formaldehyde 量 20% の溶比 1:40 として逆流冷却器付フラスコに入れ、無水分生絲の重量を各々計り各フラスコに 10 錠宛入れる。恒溫處理を必要とする故に箕作式調節器付島津製アクメ恒溫槽を用ひ、18°C (恒溫)にて 10hr. 處理す。處理したる試料は之を取出して軽く水洗して常溫乾燥す。

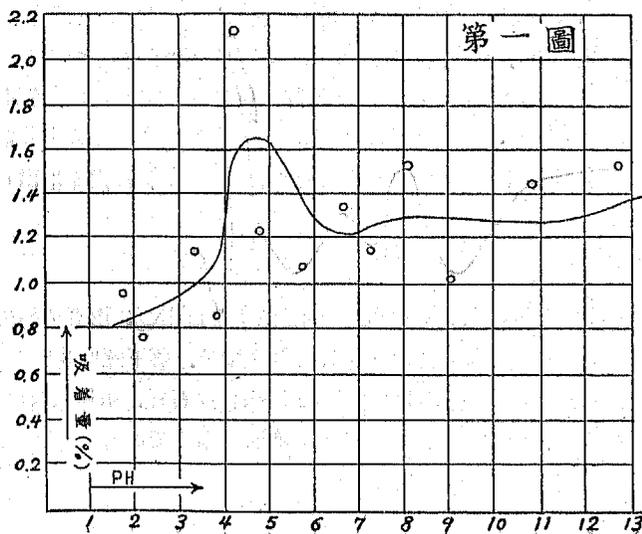
III) 強伸度及び吸着量:

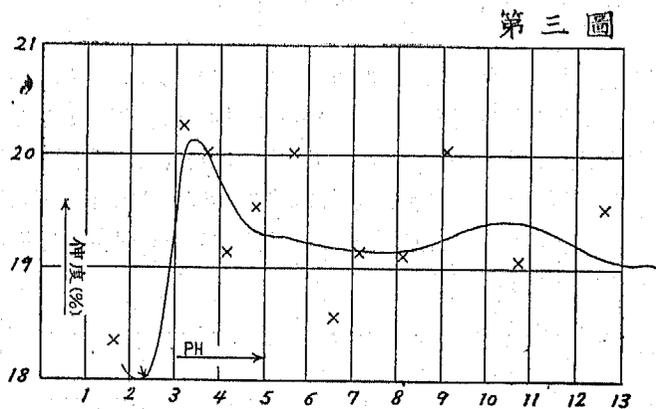
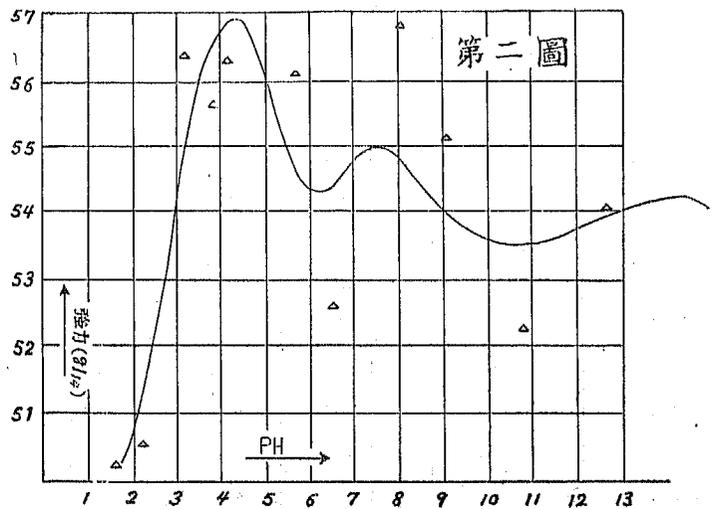
吸着量は普通の秤量法と前記 Formaldehyde 滴定法とを併用し、兩者の値の近似値をとりて發表す。又強伸度の測定には Schopper の強伸度計を用ひ、落下速度 20 $\text{cm}/\text{min.}$ にて測定し、恒溫室なき故に努めて 26°C 60% に調節し然らざる場合は石倉、小林氏及び E. Thiemann 氏(1940)の結果より補正したのである。其の結果は次表の如くである。

第 1 表

P H	吸着歩合	強 力	伸 度	色 澤 其 他
1.70	0.99	50.20	18.37	微黄褐色のくすみ多く、光澤落ち、稍手觸り粗硬の割合増加。
2.26	0.73	50.60	13.86	〃
3.13	1.16	56.45	20.39	〃
3.79	0.88	55.72	20.05	微々黄褐色のくすみをもち、光澤悪く、手觸り稍々粗硬。
4.12	2.12	56.33	19.39	〃
4.86	1.22	57.77	19.66	〃
5.71	1.09	56.21	20.69	〃
6.52	1.36	52.39	18.66	色澤手觸り稍々原絲と同様。
7.30	1.13	62.76	19.34	〃
8.07	1.52	56.84	18.95	〃
9.02	1.02	55.26	20.49	〃
10.78	1.45	52.32	19.24	〃
12.67	1.54	54.12	19.54	〃

此結果を圖示すれば、右圖の如く吸着量は PH4.12~4.86 に於て最高となり、それより再び低下して PH8.00 頃より上昇す。強伸度は PH 3.13~4.86 間に於て最高となり。強ひて云へば強力は PH 3.13~3.79 に於て最高を示し、嘗て金子博士が述べたる如き Formalin 液に 5min. 處理した生絲の PH は 3.05 に移行するのこ符號する點は興味あることと思ふ。固より原料によりて異なるは勿論なれど、此の等電域に於て Formaldehyde-amino acid 縮合體を形成し易く、從而凝固性には最も堅固な性を與ふるのである。而もそれより PH 價の小さな強伸度著しく低下し、特に強力に於いて著しく大なる強力には顯著な影響なく、寧ろ伸度に於て





考慮すべき點が多いと思ふ。即ち Formaldehyde 縮合性は PH 小なるにつれて活性となり、爲に Fibroin の内部に及び Fibroin micelle 間の彈性乏しくなり、PH 價大くなれば縮合性は不活性となり、延びて纖維の膨化性は大きなり、Fibroin micelle の構造に影響して、何れも伸度を減少するに至る。

Ⅲ) 精練度及び精練後の強伸度：

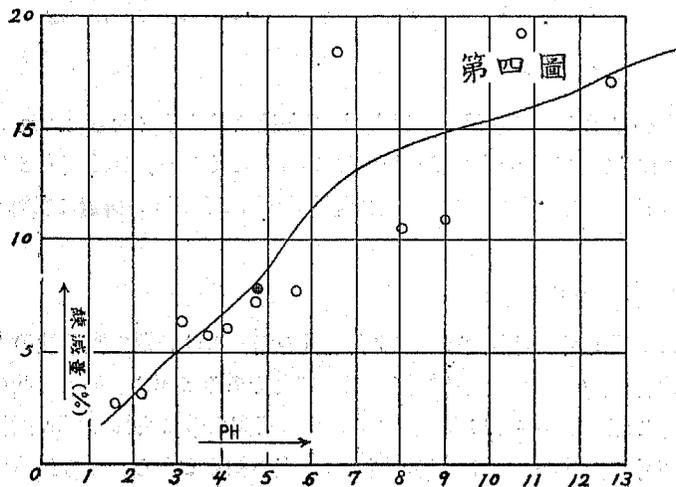
各種 PH の Formalin 液の縮合性に及ぼす有効性を知るには、單に吸着量の大小のみにては断定出來ず、固定絲の固定力の耐久性如何に係る事大であると思ふ。著者は此の目的のために前記固定絲を溶比 1:40 の逆流冷却器は、フラスコの蒸溜水中に入れて 2hr. 煮沸して、その練減率、強伸度及び外觀性状を調査す。其の結果は次表の如くである。尤も強伸度測定には前記方法と同様に行つたのである。

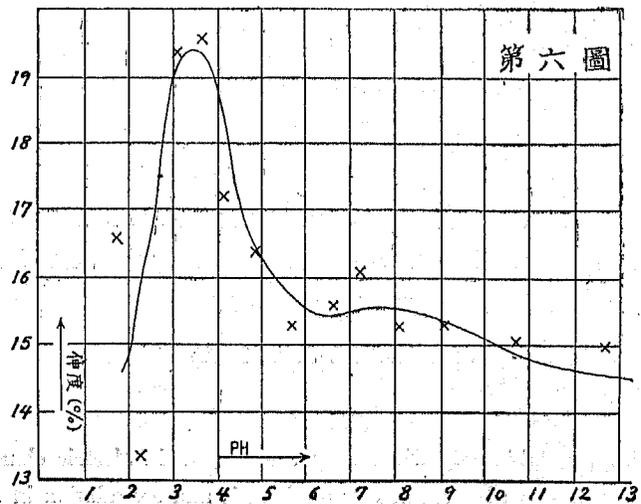
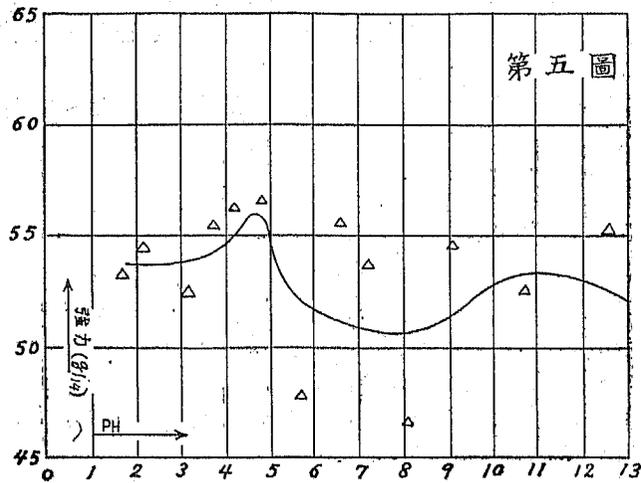
第 2 表

P H	練 減 歩 合	強 力	伸 度	色 澤 其 他
1.70	2.09	53.27	16.65	微黄褐色のくすみ多く、光澤悪く、益益手觸り粗硬となり、沸水處理前に比し捲縮性大となる。
2.26	3.07	54.33	13.44	〃
3.13	6.35	52.21	19.44	〃
3.79	5.58	55.32	19.60	微々黄褐色のくすみをもち、光澤悪く、手觸り少々粗硬。
4.12	6.18	56.40	17.27	〃
4.86	7.12	56.62	16.44	〃
5.71	7.85	47.99	15.34	所謂絹絲色澤を有し、少々柔軟。
6.52	18.50	55.44	15.57	〃
7.30	16.28	53.65	15.85	〃
8.07	10.51	46.64	15.33	〃
9.02	10.98	54.70	15.37	色澤良くなく、絲條崩壞の微あり。
10.78	19.30	52.59	15.17	〃
12.67	17.35	55.49	15.04	〃

以上の結果を見れば、練減歩合はPHの増加に比例して増大すれども、強力に於てはPHの影響は僅かにして、伸度は降下の傾向著しい。Formaldehyde、熱等によりて生絲の等電點降下は今更云ふ迄もないが、手觸りの點から相關的に考察すれば、等電點以下に降下するにつれて色澤は黄褐變の曇りを生じ粗硬の感増大し、等電點以上になると通常絹絲光澤を伴ひて柔軟となり。絲條の崩壞を來す。此點に關しては前記「Formaldehyde 固定法のPHの影響」の評を更に裏書するものである。

此所に疑問とするは手觸り粗硬の尺度にして、纖維については小西行雄氏の述べたるが如く⁽¹⁰⁾





論理的には次の如く考へられる。

絲の「かたさ」= 曲率の變化 = $EI = \sum^n E_n I_n$

此所に E は絲の彈性率、 I は慣性モーメントである。而も二ツのものは積の形で上の状態式に與り、互に分離するこは出來ない。

今此所にも是等を考慮に入れて科學的に表現さるべき各層に分類されるべきなれども、未だ之による基礎的研究方法もなく、又短時間に研究されるべきものでない。故に是等基礎研究は他日にゆづり、此所に諒解を求むる次第である。

結 論

1) Formaldehyde 液による固定絲は、アルカリ域に於て行へるものは吸着量を漸進的に増

し色澤、手觸り及び強力伸度には異状はないけれども、沸水に對する抵抗度乏しく、酸性域に於て行へるものは色澤は益々悪く、手觸り粗硬の傾向にあつて、而も強力伸度は等電域に於て最も影響を蒙むるこそ少く減少率少し。

2) Formaldeyde による Sericin の固定に當り、液の最適 PH は 4.2~4.6 位である。

(於上田蠶絲専門學校)

参 考 文 獻

- (1) 金子：絹絲化學 '935 140~189
- (2) Denham and Dickinson : Trans. Faraday Soc., 1933, 29, 300~305
- (3) 金子：日本農藝化學會誌 1934, 12, 1291~1294
- (4) 掛谷, 小西：染色研究所報 1940, 7, 1~11
- (5) A. K. Smith, H. J. Max and P. Handler : J. Phys. chem., 1939, 43, 347~357
- (6) 吉松, 廣瀬：纖維工業學會誌 1940, 12, 13~17
- (7) 友田 宜孝：工業分析化學實驗法 225~227
- (8) 石倉, 小林：蠶絲學雜誌 昭和10, 257~272
- (9) E. Thiemann : Mell. Textilber., 1940, 2, 21, 61~64
- (10) 小西：人絹界 1941, 7, 1~11
- (11) 小松：纖維工業學會誌 1940 10, 490~494

受理 昭和16年6月15日

On the fixation of mulberry-cocoon-silk sericin (V) The effect of PH value in formaldehyde solution

Chūitirō KOMATSU

(Received 15. June. 1941)

Résumé

Colloidal particles are stable only when they are placed in electric charge. Other hand, their colloidal solution has non behaviour of cataphoresis and coagulation in the neutral state so called „Iso electric point“

The sericin of silk are the aggregated matter of colloidal particles. Dr. H. Kaneko determined „the iso electric point of sericin“ by means of obtaining the curves of the ammounts of their precipitants produced with $\frac{1}{2}$ saturated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution, and thus the point obtained was PH 4.1. Moreover, he investigated the effects of this point on the cocoon-reeling, dyeing and finishing.

In this paper the author studied the effect of PH value on the fixation of sericin with the formaldehyde solution, and also to be found the most suitable point of the PH value at the fixation. The results obtained were as follow :-

(1) In the alkaline zone of the solution, the quantity of the formaldehyde absorbed, increased gradually according to the value of PH, but the colour, lustre, feeling, strength and elongation of the sample are similiar at any PH value, and the rate of scouring loss of

the fixed fibre was increased. In the acidic zone the colour and lustre of the fibre get weakened more and more, and their feeling became stiffly by and by. However, in the iso electric zone of sericin a little influence was observed upon the strength and elongation of silk fibre.

(2) The best PII value of formaldehyde solution for the fixation of sericin is 4.2~4.6, that is the same with the iso electric point of sericin. (to be continued)

(Imperial College of Sericulture and Silk-industry Ueda, Japan.)

皇紀二千六百年竝に上田蠶絲專門學校
創立三十周年記念講演會講演集出づ!!

菊版約一〇〇頁
定價金壹圓(送料共)

★刊新★

蠶絲科學講演集

第四輯

內容

時局下に於ける蠶絲對策

農林省蠶絲局長 吉田清二氏

合成纖維の發達の經路

大阪帝大纖維研究所長 理學博士 吳祐吉氏

蠶の品種に就て

片倉蠶業試驗所長 農學博士 小針喜三郎氏

新體制と經濟

ダイヤモンド社長 石山賢吉氏

申込所

長野縣上田市坂井田町

蠶絲學雜誌發行所

振替口座長野一四八六番