

綜 説

最近に於ける蠶絲化學と蠶絲の新利用に就きて

井 上 柳 梧

(1) 蠶絲化學は生物化學と密接なる關係を有するものであつて、生物化學の研究法が蠶絲化學の研究に應用せらるるもの多く、又桑及び蠶の生理化學的研究に就きては、生物化學上の研究概念が應用せらるる爲めに、生物化學の進歩に伴ひて蠶絲化學も進歩發達するものである。

由來絹に關する化學的研究は歐洲に於ては、主要なる養蠶國である伊佛に於て行はれたるものが多くあつた。然し絹絲の化學的組成に就いての研究は獨逸に於て行はれたるものが多いのである。是れは天然に産する比較的純精なる蛋白質として絹は容易に得らるるを以て、蛋白質化學の研究資料として使用されたる爲めである。

絹物質が蠶によりて絹絲腺中に分泌せらるる場合には半流動體の膠狀を爲して居るが、不安定にして容易に凝固せんとして居る物質である。吾人は本問題に就きて論ずるに當り、先づ液狀絹絲より始め Fibroin 及び Sericin に及ばんとする。

(2) 液 狀 絹

絹絲腺中に分泌せられたる液狀絹絲は、是れを限外鏡装置を以て觀察する時は、無数の小粒子を見る事が出来る。夫故に液狀絹は光學的には不均一なる物質であつて、Bechhold 氏の限外濾過装置を使用して液狀絹を濾過する時は、小粒子は除去せられて無色透明なる蛋白質反應をも呈せざる液が出来る。是れより液狀絹は Fibroin の粒子よりなる部分と粒子を含有せざる液體の部分と二相よりなる物質と考へらるるのである。液狀絹を構成せる粒子は活潑なる Brownian movements を爲し陰電性を有し、其大きさも極めて小にして、直徑 0.1μ 以下である。是等の粒子は漸次融合して大形となり、最初活潑であつた運動が漸次緩慢となつて、其直徑を増加し 1μ 内外となり、遂には著しく光輝を増加し、終に凝固状態に達するものである。液狀絹絲は空氣中に放置する時は 3—24 時間にして凝固するものである。然して此場合に炭酸瓦斯の存在、醋酸の注加、振盪及び攪拌等の作用は何れも液狀絹絲の粘度を増加せしめ凝固を促すものである。

液狀絹は普通蛋白質の沈澱試薬たるタンニン酸、鹽化水銀、黃血鹽、硝酸銀、硫酸銅、中性醋酸鉛、隣タングステン酸、醋酸、其他の酸性鹽類等によりて沈澱せらるるものである。

凝固絹絲の纖維化に就きては Fibroin の Micelle の纖維狀配列によるものである。液狀絹絲を構成せる粒子間の内部の摩擦を相當に増加せしめ、是を牽引する時は粒子は牽引せられたる方向に並列して、粒子と粒子とは互に融合して遂に非常に長い小纖維を形成するものである。

Micelle の配列の状態と絹纖維諸性質とは關係を有して居るものである。是れに就きて二、三の研究が發表されて居る。即ち Fibroin 纖維の強度は Micelle の配列良好なるもの程大である。伸度及び可逆延伸は濕度大にして、Micelle の配列悪いもの程大である。

尚ほ纖維の長さの方向及び是れと垂直の方向、即ち纖維の縦及び横の膨潤度は Micelle の配列の無秩序に近きもの程大である。尚ほ又 30°C 及び 50°C に於てフクシン溶液の吸着の程度を比較したるに、温度の高いもの程吸着の速度速かにして Micelle の配列の無秩序に近きもの

程速かである。

尚ほ液状絹絲の粒子は牽引によりて牽引の方向に融合して凝固し纖維となりたるものであるから、絹纖維の構造は多數の小纖維が集合して一の纖維を構成して居る状態を呈するものである。然して是等小纖維は纖維の方向に引く力に對しては抵抗性非常に強いものであるが、是れに直角なる方向の力、即ち纖維を横に裂かんとする力に對しては抵抗性非常に微弱である爲めに容易に裂け易い性質を有するものである。

(3) 生絹纖維

生絹纖維は蠶が吐出した儘の絹纖維を云ふのである。豊田今吉氏は生絹纖維に就きて研究し次の様な結果を得て居る。

生絹纖維の外部は Sericin 内部は Fibroin より成るも Sericin には Fibroin の Micelle の間を填充するものがあるを爲し、是れを接合セリシンと名づけて居る。生絹纖維を加壓釜によりて處理して溶解する状態を講究したのである。即ち生絹を水と共に 120°C 2 氣壓にて 30 分間操作を返復したのである。尚ほ是れと比較する爲めに石鹼練絹、苛性曹達、精練絹、薬灰汁精練古絹及び石鹼精練古絹等をも使用したのである。其結果生絹は加熱初期に於て溶出量大にして後次第に減少し、10回にて原試料の26%餘を溶出したのである。爾は生絹と類似し、精練したる絹の場合、即ち苛性曹達及び石鹼精練の場合には、接合セリシンが深く冒されて居る。尚ほ石鹼精練はアルカリ精練に比して絹崩壊作用は大である。

(4) Fibroin

Fibroin は絹纖維中最も重要なる部分を爲すものにして、絹纖維の75—80%を占むるものにして、其アミノ酸組成に就きては従來多くの研究がある。其主要なるアミノ酸として Glycocol, Alanine 及び Tyrosine の三つがある。其他の Amino acids は其含量甚だ僅かである。参考の爲めに従來行はれたる研究の結果を綜合して見る時は次の様である。

Glycocol	12.50—40.0%
Alanine	18.00—25.0
Leucine	0.70—2.25
Aspartic acid	0.75—2.90
Glutamic acid	0.07—3.00
Serine	0.70—1.75
Proline	0.70—2.50
Tyrosine	7.80—11.00
Phenylalanine	1.00—1.60

Diamino acids は Monoamino acids に比して其含量は甚だ僅少である。夫れが爲めに Diamino acids の方面に關する研究は餘り行はれないのである。Monoamino acids 中に於て Glycocol, Alanine 及び Tyrosine が他に比して多量である。殊に Glycocol及び Alanine が多くして、此兩 Amino acids を加ふる時は全 Amino acids の70%位に達するものもある。尚ほ以上の Amino acids の外に極めて少量ではあるが、Tryptophane が發見せられて居る。

Fibroin の中より多くの Polypeptides が得られて居る。例へば次の通りである。

Polypeptides	發見者
d-Alanyl-glycine	E. Fischer
Glycyl-d-alanine anhydride	E. Fischer 及び E. Abderhalden
Glycyl-tyrosine anhydride	E. Fischer and E. Abderhalden

2 Tyrosyl-2glycyl alanine anhydride	E. Fischer and E. Abderhalden
2 glycyl-d-alanyl-l-tyrosine	E. Fischer and E. Abderhalden
Alanyl-serine anhydride	E. Fischer and H. Roesner
Alanyl-glycyl-l-tyrosine	E. Abderhalden.
Alanyl-l-tyrosine	E. Abderhalden and Heyns
2 Alanyl-l-alanyl-glycine	E. Abderhalden and Heyns
Glycyl-seryl, propyl-proline と Seryl-tyrosyl-proline とより成るもの	E. Abderhalden and Bahn
Glycyl-alanyl-2-tyrosine	波多野岩吉及び佐藤昌雄

以上の Polypeptides は Glycocol, Alanine 及び Tyrosine を含有するものが多く、従つて是等の三種のアミノ酸連続が Fibroin の骨子を爲すものではないかと思像せらるるのである。

Grand 及び Levis 氏 (1935) は 30°C に於て 70% の硫酸を使用し、絹を 65—70 分間処理し、其分解生成物中より二種類の Pepton を分離した。其一つは原の絹絲に比してアミノ態窒素量少く Tyrosine が餘計にあり、他の一つは全く是れに反してアミノ態窒素が多くして、Tyrosine が少いのである。即ち次の通りである。

	アミノ態窒素量 (對全窒素)	Tyrosine
Silkpepton A	3.0%	10.1%
	2.9	14.9
	1.7	12.9
Silkpepton B	10.7	5.7
	14.1	4.1
	17.1	2.5

此結果より見る時は Fibroin を構成せる Pepton には二種類存在して居る事が考へらるるのである。

E. Abderhalden 及び H. Mahn (1923) 兩氏は絹を 50% KBr にて処理して此液中に瀾散せしめ、かくして得たる絹の溶液に Chloroform に溶解したる臭素の溶液を加ふる時は、絮狀の沈澱が得らるるのである。此場合に Fibroin の大部分 (75—80%) は沈澱せらるるのである。かくして沈澱せられない部分は極僅少である。是れより Fibroin は大部分均一なる組織を有するものでは無いかと思ふ事を述べて居る。なほ金子英雄氏 (1937) は瀾散せしめたる Fibroin の沈澱性によりて Fibroin を A 及び B の二種に分けて居る。又 Dobry 及び Kurbsov (1933) 氏は、レゾルシンを以て絹を處理して溶解せしめ、其溶解性の差異によりて A₁, A₂, B 及び C なる分解生物を區別して居る。Fibroin の X 線の研究は、R. O. Herzog 及び Janke (1921), R. Brill (1923), Herzog (1923), Kratky (1929—1931), Meyer 及び Mark (1928), Trogus 及び Hess (1933), 櫻田一郎氏 (1937) 等によりて行はれて居る。是等の研究を統合して見るに Fibroin 中には 40—60% は X 線の結晶である。然して其他に數種の X 線の無定形成分があると思ふ事が推定せられて居る。尙ほ Fibroin の結晶單位胞は單斜晶形にして其大きさは A 軸が 9.68 Å, B 軸 7.00 Å, C 軸は 8.80 Å と推定される。無定形の Fibroin は結晶性 Micelle と束狀に結合して居る。然して不規則に結び付き居る爲めに X 線干渉圖には現はれて來ないのである。かくして規則正しく配列して居る Micelle の間に不規則に並んで居る他の Micelle が混在して居るものと思像せらる。

(5) Sericin

Sericin は近年に到りて多數研究せらるるに到つたのである。著者は 1922 に繭層の内層によりて、其 Sericin の性質が著しく異つて居り、尚ほ内外層より分離したる Sericin のアミノ酸組織を比較する時は、外層 Sericin は内層 Sericin に比して Glycocol, Aspartic acids 及び Tyrosine の量は著しく少量であるが、Serine 及び Leucine は著しく多いのである。夫故に著者は Sericine には少くとも二種ありし、是れを α Sericine (外層 Sericine) 及び β Sericine (内層 Sericine) とした。尚ほ尾藤省三氏は奥正巳氏及び山本孝三氏と共に α 及び β Sericine の保護作用を研究し次の様な結果を得て居る。

	全層 Sericin	α Sericin (外層)	β Sericin (内層)
國 蠶 日 1 號	0.0087	0.0075	0.0101
國 蠶 支 4 號	0.0071	0.0075	0.0074
國 蠶 支 7 號	0.0032	0.0076	0.0115

以上全數を以て示されたる結果による時は α Sericin は β Sericin に比して保護作用は大である。

萩原清彦氏 (1926) は Sericin を 3 種に分ち、常温に於て急に乾燥して得たる Sericin を α Sericin とし徐々に乾燥したるものを β Sericin とし、100°C 以上になしたる場合に溶解するものを γ Sericin として居る。

渡邊綱男 (1929) 氏は 50% の酒精に不溶解なるものと可溶性なるものとによりて Sericin を二つに分ちて居る。

金子英雄氏 (1931) は Sericin の溶液に硫酸アムモニアの飽和溶液を加へて $\frac{1}{3}$ 飽和せしめたる場合に凝固沈澱したるものを Sericin A とし、 $\frac{1}{2}$ 飽和したる時に沈澱したるものを Sericin B としたのである。

Mosher 氏 (1932) は Sericin の溶液に醋酸を加へて PH を 4.1 としたる場合に凝固するものを Sericin B とし、此沈澱を濾過し其濾液を蒸發して濃縮し是れに酒精を加へたる場合に凝固したるものを Sericin A としたのである。

尚ほ角贊利策氏及榎本義太郎氏 (1935) は Sericin には少くとも 2 種の存在を認めて居る。即ち Sericin の水溶液にして PH 4.1 附近に等電點を存するものを B Sericin とし、此時沈澱せずして酒精を加へて始めて沈澱するものを A Sericin とする。A Sericin は繭の外層に多く B Sericin は内層に多い。B Sericin のアルカリ溶解を高温處理する時は、A Sericin に類似したる物質となる。即ち PH 4.1 附近に於て等電點を有せざる様になる。然して酒精を加へて沈澱する様になるが、A Sericin と同一物なるか否や不明である。

A Sericin は紫外線の放射によりて紫色を呈し、B Sericin は黄色を現はす。

A Sericin は水に可溶性であるが、B Sericin は水には不溶性であるが、アルカリには可溶性である。然して此兩 Sericin は負の電荷を有するものである。Formalin は兩者の Sericin の凝固力を大にする。

小原龜太郎氏 (1933) は Sericin も複屈折現象を呈する點より Sericin 中にも規則正しく配列せる結晶 Micelle が存在せるものと考へらるるを謂ふ事を敘述して居る。

(6) 網纖維の色素及び蠟物質

網纖維の色素は其種類多く、今日尚ほ充分に決定されて居らないものが多いのである。近年

奥正巳氏(1930—1934)は7種類の家蠶繭に就いて研究し、黄繭の主要なる色素は Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ なる事を確めたり。然して此色素は Sericin と物理化学的に結合して居るものである事を明かにし、其量は黄繭に於ては風乾繭屑 100g 中 20—54mg である事が知られた。尚ほ此外に Carotin ($C_{40}H_{56}$) (Xanthophyll の 40—70分ノ1) の存在が確めらる。其他 Lutein ($C_{40}H_{56}O_2$)、Violaxanthin ($C_{40}H_{56}O_4$) 等も分離せられたのである。黄繭色の褪色の原因の一つは、Xanthophyllの酸化に因る事が明かになつた。即ち Lutein と結晶を酸素氣流中に貯ふる事3箇月なれば殆んど無色の $C_{40}H_{56}O_{15}$ に相當する化合物體に變化する事が知られ、是れによりて融點が著しく低下し、揮發性を有するに至る事が明かになつたのである。尚ほ黄繭の有する特殊の臭氣は酸化の途中にある Xanthophyll の爲めである事も知らるるのである。

青白種の如き綠繭の色素は Flavonol に屬する物質の配糖體の性質を有し、奥氏は是れに Bombycin と云ふ名を與へて居る。此物質は Bombycetin ($C_{22}H_{31}O_7N$) に糖類の結合よりなる配糖類に屬するものである。

蠟物質に就きては奥正巳氏(1829)の研究によれば次の様な結果になつて居る。

脂肪物質中に不飽和物が 63.14%、脂肪酸は 36.86% 含まれて居る。此不飽和物を更に研究する時は高級 Alcohol が 81.92% で、高級の飽和炭化水素が 18.08% である。然して高級の Alcohol としては、Myricylalcohol ($C_{30}H_{61}OH$)、Cerylalcohol ($C_{26}H_{53}OH$) が知られて居り、高級 Hydrocarbon としては Hentria Contane ($C_{31}H_{61}$) が分離され、尚脂肪酸としては Melissic acid ($C_{27}H_{54}O_2$) が分離されて居る。

(7) 蠶絲の新利用

以上最近に於ける蠶絲化学の進歩の大概を敘述したるを以て、最近特に注意を惹きつゝある蠶絲の新しき利用方面に就きて大要を記載する事とする。

絹 服 地

絹の新用途として特に何人も注意する處は服地である。絹も羊毛も何れも蛋白質に屬するものにして、アミノ酸より成り其性質相類似せる處が多い。尚其用途も一般的にして非常に廣いものである。絹纖維を羊毛に比する時は其顯微鏡的組織はかなり異つて居る。然し特種なる處理法によりて外觀を羊毛に類似せしむる事は困難の事では無い。其法に大要二つあり、其一つは長き生絲纖維を其儘使用し、撚絲の際に強撚を與ふるか、羊毛絲と共に共撚するか、他の一は繭綿の如き短纖維を使用し、セリシンを角質に變質せしめて、恰も羊毛を包圍せる鱗片の如き状態となし、更に化学的に處理して纖維を縮絨せしむる時は、纖維は Curl を生じて、恰も羊毛の如き外觀を呈し、非常に紡績され易くする法である。此法によりて得たる纖維を原料となし、是れのみにて紡績するか、或は混毛して紡績して絲を造る時は、著しく滋味ある全く毛に類似せる纖維が得らるるのである。第一法による服地は原料の高價なる爲めに製品も亦高價なり、外觀は美なれども感觸一般に硬く、折目が切れ易く、且つ汚れ易い缺點を有す。是れに反して第二法によれるものは製品廉價にして感觸柔かく、優良なる毛織物と同様な感あり。尚ほ折目の切れ易いとか、汚れ易いとか謂ふ如き缺點は除去せられ、相當優良なるものが得らるるなり。尚ほ服地は現時大に研究考案されつゝあるを以て、今後益々優良なるものが得らるるを考へらるるなり。

人 造 テ グ ス

従來のテグスは楓蠶、樟蠶又は時によりては家蠶の成熟したる絹絲腺を取り出し、是れを酢に浸漬して膠質粒子間の内部摩擦を適當に喚起せしめ、然る後是れを牽引して絲條を造り乾燥したる後半透明なる迄絲條の外層を削り、更に是れに磨きを掛けて仕上げたるものである。

本テグスの原絲は主として廣東方面より輸入せられ、内地に於て仕上加工をするものである。

人造テグスは原絲として生絲を使用するものなれども、普通の生絲は不透明になる爲めに使用せられず、主として生繭より繰絲したる絲が使用せらるるものであつて、主として滋賀縣長濱木の本地方に生産せらるる所謂ダルマ絲が使用せらるるのである。先づ繭を絲框に巻き、次に絲寄せと稱し使用の目的に従ひて40本位より200本以上の絲を寄せ集めるのである。約絲には大體40-50本位である。勿論魚の大きさによりて尙ほ多數を集める事もある。絲寄せを行ひたる後は撚掛機で均一に撚を掛け、次いで膠處理を行ふのである。膠は佛國産の透明節色のものを使用す。國産の膠にては透明度が不良なりと謂ふ。是れには釜を蒸氣にて加熱し、吸水した膠を溶解する。大體撚絲の量と等量の膠を加へ、約4時間浸漬する。かくして後過剰の膠を除去し、次いで絲を框にかけ更に框に巻き換へる。かくして絲の膠着を更に充分にする爲めに加熱膠液を通過し、小孔より絲を引き出し海綿にて過剰の膠を拭き取るのである。組織維は磨きによりて光澤が現出する。磨いて後に20-40米位引張して絲の伸度を或程度まで減少するのである。磨きたる絲は乾燥して框に巻き取り Formalin を3-4倍に稀めたる溶液中に沈漬する時間は20-30分間にして引き上げ、框の儘暫く置き後、直徑2.5尺内外のドラムに巻き、半日内外外氣に晒す。かくして是れを一定の長さ、例へば40ヤードに巻きて製品とする。其長さは需要者の嗜好によりて異なるものである。尙ほ又海水の色によりて綠、褐、蒼、紫、黄等に染色せらる。是れは需要者の希望によるものである。

絹 毛 布

生絲、繭綿、絹毛絲、撚絲、織肩絲等を利用し、經絲に綿絲を用ひ、緯絲に生絲、絹毛絲等を使用したるものである。輕快にして塵埃の飛散も少く虫害の懼なく、從來の毛布に比して却つて優良なる處あり。絹毛絲(繭綿を化學的處理により毛の如き性状を附與せしめたるもの)を使用する時は價額も羊毛に比して高價ならず、優良なる製品が得らるるなり。將來有望なるものも考へらるるなり。

漁 業 用 絹 網

漁業用の網は從來は麻絲又は綿絲等であつた。然し投網には絹製のものもあつた。絹製の網は價額は高いが耐久力に富み、水中に於ける抵抗力小なる爲めに取扱ひが容易である。尙ほ漁獲高は同一の條件の許では從來の麻又は綿絲製のものより一般に良好であるを謂はれて居る。尙ほ使用も從來の網に比して長く使用に堪えるを以て、結局は絹網が有利なりと謂ふ事になるのである。尙ほ將來絹網製造に適切なる原料生絲が生産せらるるに於ては、原料の價額も低落する事を得べく、此の如くして漁業用網に絹網を廣く使用するに到らば、夫れに要する生絲量は莫大の數量に達し、絹の新規用途として充分考慮するの價值を有するものである。

以上の外、絹の新製品として擧ぐべきものは次の通りである。

絹レインコート地、國旗、飛行機翼地、バラシュート地、天幕地、トレーシングクロス、アルパカ代用絹裏地、毛皮代用品、絨緞、人造絹皮革、絹ローブ、絹帽子、眞綿加工品、天幕、絹紙類、篩類、帽子類、特殊絹織物類、網壁張用生地、ネクタイ類等である。

是等絹の新規用途は我國蠶絲業の將來として、我國蠶絲業の發展の爲めに大に講究すべき問題なりと考へらるるのである。我國の農家の數は560萬戸に達し、其34%が養蠶に従事する事を考ふれば、蠶絲業の發展は我農業上に大なる効果を齎すものであり、又他方に於て絹は我國輸出入貿易品中主要なる位置を占めて居り、輸出總額の30-40%に達して居るものであるから、我蠶絲業の發達によりて我國民經濟上にも好結果を招來するものである。是等の點を考ふる時は、絹の新規用途の研究は蠶絲業改善の一方法として現下の急務なりと思考するを以て、茲に添加し筆をおく事とする。