

フキプロインゾルの粘度と精練との關係に就きて

井 上 柳 梧

北 澤 孝 一

緒 言

純精なるフキプロインの調製には非常に困難の伴ふものにして Fischer⁽¹⁾ 及び Skita 兩氏も加壓の許に充分精練したる絹も尙ほ約 5% のセリシンを含有して居ると稱して居る。フキプロインを圍繞して居るセリシンはフキプロインと同様に一種の蛋白質であつて其性質が尙ほ不明なる點が多々有る爲めに其精練方法も亦多種多様であつて従つて繭層のフキプロインの含量の如きものも一定の値を與えないのである。次に参考の爲め諸研究者によりて試みられたる精練法及是れによりて得られたるフキプロインの% を記載する。Vignon⁽²⁾ は 10 瓦の繭層を 1500 c.c. の中性の石鹼 15 瓦の浴で 30 分間煮沸し次に湯熱にて洗滌し、次に微温湯にて洗ひよく絞り再び新鮮なる石鹼浴で同一の操作を反復し水で丁寧に洗滌し稀鹽酸にて處理し再び水にて洗ひ 75% のアルコールで二度洗ひて 75% のフキプロインを得てゐる。Mulder⁽³⁾ は熱水、エーテル、アルコールにて處理せる絹を氷醋酸にて精練して 53.35% のフキプロインを得たる事を記載して居る。Staedeler⁽⁴⁾ は 5% の苛性曹達にて 24 時間浸漬して後取出し絞り稀鹽酸に浸漬して後水洗し 42% 及至 50% のフキプロインを得てゐる。Cramer⁽⁵⁾ は 133°C にて精練を行ひ生絲の 66% のフキプロインを求めてゐる。Francezon⁽⁶⁾ は石鹼で二度精練を行ひ後醋酸にて處理し 75% のフキプロインを得てゐる。Milan⁽⁷⁾ に於ける學術委員會の報告によれば飼育法環境其他の異なるに依りてフキプロインの量に變化があり 73%—84% であると稱してゐる。尙 3% の石鹼溶液に溶ける物質として平均 22.865% を記録してゐる。Silbermann⁽⁸⁾ は白繭の最も普通の精練方法は 30% の石鹼浴を用ひ 100° で五回處理するか或は 10% の石鹼 2.5% の曹達で暖い位の温度に於て 8 回處理して最後に 15% の石鹼で 2 時間袋の中に入れて煮沸するが宜しいと報告してゐる。同氏は亦石鹼を儉約する爲にアンモニヤ或は炭酸アンモニヤを用ひ加壓精練する事が出来るとも言つて居る。而して白繭のフキプロイン量は 73.59% 黄繭は 70.08% であると報告してゐる。⁽⁸⁾ Cornelius Gruenwald は石鹼は絹の 35% 及至 50% を限度とし華氏 200 度及至 205 度で 1 時間乃至 2 時間浸漬する。石鹼は中性の Olive oil 或は Oleic acid のものを使用しアルカリ度は PH 9.0 以上を越えてはならぬと謂つて居る。又 ⁽⁹⁾ O. Cincinnati が石鹼精練の各要素に就て試みたる試験結果の概括を見ると 1. 水は絶對的に軟水。2. 石鹼は 28%—35% が經濟的で且有効である。3. アルカリを加ふる事は經濟と時間の儉約の爲に行ふが適當なる精練方法ではない。4. 温度は 200—210°F。5. 時間は濃度と密接な關係あるも採算點に於て定むべきで實用としては 20% の石鹼で 2 時間處理すると満足の結果が得られる。6. 撈拌は絹の摩擦の原因となるから最小に止むべきである。7. 洗滌は絶對的に行ふべきで殊に錫の増量の時に於て然り。又 ⁽¹⁰⁾ 古谷教授に依りて示されたる酸練の一例を引用すると材料の 50 倍量に相當する $\frac{1}{250}$ 規定の鹽酸溶液を温め微温に於て材料を投入し靜かに撈拌し乍ら加熱し極く軽く煮沸せしめ十五分間處理し之を引上げ粗洗し脱水する。次に調製したる炭酸曹達の温浴中に投入し撈拌し殘留する酸を中和し適當なる石鹼液を加へ常法に従つて仕上げ練を行ふ。

酵素練、細菌練等も實用とされて居る。酵素としては⁽¹⁰⁾Pancreatin, Mutase, Proteases, Lipase Bacterio-trypsin が使用され余等の今回供試したる Chraritin も亦充分實用的に使用し得るものと思はる。工業的精練方法に就ては⁽¹¹⁾三平文氏の著書があり、⁽¹²⁾角替利策、⁽¹³⁾高橋武雄氏も亦絹の石鹼練に就て報告されて居る。

生糸の練減検査法は原量に對し2.5割のマルセイユ石鹼を用ひ生糸を麻袋に入れて四十分間煮沸する。この工程を反復したる後に温湯に凡そ $\frac{3}{100}$ の炭酸曹達或は醋酸又は鹽酸を溶解しこの浴中に前生糸を浸し順次 $\frac{2}{100}$ 浴 $\frac{1}{100}$ 浴に浸して石鹼分を取り除く。

以上種々なる方法が考案されてゐる。これ等の精練目的が多くの場合織物原料としての美感を増加し絹の本質を充分發揮せしむる爲に行ふのである故に精練結果の判定として肉眼による検定(熟練と經驗とによる)、顯微鏡的検査、強力、仲度、光澤、色澤、觸感或は趣味等に依り論じられて居る、然しながらフキプロインの理學的性質特に其纖維性(Faserige Beschaffenheit)或は其崩壞(Depolymerisation)或は其變質の程度を示すに適當なる方法即ち恒數の研究に到つては甚だ少い。高橋氏⁽¹⁴⁾は Hoffmann が發見したるフキプロインの沃度に對する親和力の大なる性質を利用してフキプロインの纖維性を研究されて居る。⁽¹⁵⁾著者等も⁽¹⁶⁾Heermann が試みたる Tannic acid の吸収性を早期上簇蠶のフキプロインに就て行ひて其の性質の一部を示し得る事を報告せり。

余等は今回次に記載せるが如き精練方法に依りて得たるフキプロインの Leowes reagent にて作れるゾルの粘度を測定し精練工程の如何が微妙に關係する事を發見し得たるを以て此處に公表するものである。

實驗並に考察

Leowes reagent は次の様になつたのである。苛性曹達4%グリセロール5%及銅3,71%の割合に混合したのである、然して其溶液の粘度は Ostwald 氏粘度計を使用し 30°C に於て 2.7秒を要するものである。但し同粘度計は30°C に於て蒸溜水5c.c.が落下するに2秒を要するものである。

フキプロイン0.5瓦を以上の試薬10c.c.に溶解し30°C±0.5の恒温槽中にて30分間放置する、かくして得たるフキプロインゾル 5c.c.を採りて第一回の測定を行ひ後30分間毎に其粘度の變化を測定したのである、かくして得たる比粘度は水の場合を1として比較したのである。

表面張力は30°Cに於て De Nony 氏の表面張力測定器に依りて行ひたり。

フキプロインは春期の生繭の繭層を原料とし出來得る丈純精になし是れを乾燥せる室内に同一の方法にて貯へ水分 10.12—10.30%を含有せるものである。

第一石鹼に依る精練と粘度

A. 石鹼の使用量を變化せしめたる時、

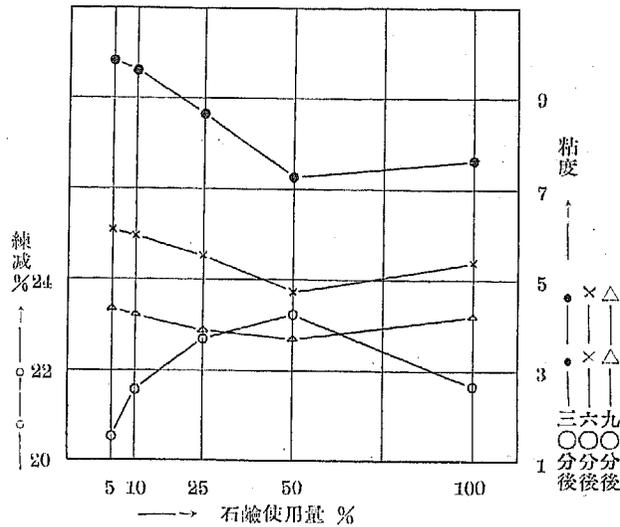
内容 500c.c. のピーカーを取り蒸溜水 200c.c. を注加し是れに無水繭層4.95瓦を加へ煮沸時間1時間30分、此間蒸發する水分を別に用意したる湯にて補ふ。而して五分間に一回各區均一なる作用を受ける様注意して攪拌を行ふ。其後熱湯微温湯にて順次洗滌した。

石 鹼 使 用 量	5gr	2.5	1.25	0.5	0.25
石 鹼 の 原 料 に 對 す る %	100	50	25	10	5
精 練 後 の 重 量	3.8795	3.8017	3.8291	3.8812	3.9320
練 減 歩 合	21.62	23.19	22.64	21.59	20.56
浸 漬 後 30 分 の 比 粘 度	7.70	7.35	8.75	9.60	9.80
同 1 時 間	5.40	4.80	5.60	5.85	6.00
同 1 時 30 分	4.35	3.80	3.95	4.25	4.35

同	2	時	間	3.45	3.30	3.65	3.70	3.85
同	2	時	30分	3.10	3.00	3.25	3.30	3.45
同	3	時	間	2.85	2.80	2.90	3.00	3.15
同	3	時	30分	2.75	2.70	2.75	2.85	3.00

以上の關係を第一圖に横軸上に石鹼使用量、縦軸上に練減粘度をとりて示す。以下の圖は之に準ず。練減は其の使用量と共に増加するも100%の如き極端なる場合は返つて減少する。粘度は練減と反比例の關係にありよく精練されたるものの粘度は低い事が明に看取される。石鹼量も25%乃至50%の間が有効である事が解る。

第一圖

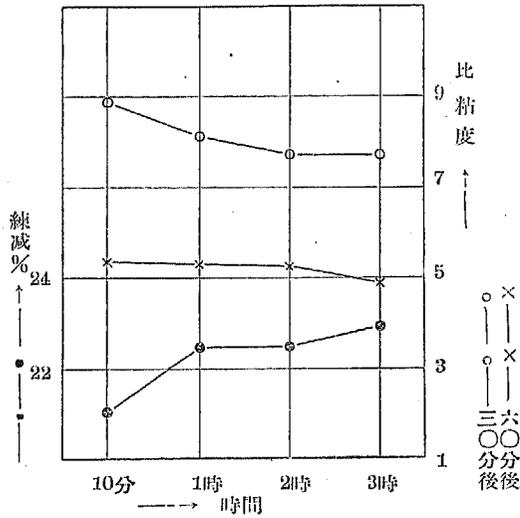


B. 時間の長短による差異と粘度。

蒸溜水 200c.c. 無水鹼層 4.95gr. 石鹼 1gr. (原料に對して2割) を加ふ。其他Aに準ず。

處理時間	10分	1時間	2時間	3時間
精練後重量	3.9105	3.8370	3.8323	3.8124
練減歩合	21.00	22.48	22.58	22.98
比粘度30分後	8.95	8.00	7.75	7.75
1時間同	5.35	5.25	5.15	4.90
1時30分同	4.45	4.25	4.15	4.10
2時間同	3.55	3.50	3.45	3.40
2時30分同	3.30	3.25	3.20	3.15
3時間同	3.15	2.85	3.10	2.90
3時30分同	2.95	2.70	2.80	2.70

第 二 圖



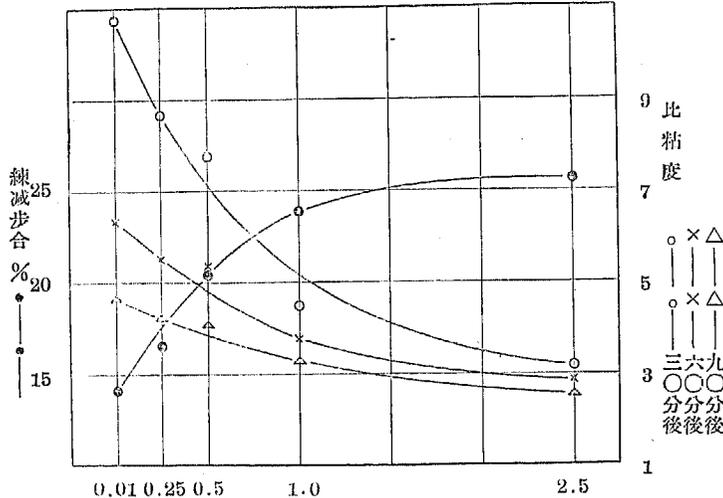
上表を第二圖に現す。精練時間の増加に従ひて練減は増加するも其量は少い。この事は粘度に影響して其差も至つて少い。石鹼の量を増減したる場合も其處理時間を變化したる場合も粘度は時間の経過に従ひ各區の其差が段々少くなる。

第二 炭酸曹達に依る精練と粘度。

蒸溜水 200cc. 無水鹼層 4.95瓦 處理時間1時30分間、炭酸曹達は無水炭酸曹達を使用。

炭酸曹達使用量	0.01瓦	0.25	0.5	1.0	2.5
精練後重量	4.2443瓦	4.1334	3.9234	3.7562	3.6900
練減歩合	14.25	16.40	20.61	24.11	25.45
比粘度 30分後	10.75	8.70	7.80	4.50	3.20
1時間同	6.30	5.60	5.30	3.70	2.90
1時30分同	4.60	4.40	4.35	3.30	2.65
2時間同	3.90	3.75	3.60	2.90	2.50
2時30分同	3.50	3.35	3.25	2.70	2.40
3時間同	3.25	3.10	3.05	2.50	2.30
3時30分同	3.10	2.95	2.80	2.40	2.20

第 三 圖



上表を第三圖に示す。炭酸曹達の精練は0.01—0.5瓦にありては精練も不完全にして1.0—2.5瓦に於ては精練も完全に行はれる様であるが、同時にフキプロインの粘度も非常に落ちる事が發見される。従來曹達練は優良なる精練方法では無いと謂はれて居た事を裏書きするものである。即ちフキプロインの理學的

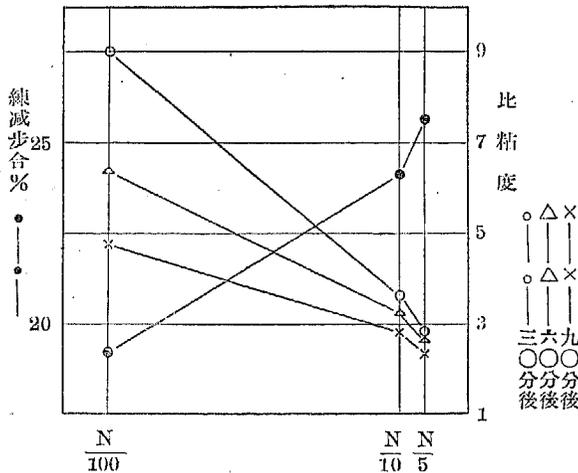
性質と見るべきものが損傷せられて其結果が粘度に現れるものと思考する。

第三 硫酸に依る精練と粘度

溶液 200cc. 無水鹼層 4.95瓦、煮沸時間1時間、處理時間中攪拌し且つ蒸發したる水を補ふ。

	$\frac{N}{5}$ H ₂ SO ₄	$\frac{N}{10}$ H ₂ SO ₄	$\frac{N}{100}$ H ₂ SO ₄
精練後重量	3.6699	3.7591	3.9967
練減歩合	25.86	24.05	19.25
比粘度 30分後	2.80	3.8	8.95
1 時 間 同	2.60	3.3	6.30
1 時 30 分 同	2.45	2.85	4.80
2 時 間 同	2.35	2.70	4.30
2 時 30 分 同	2.20	2.60	3.45
3 時 間 同	2.15	2.35	3.30
3 時 30 分 同	2.05	2.30	3.10
4 時 間 同	2.00	2.20	3.00
4 時 30 分 同	2.00	2.15	2.85
5 時 間 同	2.00	2.05	2.75
5 時 30 分 同	2.00	2.05	2.65
6 時 間 同	2.00	2.05	2.60
6 時 30 分 同	2.00	2.00	2.55

第四圖



第四圖に上表の關係を示す硫酸に於ても亦炭酸曹達の場合に見られた様な現象が現れてゐる事を知る事が出来る。 $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ にて處理せる區の如き練減は 24.05% に過ぎざるに 3.8 の比粘度を示してゐる。

第四 アンモニアによる精練と比粘度。

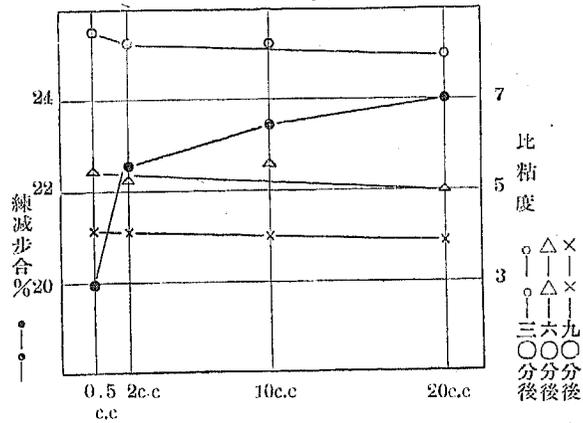
無水鹼層 4.95瓦、蒸溜水200cc 次の如き量のアンモニア (sp.gr. 0.929(20°C)) を添加し逆流冷却器を使用して處理したるが、尙ほアムモニアの幾分損失あり。

添加アムモニア量	0.5 cc	2 cc	10 cc	20 cc
精練後重量	3.9642瓦	3.8242	3.7910	3.7536
練減歩合	19.91%	22.74	23.41	24.17
比粘度 30分後	8.50	8.25	8.30	8.10
1 時 間後	5.55	5.35	5.45	4.25

1 時 30 分後	4.15	4.10	4.25	5.05
2 時 間後	3.60	3.65	3.35	3.60
2 時 30 分後	3.10	3.15	3.10	3.15
3 時 間後	2.90	2.85	2.85	2.95
3 時 30 分後	2.80	2.65	2.70	2.75
4 時 間	2.60	2.60	2.55	2.70

第五圖に上表の結果を示す。アンモニヤを加ふる事に依りて練減は増加する。即ちアンモニヤの多い程精練効果も大きいが、此處に注意すべきは比粘度が之に伴つて減少しない事である。アンモニヤが處理中蒸發し實際に精練に作用した量は等しいからと考へられ得るが、然しかくすれば何故に練減が増加したか其説明に苦しまねばならぬ。解舒に及ぼすアンモニヤは考究され利用せられて居るが其の精練價値に就ては充分にされてゐない。この點充分に調査する價値ある點である。

第 五 圖



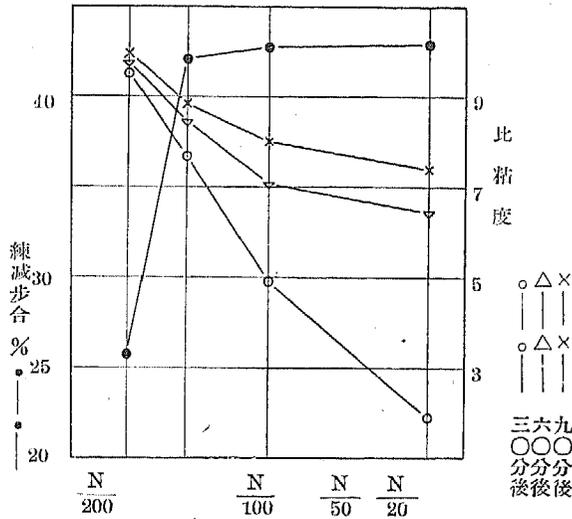
第五 苛性曹達に依る精練。

溶液 200c.c. 無水繭層 4.95gr. 處理時間一時間

苛性曹達の濃度	$\frac{N}{20}$	$\frac{N}{50}$	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{200}$
精練後重量	2.9930瓦	3.8090	3.8405	3.8518
練減歩合	39.53%	23.05	22.41	22.18
比粘度 30 分後	2.56	4.20	7.30	10.15
1 時 30 分同	2.30	3.45	5.00	5.75
2 時 間同	2.25	3.15	4.05	4.60
2 時 30 分同	2.20	2.85	3.35	3.85
3 時 間同	2.20	2.75	3.10	3.35
3 時 30 分同	2.15	2.60	2.85	3.10
4 時 間同	2.10	2.50	2.70	2.85
4 時 30 分同	2.05	2.30	2.55	2.70
5 時 間同	2.00	2.30	2.40	2.50
5 時 30 分同	2.00	2.25	2.30	2.40
6 時 間同	2.00	2.20	2.25	2.35

第六圖に上表を示す。圖に依りても明かに觀察し得る如く苛性曹達に依る精練は完全にセリンを溶解するにとどまらず進んでフェブロインをも損傷し非常に比粘度が低下してゐる事が判明する。この事はアルカリ練の欠點であつてこの數字及び圖に依らずとも説明されてゐた所であるが如何に其の害が大であるかを余等の結果が示すものと思はる。即ち苛性曹達はフェブロインの理學的性質に大なる影響を與へるものである。

第六圖



第六 Chararitin に依る精練。

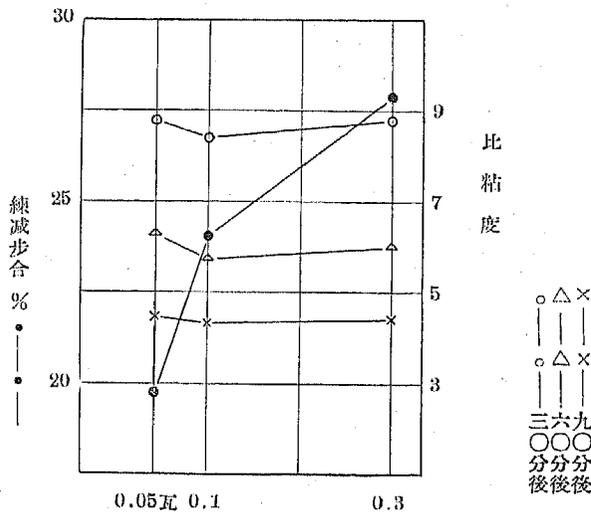
A. Chararitin の使用量の多少と精練能力と比粘度。

本品は市販のものにして主成分は Papain にして中性又は酸性に於て蛋白質を分解する。保護温度は 35°C にして無水層 4.95 瓦を用ひ水 200cc を加へ 68 時間處理する。Chararitin 作用後微温湯にて洗滌する。

Chararitin 使用量	0.05gr	0.1 gr	0.3 gr
精練後重量	3.9603	3.7766	3.5691
精練減歩合	19.93	23.70	27.89
比粘度 30 分後	8.80	8.65	8.85
1 時 30 分 同	6.05	5.60	6.20
2 時 30 分 同	4.50	4.40	4.45
3 時 30 分 同	3.90	3.85	4.00
4 時 30 分 同	3.45	3.35	3.60
5 時 30 分 同	3.25	3.20	3.30
6 時 30 分 同	3.10	3.15	3.15

第七圖に上表を示す。

第七圖

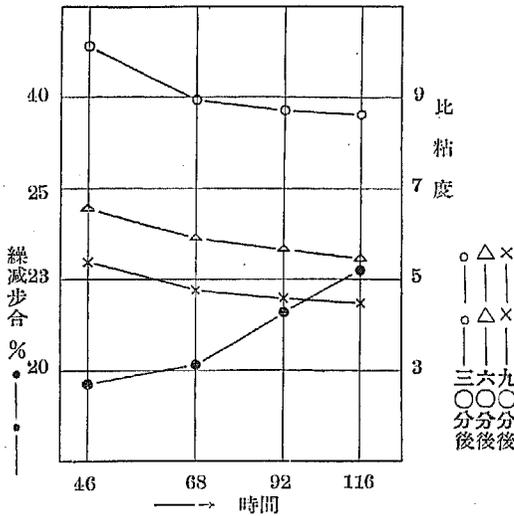


13. 處理時間の長短と精練並に比粘度。

無水繭層 0.05瓦 蒸溜水200c.c. 保護溫度 35°C とす。

作用時間	46 時間	68 時間	92 時間	116 時間
精練後重量	3.9845	3.9432	3.8757	3.7940
練減歩合	19.51	20.33	21.70	23.35
比粘度 30 分後	10.10	8.95	8.85	8.70
1 時間同	6.60	5.95	5.80	5.45
1 時 30 分同	5.35	4.70	4.40	4.30
2 時間同	4.51	3.70	3.55	3.50
2 時 30 分同	3.60	3.30	3.25	3.20
3 時間同	3.35	3.10	2.95	2.95
3 時 30 分同	2.80	2.75	2.80	2.65

第 八 圖



第八圖に上表の關係を現はす。

Chraritin が充分にセリン分解作用を有する事が前二者の實驗及其を示せる第七、八圖より判然としてゐる。この實驗に於て誘導し得る現象の最も注意すべきは練減歩合の増加に伴ひて比粘度が低下してゐない點である。他の藥品處理の場合の様に一樣に精練が行なはれず不均一に作用を受け或る部分のセリンが幾分残りて粘度の低下を妨げたるに基因するものであるかと考へたれば0.3瓦の Chraritin にて68時間處理して 27.89%の練減を示せる區のフキプロインを0.3瓦を採り 117°C にて 15 分間煮沸して其溶解する物質を測定せるに 1.91%ありたり。之を全部セリンと見ても 1.

91%のセリンが粘度に大なる影響を持ち來すとは考へ得られず。結局酵素の絹に及ぼす作用は他の藥品の場合と異なる事が考へられるのである。藥品が纖維を構成せる單位に影響して其の纖維構造に變化を與へるに反して酵素は纖維の一部を分解消化するも纖維全体に損傷を與へざるに依るものと考察し得るも以上の材料のみにては説明に困難にして多くの疑點が存在する。殊にフキプロインの構造に關しては不明にして X線方面より論及したならば或は説明の端緒を得ん。Chraritin にて精練せんとする時は以上の實驗より考へて半日微溫湯にて絹を處理してセリンを膨化せしめ後原料に對して約0.1割の Chraritin を投じ4日間30°C乃至 35°C に保護し後10%石鹼液にて仕上げ練を行へば満足の結果が得らるものと思はる。

第七 蒸溜水に依る精練と粘度

A. 精練溫度98°C(上田地方に於ける沸騰溫度)に於て處理時間の長短が精練結果に及ぼす影響。蒸溜水 200c.c. 繭層 4.95瓦。5分間一回攪拌。

處理時間	30 分	1時30分	3 時間	4 時間	6 時間
------	------	-------	------	------	------

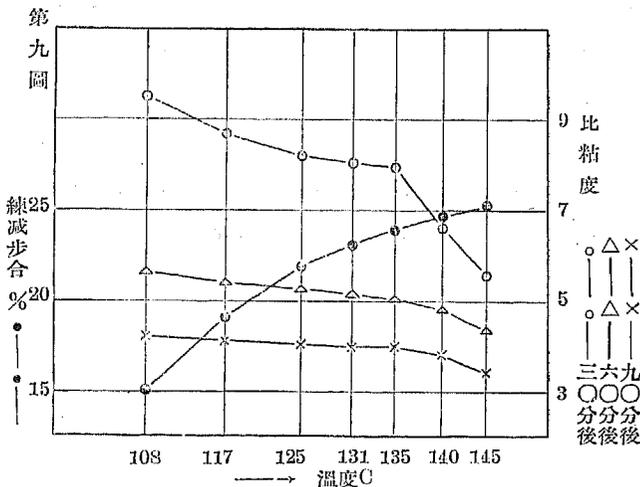
精練後重量	4.7260	4.4840	4.3105	4.0575	3.9838
練減歩合	4.52	10.39	12.91	18.03	19.51
比粘度30分後	10.70	10.60	8.60	8.35	8.25
1時間同	6.40	6.20	5.65	5.45	5.35
1時30分同	5.05	5.30	4.30	4.20	4.15
2時間同	4.20	4.15	3.70	3.60	3.50
2時30分同	3.80	3.75	3.30	3.35	3.30
3時間同	3.45	3.40	3.00	2.90	2.80
3時30分同	3.25	3.20	2.85	2.75	2.70
4時間同	3.05	3.00	2.60	2.50	2.50

不完全なる精練が比粘度を高く維持してゐる。即ちセリシンの存在が粘度を高くせしめる事が解る銅グリセリンアルカリ溶液 (Cu-glycerin-alkalin solution) のフキプロインに対する作用とセリシンに対する作用が異なる爲に起るのである。セリシンの在不在が粘度に強く影響のある事は Cu-glycerine-alkaline solution) の性質及び其の絹に対する作用及びフキプロインの性質を示す一つの恒數として重視すべき事である。

B. 壓力釜にて行へる精練と粘度。

繭層は4.95瓦、水200c.c. 所定の溫度に達せる時に直ちに火を消し自然に溫度の降るを待ちて充分に洗滌を行ひて風乾せり。

處理溫度	108°C	117	125	131	135	140	145
精練後重量	4.2200瓦	4.0495	3.8712	3.8285	3.7891	3.7541	3.7194
練減歩合	15.60%	19.01	22.57	23.43	24.22	24.92	25.61
比粘度30分後	9.60	8.70	8.15	8.05	7.85	6.80	5.60
1時間同	5.75	5.40	5.15	5.10	5.05	4.85	4.35
1時30分同	4.20	4.10	4.05	4.00	4.00	3.85	3.45
2時間同	3.95	3.65	3.50	3.50	3.40	3.35	3.30
2時30分同	3.50	3.35	3.20	3.15	3.10	3.05	3.05
3時間同	3.20	3.05	2.95	2.95	2.85	2.85	2.80
3時30分同	2.95	2.85	2.80	2.80	2.75	2.70	2.70



上表を第九圖に記す。溫度の上昇と共に練減も漸次増加し、共に伴ひて比粘度は減少して行く事は容易に肯定し得る。135°C以上の如き高溫度に於てはフキプロインも變化を生じ所謂綫纖維が depolymerise して比粘度の低下を起したものと考へ得る。従つて壓力釜に依る精練即ち「水練」の場合は 130°Cを限度とす。

べきである。

C.) 117°Cに於て時間の長短に依る精練と比粘度。

處 理 時 間	30 分 間	1 時 間	2 時 間	3 時 間
精 練 後 重 量 瓦	3.8155	3.7530	3.7350	3.7132
練 減 量 %	24.94	25.14	25.30	25.73
比 粘 度 30 分 後	7.85	6.60	6.55	5.70
1 時 間 同	5.30	4.80	4.35	4.20
1 時 30 分 同	4.00	3.85	3.70	3.60
2 時 間 同	3.40	3.30	3.25	3.20
2 時 30 分 同	3.20	3.10	2.85	3.15
3 時 間 同	3.00	2.85	2.65	2.60
3 時 30 分 同	2.80	2.70	2.55	2.50

時間の増加に伴ひて精練効果も大となり反對に比粘度も非常に減少してゐる。この比粘度はフキプロインの變化を想像し得る位に低い粘度で、117°Cに於て30分間作用せしむる程度にて目的は達し得るものである。

第八 絹糸紡績原料として工業的に精練を行ひて得たるフキプロインの粘度。

材料甲、原料出穀繭 12.75疋水にて前處理、材料乙の仕上げ練の廢液を用ひて一回練を行ふ。蒸氣を通じ煮沸して一時間。第二回練は石鹼2疋炭酸曹達0.9疋50分處理。第一回練第二回練後共に小洗濯機にて絹を打ち水にてよく洗ふ。後遠心力除水器にて除水風乾。常法にて製綿

材料乙 原料 振綿18.疋の原料を一晩水にて前處理し石鹼0.925疋炭酸曹達0.555疋にて50分、二回練は曹達0.555疋石鹼2.252(14%)にて1時間30分、他は甲に準ず。

材 料	乙	甲
30 分 後	6.45	6.70
1 時 間 同	4.55	4.80
1 時 30 分 同	3.85	3.95
2 時 間 同	3.30	3.35
2 時 30 分 同	3.10	3.15
3 時 間 同	2.85	2.90
3 時 30 分 同	2.75	2.80
4 時 間 同	2.60	2.65

材料甲即ち出穀繭より得たるフキプロインが比粘度高きを示す。

第九、再生絹の比粘度

經 過 時 間	30分後	1 時 間	1時30分	2 時 間	2時30分	3 時 間	3時30分	4 時 間	4時30分	5 時 間
比 粘 度	4.60	3.60	3.20	2.95	2.70	2.60	2.55	2.45	2.35	2.30

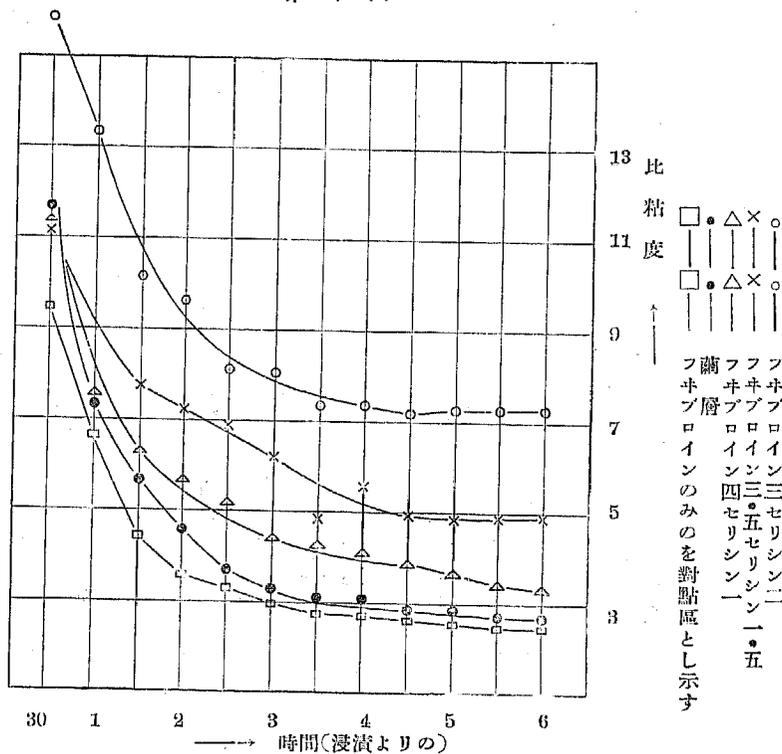
Viscose₍₂₀₎ 絹が Cellulose に比し比粘度が低下してゐる様に再生絹の場合にも比粘度が正常なるフキプロインに比べて低下してゐる事が見られる、Cellulose (或は木綿) が有する耐水性に比し Viscose 絹が劣る様に再生絹も水に耐する性質は抱水性に富み濕潤時の強力伸度は特に悪い。即ち自然に存在する状態に迄フキプロインを再生する事が今日未だ成功し得ざる事を示してゐるものである。且この事は本試薬に依るフキプロインの比粘度がフキプロインの變質を明瞭に指示する事をも示してゐるものである。

第十 繭層及び純粹とせるセリシをフキプロインに組合せて得たる溶液の比粘度。

以上の諸實驗より導出し得る一つの事實としてセリシンの存在は Leow's Reagent に依るフキプロインゾルの粘度に影響を與へ常に高い結果を與へる事が示されたのであるが、之を證明する爲に繭層並に純粹に取出したるセリシを次の様にフキプロインと組合せて得たるゾルの粘度を測定したり。然れども Leow's Reagent はセリシを分散する力が弱くゾルは不均一にして比粘度の測定はこの場合確然たる意味をなさないがフキプロインのみの場合との比較の爲に行つたのである。即ち繭層より分離せる粉末セリシを加ふ事によりて精練不充分にて殘存するセリシの場合の考察及證明の爲に行へり。

經過時間	繭層	フキプロイン 4 セリシン 1	フキプロイン 3.5 セリシン 1.5	フキプロイン 3 セリシン 2
30 分	11.85	11.40	11.80	16.00
1 時間	7.30	7.40	7.80	13.45
1 時 30 分	5.75	6.30	7.20	10.65
2 時間	4.70	5.70	6.90	9.60
2 時 30 分	3.80	5.10	6.20	8.60
3 時間	3.30	4.35	4.95	8.05
3 時 30 分	3.20	4.25	5.60	8.05
4 時間	3.10	4.00	4.90	7.40
4 時 30 分	2.85	3.70	4.80	7.40
5 時間	2.85	3.50	4.85	7.25
5 時 30 分	2.70	3.30	4.90	7.30
6 時間	2.50	3.10	4.80	7.35

第十圖



繭層の比粘度は高くあるが其の後の減少曲線はフキプロインの場合に近い。然るに1部のセリシン4部のフキプロインを組合せて繭層の状態に等しくせるものの粘度は初め稍等しいが曲線の型式は異なる。時間の變化に伴ひて減少せず。セリシンの割合の

多い程減少度は少い。これは本溶劑に對するセリシンの性質に基因するもので disperse の状態が異なる爲で瀾層の異なるは多分粉末とせるセリシンの瀾層を構成するセリシンと異なる爲であると推考する。

第十一。精練工程を異にせるフキプロインの膠質液の表面張力。

第一より第十迄に於ける實驗の際と同様の方法にてフキプロインゾルを作りて測定す。

A. 硫酸にて精練せるもの 溶解後30分後に測定 單位は $\frac{\text{ダイン}}{\text{C.M.}}$

$\frac{N}{5}$ 溶液	$\frac{N}{10}$ 溶液	$\frac{N}{100}$ 溶液
52.6	53.4	52.6

B. chloritin にて精練せるもの30分後に測定

68時間(0.05%)	92時間	116時間
53.4	54.2	54.2

C. 水練せるもの

	(100°) 30分	3 時間	6 時間
溶 解 後 30 分	75.5	73.4	72.6
同 1 時 30 分	64.6	64.2	62.2
同 2 時 30 分	71.0	70.0	67.0
同 3 時 30 分	67.0	64.2	63.4
同 4 時 30 分	66.2	64.6	64.6
同 5 時 30 分	65.4	64.2	61.4
同 24 時 間	66.2	66.2	65.8

實驗 A 及 B にて表面張力がフキプロインの性質を鋭敏に反映せざる事が示され、C に於てセリシンの殘存量の多い場合は表面張力高い傾向を示し時間の變化に従ひての變化は一定の傾向を認め得ず。然しながら多數實驗を重ねる事によりて事實を發見し得る事が豫想される。著者等の嘗て實驗せる絹絲膜より採りたる液狀絹の値に大体類似するも其の關係に就ては考察し得ず。

以上の結果を綜合比較考察を行ふに何れの精練の場合に於ても初めに比粘度高く次第に減少する。而して同一精練區の各區の差あるものは初め程大きく、時間の進むに従ひて其の差が段々減少しゆくを見る。

圖に現はれたる曲線型に就て論ずると第五圖と第七圖即ち酵素による區とアンモニヤにて精練せる區の圖形は類似してゐる。アンモニヤの量の或一定の點迄は曲線は急に高くなり其後は緩漫となる、酵素練も同一型を現はしてゐる。比粘度は僅少の差で漸減してゐる。比粘度がフキプロインの構造の一部を正しく物語るとするならば以上二者が優れた精練力を有する事を現してゐるものである。第一圖の石鹼練は練減曲線の割合に比粘度曲線が高い地位にある事が著しい。第三圖炭酸曹達と第六圖苛性曹達は圖形は異なるが或る點で急激に精練効果を現はす濃度のある事が作用の強烈な精練劑たる事を示し、其の危險性をも現はしてゐるものと考察する。炭酸曹達及苛性曹達共に精練曲線と反對の比粘度曲線を現はしてゐる。この事は硫酸の曲線型に就ても謂へる。第九圖は溫度の上昇に従ひて拋物線を畫いて精練効果を現はすも、比粘度曲線は140°145°區は急激に減少してゐる。135c°以上に於てフキプロインの急激に崩壊する點が存在する爲ならん。

曲線型は單位の取り方によりても異なる故一概に論じ難きも各々精練方法の特性を圖に現はしてゐ

るものである繭層(第十圖)及粉末セリシンを加へて作れるゾルの時間に依る變化曲線はフキプロインのみにてなれるゾルの曲と異なり減少し行く有様は緩慢である。

總 括

天然絹絲に於ける各種精練工程が其のフキプロインの膠質化學的性質に及ぼす影響を Leowés Reagent にて作れるフキプロインゾルの比粘度にて測定せるに大略次の如き結果を得たり。

實驗範圍内に於ては苛性曹達、炭酸曹達、硫酸等による精練はフキプロインを損傷する事多く比粘度が低く、壓力練は温度が極端ならざる場合は精練効果も大にして且つ比粘度に及ぼす影響は比較的少い。石鹼練もフキプロインの理化學的状態に與へる影響は少く、使用中の危険も小さいが充分にセリシンを除く作用に於て劣る様である。然し織物原料としての優點を精練後に増加する事は既に認められて居る所の如くである。酵素練(本試験にて使用せるは Chloraritin)は其の精練能力も大であるが比粘度は之に伴ひて減少しない。是は「絹の depolymerisation」と云ふべき變化が生ずる事が少い爲である。何故に他の精練工程に於ける場合と其の影響が異なるかは絹の理化學的構造の究明に伴ひて推考すべきで尙多くの材料より論述しなければならぬ。アンモニヤの精練課程も比粘度には大なる變化を與へない。即ち精練効果は充分あるにもかゝらずフキプロインを損傷してゐない事はアンモニヤの絹に對する作用の特異性に依るものと考へ得られるも此點は尙ほ將來の研究によらねばならぬ。

再生絹は其の化學的再生なる行程がフキプロインの凝集状態に著しい變化を與へる爲に比粘度も低く之れが爲に自然に存在せる絹絲即ち蠶兒によりて吐出せられたる絹纖維に比し耐水性、強力、伸度色素に對する性質等が異なるのである。

又著者等の作れる Leowés Reagent に對してはセリシンは分散力弱く殊に一度状態に變化を與へて取出したる粉狀セリシンに於ては一層分散し難きを知る。

銅グリセリンアルカリ溶液の表面張力はフキプロインの變質の程度には影響少きものの如くセリシンがフキプロイン中に存在する時は其のセリシン殘存量の多少が表面張力に變化を與へ、多い程高くなる結果を現はすものの様である。従つてフキプロインの變質の指示法として表面張力による事は不適當である様に考へらる。

纖維素⁽³²⁾の漂白操作によりて纖維素が變質を來す様に天然絹絲の精練作用も絹絲のコロイド性質に變化を與へる事が本實驗によりて闡明された。纖維素と絹絲とは其組成全く異りて居るが共に纖維狀構造を有する點から見て幾多類似の點が存在する様に考へられ得る。中野氏が纖維素纖維(Cellulose Fibre)に就て「Fatigue of Cellulose」と稱せる現象が絹纖維に就ても藥品、熱光線、時間の經過等に依りて起り「疲れ」を生じ絹絲を構成せる各單位間の凝集力を失ひ強力伸度に變化を生じ、藥品に對する溶解性(solubility)及び分散性(dispersion)が進展し、或は色素の吸收摺類の吸着等にも變化が起るものと考へらるるのである。かゝる變化が絹絲の銅グリセリンアルカリ溶液の比粘度の上にも見られるのであらう。而して此 Laewé 氏試薬のフキプロイン溶液の比粘度の變化が絹の膠質化學的變性を鋭敏に指示するものである事を茲に提言し得らるのである。

(昭和六年十月二十一日受理)

文 獻

- (1) Fischer and Skita:—Zeits. Physiol, Chem. Vol 33. P 171 and Vol 35 P 224.
- (2) Vignon:— Compt rend. Vol. 115. P. 17. 613.
- (3) Mulder:— Journ. f. prakt. Chem. Bd 16. P. 397. & Bd. 20. 352.

- (4) Staedeler:— Annal. der Chemie und pharm. B. 111 P. 12.
 (5) Cramer:— J. prakt. chem. 96. 76 (1865)
 (6) Milan Commission:— (1906) Mathews:— Textile Fibre. Third Edition P. 135.

以上の文献は本書に負ふ。

- (7) Silbermann:— Die Seide Vol. II. Die chemische Technologie der Seide P. 239 (1897)
 (8) Cornelius Gruenwald:— Textile Colorist Vol. 53. No. 630 P. 410—411 (1931)
 (9) Cincinnati. O:— Text, Color Vol. 52. No. 619 P. 473—478 (1930)
 (10) 古谷榮藏:— 蠶絲科學講演集第一輯 絹絲精練論 (大正十五年)
 (11) 三平 文:— 絹精練漂白錫増量及其の仕上 (大正十四年)
 (12) 角替利策:— 絹業試験所報告第一卷
 (13) 高橋武雄:— 工業化學雜誌 Vol. 30. No. 5 P. 350—355 1927 其他
 (14) 岡 氏:— 工業化學雜誌 Vol. 31. No. 2. 152—155 (1928)
 (15) Heermann:— Färb. Zeit. 1908. P. 4
 (16) 著 者:— 日本蠶絲學雜誌 第2卷 第一號 75—101 昭和六年
 (17) Ferderic Dannerth:— The Method of Textile chemistry 1st Edition. P. 5 (1908)
 (18) 平澤勝、北澤孝— 本誌第四卷 第一號 P. 35—37 昭和六年
 (19) Francezon:— Notes Pour servir à l'étude de la Soie Lyon (1880)
 (20) 中野美知磨— 工業化學雜誌 310號 (大正十二年)
 (21) 著 者:— 日本蠶絲學雜誌 第二卷 第三號 (昭和六年)
 (22) 小澤 武:— 東京工業試験所報告 第二十一回第三號 (大正十五年)

人造絹絲の強伸度に關する二三の實驗

加 美 好 男

本實驗は各種人造絹絲の強力及伸度が其單絲の夫れと如何なる關係にあるやを知らんとして行ひたる豫備的實驗なり。

實驗第一 常態にある強伸度

各種人造絹絲の試料原長を50匁とし、Jolly's Spring balance を用ひて荷重と伸長度の變化を測定せり。荷重を働かしての放置時間は各3分間とし、測定中の温濕度は45—50°F. 60—65%に保てり。測定の結果は第1.2表及び第1—4圖の如し。