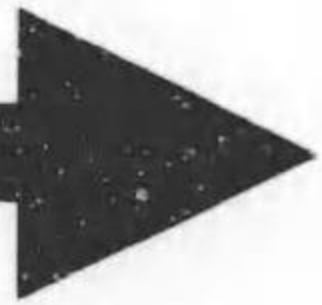


始



# 京都市工業研究所報告

第八號

天然絹絲屑を原料とする再生絹絲製造に  
關する研究 (第一報)

昭和五年九月

京都市工業研究所

14.2  
642

天然絹絲屑を原料とする再生絹絲製造に  
 關する研究



目次

緒言..... 1

1 「フキプロイン」の溶解(分散)劑に就て..... 3

2 「フキプロイン」の溶解(分散)理論..... 5

3 「フキプロイン」を溶解(分散)すべき種々なる中性鹽類とその分散能..... 6

4 「フキプロイン ゾル」の凝固..... 8

5 試料「フキプロイン」の調製.....10

6 「オストワルド」粘度計に就て.....11

7 「デュヌイ」表面張力計に就て.....12

8 「フキプロイン」溶解(分散)用標準溶液.....14

9 「フキプロイン ゾル」の一般調製法.....16

10 凝固濃度の測定.....17

11 凝固劑注加方法と凝固濃度.....17

12 溶解(分散)温度の影響に就て.....18

13 溶解(分散)の際の加熱時間の影響に就て.....20

14 「フキプロイン」溶解(分散)法と比粘度表面張力及び凝固濃度.....20

15 「フキプロイン」の濃度の影響に就て.....22

16 凝固劑の濃度が凝固に及ぼす影響.....24

17 陰陽兩「イオン」の凝固能に就て.....25

18 凝固に於ける温度の影響に就て.....27

19 凝固に於ける葡萄糖及び「グリセリン」の影響に就て.....28

20 凝固劑中に添加されし醇の影響に就て.....30

21 凝固劑中に添加されし「アルカリ」の影響に就て.....32

發行所寄贈本

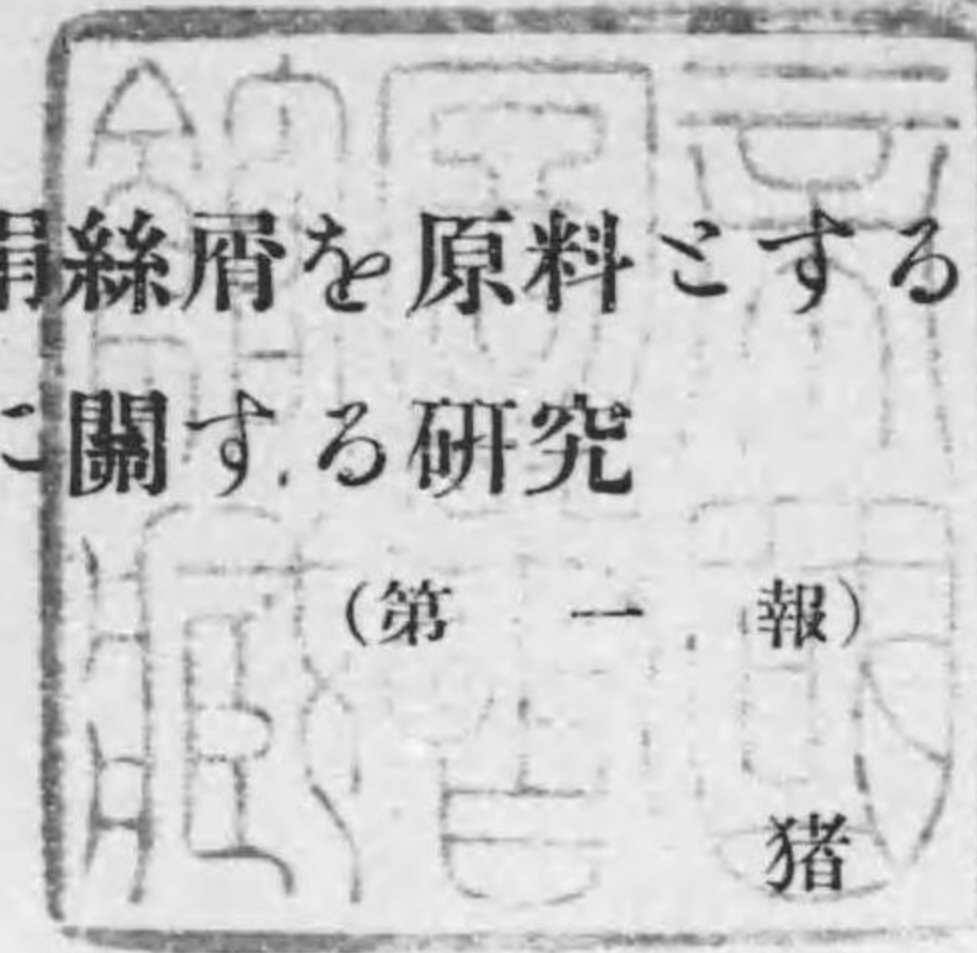


22. 「フキプロイン ゾル」を一定温度に保存せる場合の變化に就て.....	34
23. 「フキプロイン」加熱の影響に就て.....	35
24. 「フキプロイン」中の水分の影響に就て.....	36
25. 總 括.....	36

14.21-642

# 天然絹糸屑を原料とする再生絹糸 製造に関する研究

(第一報)



猪 飼 博  
松 本 康 之

## 緒 言

天然絹糸は光澤、鳴り、強力、伸張度等に於て他の織纖維の到底企及し得ざる特長を有す。従つて古來より之を模倣せんとする處の企て頗る多く例へば木綿糸の「マーセル」化法、種々の機械的仕上法、絹溶液の被覆法或は所謂人造絹糸等の如く主として光澤のみを絹糸様になさんとするにありたり。又一面には眞の意味の人造絹糸を作らんとする企てもなきにしもあらざりき。

纖維素以外の原料を以て所謂人造絹糸を製出せんとする試みを見るに原料は主として蛋白質を使用し天然絹糸の實質たる「フキプロイン」に近似的ならしめんとするにありき。即ち

「ゼラチン」人造絹糸 (Vandura silk, Adam Millar, Eng. Pat. 15,522, 1894)

「カゼイン」人造絹糸 (Todtenhaupt, Eng. Pat. 25,296, 1904)

又天然絹糸屑を原料とする人造絹糸もあれど此等は何れも種々の缺點の存する爲め工業的成功を見るに至らざりき。その原因を尋ぬるに此等蛋白質は比較的分解し易く加ふるに容易に溶解(分散)する處の良溶劑の得がたきこと及びその膠質化學的性質の研究の困難なるにありたり。

然るに1900年來 Dubosc, Williams 及び Weimarn 氏等は纖維素, 「フキプロイン」, 「チチン」(Nitrogen polysaccharide を含む) 等の如き化學的に複雑なる組成を有する物質の中性鹽類溶液に於ける分散性を研究し且つ之が分散に関する機構を明かにし天然絹糸回収乃至眞の意味の人造絹糸製出

方面に一道の光明な投げたり。以之最近天然絹糸の一大消費國たる北米合衆國に一大「センセーション」を興ふるに至れり。

由來我國は世界第一の蠶糸國にして生糸は我が輸出貿易の太宗なり。年々全輸出貿易額の約三分の一を占め今や本品の大部分は横濱及び神戸兩港を通じ米國に輸出せられ最近に於ては本邦生糸輸出額の90%以上は對米輸出の占むる處となれり。米國に於ける生糸の需要は絹織物工業の原料としての需要にして今やその消費額の約80%は我國の供給に俟ちつゝあり。

1922年7月より、1923年6月に至る世界生糸生産高を見るに總計67,823(千封度)なり、(米國絹業協會調)

次に我國に於ける生糸屑物並に絹織物産出高を表示せん。

第一表  
本邦蠶糸累年産出高表 (單位 數量——擔 價額——千圓)

年次	生 糸		屑物數量	總 價 額
	數 量	價 額		
大正元年	3,644,955	185,224	1,083,686	191,621
大正五年	4,519,850	313,833	1,564,556	322,552
大正十年	6,238,796	595,296	2,377,201	608,695
大正十一年	6,397,704	717,106	2,276,833	731,978
大正十二年	6,756,040	795,944	2,514,901	813,826

屑糸には鬘斗糸、生皮苧、使用し得ざる繭、眞綿等あり。

第二表  
本邦絹織物累年産額表 (商工省調査)

年次	總 價 額 (千 圓)
大正五年	160,084
大正十年	503,164
大正十一年	421,551
大正十二年	405,150

此外に絹交織物の産額も相等にあり。

斯くの如く屑糸の量非常に多額にして生糸産出高の約三分の一に相當するを見るべし。之が再生利用法の如きは理論として頗る趣味あるのみならず又實際問題としても必要なるべく一面には高價なる天然絹糸を比較的安價たらしめ以て勃興せる人造絹糸工業の對策たらしむることも亦經濟上興味多き事と言ふべし。更に天然絹糸溶解(分散)の理論を應用すれば紡績絹糸に一大改良を加ふることを得て單糸をして双糸に代用し織物となし得べく従つて絹紡織物界に革命をもたらし得べきを信ず。又纖維素溶液と混用することに依り新しき織纖維製出も可能なるべく、天然絹糸溶液を被覆することに依り木綿其他の織纖維を改良する事も面白かるべく其他應用方面を擧ぐれば甚だ多し。

元來生糸は數本の Bave (繭糸)よりなり。Bave は二本の Brin (織糸)が横に並び其上に「フィリツビ氏」腺の分泌物たる粘液を以て覆はる。而して Brin の中軸は所謂「フキプロイン」細纖維束(直徑「20 ミクロン」のものでは50—150本の細纖維よりなるといふ)よりなり「セリシン」之を圍繞せるものなり。

「フキプロイン」は生糸の二分の一乃至三分の二量を占むるものにして所謂生糸の本質をなすものなることは已に衆知の事實なり。

本研究に於ては「フキプロイン」分散媒として鹽化石灰—鹽化水銀液及び硫「シヤン」化曹達液を用ひ、先づその溶液の膠質化學的性質の一端を知る爲めに比粘度、表面張力、凝固濃度等を種々の條件の下に於て測定し以て「フキプロイン」の溶解並に凝固に於ける最適條件を求め更に進んで眞の意味の人造絹糸製出に關する研究を爲さんとするにあり。

### 1. 「フキプロイン」の溶解(分散)劑に就て

「フキプロイン」は纖維素と同様に一般的には不溶解性なり。而して一定條件の下に於て處理せば酸、アルカリ或は鹽類溶液に溶解すべく、而も此際の溶解は電解質の溶解現象にはあらずして所謂膠質化學的の分散(dispergation)現象なり。而して此際多くは「フキプロイン」の化學的分解を起し従つてその膠質化學的性質の研究上に支障を生ずるものなり。

次に「フキプロイン」の溶解(分散)法を分類すれば。

## (I) 酸に依る溶解(分散)

鹽酸 (Mulder: Deutsche Industriezeitung, 1873, pp. 9), 硝酸, 硫酸, 磷酸等は絹を溶解(分散)す。

絹の鹽酸溶液より凝固(「アルコール」を用ひ凝固せしむ)せしものは絹の「フキプロイン」にあらずして化學的組成は「フキプロイン」に近けれどもその窒素含量の小なる(約1%)物質なりといふ。之を Sericoïn 又は amorphous silk と稱せり。(Th. Weyl: Berl. Ber 21, 1407, 1888).

強「クローム」酸に依りても溶解(分散)し得べし。

醋酸, 蟻酸, 枸橼酸, 蔞酸等の有機酸も濃温溶液を以てすれば溶解(分散)し得べし。

絹を醋酸と共に 130—140°C に加熱溶解(分散)し次で「タンニン酸」, 又は食鹽を加ふれば再び沈澱し得べし。

蟻酸 (Baumann u. Diesser, chem, Centralblatt 1911, I, 442; Abderhalden, Biochemische Handlexcon, Vol 9, 28; 龜高德平, 日本農藝化學雜誌, 大正十五年, 第二卷, 566) は有機溶劑中比較的良好なる結果を與ふるも溶解度大ならず。

## (II) 「アルカリ」に依る溶解(分散)

稀薄「アルカリ」液と共に煮沸すれば溶解し「セリシン」酸を生ず濃「アルカリ」液中には溶解す。

## (III) 鹽類に依る溶解(分散)

70°Tw 或は 37°Be. 以上の鹽化第二錫は絹を溶解(分散)す。(0°Be 或は 142°Tw. 以上の鹽基性鹽化亞鉛(或は酸性鹽)溶液 (Elsner's reagent) 中に溶解(分散)し之を稀釋すれば雲霧狀沈澱として得らるべし。(Persoz 氏法)

水酸化「ニツケル」の「アムモニア」性溶液 (Richardson's reagent) 中に「フキプロイン」は溶解(分散)して褐色粘稠性溶液となる。所謂 Schlossberger 法にして木綿又は羊毛には全く作用せざるを以て此等を區別するに利用せらる。

Schweitzer 試藥中に溶解(分散)し青紫色の粘稠性液を得べし。

銅の「アルカリ」性溶液及び「グリセリン」の混液 (Loewe's reagent) 中に溶解す。(Hummel 氏法) 處方を示せば次の如し。

硫酸銅	16 瓦
「グリセリン」	10 瓦
水	150 瓦

此の溶液中に苛性曹達を加へ初めの沈澱が全部溶解する迄加ふ。其他種々の中性鹽類溶液等

## 2. 「フキプロイン」の溶解(分散)理論

晶質物といふも膠質物といふも物質の異なる種類にはあらずして物質の異なる状態にして製造の際の状態を適當に變ずれば同一の物質と雖も之を晶質, 膠質, 何れの状態に於ても得らるゝものなり, 換言すれば結晶の大きさを限外顯微鏡大になすも爲さざるも之れ主としてその物質の化學的本性には全く無關係にして純然たる物理化學的の條件に基くものなり。

實際複雑なる化學的組成を有する有機化合物の如きもその分子の大きさか已に限外顯微鏡大(0.1  $\mu$ —1  $\mu$ ) に達するものあり。例へば澱粉は約 5  $\mu$  にして, 「ヘモグロビン」は約 2.5  $\mu$  の如し。Weimarn 氏に依れば此等の大なる分子量を有する處の有機化合物の溶液に於ては小なる分子量を有する處の物質の所謂眞の溶液(1  $\mu$  以下)に於けると同様な處の動力學的平衡關係が成立す。Weimarn 氏は一つの物質が時に膠質狀, 時に晶質狀となりて現はるゝ爲めの主要なる原因因子を數學的形式を以て表はすことに成功したり。

斯くの如き大なる分子量を有する有機物質の分子の表面に於て溶解(抱水)と析出(脱水)との兩作用の速度が相等しくして相互に補償し, 且つその速さ(大き)は大なる分子量の物質の分子が互に衝突するよりも速ければ足るなり。(小なる分子量の物質のそれに比すれば實に小なり。) 此の仕方に二つあり。一つは分散媒中に分散相が自ら分散する時と更に第三の物質即ち solvator (水なれば hydrator といふ) を持來すことに依り分散し得る時となり。何れにしても溶液中に於ける粒子の平均の大きさが限外顯微鏡大に達せざるに到るべし。此處に於て大なる分子量の有機體が溶解するなり。

此際温度を上昇することは勿論溶解作用を促すものなれども分解を起す恐れあるを以て温度は出来るだけ低きを良しとなす。又出来るだけ接觸面を大ならしむる爲めに細かく粉砕することも亦溶解に必要な条件なりとす。

大なる分子量を有する物質が濃厚なる中性鹽類溶液中に溶解(分散)する場合を見るに大なる分子量の物質と「ソルベーター」とが結合して所謂「ハイドレート」せる錯鹽となり溶解するものにして大なる分子量の物質は溶解に際し先づ膨化してその容積を著しく増加し同時に多少「ゼリー」状を呈するに至る。此の膨化せるものを「ソルベーター」と共に加熱する時は溶解(抱水)及び析出(脱水)兩作用の速度が増加さるゝことゝなり終に大なる分子量の物質は溶解(分散)するに至るものとす。

「フィブロイン」が濃厚なる中性鹽類溶液中に溶解する場合も全く同様の理論に基くものにして特に天然絹糸の場合には抱水傾向大にして且つ加水分解を受け易きを以て此際若し高温度を用ふる時は強く加水分解されて變質し低き分子量の者に至ることは疑なし。

今中性鹽類の抱水せる分子を「D. xHOH」にて表はし「フィブロイン」の含水せる分子を「F. yHOH」にて表はす時は Weimarn 氏の所説に依れば此の「フィブロイン」の溶液中に於ては

「D. xHOH」a「yHOH・F」d なる“フィブロイン-鹽類”なる複雑なる一時的の錯化合物として存在し、又直ちに各成分に分解し斯くして各錯鹽の抱水状態は全く動力學的の平衡關係に有るなり。今之を適當の水にて稀釋する時は「フィブロイン」の膠質的溶液を得べく又此の“フィブロイン-鹽類”が分解すると共に一部脱水すれば強く抱水せる「フィブロイン」の粘稠半液體となる。此の錯鹽が分解せざるか或は一部分解せるに止まる時は糸を引くこと困難なりとす。

### 3. 「フィブロイン」を溶解(分散)すべき種々

#### なる中性鹽類とその分散能

常壓の下に於て中性鹽類の水溶液中に「フィブロイン」を分散せしむる事は Williams 及び Weimarn 氏等の發見する處にしてその理論的研究の如

きは全く Weimarn 博士に負ふ處なり。

「フィブロイン」の分散はその分散媒の化學的性質に關する處なくその鹽類溶液の物理的性質に主として依るものなることは纖維素の場合に於て見る如く明なる處なりとす。

「フィブロイン」纖維素等を溶解する爲めに必要な鹽類水溶液の物理的性質の主なるものを列挙すれば大體次の諸項となるべし。

- 1) 水に對する溶解度充分高きこと。
- 2) その鹽類の濃厚水溶液中に於ては鹽類は水と複鹽を作ること (hydrate form.)  
但し鹽類と水との間の結合力はある限界内に存在することを要す即ちその限界以下にても又以上にても「フィブロイン」の溶解は起らざるものの如し。
- 3) その水溶液の粘度がある最少限度以上なること。
- 4) ある特定の沸點限界内にあること例へば 105—125°C の如し。
- 5) 化學的反應を起す可らざること。

天然絹糸は纖維素に比しては遙かに中性鹽類溶液に溶解(分散)し易く次に記する如き諸鹽類は常壓下に於て 105—125°C に於て沸騰する如き濃厚なものは天然絹糸を 60—70°C に於て良く溶解(分散)し 10% 或はそれ以上の絹溶液は 10—20 分にして得らるべし。

第 三 表

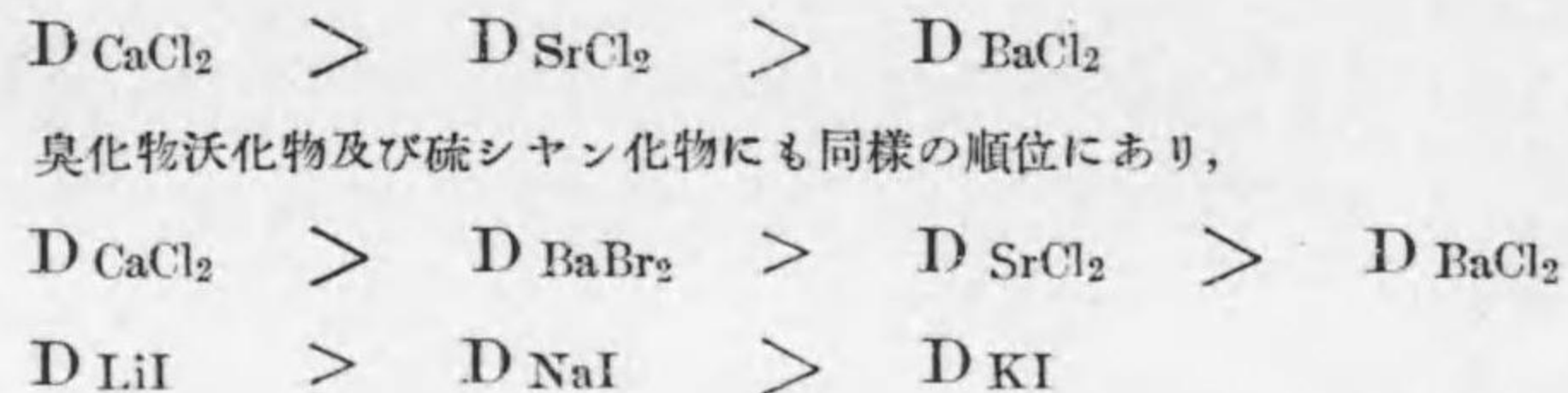
CaCl <sub>2</sub> ,	CaBr <sub>2</sub> ,	CaI <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,	Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,
Ca(CNS) <sub>2</sub>				
Sr Br <sub>2</sub> ,	SrI <sub>2</sub> ,	Sr (ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr (CNS) <sub>2</sub>	
BaI <sub>2</sub> ,	Ba(CNS) <sub>2</sub>			
LiCl,	LiBr,	LiI,	Li(CNS)	
NaI,	Na(CNS)			

著者の實驗に依るに「フィブロイン ゾル」の濃度及び之を分散すべき或種の中性鹽類溶液 (NaSCN, LiCl, Ca(SCN)<sub>2</sub>, NaI の如きもの)の濃度が夫々適當なる條件の下にある時は此の分散系は温度の下降すると共に二層に分

離すべし。その上層は鹽類の弱き溶液よりなり（一部には尙「フキプロイン」及び「フキプロイン」分解生成物をも含有すべし）下層は鹽類の濃厚なる水溶液にて飽和されし「フキプロイン」粘塊よりなる。然れども CaCl<sub>2</sub> 及び HgCl<sub>2</sub> の混合溶液中に「フキプロイン」の3%程度を溶解せるものに於ては温度の下降と共に分相現象を起すことなし。

次に D を以て溶解力 (dispergability) を表はすものとせば次の關係式が成立す。

第 四 表

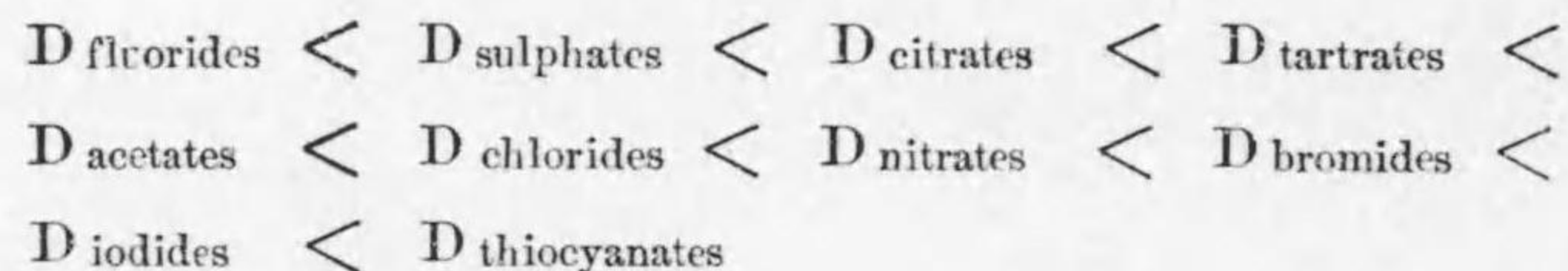


又 [NaI, HgI<sub>2</sub>] [CaCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>] [MgCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>] の如き複鹽も亦「フキプロイン」を溶解分散し得べし。

一般に凝固剤との關係上石灰鹽よりも「ナトリウム」鹽を有利とすべく、工業的には硫「シアン」化「アムモニウム」より硫「シアン」化曹達を製造し使用するを可なるべしと信ず。

又以上の諸性質を夫々満足し以て「フキプロイン」纖維素等を溶解（分散）する處の中性鹽類の溶解力を比較するに一般に次の如き不等式が成立す。

第 五 表



#### 4. 「フキプロインゾル」の凝固

一般に大なる分子量を有する物質の凝固現象は前述の分散の全く反對を行くものにして、凝固は極微即ち限外顯微鏡大なる結晶の無数の集團より

形成されし處の結晶の特種の場合と見做すべきものにして此の集團中には溶液を含有し「ゼリー」状を呈するものなり。

今「フキプロインゾル」より「フキプロイン」を再生せしむる爲めには次の諸法の中の一つを撰ばざる可らず。即ち

- 1) 限外濾過法 (ultra-filtration under pressure) (H. Bechhrld)
- 2) 限外遠心分離法 (ultra-centrifuging)
- 3) 透析 (Dialysis)
- 4) 電氣透析 (Electro dialysis)
- 5) 「ゾル」中の「フキプロイン」粒子の抱水度を減少せしむること。
- 6) 凝固剤を使用すること。（諸種の鹽類の濃厚水溶液又は酒精性水溶液を用ふること）

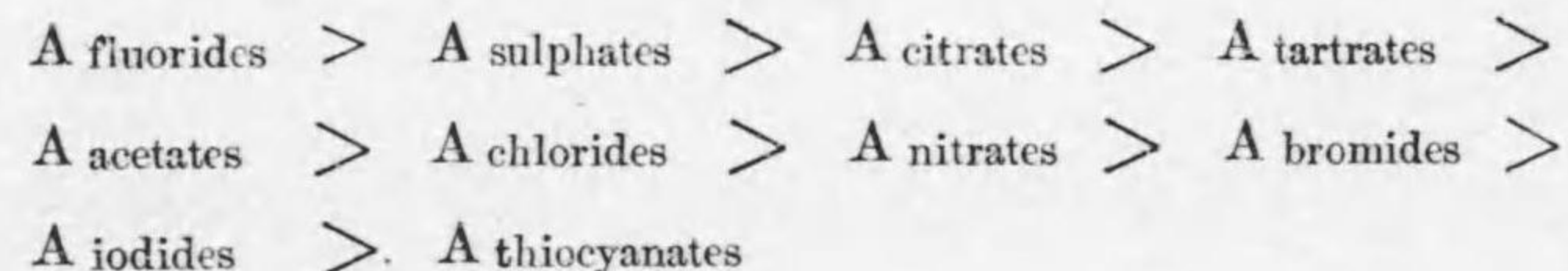
何れの方法を以てするも「フキプロイン」を出来る丈け原の状態に最も近く再生せんにはその溶解に際して「ソルベーター」として中性溶液を用ひ、出来る丈け早くし且つ出来る丈け低温度に於て處理すること必要なり。

以下主として凝固剤を以て凝固せしむることにつき研究の歩を進めんとす。一般に「アルブミン」、「ゼラチン」、珪酸等の乳濁質「ゾル」の膠化及びゲルの膨脹に對する所謂「ホフマイステル氏」の離液順列は「フキプロイン」溶液凝固の場合に適用し得ることは Weimarn 氏の認めらるゝ處なり。

従つて陰「イオン」に就ては次の如き順序あり且つ漸次凝固能小なると共に「ゲル」膨脹性を増大する性質を有す。

第 六 表

「ホフマイステル」氏離液順列 (Aは凝固能を示す)



實際紡糸せんとする場合には出来る丈け「フキプロイン」の濃厚溶液を使用することを有利とするは勿論なり。

又「フキプロイン」の凝塊は凝固剤の濃度及び凝固剤中に浸漬する、時間等に依りその凝固の状態を異にするものにして例へば脱水作用が漸次進行するにつれて最初は粘稠性「シラップ」状となり、「ゼラチン」様塊となり、次で弾力性ある「カウチューク」様の「ゼリー」状となり更に動物の臍状となり最後には脆性の固體となるなり。

更に各種陽「イオン」の凝固能も亦重大なる因子を成すべきは勿論なり。斯く鹽類溶液は「フキプロインゾル」に對し先づ鹽析膠化作用及び收縮作用を表はすものなり。之を化學的に解すれば「フキプロインイオン」を非「イオン」化型 (noniogenic form) になすことなり。而して「ゲル」化に際しては多量の鹽類を抱合し居るを以て若し細線を作らんとする場合は此が爲めに著しく膨脹し従つて其物理的強度を減殺するに至るべし。

以下實驗に於ては溶解(分散)劑として鹽化石灰、鹽化第二水銀の混合溶液を使用せるを以て凝固劑として弗化物、硫酸鹽、酒石酸鹽等是不溶解性石灰鹽を作るを以て使用し得ず、依つて主として枸橼酸曹達を使用したり。此の鹽は「フキプロインゾル」の膠化再生をして靜かに連続的に行はしむるを以て好都合なり。

### 5. 試料「フキプロイン」の調製

生糸(縮緬緊糸)を長さ約一極位に裁斷しその 10 瓦に對し 1% 市販「マルセル」石鹼液 1,000 瓦の割合に混合し煮沸すること 30 分間にして之を傾斜し更に熱湯を以て數回洗滌し次で更に 1% 「マルセル」石鹼液 1,000 瓦と共に煮沸すること 30 分にして除液し熱湯を以て五回洗滌したる後冷蒸餾水を以て充分洗滌し石鹼分を完全に除去したる後更に脂肪酸の痕跡其他酒精及び「エーテル」可溶性分を除去する爲め (Mulder 氏に従へば生糸中には酒精可溶性物質として 1.4% 「エーテル」可溶性物質として 0.04% を含有せりといふ。而して此等は「ワツクス」脂肪及び樹脂なりとせり) 純酒精中に浸漬すること三回(共に一夜間)にして良く絞り更に純酒精を以て洗滌し再び絞り次で「エーテル」中に浸漬すること二回にして良く絞り更に「エーテル」を以て洗滌すること酒精の場合の如くし。次で濾紙上に擴げ酒精及び「エーテル」が完全に放逐さるゝ迄室内清淨の場所に放置す。斯くし

て得たる精製「フキプロイン」を試料瓶中に保存したり。

第七表

試料	水分 %	灰分 %
第一號	2.62	0.60
第二號	10.32	—

備考 第二號試料ヲ使用したる場合に限りその由を記載したり。

### 6. 「オストワルド」粘度計に就て

凡そ蛋白質溶液が變化するや否やを検出する方法としては其溶液中の水素「イオン」濃度或は粘度の變化を測定する等あり。蛋白質溶液の現はす粘度の大小は其原因は「ゾル」粒子の大小即ち分散度と粒子各個の構造とに依るものなり。

今「フキプロインゾル」の粘度測定に「オストワルド」粘度計を用ふ。其毛細管の内径は稍大にして長さ 100 耗位のものなり、「フキプロインゾル」は 5 耗を用ふ。即ち容器に滴下後五耗「ビベット」を直立に保持すること 5 分間に及び次で残液を吹き入るゝ如くなしたり。粘度計は  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温槽中に 20 分間放置後測定を開始したり。勿論大氣壓下に於て施行したり。粘度計は使用後充分水洗し次で濃硫酸中に重「クロム」酸加里を飽和せる液にて洗滌し次で蒸餾水、酒精及び「エーテル」を以て順次洗滌し乾燥後使用したり。

此の粘度計は蒸餾水を使用したる時  $20^\circ\text{C}$  に於て流下時間 22.8 秒のものなり。

「フキプロイン」の 3% 溶液に就て  $20 + 0.1^\circ\text{C}$  及び  $20 - 0.1^\circ\text{C}$  に於て粘度を測定せるに次表の結果を得たり。

第八表

温度	秒數	比粘度
$20 - 0.1^\circ\text{C}$	564.3	24.75
$20 + 0.1^\circ\text{C}$	561.2	24.61



上表を見るに秒數に於ては3秒，比粘度に於て0.14の差を生ずべし。従つて秒數に於ては小數點第一位を示すの必要なく又比粘度に於ては小數點第二位は之れ亦示すの要を認めざるなり。以下之に準じて表示する事とすべし。

7. 「デュヌイ」表面張力計に就て

No. 28 の鋼鐵線を用ゐたり。白金環，及び容器は濃硫酸中に重「クロム」酸加里を飽和せる溶液を以て充分洗滌後蒸留水，酒精及び「エーテル」を以て夫々洗滌後乾燥して使用したり。

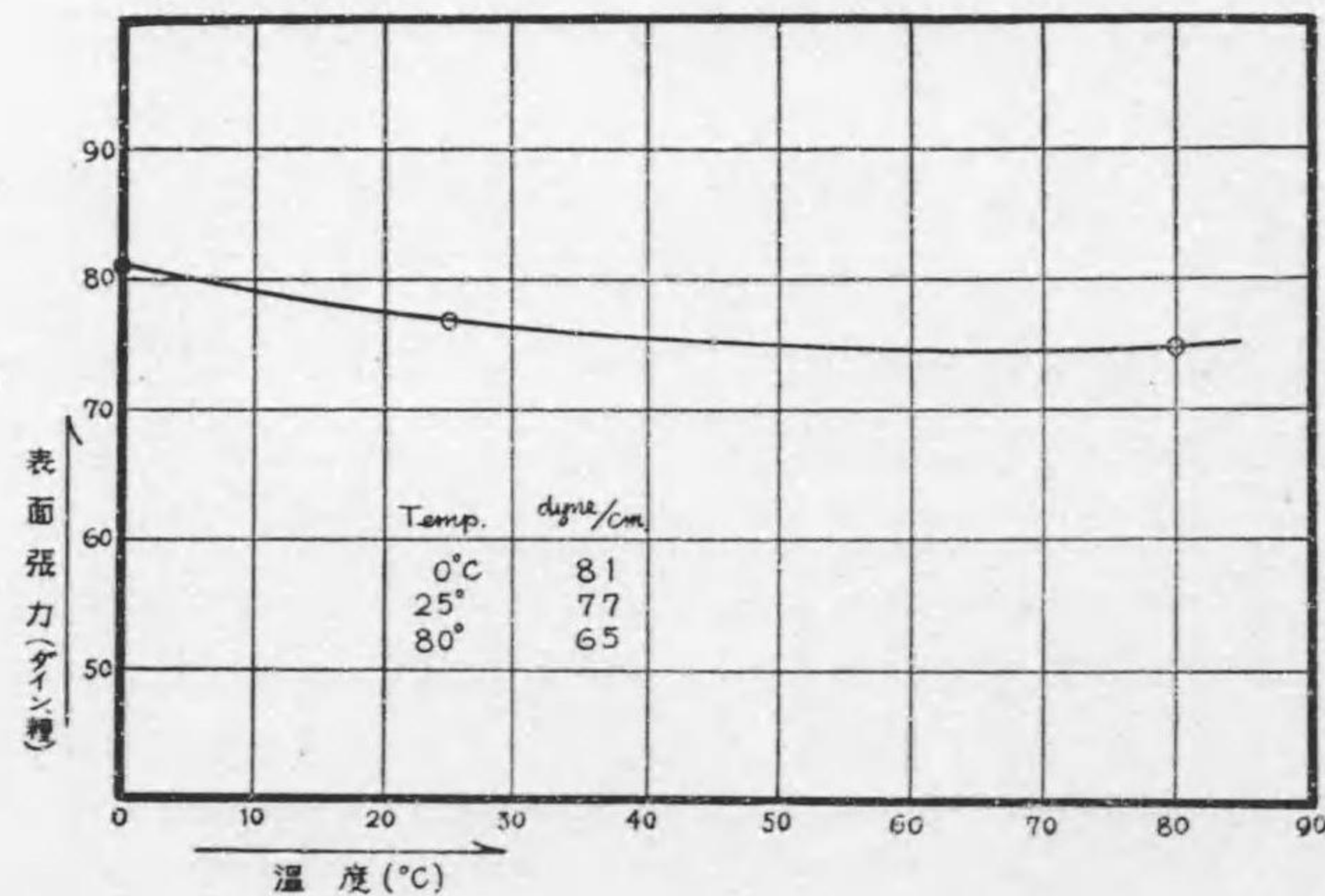
次に本装置に使用せる白金環の周を定めんとす。

「デュヌイ」氏の測定結果に従へば溫度に依る純水の表面張力(γ)の價は次表の如し。

第九表

溫度	γ (ダイン/糎)
0°C	81
25°C	77
80°C	65

第一圖



圖上に於て20°Cに於けるγを求むれば78ダイン/糎となるべし。本装置を使用すれば20°Cに於て純水の度數は58.3なり。

今

$$A = \frac{M \times 981}{2 \times l}$$

より l を求むれば次の如し。

$$l = 4.0699 \text{ 糎}$$

従つて本装置に於ては一度は78/58.3ダイン/糎に相當すべし。以下測定は總て20—21°Cの室内に於て施行したり。

一般に溶液の表面張力は一定ならず。表面を形成せしよりの時間の経過に依り異なるものなり。従つて「デュヌイ」表面張力計の如く static method に依るものにおいて測定毎に必ず新表面を形成する如く工夫するを要すべし。次の實驗値が示す如く「フキプロインゾル」に於ては新表面と舊表面とに於ては表面張力は大いに異なるなり。然れども後章に於て述ぶる如く20°Cに於ては此の「ゾル」は數日間殆んど化學的變化を受けざるが如く。従つて新舊兩表面張力の差は化學變化に依る濃度の變化とは見做し難く又薄層を以て測定せるを以て分層現象の結果とも見做し難きなり。

第十表

番 號	経過時間	のエルグ (攪拌せず)	のエルグ 攪 拌 ス	のエルグ (攪拌後静置)
1	—	53.0	51.0	51.0
2	15分	49.5	51.0	50.0
3	30 "	49.0	51.2	—
4	45 "	49.0	—	49.5
5	60 "	48.0	51.5	—
6	75 "	48.0	—	—
7	90 "	48.5	51.3	(此者モ攪拌 後直チニ測 定スレバ 5.10)
8	165 "	48.5	—	
9	一晝夜	46.6	51.0	

新表面を作る爲めに測定直前に「ゾル」の容器を泡を生起せざる程度に十

回圓運動を與へつゝ振盪し次で出来る丈け手早く白金環を「ゾル」の表面にのせ2分間放置後圓板上の指針を動かして得たる結果は上表第四行目に見る如く殆んど一定の數値を與ふるものなり。

以下表面張力測定は之に準じて行ひ少くとも三回以上の平均値を示す。

8. 「フキプロイン」溶解(分散)用標準溶液

濃厚なる鹽化石灰溶液は甚だ高き稀釋熱 (heat of dilution) を有するを以て、勢ひ脱水作用 (dehydrating action) も強く、これが爲め「フキプロイン」等を溶解(分散)することも亦比較的困難なり。

然るに「フキプロイン」を溶解(分散)するに際し鹽化第二水銀の如く稀釋熱を低減せしむると共にその粘度に對しては増減せしめざる鹽類を添加溶解せしむる時は鹽化石灰溶液をして一層より良き溶劑たらしむることは明かなるべし。

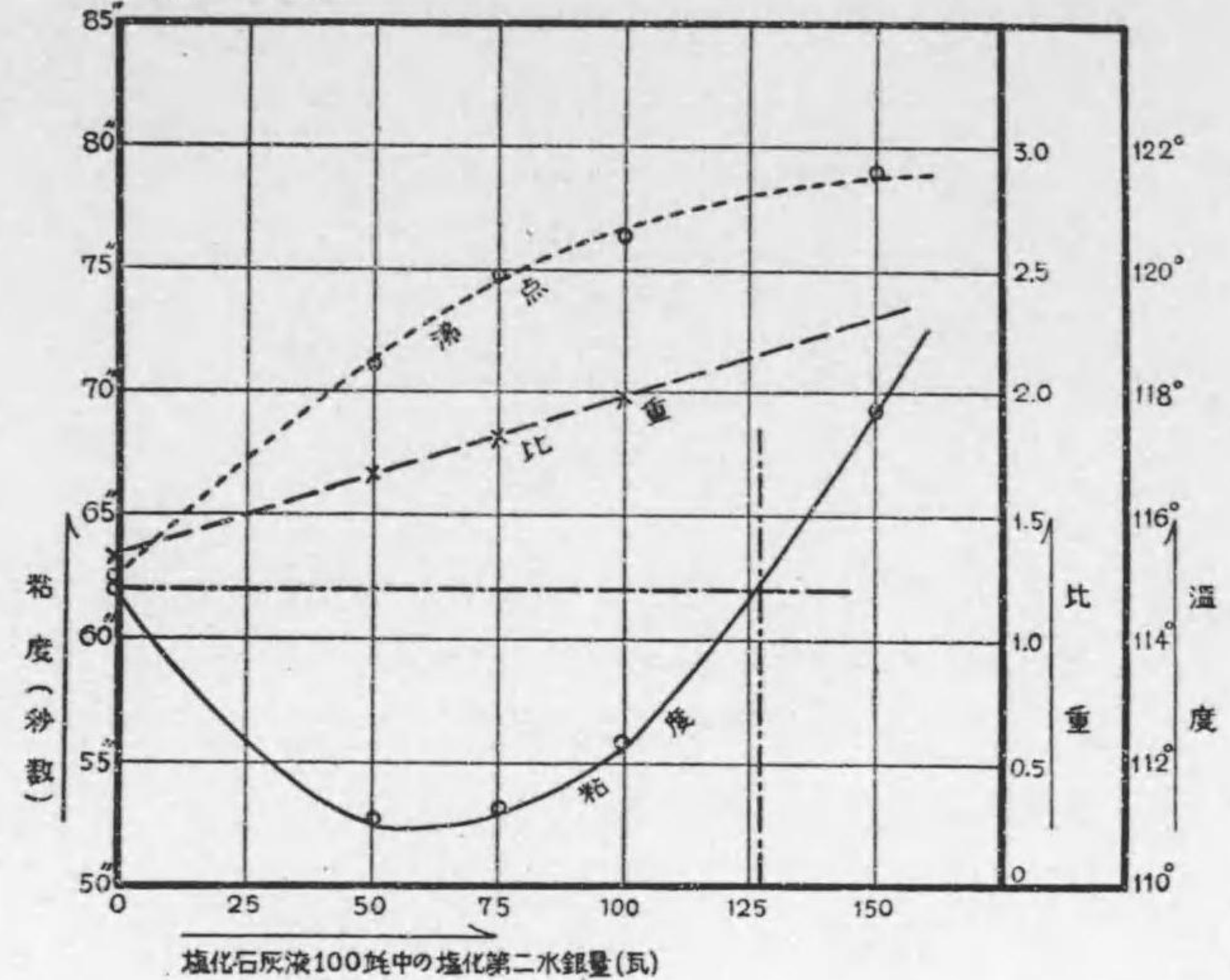
文献に徴するに鹽化石灰溶液中に鹽化第二水銀を加ふる時は  $[HgCl_2 \cdot CaCl_2]$  の如き複鹽を形成し得るものにして、且つ「フキプロイン」溶解劑としての諸條件を満足するものなり。尙「フキプロイン」を加水分解して得らるゝ「アミノ」酸中には「シスチン」の存在を報告せるものなし。従つて鹽化第二水銀を添加することに依り硫化水銀の如き黑色物質を生起せしむるの恐れなきものとす。

「メルク」製結晶鹽化石灰 ( $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ) を約 250 瓦に對し蒸留水 100 瓦の割合に溶解せしめ次で「フェノールフタレン」に對し中性なる如く注意して、鹽酸を加へ中和し、濾過して得たるものを「ストックソリューション」となす。今此の鹽化石灰溶液中に鹽化第二水銀を溶解したる液の粘度比重及び沸點を檢したるに次表の如き結果を得たり。

第十 一 表

鹽化石灰溶液(瓦)	100	100	100	100	100
鹽化第二水銀(ナルク)(瓦)	—	50	75	100	150
比 粘 度(20°C)	3.97	3.38	3.41	3.58	4.44
比 重 (20°C)	1.36	1.68	1.82	1.96	> 2
沸 點 (°C)	112.9±0.2	118.5±0.2	120.±0.2	120.7±0.2	121.7±0.2

第二 圖



要之、鹽化石灰溶液中に鹽化第二水銀を漸次添加する時は比重及び沸點は漸次増加するも粘度は始めは減少し更に鹽化第二水銀の量を増せば再び上昇するに至る。粘度最小なる時は圖上に於て鹽化石灰溶液の 100 瓦に對し鹽化第二水銀約 57.5 瓦なる時なり。又粘度が鹽化石灰のそれに等しき時は鹽化石灰溶液 100 瓦に對し鹽化第二水銀約 130 瓦の時なり。

爾後「フキプロイン」溶解(分散)標準溶液として鹽化石灰溶液 100 瓦に對し鹽化第二水銀 130 瓦を溶解したるものを使用す。尙此の者の比粘度、表面張力、比重及び沸點を表示すれば次の如し。

第十 二 表

	鹽化石灰溶液	$CaCl_2 \cdot HgCl_2$ 溶液
比 粘 度 (20°C)	3.97	4.14
表面張力(エルグ)	97.3	94.3
比 重 (20°C)	1.36	> 2
沸 點 (°C)	112.9±0.2	120.7±0.2

## 備考

比粘度は「オストワルド」氏粘度計を使用したり。此の時の粘度計は蒸留水を使用せば20°Cに於て15.6秒を要するものなりき。又0.2秒毎に比粘度は0.0088の差を生ずるを以て小数點以下二位迄に止むることゝ爲したり。

比重は「ウェストファール」氏比重天秤を使用したる時の示度にして實驗の結果小数點以下第二位迄ハ信憑すべきものなることを確めたり。又2以上のものは測定不能なり。

沸點は「ベックマン」氏の分子量測定装置を便宜使用せる結果にして補正として±0.2°Cを使用せしは、「ボイリング チューブ」(boiling tube)の凝縮水の爲め、幾分過熱さるゝ爲め及び氣壓の差(各測定時の)の爲めに加へられたる補正見込數とす。

尙凝縮水は通常水の場合には0.35瓦と見做すべきも此の場合には使用寒暖計が一度目盛のものなれば此の補正は別に爲さざりき。

## 9. 「フキプロイン ゴル」の一般調製法

中性鹽類水溶液中に於ける天然絹糸即ち「フキプロイン」の分散は纖維素の分散よりも遙かに容易なり。これ天然絹糸は纖維素に比し凝集状態弱く水和作用 (hydrating tendency) 大にして且つ加水分解がより易く起るの事實に基くものなるべし。

「フキプロイン」溶解(分散)用標準液の25 瓦に對し精製「フキプロイン」を無水物として0.75 瓦(標準液100 瓦に對し無水「フキプロイン」3 瓦の割合となる。但し調製に際しては必ず25 瓦に對し0.75 瓦を使用したり。これ若し50 瓦に對し1.5 瓦或は100 瓦に對し3 瓦を使用して調製する時は實驗上比粘度稍低く目に出づるを以てなり)の割合を以て内容凡そ250 瓦の丸底「フラスコ」中に混合し、絹纖維が充分溶液に浸潤さるゝ迄時々攪拌し乍ら30分間放置し、次で空氣冷却器及び寒暖計を附し湯煎又は汨浴中に入れ絶えず攪拌しながら一定時間内に一定温度に上昇せしめ該温度にあること定時の後完全に「フキプロイン」を分散せしめ直ちに冷水を以て冷却して攝氏20°Cとなし之を保存す。

「フキプロイン」の分散の完全なるや否やを知る爲めに溶液の一滴を顯微

鏡下にて檢し元の纖維狀物質の痕跡をも認めざるを以てしたり。

斯くして得たる「フキプロイン ゴル」は粘性強く煮沸すれば盛に泡起し温き間は稍褐色を帯びたる透明液にして特有の臭氣あり。此の「ゴル」は室温に冷却するとも二層に分離し或はゼリー状を呈することなく只多少粘度を増加すると共に全體白濁を帯び蛋白光を發するに至る。「ゴル」調製後液中に浮遊せる小氣泡を上部に集むる爲め約二時間放置後測定に使用したり。

## 10. 凝固濃度の測定

此所に凝固濃度と稱するは一定容の「フキプロイン ゴル」の凝固に要する一定濃度の枸橼酸曹達液の瓦數にして「フキプロイン ゴル」5 瓦に一規定枸橼酸曹達液を漸次滴下し遂に「フキプロイン」は凝固し殆んど透明なる液との二層に分離すべし。此際に所要の枸橼酸曹達の瓦數を以て特に凝固濃度と稱す。

此の枸橼酸曹達液に依る凝固試験は電解質に對する「フキプロイン ゴル」の安定度を示すものにして此の安定度に影響する處の者は種々あり。

即ち

- (イ) 「フキプロイン」自身の崩壊程度。
- (ロ) 「フキプロイン」自身の含有する電解質の量。
- (ハ) 温度
- (ニ) 凝固液添加方法。
- (ホ) 「フキプロイン」膠質溶液保存中に於ける「コロイド」粒子の脱水及び大きさの増加。

「フキプロイン ゴル」及び凝固液は共に豫め20°Cとなし測定は必ず20-25°Cの室内に於て施行したり。

又3%「フキプロイン ゴル」を常に使用し以て濃度に依る認識の誤差を小ならしめたり。

## 11. 凝固劑注加方法と凝固濃度

第14章に於て述べるが如き方法を以て調製したる「フキプロイン ゴル」を使用し次表に示せる如く添加時間及び一時に添加すべき凝固劑の量が如

何なる程度迄凝固濃度に影響するやを實驗せしにその影響は極めて小なり。攪拌回数は勿論多少の影響を持來すべきもこれは添加されし凝固液が充分に混和さるゝを限度とし特に實驗せざりき。

第 十 三 表

	添加に要せし時間 (分)	一時に添加せし 凝固液 瓦 數	攪 拌 回 數	一規定枸橼酸曹 達 所 要 瓦 數
1	3	一 滴 宛 添 加	常 = 輕ク 攪 拌	15.21
2	2.5	二 瓦 宛 添 加	添 加 毎 に 25 回	15.17
3	2.5	五 瓦 宛 添 加	同 上	15.13
4	1.5	一 五 瓦 一 時 に 添 加	同 上	15.16
5	5	五 瓦 宛 添 加	同 上	15.08

凝固液添加方法としては次の如く施行する事となすべし。

- 添 加 時 間        2—3 分
- 一 時 に 添 加 する 瓦 數    凡 5 瓦
- 添 加 毎 の 攪 拌 數        25 回

12. 溶解(分散)温度の影響に就て

「フキプロイン」は前にも言へる如く比較的分解し易きを以て出来る丈け手早く分散せしめ且つ温度を出来る丈け低くすること緊要なり。「フキプロイン」は 110°C に於ては何等の變化を受けざるも 170°C に於ては速かに分解す。

標準溶液たる〔CaCl<sub>2</sub>・HgCl<sub>2</sub>〕溶液の 100 瓦に對し「フキプロイン」を無水物として正確に 3 瓦を溶解しその溶解に際する温度を夫々次の如くになしたり。

- a: 標準溶液中に「フキプロイン」を室温に於て浸漬すること 30 分間、次で 7 分にして 65°C に達せしめ此の温度に保持すること 15 分にして急に冷却し 20°C となし約 2 時間放置したる後測定に供す。

- b: 溶液中に「フキプロイン」を浸漬すること 30 分間後 10 分にして
- c: 夫々 75°, 85°, 100° 及び 120°C に達せしめ更に該温度にある
- d: こと正に 10 分間とし後直ちに冷却して 20°C となし 2 時間後測
- e: 定に供す。

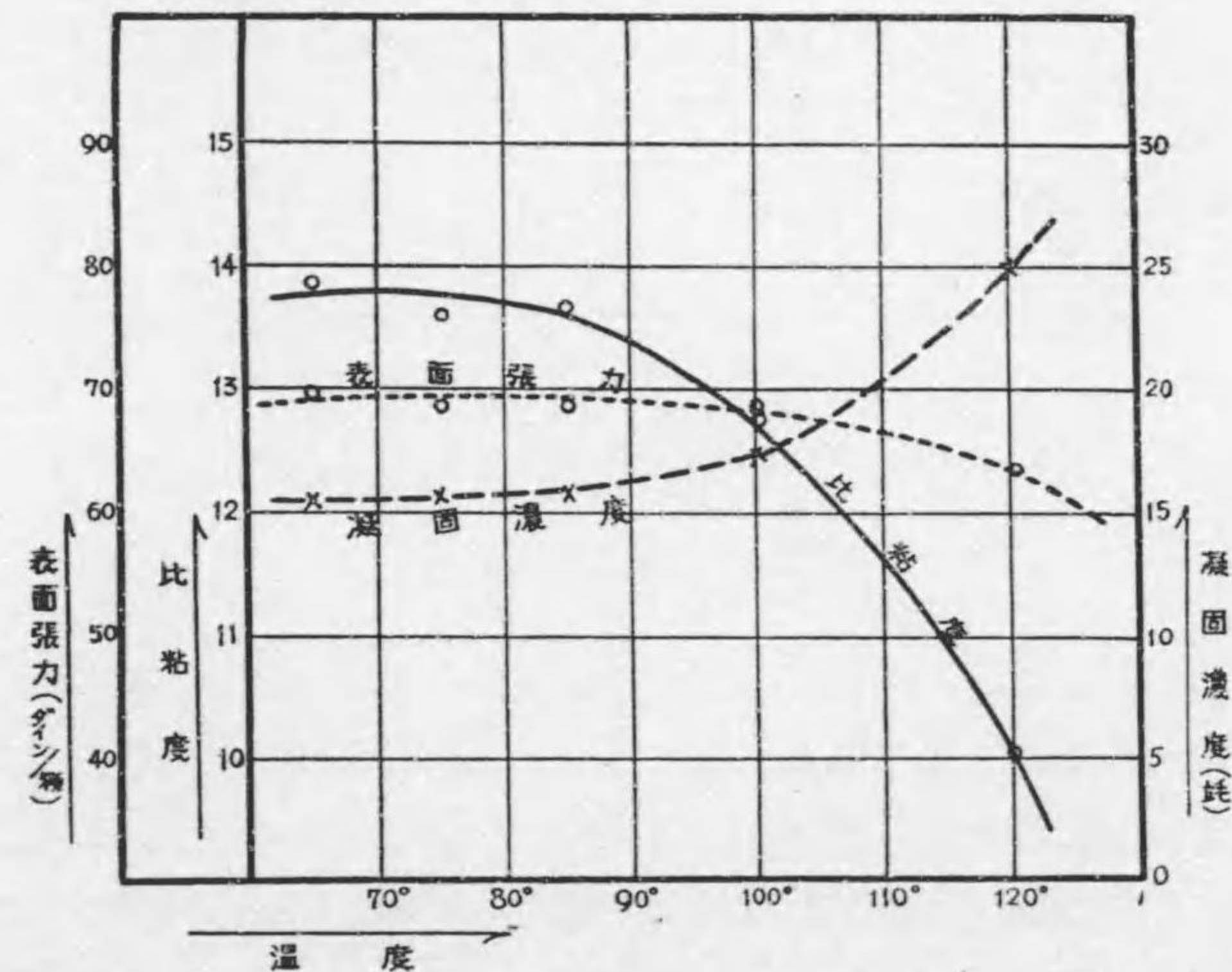
第 十 四 表

	比 粘 度	表 面 張 力 (ダ イ ン / 厘)	凝 固 濃 度 (瓦)
a	13.9	69.6	15.55
b	13.6	68.5	15.87
c	13.7	68.5	15.83
d	12.8	68.4 (?)	17.20
e	10.0	63.1	24.90

備 考

- 凝固濃度ハ 10% 枸橼酸曹達液を使用したり。
- 試料「フキプロイン」は第二號を用ひたり。

第 三 図



要之凝固濃度高き時は一般に比粘度及び表面張力低し。

低温度に於て分散せしめたる場合には高温度に於て分散せしめたるものに比し一般に凝固濃度低く之に反して比粘度及び表面張力は高し。

85—75°C に於て分散せしめたるものは比粘度表面張力及び凝固濃度殆んど等し。

### 13. 溶解(分散)の際の加熱時間の影響に就て

3%「フキプロイン」溶液を調製するに際し通常如く10分間にして79.5—80°C 達せしめ次で此の温度に在る時間を永くする時は比粘度は降り凝固濃度は増す。

一般に粘度小なりと雖も「コロイド」粒子が小なりとは断定し得ざるも「フキプロイン」の中性鹽類溶液の如く「フキプロイン」の化學的本質に何等變化を來さざる場合に於ては此の「ゾル」の中に含有せらるゝ粒子の大きさが時間と共に小さくなるものと解せらる。

第十五表

	10分	20分
比 粘 度	24.3	23.7
表面張力 (ダイン/厘)	—	70.2
凝 固 濃 度 (銚)	15.13	15.22

### 14. 「フキプロイン」溶解(分散)法と比粘度

#### 表面張力及び凝固濃度

「フキプロイン」溶解(分散)用標準液 25 銚に對し無水物として「フキプロイン」を正確に必ず 0.75 瓦使用せり。先づ標準液中に 30 分間放置し以て充分に溶液を纖維中に浸潤せしめ次で 75°C の湯煎中に入る。湯煎は 10 分後にその温度が 83—85°C に上昇する如く瓦斯焰を豫め調節す。

次で溶液の温度が 2 分後には 60°C 前後、4 分後には 70°C 前後に、6 分

後には 75 度前後、8 分後には 77.5°C 前後、10 分後には、79.5°C に上昇する如くに爲し更に 80—79°C に 10 分間保存し後直ちに冷水を以て冷却し 3—4 分間にして 20°C となし凡そ 2 時間放置したる後測定に供す。(通常の場合には總て以上の方法を以て「フキプロイン ゾル」を調製したり)

測定の結果は次の如く大體粘度が二様に表はるゝを見るべし。

第十六表

	粘度(秒數)	比 粘 度	表面張力 (ダイン/厘)	一規定枸橼 酸曹達液所 要量(銚)
1.	554	24.3	67.7	15.08(?)
2.	554	24.4	—	15.14
3.	551	24.2	67.6	15.16
4.	553	24.2	67.2	15.11
5.	554	24.3	67.0	15.11
平 均	553	24.3	67.4	15.13

第十七表

	粘度(秒數)	比 粘 度	表面張力 (ダイン/厘)	一規定枸橼 酸曹達液 (銚)
6	562	24.6	—	15.04(?)
7	566	24.8	67.7	15.15
8	568	24.9	—	15.11
9	562	24.7	67.7	15.11
平 均	565	24.8	67.7	15.12

「フキプロイン」の  $[C_6Cl_2 \cdot H_3Cl_2]$  溶液中に於ける粘度は溶劑に「フキプロイン」を分散する時の條件を全く同一にするも種々に現はる。即ち「フキプロイン」が「コロイド」溶液となりて現すべき粘度は溶解の際の條件のみによりて定まるものにあらずして「フキプロイン」の各部分が「コロイド」的に異なることに依りて支配さるものなるべし。然れども凝固濃度は粘度程敏感ならず全く一致するを見るべし。

15. 「フキプロイン」の濃度の影響に就て

「フキプロイン」の濃度を種々異にする場合に於てその「ゾル」の比粘度、表面張力、及び凝固濃度が如何に變化するかを試験せり、即ち〔CaCl<sub>2</sub>-HgCl<sub>2</sub>〕溶液 50 兪を用ゐ無水「フキプロイン」を夫々 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 及び 2.5 瓦を分散せしめたり。

一般に「エマルソイド」に於ては濃度の増加と共に比粘度は増し、表面張力は減少するものとす。

又蛋白質の沈澱反應は Gibbs 氏の相律が適用され得るものなり。従つて「フキプロイン ゾル」に鹽類を加へ「フキプロイン」を沈澱せしむる場合に其の平衡の最後の場合に於て若し沈澱に影響を與ふる要因、即ち温度、鹽類、水素「イオン」濃度等が相等しければ供試「フキプロイン ゾル」の濃度如何に拘はらず沈澱と母液との間の平衡状態は常に相等しかるべき筈なり。

然れども實際蛋白の濃度が高まるに従ひて益々完全に析出するものと解釋されつゝあり。これ恰も Gibbs 氏相律に従はざる如きも、蛋白質が沈澱する時は溶液より幾分の水を奪ひ去り、最初に蛋白質の濃度高きに従ひ其時に奪ひ去らるゝ水の量も亦益々多くなること及び供用せる蛋白が單一のものならざること等に期すべきなり。

次に實驗の結果を表示すれば下の如し。

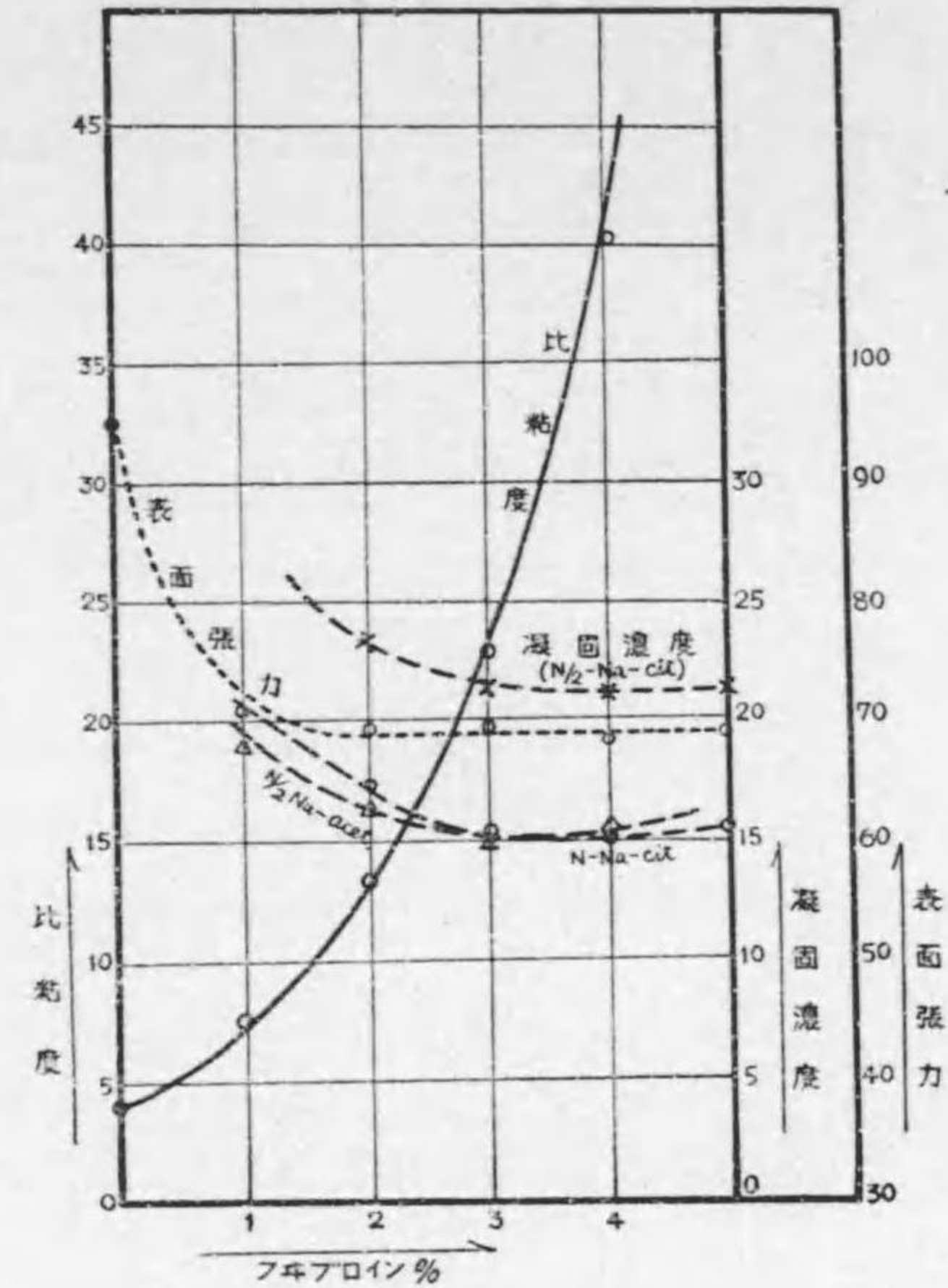
第 十 八 表

無水フキプロイン濃度 (%)	比粘度	表面張力 (ダイン/釐)	凝固濃度 (兪)		
			N 枸橼酸曹達液	N/2 枸橼酸曹達液	N/2 醋酸曹達液
1.0	7.4	—	20.30	—	18.95
2.0	13.2	69.3	17.14	23.29	16.17
3.0	22.8	69.2	15.21	21.29	15.13
4.0	40.1	68.6	15.23	21.24	15.35
5.0	—	69.0	15.27	21.22	—

備 考

3%「フキプロイン」溶液ノ比粘度普通の場合に比し稍低きは多量の液を處理せしに依る。

第四圖



比粘度は「フキプロイン」濃度の増加に連れて急激に増加す。

表面張力は「フキプロイン」濃度の増加と共に稍減少するの傾向にあり。

凝固濃度は「フキプロイン」濃度の比較的小なる時は「フキプロイン」濃度の上昇と共に減少するも濃度比較的大となる時は逆に増加するを見るべし。

これ凝膠は水及び鹽類を吸着するに基くものなるべく最初の「フキプロイン」濃度大なる程凝膠の吸着量も増大するに依るものなり。

一規定枸橼酸曹達液或は二分の一規定醋酸曹達液に於ては「フキプロイン」濃度 3% 附近に於て凝固濃度極小となる。

凝固劑の種類濃度等に依り此の極小點は當然移動すべきなり。

### 16. 凝固剤の濃度が凝固に及ぼす影響

例へば「フキプロイン ゾル」を以て紡糸する場合を假想するにその機械的「ストレス」に耐える爲めには可及的早く脱水鹽析せられ膠化し且つ「ゲル」の發生機状態に於て可及的收縮せる状態にあらしめることは是非望ましき事にして、之を行ふには後章に於ても述ぶる如く種々の方法が考案し得らるゝも凝固剤の濃度を差支へなき限り濃厚になす事に依りても亦その目的を達成し得べし。此の事實は明かに次の實驗が之を證明し居れり。即ち第14章に於けると同様の方法を以て調製されし「フキプロイン ゾル」に對し枸櫞酸曹達の濃厚溶液を用ふる程凝固作用が速かなり。

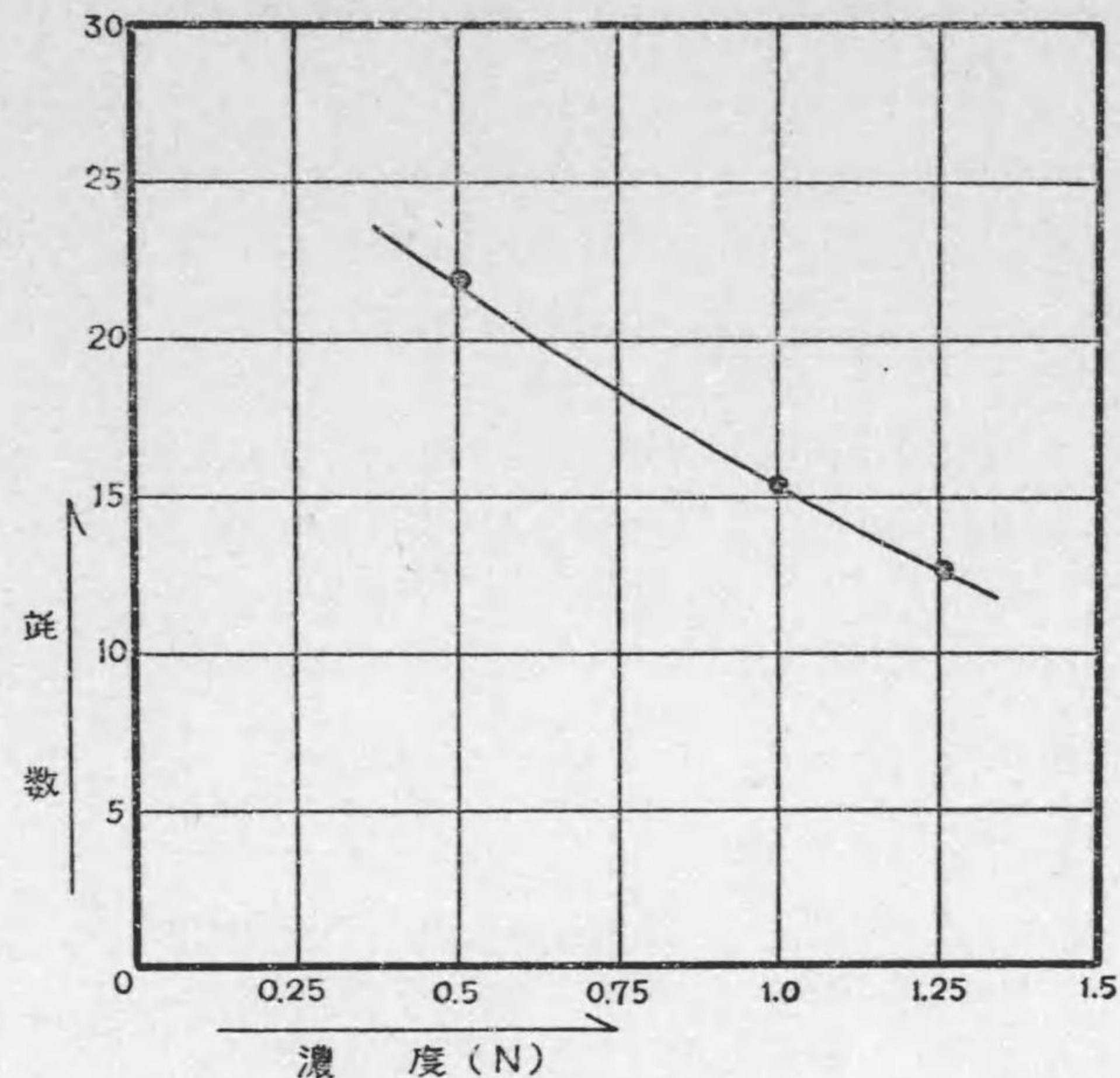
但し溶解(分散)劑たる〔CaCl<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub>〕溶液中に凡そ15%の枸櫞酸曹達液を添加すれば白色絮狀の沈澱を生ずるを以て必ず此の沈澱を生起せしめざる範圍に於て出来るだけ濃厚溶液を使用することの必要なるは論を待たざるなり。又此の絮狀の沈澱に枸櫞酸を少量添加すれば溶解消失すべし。従つて豫め枸櫞酸等を以て或る程度の酸性を枸櫞酸曹達液に與へ置く時は15%枸櫞酸曹達液を〔CaCl<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub>〕液に加ふるとも全く沈澱を生ぜず。然し假りに枸櫞酸曹達液に豫め酸性を附與し置きたる場合と雖も之を「フキプロイン」の〔CaCl<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub>〕溶液に加ふる時は暫時の後には白色絮狀の沈澱を生ずるに至るべし。

第十九表

凝固剤濃度	凝固濃度
0.5 N	21.60
1.0 N	15.13
1.25 N	12.53

0.5 N の際は凝固完全ならず残液は多少尙白濁しつゝあり、又凝膠は1.0 N の場合の如く完全なる連続性を示さず。

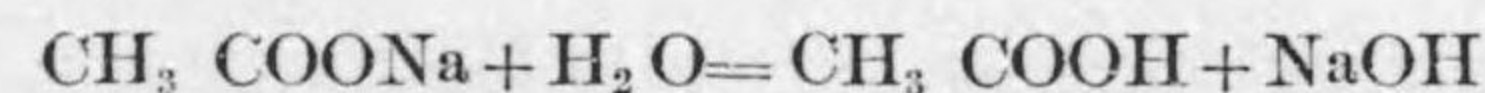
第五圖



### 17. 陰陽兩「イオン」の凝固能に就て

第14章に於けると同様の方法を以て調製せる「フキプロイン ゾル」に對し凝固剤として枸櫞酸及び醋酸の「アルカリ」金屬鹽の一規定液を使用しその凝固能を比較したり。

醋酸曹達は溶液中に於て醋酸「イオン」と「ナトリウム イオン」とに解離する外元來此の鹽は弱酸と強鹽基とより成れるを以て Hydrolytische Dissoziation を爲すべし。即ち



而して NaOH は更に全部解離するに反し醋酸は極めて一小部分が解離するに過ぎず。従つて此の鹽の水溶液は「アルカリ」性を呈すること明かなり。(PHを算出すれば9.5となる)。

醋酸加里も亦醋酸曹達と同様なり。

醋酸「アムモニウム」の如く弱酸と弱鹽基とより構成せられたる鹽も加水分解を受け溶液中には之に依つて遊離せる弱酸及び弱鹽基が存在する筈なるも夫等の解離度は極めて僅少なれば其溶液は殆んど中性と見做すも差支へなし。

枸橼酸曹達及び枸橼酸加里は醋酸曹達或は加里の場合と同様にその水溶液に於ては「アルカリ」性を呈すること明かなるべし。(PHを算出すれば9.0となる)。

次に凝固劑として使用せる各種鹽類の一規定液の反應を表示すれば下の如し。

第二十表

一規定液	反 應	
	「フェノールフタレン」	「メチールオレンジ」
枸 橼 酸 曹 達	中 性	中 性
枸 橼 酸 加 里	中 性	中 性
醋 酸 曹 達	微「アルカリ」性	微「アルカリ」性
醋 酸 加 里	中 性	中 性
醋酸「アムモニウム」	—	微 酸 性

備 考

「フェノールフタレン」の變色域(PH)は8.2—10.0, 「メチルオレンジ」の變色域(PH)3.1—4.4なり。

凝固濃度を定測せる結果次の如し。

第二十一表

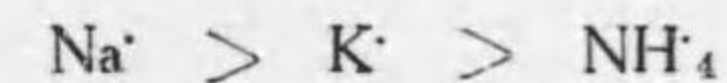
一 規 定 液	凝 固 濃 度 ( 珪 )
枸 橼 酸 曹 達	15.21
枸 橼 酸 加 里	15.82
醋 酸 曹 達	10.56
醋 酸 加 里	13.06
醋酸「アムモニウム」	22.10

醋酸曹達及び醋酸「アムモニウム」は夫々微「アルカリ」性及び微酸性を呈す。然るに酸の影響は「アルカリ」のそれに比すれば甚だ小なれば此の場合の如き微酸性は殆んど凝固濃度に影響せざるものと見做し得べし。

次に醋酸曹達が指示薬「フェノールフタレン」に對し中性を示す如く一規定醋酸曹達液の75珪中へ醋酸(比重1.064)を200倍に稀釋せるものを2滴加ふ。斯る少量の醋酸の添加に依る容積の變化は無視し得べき程度のもものとす。此の中性反應を示す醋酸曹達に依る凝固濃度は10.90珪なり。(微「アルカリ」性のものを用ひなは凝固濃度は10.87珪なり)

以上實驗の結果より「アルカリ」鹽類に就ての凝固能力の順位は次の如し。

「カチオン」に關しては



「アニオン」に關しては



18. 凝固に於ける温度の影響に就て

「フキプロインゾル」凝固の場合に於てその凝固浴の温度が凝固濃度に如何に影響するやを見る爲めに先づ第14章に於けると同様の方法を以て調製せる「フキプロインゾル」中に凝固劑たる一規定枸橼酸曹達液の大部分を加へ之を夫々下記の温度に加熱又は冷却し置き、然る後數滴の凝固劑の添加に依り終點を得らるゝ如く調節し實驗をなしたるに次の如き結果を得たり。

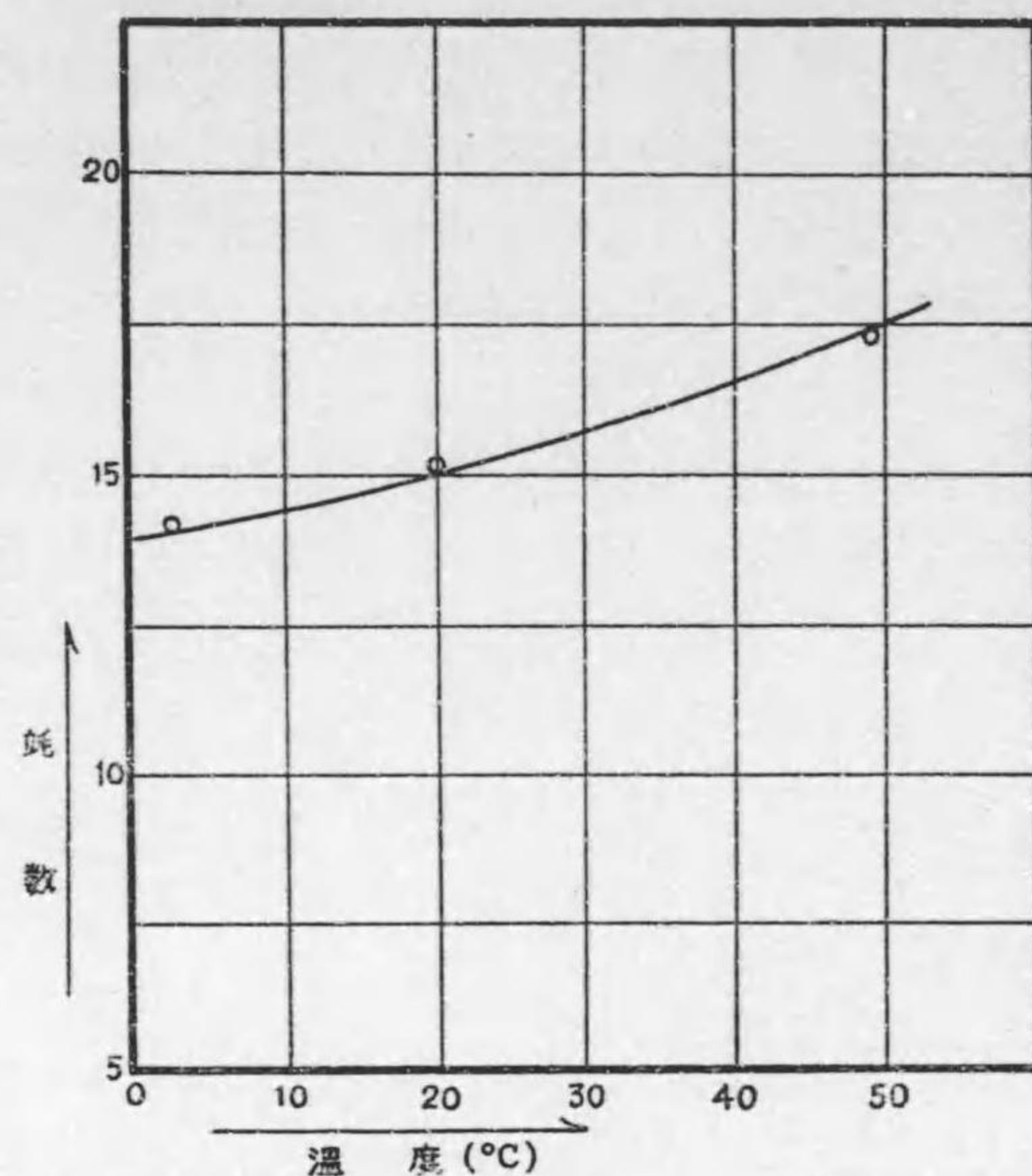
第二十二表

温 度 (°C)	凝 固 濃 度 ( 珪 )
3	14.16
20	15.13
49	17.34

即ち大體に於て比較的溫度低き時は凝固濃度小なり。尙比較的高溫度の時は凝固せる「フキプロイン」は連續性の凝膠をなさず、斯くの如く溫度に



第六圖



依り凝固系に著しき相違を惹起せしむるは思ふに比較的高温度に於ては分散粒子は個々獨立して不連続的の相をなし存在するものなるべし。

従つて凝固に際しては出来るだけ低温度に於て行ふを有利とすべし。

### 19. 凝固に於ける葡萄糖及び「グリセリン」の影響に就て

人造絹糸紡糸の際にその凝固剤中に多量の葡萄糖を添加さるゝを見るべし。此の添加の利點と考へらるべき主なるものは次の如くなるべし。

- (イ) 鹽析作用を助長す
- (ロ) 其の滲透壓の爲めに凝膠の脱水作用を促進す。
- (ハ) 吸濕性頗る大なるを以て凝膠の内外に於て鹽類の結晶析出を防止するを以て組織の機械的破壊を防止す。等

次に第14章に於けると同様の方法を以て調製せる「フェブロインゾル」を一規定枸橼酸曹達液を以て凝固せしむるに際し葡萄糖、「グリセリン」等が凝固濃度に如何に影響を興ふるかを見んとす。

二規定枸橼酸曹達液 50 珩に對し葡萄糖(「メルク」製を用ひ充分乾燥せしめ無水物として用ふ)及び「グリセリン」(「メルク」製再溜品にして比重 1.26 のものを使用せり)の 5, 10 及び 15 瓦を添加溶解し夫々蒸留水を加へて 100 珩となしたるものを使用せり。

實驗の結果を表示すれば次の如し。

第二十三表

	凝固濃度 (珩)
一規定枸橼酸曹達液	15.21
5% 無水葡萄糖	14.22
10% 〃	13.11
15% 〃	10.71

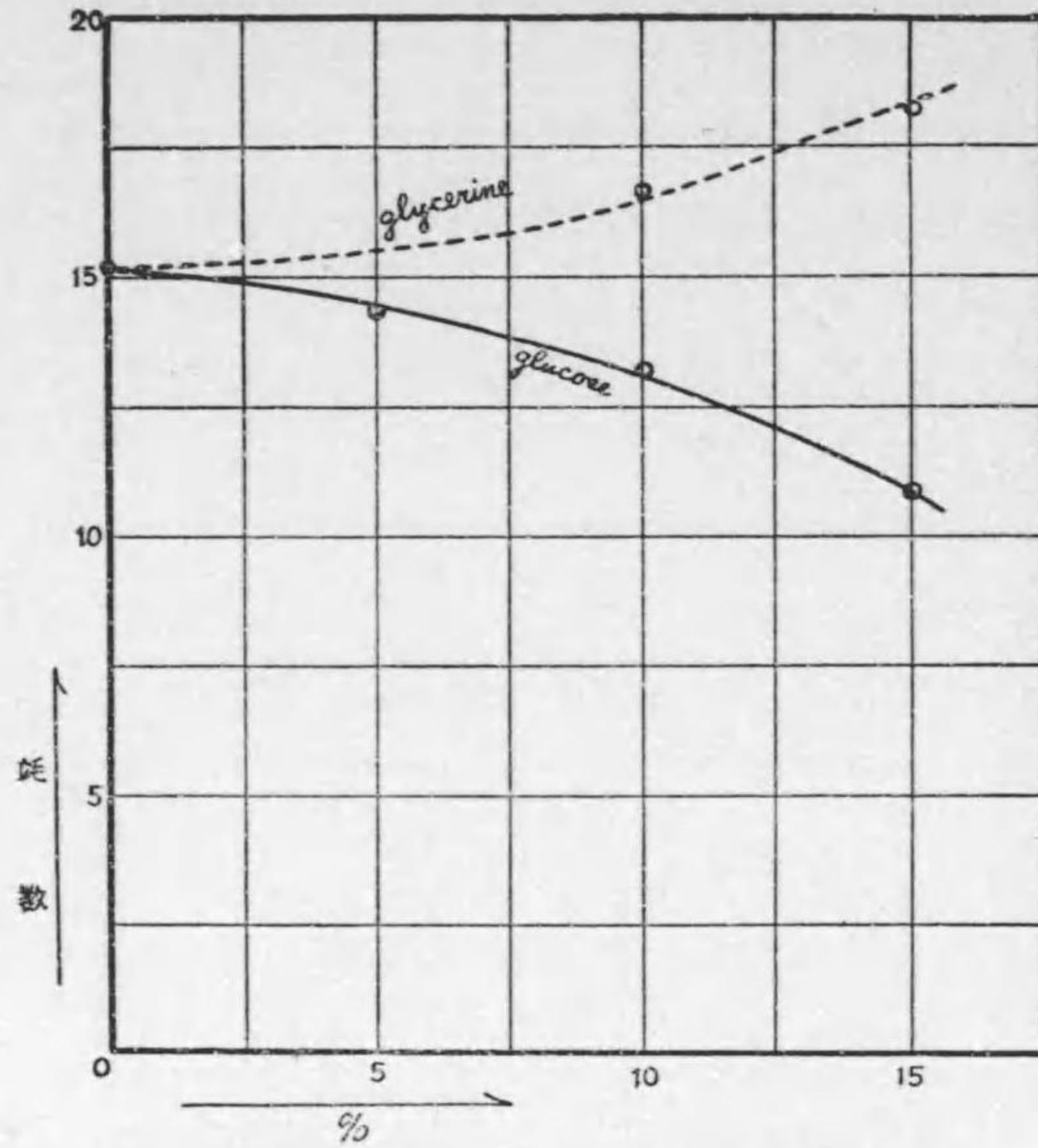
第二十四表

	凝固濃度 (珩)
一規定枸橼酸曹達液	15.21
10% 「グリセリン」	16.57
15% 〃	18.24

以上實驗の結果を見るに凝固剤中に葡萄糖を比較的多量に添加することは凝固作用を促進するものなり。これ前にも述べたる如く葡萄糖の鹽析作用助長と脱水作用促進とに依るものなるべし。

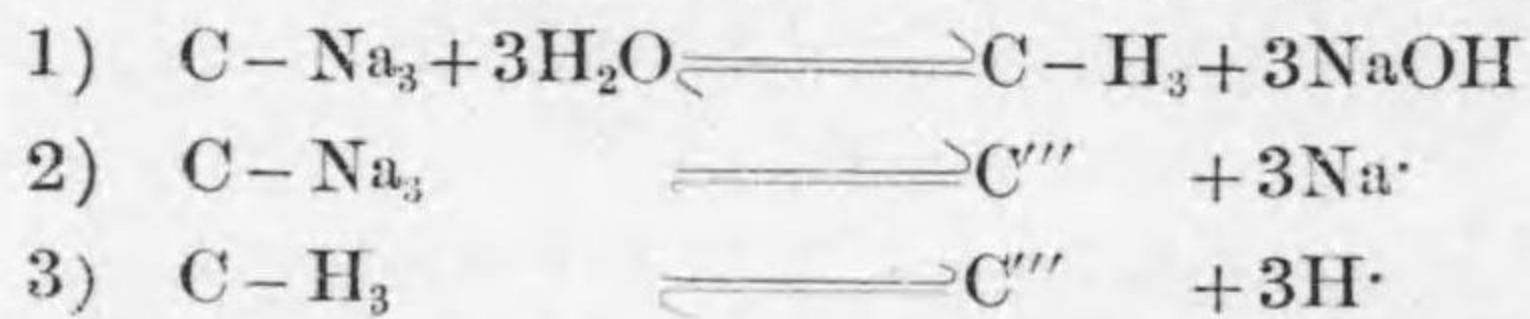
然るに之に反してグリセリンは凝固を遅緩ならしむる作用あり。

第七圖



20. 凝固剤中に添加されし酸の影響に就て

枸橼酸曹達に枸橼酸を添加せる場合には次の三つの平衡が成立するものと考へらる。C を以て枸橼酸基を表はすものとすれば即ち次の如し。



然れども (1) 式の如き加水分解は極めて微弱なるべく枸橼酸曹達は殆んど全部解離して存在すると假定するも實際上大したる誤もなきものとす。之に反し添加されし枸橼酸は弱酸にして而も共通「イオン」即ち枸橼酸「イオン」の影響に依つて其の解離は濃度が小なれば小なる程愈々益々抑制され終には殆んど解離せざるに至るべし。

「メルク」製結晶性枸橼酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O) を 100°C 以下に於て乾燥して無水物となし二規定液を作る。(F = 0.9972)

次に二規定枸橼酸曹達液 50 匁に對し夫々二規定枸橼酸液を 5, 10, 20, 35 及び 50 匁の割合に添加し更に蒸留水を加へて全體を 100 匁となし、斯くして枸橼酸曹達液中に於ける枸橼酸の 0.1, 0.2, 0.4, 0.7 及び 1.0 規定液を

作り試験液となしたり。

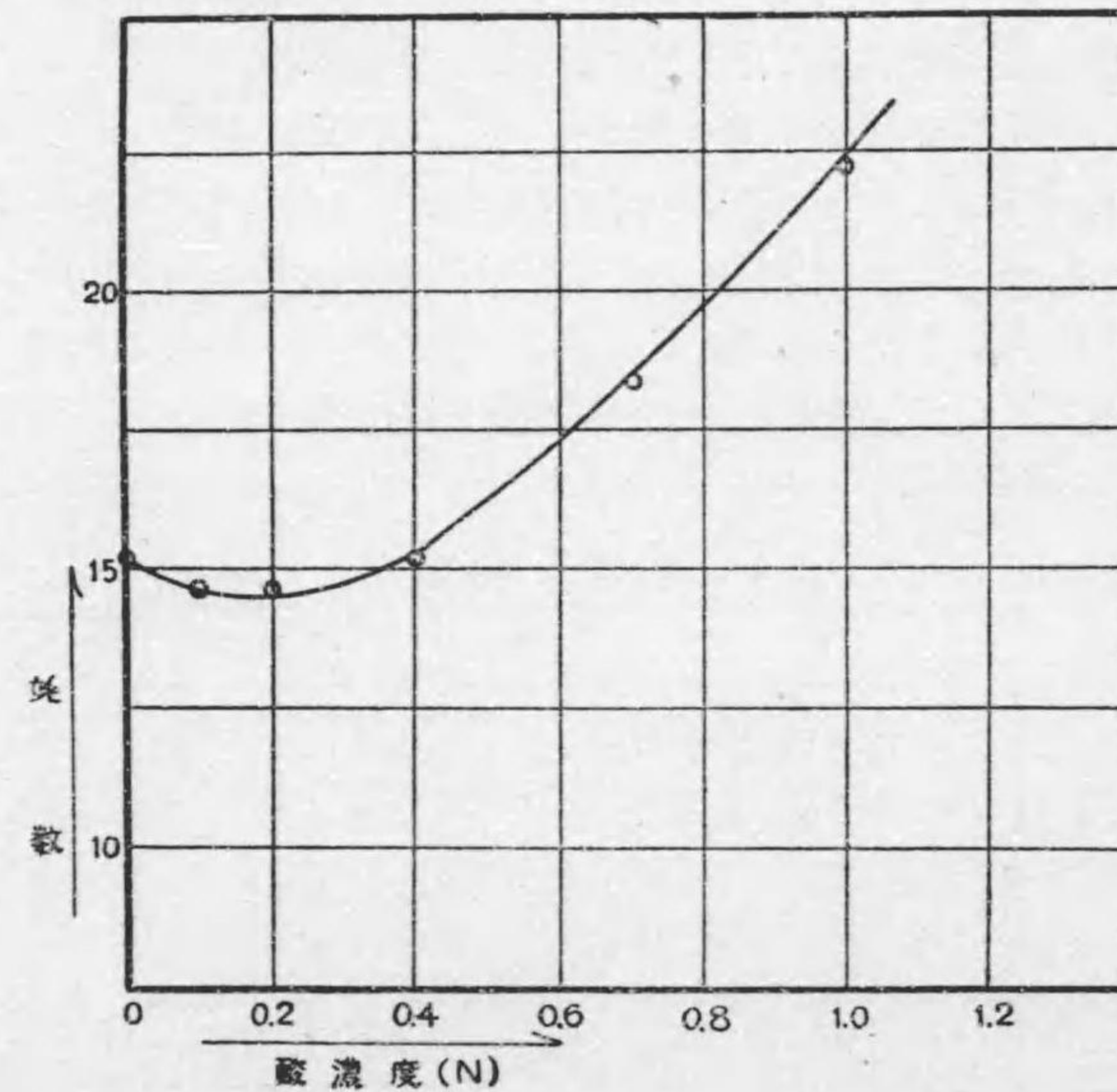
第 14 章に於けると同様の方法にて調製せる「フキプロインゾル」を以て實驗せる結果を表示すれば次の如し。

第二十五表

	凝固濃度 (匁)
一規定枸橼酸曹達液	15.12
0.1 N 枸橼酸液	14.69
0.2 N "	14.71
0.4 N "	15.21
0.7 N "	18.43
1.0 N "	22.26

若し枸橼酸のみの 10% 溶液なれば如何程添加するとも「フキプロイン」は凝固されず、然れども 0.4 N 枸橼酸液(枸橼酸曹達を加へず)にては凝固に 25.16 匁を要す。

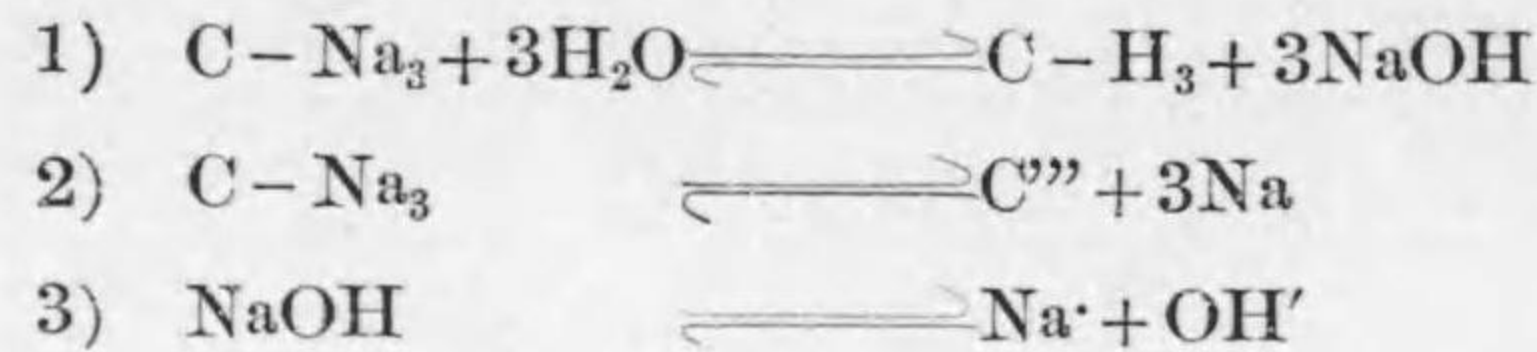
第八圖



要之酸を添加する場合にその濃度比較的小なる時は解離作用は大いに抑制さるゝを以て主として鹽析作用を表はし幾分凝固作用を促進す。然るに稍濃厚となるに至れば漸次 H「イオン」として影響大となり終に凝固作用を遅緩せしむ。尙凝固劑に適當の酸性を附與して使用する時は收縮性の凝膠を得らるゝの利あり。

21. 凝固劑中に添加されし「アルカリ」の影響に就て

枸橼酸曹達液中に苛性曹達を加へし場合には次の三つの平衡が成立するものと考へ得べし。即ち



然るに (2) 及 (3) は共に大いに解離し居るものと考へ得べく而も共通「イオン」(Na) の存在の爲め相互に解離度が稍抑制さるゝの形にあり。又 (1) の如き平衡は全く抑止さるゝに至るなり。

「アルカリ」添加の場合に於ては酸の場合とは異り化學的に「アクチーブ」なり。従つて化學的反應を伴ふものと見るべきなり。

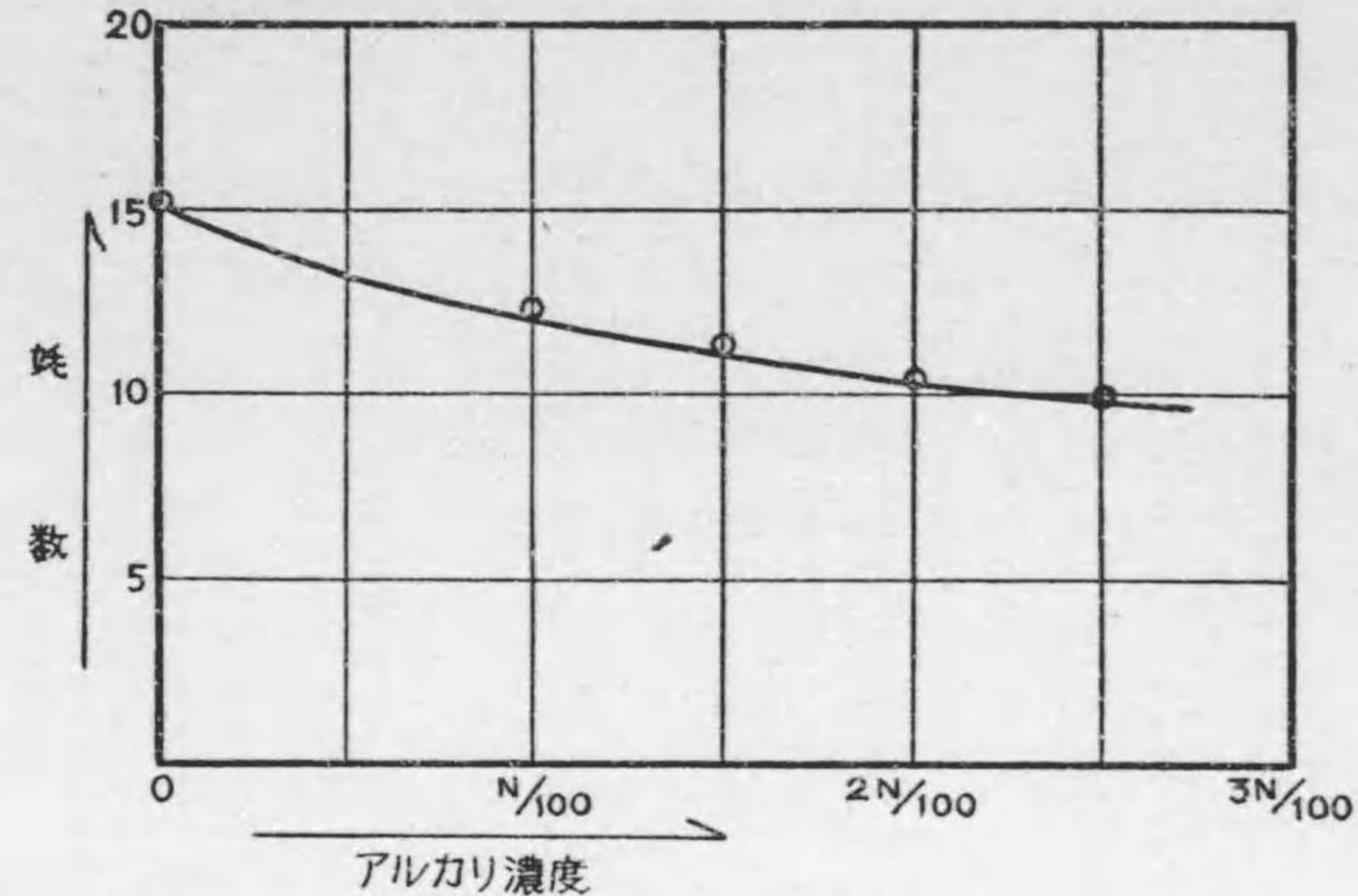
二規定枸橼酸曹達液の 50 珎に對し一規定苛性曹達液 (F = 09854) を夫々 1, 1.5, 2 及び 2.5 珎の割合に加へ更に蒸留水を加へて 100 珎となす。斯くして一規定枸橼酸曹達液中に於ける苛性曹達の N/100, 1.5N/100, 2N/100 及び 2.5N/100 液を得べし。

第 14 章に於けると同様の方法にて調製せる「フェブロインゾル」を以て實驗せる結果を表示すれば次の如し。

第二十六表

	凝固濃度 (珎)
一規定枸橼酸曹達液	15.15
N/100 苛性曹達液	12.22
1.5N/100 "	11.33
2N/100 "	10.38
2.5N/100 "	9.94

第九圖



此の實驗の結果よりすれば苛性曹達の作用は

- 1) 純然たる鹽析作用と考ふるには餘りにその量が僅少なるべし。
- 2) 又用量の上より考ふる時は Amphoterite なる「フェブロイン」が  $R < \begin{matrix} (\text{NH}_2) \\ \text{COONa} \end{matrix}$  の如き鹽類を作ることが主たる原因にはあらざるが如し。

然らば凝固劑用量を減少せしむる主要原因を何に求むるやといふにこれ添加されし「アルカリ」の (OH<sup>-</sup>) の爲めに絹の水素「イオン」濃度の減少を來し終に所謂等電荷點に持來されたるが故なりと解し得べし。而も一般に「フェブロイン」の如き難溶性蛋白質に於ては概して最適雪出點と等電荷點とは一致すべきものとす。

従つて「アルカリ」のみに依りても當然凝固されざる可らず。次の例は明かに之を證明すべし。

第二十七表

	凝固濃度 (珎)
一規定枸橼酸曹達液	15.00
一規定枸橼酸曹達液中に於ける 2N/100 苛性曹達液	10.69
2N/100 苛性曹達液 (枸橼酸曹達を加へず)	14.50

上表に於て見る如く枸橼酸曹達液の鹽析作用も大いにあづかつて力あることを見るべし。

尙「アルカリ」の濃度が大きくなる時は褐色沈澱を生ずべし。2.5N/100 苛性曹達液(枸橼酸を含む)添加に際しても沈澱を生ずるも振盪すれば溶解消失すべし。「アルカリ」添加の際の凝膠は酸添加の時に比すれば膨大性にして脆し。

次に醋酸曹達の場合に就て見るも枸橼酸曹達の場合と同様少量の「アルカリ」の添加に依り大いに凝固が促進さるべし。

即ち次の如し。

第二十八表

	凝固濃度(珪)
N/2 醋酸曹達液	15.19
N/2醋酸曹達液中に於けるN/100苛性曹達液	13.58

22. 「フキプロイン ゾル」を一定温度に保存せる場合の變化に就て

3%の「フキプロイン ゾル」を  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$  の恒温槽中に保存しその變化の状態を観察したり。

次表に示せる如く頗る安定にして一週間位は何等膠質的に變質せざものと稱すべし。

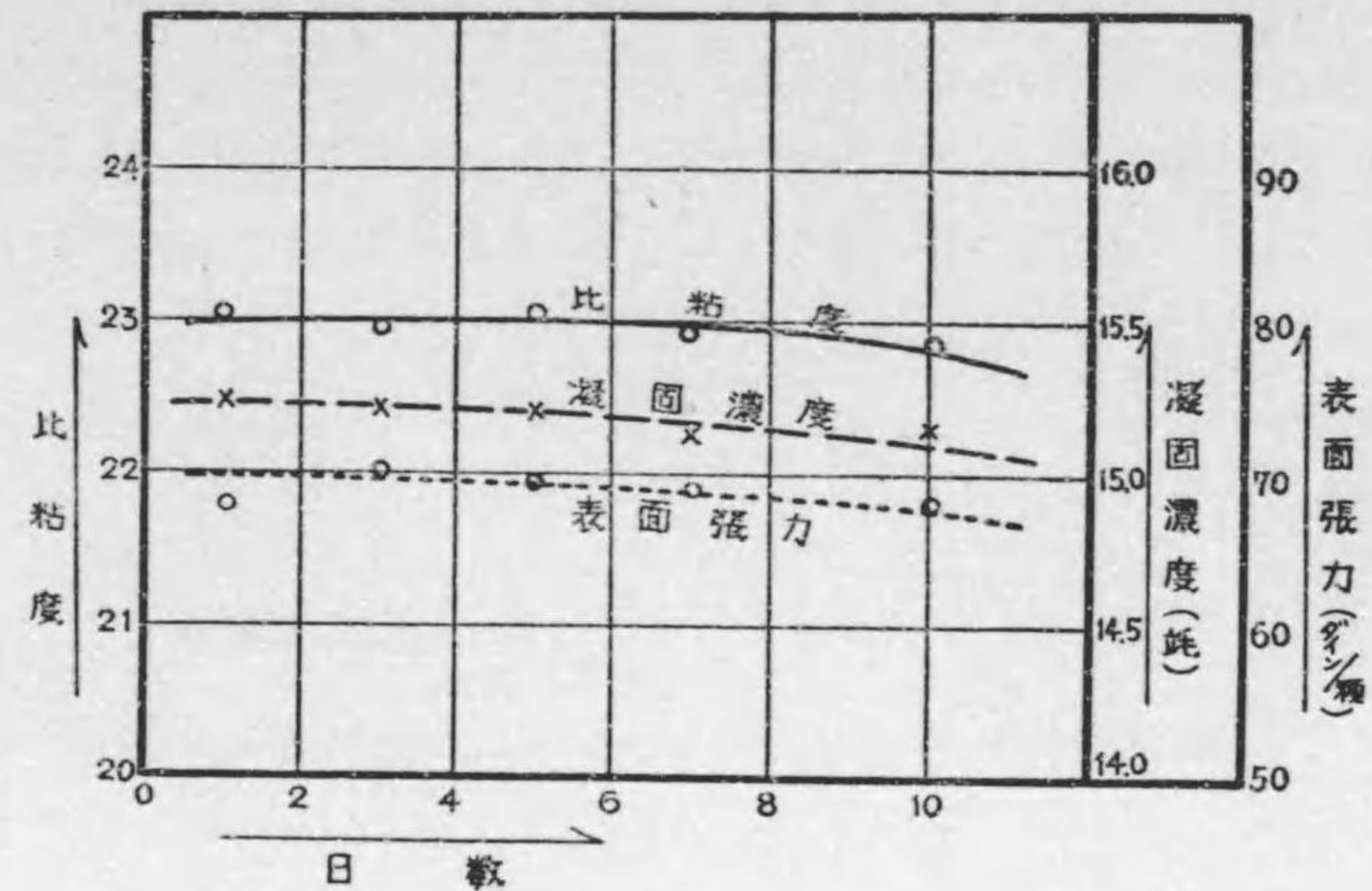
第二十九表

H 數	1 st	3 rd	5 th	7 th	10 th
比 粘 度	23.0	23.0	23.0	23.0	22.8
表面張力 (ダイン/糧)	67.6(?)	69.7	69.5	69.0	68.2
凝固濃度(珪)	15.25	15.19	15.23	15.14	15.18

備 考

比粘度稍低きは「フキプロイン ゾル」調製の際に多量の溶液(150珪)を取扱ひしに依る

第十圖



$35^\circ\text{C}$  の恒温槽中に於て保存したる場合には相等速かに比粘度に變化を來すを見たり。

23. 「フキプロイン」加熱の影響に就て

「フキプロイン」を溶解分散するに先立ち種々の方法にて加熱し置く時その「ゾル」の比粘度、表面張力及び凝固濃度に如何に影響するかを試験せんとす。(「フキプロイン ゾル」の調製法は第14章の如くす)

- 1) は「フキプロイン」を  $95 - 100^\circ\text{C}$  に於て 16 時間加熱す。
- 2) は「フキプロイン」を  $105 - 110^\circ\text{C}$  に於て 8 時間加熱す。
- 3) は「フキプロイン」を  $140^\circ\text{C}$  に於て 20 分間加熱す。

第三十表

	無處理のもの	(1)	(2)	(3)
比 粘 度	24.3	21.7	22.4	23.3
表面張力	—	70.0	70.6	70.5
凝固濃度	15.13	15.58	15.34	15.21

文献に徴するに「フキプロイン」は  $110^\circ\text{C}$  に加熱するとも化學的に何等の

變化を受けず 170°C に加熱すれば分解すべし。

以上実験の結果に徴するに「フキプロイン」は加熱により膠質的に變化を受くるものゝ如く、即ちその凝集度を減少するものと見做し得べし。換言すれば強度を減少することとなるべし。これ實際の場合とも一致す。而して比較的低温に於て永く加熱するよりも比較的高温に於て短時間加熱する方その變化少きが如し。従つて此の見地よりする時は絹の水分定量法として我國に於て實施しつゝある如く 140°C に於て 20 分間加熱する如き方法は最も合理的なりと稱すべし。

#### 24. 「フキプロイン」中の水分の影響に就て

「フキプロイン」の水分含有量夫々 32.45%、10.59% 及び 2.62% のものを標準液中に無水物として 3% の割合に分散し (第 14 章の方法による) 比粘度、表面張力並に凝固濃度を比較せるに次の如し。

第三十一表

水分	32.45%	10.59%	2.62%
比粘度	23.1	23.1	24.3
表面張力	69.8	70.5	—
凝固濃度	15.27	15.30	15.13

即ち水分含量比較的多きものは比粘度は小に凝固濃度は大となる、これ一には含有水分の爲めに標準溶解液が多少稀釋さるゝことも考へ得べきも主として含水の爲めにその膠質的變化を受けたるものと解すべきなり。

一般に含水量の大なるもの程溶解剤に浸潤され難きも溶解極めて容易なるが如く観測せらるゝは大いに注目に値する處なるべし。

「フキプロイン」の加熱及び含水分の影響に就ては更に稿を改めて詳細に報告する處あるべし。

#### 25. 總括

「フキプロイン」を〔CaCl<sub>2</sub>-HClg<sub>2</sub>〕なる中性鹽類の混合溶液中に溶解 (分散) せしめ種々の條件の下に於て其ゾルの比粘度、表面張力及び凝固濃

度を測定したり。

以上実験の範囲内に於ては次の如く總括し得べし。

- (イ) 「フキプロイン ゾル」は 20°C 附近に於ては頗る安定なり。
- (ロ) 「フキプロイン」の溶解 (分散) 温度は出来るだけ低きを可とすべきも 80°C 前後を以て適當とするが如し。
- (ハ) 「フキプロイン」を溶解 (分散) する際の加熱時間は出来るだけ短きを良ろしとすべきも 10—15 分間を以て適當とするが如し。
- (ニ) 「フキプロイン」を溶解 (分散) せしむる際に「フキプロイン」を加熱するか或は含水量を大ならしむる時は比粘度低く、凝固濃度高し。
- (ホ) 「フキプロイン ゾル」に於ける「フキプロイン」の濃度は比較的小なる時及び比較的大なる時は凝固濃度大にして一般に極小點を存するが如し。但し凝固剤の種類、濃度等に依り夫々極小點を異にするは勿論なり。
- (ヘ) 「フキプロイン ゾル」の凝固剤の濃度は差支へなき限り濃厚なるを可とすべし、若し餘り稀薄なる時は凝膠は連続性に乏し。
- (ト) 溶媒として〔CaCl<sub>2</sub>-HgCl<sub>2</sub>〕溶液を用ふる時は凝固剤としては醋酸曹達、醋酸加里、枸橼酸曹達等の如き鹽類を適當とするが如し。
- (チ) 「フキプロイン ゾル」を凝固せしむる際の温度は差支へなき限り低温度を可とすべし。凝固温度比較的高き時は凝膠は連続性に乏しくなるべし。
- (リ) 凝固剤中に葡萄糖を添加する時は凝固作用を促進すべし。「グリセリン」は却つて凝固を遅緩せしむる作用あり。
- (ヌ) 凝固剤に適度の酸性を附與することは凝固作用を促進すると同時に收縮性の凝膠を得らるゝが如し。
- (ル) 凝固剤に適度の「アルカリ」性を附與する時は凝固を促進せしめ得べし。これ「フキプロイン ゾル」が「アルカリ」の爲めにその等電荷點に持來さるゝに依るものなるべし。此際の凝膠は稍膨大性あり。

猶ほ本研究の結果に就ては已に去る昭和四年五月四日近畿工業化學大會

の席上に於て大要を講演したり。

又「フキプロインゾル」より再生絹糸を製出することに關しては研究中なれども目下相當程度の再生絹糸を得つゝあり。その製糸に關する理論、製糸に必要な諸條件及び再生絹糸の性質等に關しては更に稿を改め第二報を以て詳細に報告せんとす。

昭和五年九月十五日印刷  
昭和五年九月廿五日發行

京都市工業研究所

京都市烏丸通鞍馬口下ル

印刷者 松 永 貞 藏

京都市烏丸通鞍馬口下ル

印刷所 叢 文 社

14.21

14.21-642



1200501162924

642

終