

ようである。

第3表 動 摩 擦 係 数

		摩擦面の糸の方向	法 圧 力			温度 C°	関係温度
			35.00g	60.65g	85.55g		
未 精 練 (生糸)	ポット糸	平 行	0.31	0.34	0.32	21.3	73
		直 角	0.21	0.20	0.20	23.0	60
	座 繰 糸	平 行	0.18	0.19	0.20	24.0	65
		直 角	0.15	0.17	0.16	24.0	65
精 練 (本練)	ポット糸	平 行	0.65	0.59	0.58	32.8	58
		直 角	0.59	0.54	0.50	31.0	66
	座 繰 糸	平 行	0.65	0.62	0.59	31.8	62
		直 角	0.55	0.53	0.51	31.8	62

\* 摩擦面を作る時の絹糸の張力は未精練絹糸に於ては 32g 精練絹糸に於ては 4.8g である。

ポット絹糸が座繰絹糸と比べ、未精練の場合、はつきりした相違を認める。

## 7. 絹糸の粘弾性

ここ数年来繊維材料力学としての研究に大切である流性学 (Rheology) が非常に盛んになり、絹糸に対する流性学の重要性について一言したい。

# 絹の品質改善について

根 岸 道 治 講 師

序言：絹の品質改善については、蚕品種、養蚕、製糸方面から多年に亘つて成果があげられているが、化学繊維の著しく発達してきた現在、これらの面からだけでは飛躍的な改善は望めないのではなかろうかと考えられる。かつては絹が化学繊維を生んだのであるが、その絹が今日では化学繊維によつて近代化を要求されている。絹品質の近代化とは、それを名実共に「半合成繊維」たらしめる以外にはないと思われる。絹の巧緻、精妙な構造を破壊することなく、これを骨格として、広く且つ基礎的な視野に立つて、日進月歩の高分子化学、合成化学的改質手段を巧に應用すれば、絹をして天然繊維の範疇から脱皮せしめて、所謂半合成繊維たらしめることは、必ずしも不可能事ではないと信ぜられる。

化学繊維の最も華やかなアメリカにおいてさえも、その絢爛さに幻惑されることなく、天然繊維の化学的改質研究の必要性が強調せられ、羊毛や綿などについて注目すべき多くの研究がなされつつある。絹の改質研究は日本の科学者に課せられた1つの使命でもあろう。

幸に絹の化学的構成々分などについても、最近のクロマトグラムの研究により次第に精細化されつつあり、E. Abderhalden (1922) 等の成分表に大きな変革が加えられるに至り、われわれの企てに大いに勇気づけてくれるものがある。またこの二三年来農林省蚕糸局がこの方面の研究に理解と援助とを寄せられ、着々と絹の Modernization—Semisynthetic Silk fibre の実現に歩を進めていることは喜ばしい。この方

面の研究に若干たずさわっている一員として、以下研究の現状を概観し御参考の一端にもなれば幸である。

I. 絹の性能を化学繊維と比較するときの諸欠点

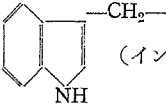

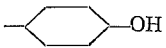
第1表 絹及びその他の繊維の屈曲、摩擦強度ならびに耐脆化性の比較

織 維	絹	羊 毛	木 綿	ビスコース レーヨン	ビニロン	ナイロン	オーロン
屈曲強度(回数)	3,000	40,000	16,000	10~150	10,000	40,000	非常に大
摩擦強度(回数)	4,900	970	弱	260	50,000以上	16,500	500
耐脆化性							
{ 戸外暴露時間(週)	20	—	48	52	—	40	52 112
{ 保持強度(%)	0	—	0	45	—	0	81 65

II. 絹の化学的処理による改質法

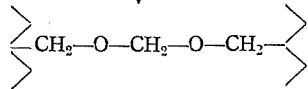
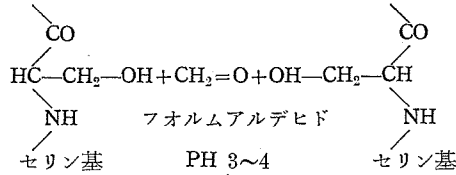
- a) フィブロイン活性基の封鎖法(合成化学的方法)
- b) 合成樹脂加工法
- c) 活性基の封鎖と同時に樹脂加工を行う方法 (Chemical Anchoring)

III. 最近の研究による絹フィブロインのアミノ酸組成(第2表)

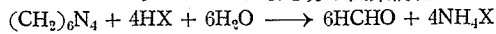
アミノ酸	活性基	最近の研究による組成(%)	E. Abderhalden (1922) による組成(%)
アルギニン	$-\text{NH}-, =\text{NH}, -\text{NH}_2$ $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-$	0.62	1.5
ヒスチジン	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \end{array}$	0.45	0.8
リジン	$-\text{NH}_2$	0.25	0.9
グリシン		33.3	40.5
アラニン		21.0	25.0
バリン		3.6	—
ロイシン		2.1	2.5
トリプトファン	 (インドール核)	+	—
フェニール アラニン		1.3	1.5
プロリン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	1.5	1.0
セリン	$-\text{OH}$	12.6	1.8
スレオニン	$-\text{OH}$	1.5	—
チロシン		10.6	11.0
メチオニン	$-\text{S}-$	2.2	—
グルタミン酸	$-\text{COOH}$	+	—
アスパラギン酸	$-\text{COOH}$	+	—

IV. フィブロイン活性基の封鎖

- a) フォルマル化(興)

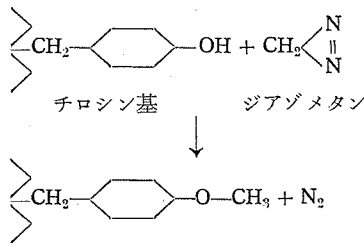


Methylenation による分子間架橋化

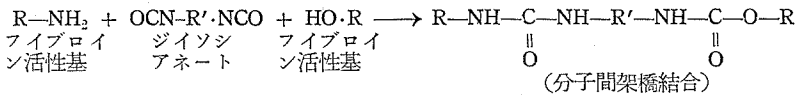
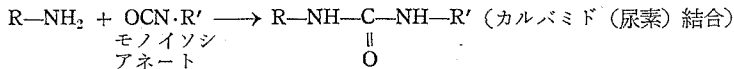
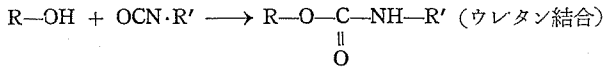


ヘキサメチレンテトラミン 酸 (ウロトロピン)

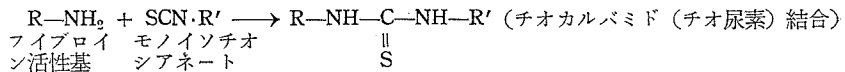
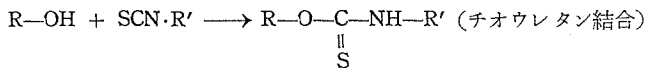
b) ジアゾメタンによるメチル化 (H. A. Rutherford 1940)



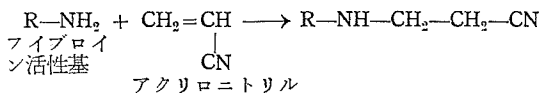
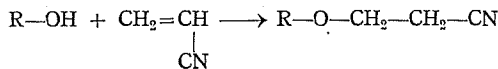
c) イソシアネート処理 (根岸, 桑村)



d) イソチオシアネート処理 (根岸, 桑村)



e) シアノエチル化 (根岸)



V. 合成樹脂加工 (根岸, 高分子 5月号 1954 参照)

a) チオ尿素~フオルマリン系樹脂加工 (小西, 昭和19)

第3表 尿素及びチオ尿素樹脂処理絹布(未精練)の戶外曝露による脆化性の比較(小西氏)

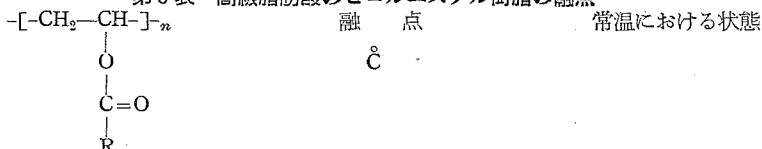
	強 力 (kg/3cm)		強力減少率 (%)
	未 曝 露	曝 露	
原 布	25.4	8.5	66.5
チオ尿素樹脂処理	25.5	19.6	23.1
尿素樹脂処理	26.1	11.0	57.9

b) ビニル系樹脂加工

第4表 各種の樹脂加工処理を施した絹フィブロイン繊維の強伸度及び摩擦強度の比較(核田・辻氏)

樹 脂 処 理 法	附加樹脂 量 (%)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	結節強度 (g/d)	摩 擦 強 度 (回数)		
					強力の 10% 荷 重	20% 荷 重	30% 荷 重
未処理フィブロイン繊維	0	6.21	31.1	4.97	4367	846	263
尿素~フォルマリン	5.61	6.38	26.5	4.94	3999	1077	407
ポリ酢酸ビニルエマルジョン (粒子約0.1 $\mu$ )	2.42	6.05	26.9	5.40	3913	1452	300
” (粒子約0.01 $\mu$ )	4.44	6.34	35.5	5.12	3289	1716	84
ポリアクリル酸メチルエマル ジョン (粒子約0.1 $\mu$ )	2.06	5.93	25.5	5.21	5529	2761	165
” (粒子約0.01 $\mu$ )	4.29	5.30	32.7	6.57	5140	2167	619
酢酸ビニル内部重合(レドッ クス法)	1.85	5.12	24.7	5.88	4609	2528	688
ラウリン酸ビニル内部重合	1.70	6.53	27.9	5.85	—	1564	—
”	16.7	5.73	27.9	—	12,374	2154	708

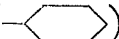

第5表 高級脂肪酸のビニルエステル樹脂の融点






ポリカプリル酸ビニル (C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> —)	> -30	} 粘液状
ポリカプリン酸ビニル (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> —)	> -30	
ポリラウリン酸ビニル (C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> —)	1	} ワックス様固状
ポリミリスチン酸ビニル (C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> —)	15.5~28.5	
ポリバルミチン酸ビニル (C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> —)	34~40.5	
ポリステアリン酸ビニル (C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> —)	44~51.7	

(W. S. Port, J. E. Hansen, E. F. Jordan, T. J. Dietz, D. Swern; J. Polymer Science 7, 207, 1951)

第6表 各種物質の紫外線吸収性

物 質 名	吸収極大波長 (A°)	吸収の強度比
絹フィブロイン	2780	
フェニールアラニン(—  )	2560.....	小 (0.05)
チロシン(—  —OH)	2750, 2240, 1940.....	中 (0.5)

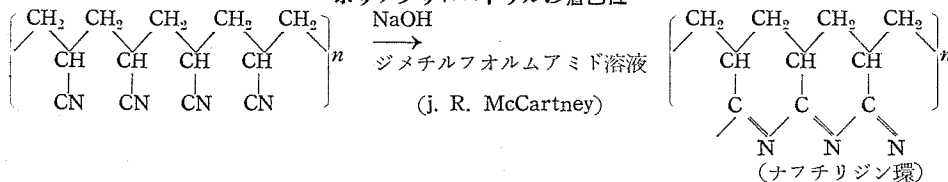
トリプトファン 	2790, 2180.....大 (1.0)
各種アクリレート樹脂	ナシ (透過性大)
ポリスチロール樹脂 	2650
ポリアクリロニトリル樹脂 (-CN)	2650
尿素樹脂	ナシ (透過性大)
チオ尿素樹脂 $(S=C \begin{matrix} \diagup N- \\ \diagdown N- \end{matrix})$	—
尿 素	ナシ
チオ尿素 $(S=C \begin{matrix} \diagup N- \\ \diagdown N- \end{matrix})$	2300
ハイドロキノン (p) 	2940

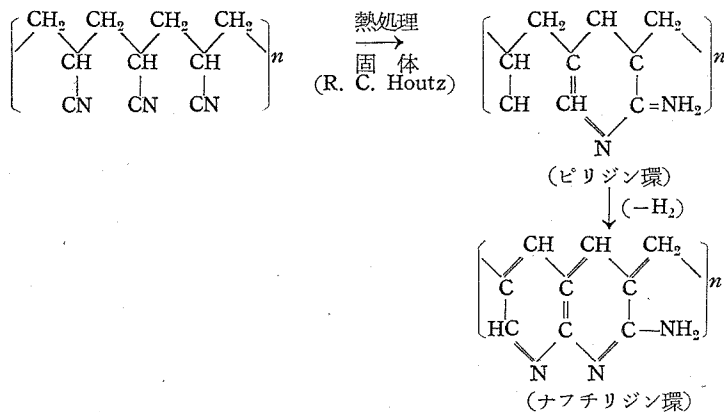
c) 内部重合によるポリアクリロニトリル樹脂加工 (根岸, 新井)

第 7 表

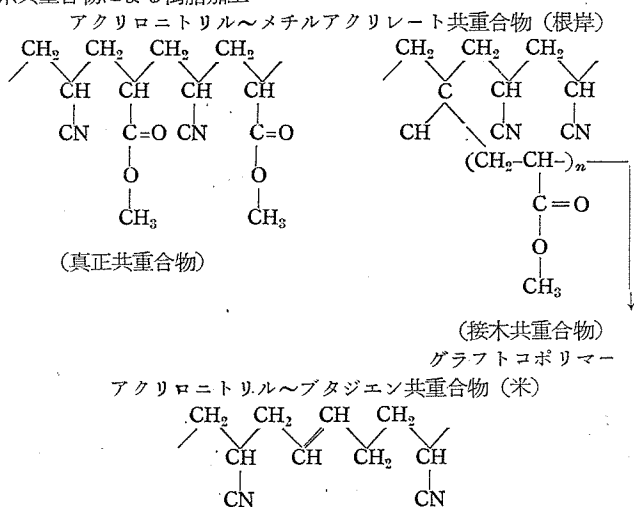
未処理フィブロイン		ポリアクリロニトリル附加率 (%)		
		6.98	13.3	17.4
乾 燥 強 力 (g)	4.62	5.51	6.01	5.98
" 強 度 (g/d)	3.76	3.88	3.95	4.02
" 伸 度 (%)	22.95	25.43	26.18	23.36
結 節 強 力 (g)	4.14	4.67	—	5.68
" 強 度 (g/d)	3.36	3.23	—	3.81
" 伸 度 (%)	23.19	22.78	—	24.22
水 中 強 力 (g)	3.70	4.89	—	3.92
" 強 度 (g/d)	3.01	3.30	—	2.63
" 伸 度 (%)	29.43	29.96	—	25.90
摩擦切断強力 (回数)				
単繊維当り荷重 0.3g	2534	3209	—	3164
" " 0.67g	1516	2083	—	2032
耐 皺 度 (%)	50	71.8	—	75.0
紫外線照射				
0 時間	100	119	130	129
強 力 比				
50 %	88.0	99.2	107	106
100 %	70.6	—	88.6	91.1
200 %	59.0	—	69.2	66.5
伸 度 比				
0 %	100	111	114	102
50 %	82.8	82.1	85.5	86.5
100 %	62.3	—	66.3	69.5
200 %	56.5	—	61.2	58.5
耐薬品性				
35% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (常温)	溶解	← 附加率15%以上のものは不溶 →		
0.01% NaOH 常温	—	← 変色せず →		
" " 50°C	—	← 黄変する →		
石鹼洗濯条件 (0.5%, 50°C 20m)	—	← 変色せず →		

ポリアクリロニトリルの着色性





d) ビニル系共重合物による樹脂加工

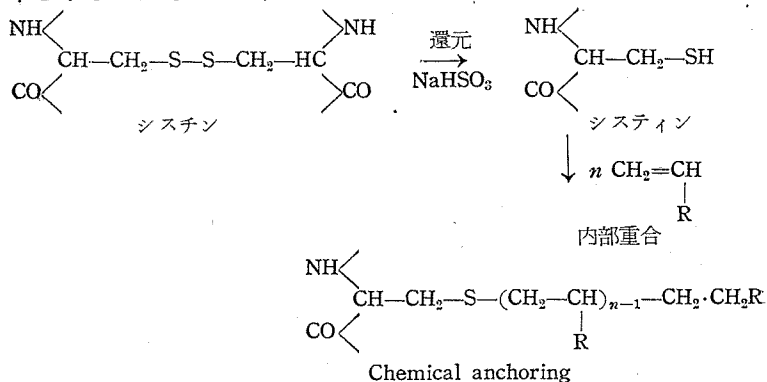


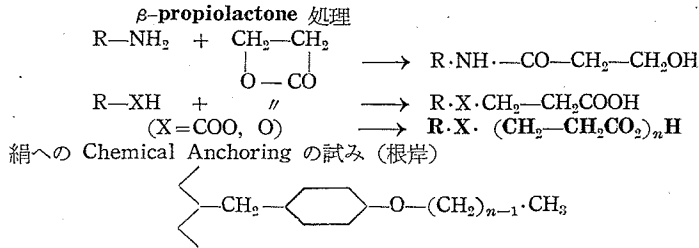
e) シリコン樹脂加工

De Cetex 104 (米)

VI. Chemical Anchoring 樹脂加工

羊毛 (Lipson, Speakman)





**VII. 不燃性加工**

a) 無機化合物による加工

第 8 表

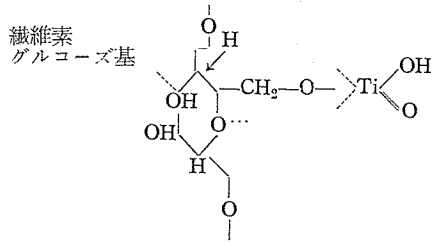
無機塩類による不燃性加工 (綿)—Ramsbottom, 1947

水溶性物質	不燃性付与最底附加量 (%)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12
ZnCl <sub>2</sub>	12
水不溶性物質	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
SnO <sub>2</sub>	20
PbO	21
MnO <sub>2</sub>	22
Fe <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	24
SbOCl (Antimony Oxychloride)	30
PbCrO <sub>4</sub>	37
Zinc Stannate	40
Tin Tungstate	50
Aluminum Stannate	54
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Antimonous oxide)	79

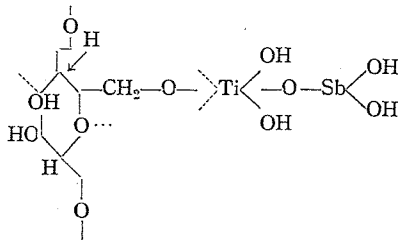
TiO <sub>2</sub>	9 (防腐効果)	アルキル・オルソチ タネート Ti(OR) <sub>4</sub> から微酸性条件にて 沈着せしめる
"	11 (不燃効果)	

(R. E. Reeves, 1952)  
(アメリカ農務省南部研究所)

Titanyl Sulphate (TiOSO<sub>4</sub>) 溶液処理



“Erifon” { Antimonyl Trichloride (SbCl<sub>3</sub>)  
Titanyl chloride (TiOCl<sub>2</sub>) } 混液処理後  
HCl 存在 } Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に  
て中和処理



綿, レイヨン  
H. C. Gulledege  
G. R. Seidel : I. E. C 42  
440, 1950

## b) 有機化合物による加工

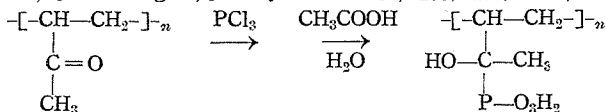
T. H. P. C (テトラ・ヒドロキシメチル・フオスフォニウムクロライド) 樹脂加工

[(HO-CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> P]Cl	15.8%	} 浸 漬
トリメチロールメラミン或はメチロール尿素	9.5%	
尿素	9.9%	
トリエタノールアミン	3.0%	

乾燥 (85°C, 4.5m) → 加熱 (140.5°C, 4.5m) (綿, レイヨン)  
(R. E. Reeves, アメリカ農務省南部研究所, 1952)

## 含磷系ビニル重合物

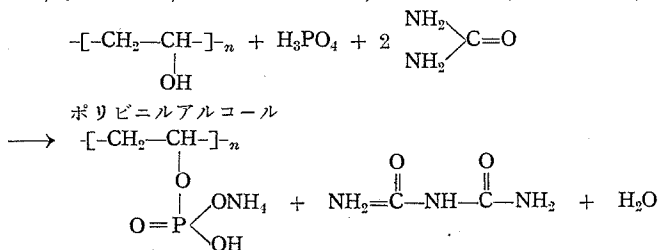
例 1) (C. S. Marvel, J. C. Wright; J. Polymer Sci. 8., 255, 495, 1952)



ポリメチルビニルケトン或はこれ  
と他のビニル化合物との共重合物

(含磷量 2%程度に  
て難燃性になる)

例 2) (G. C. Dauel, J. D. Reid, R. M. Reinhardt, I. E. C. 46., 1042, 1954)



ポリビニル・アムモニウム・フオスヘート (水溶性)

ポリビニル・アムモニウム・フオスヘート 30% 水溶液にて綿布を浸漬処理後  
尿 素 30% 乾燥 (105°C, 10m), キュアリング  
(140°C, 15m)

## セリシンと蕪解舒

中 島 茂 講 師

別 紙