

最近の製糸薬剤について

信州大学助教授 工学博士 高 木 春 郎

§ 1 ま え が き

「雨が降ると植物がよくのびる」, 「蛙が鳴くと雨が降る」。この2つのことがら(両方とも統計的にそうであつたとして)は似てはいるが根本的に異なることは明らかである。

「製糸用水のPHが高いとつくられる生糸は嵩高になる」, 「煮繭湯に泡がたつと解舒がよくなる」。仮りにこのような傾向がみられたとして, これらは上の2つのどちらに属するであろうか? 云いかえれば嵩高な生糸をつくる目的で用水のPHを高くする薬品を使用すること, 解舒をよくする目的で泡の発生する薬品を使用することが果して意義があるかどうか?

製糸の各工程は比較的簡単であるが, これを支配する因子は複雑で, 特に薬剤に限らず化学的の面から検討を加える際には高分子化合物中でも複雑な構造をもつ蛋白質の一種であるセリシンの問題などがからむので非常にむずかしくなる。しかし繭糸の構造やセリシンの性質などに対し一応基礎的なことがらを理解した上, 製糸の工程を検討し, また薬剤の使用に当つてはさらにその組成や性質を理解して使用するのと, そうでない場合とでは技術的に大きな差のあらわれることは当然と思われる。

§ 2 繭糸の構造, 組成, 性質

2.1 繭層の構造

繭糸が累積膠着して繭層をつくっているが空隙が多い。このような構造のものはその物質が親水性であれば顕著に親水性であり, 疎水性であれば顕著に疎水性である。

2.2 繭糸の組成

フィブロインとセリシンが大部分を占め少量の蠟, 脂肪, 色素, 無機物が含まれるが, 元来フィブロインもセリシンも親水性である。繭層が疎水性である原因は少量の蠟や脂肪の存在による。

2.3 セリシンの水に対する溶解性

セリシンは蛋白質である。したがって蛋白質に共通の性質は当然セリシンにもみられる。たとえば等電点(セリシンでは約PH4)で最もとけにくく, これを離れるにしたがつてとけ易くなる。

セリシンのアミノ酸組成は親水性のものが多く, 酸性アミノ酸や塩基性アミノ酸も少ない。分子鎖の配列した部分(結晶部分)は比較的少ない。水にとけ易いが, 重金属塩は溶解性を減じ, Ca^{++} や Mg^{++} もある程度結合し溶解性に影響をおよぼすと考えられる。

2.4 乾熱, 湿熱によるセリシンの溶解性の変化

乾繭により多少ともセリシンはとけにくくなり, 長期貯繭も解舒を悪くする傾向をもつ。

高温煮繭によりつくられた生糸の精練抵抗性は大きくなる。

乾熱や湿熱処理によるセリシンの溶解性変化の機構ははつきりしない点が少なくない。
考えられる機構としては

加水分解——セリシン水溶液を加熱した場合などには明瞭にみられる。分子は小さくなり溶解性は増し、いわゆるコロイド性は少なくなる。

酸化——空気存在で加熱されたときおこりうる。しかしこの機構自体はつきりしていない。酸化に続きセリシン分子間に架橋結合がおきるとも云われている。いづれにしてもセリシンの溶解性は減少する。

結晶化（分子鎖相互の配列度の増加）——膨潤したセリシンが高熱を受けたときなど考えうる。もしおきれば溶解性は減少する。

などがあげられる。

§ 3 製糸薬剤

3.1 製糸薬剤の種類と要求される性質

煮繭浸透剤——繭層の微細間隙への浸透性、セリシンに対する適当な膨化溶解作用

揚返固着防止剤——小枠上の糸条間隙への浸透性、大枠糸条の固着防止

水質改良剤——用水の PH 調節、金属イオンの除去など

その他、貯繭の殺虫剤、繰糸湯の防腐剤、調色剤など

これらは本来要求される性質を具備する他に、生糸の性質などに悪影響を与えないこと、経済的に引合うことなどが必要なのは言うまでもない。

3.2 界面活性剤と浸透性

浸透性と表面張力とは大体平行関係にあり、表面張力が小さいほど浸透性がよい。少量の水にとかした場合でも水の表面張力を著しく低下させる物質を界面活性剤と云い、分子構造上からみると一分子内に疎水性基と親水性基と両方をもつ共通点がある。界面活性剤の種類は次の如くである。

アニオン活性剤

石鹼（硬水で不溶性の金属石鹼をつくる欠点がある）

ロート油およびその他の硫酸化油

高級アルコール硫酸エステル塩

アルキルベンゼンスルホン酸塩（ソープレスソープ）

その他

カチオン活性剤

非イオン活性剤

カチオン活性剤は電荷の関係から一般に製糸薬剤としては不適當である。

アニオン活性剤中では、分子構造が長鎖状の炭化水素（疎水性基）の末端に親水性基のある石鹼や高級アルコール硫酸エステル塩より、疎水性基の中央に親水性基のあるロート油や疎水性基の断面積の大きいソープレスソープなどの方が浸透性がよい。

非イオン活性剤で親水性基が同じポリオキシエチレンでも、同様に高級アルコールエーテル型や脂肪酸エステル型のものよりアルキルフェノールエーテル型のものの方が浸透性

がよい。

また同じ系列の非イオン活性剤では概して親水性基の弱い、すなわちエチレンオキシドの重合度の比較的少ないものの方が浸透性がよい。

このように浸透剤をえらぶ場合には分子構造（主として疎水性基の断面積）と共に親水性基と疎水性基の強さのバランス（HLB）を考慮する必要がある。

3.3 塩類水溶液のPH

塩酸を水にとかしても、酢酸を水にとかしても酸性になる。（PHは小さくなる）しかし同じ濃度（規定濃度で）にとかした場合を比較するとPHの値は前者の方が小さい。これは塩酸が強酸で酢酸が弱酸であるためである。塩基の苛性ソーダとアンモニアについても同じ様なことが云える。また炭酸ソーダも酢酸ソーダも弱酸と強塩基からできた塩であり、水にとかすと加水分解の結果アルカリ性になる。（PHが大きくなる）

このような定性的なことはよく紹介されているが、酸や塩基にしる、また塩にしる、それらのある濃度で水にとかした場合、一体PHがどの位になるのかということは、今迄製糸関係ではあまり紹介されていないように思われる。実際に製糸用水の場合には多少なり塩類が溶解されているので、幾分の背馳は当然であるが、これらはすべて酸、塩基の解離恒数から理論的に求め得る問題である。

これらの値を求める方法、あるいは求められた結果を知っておくことは、製糸用水のPHを調節しようとする場合などに有意義なことと思われる。

3.4 金属イオン封鎖剤

製糸用水の水質改良には気曝をはじめとしているいろいろな方法があり、最近ではイオン交換樹脂による方法も実用化されているようである。これらと行き方を異にするものに金属イオン封鎖剤による方法がある。重合燐酸塩やE.D.T.A.（エチレンジアミンテトラ酢酸塩）による方法がこれで、水中に溶解したまゝ硬水の軟化などが可能である。

§ 4 最近の研究二題

4.1 生糸あるいはセリシンに対する界面活性剤などの作用

生糸は水分により柔軟になることは明らかであるが、水分率が11%をこえるとはじめて柔軟になる。このことから、セリシンは結合水のみではあまり軟かくならず、自由水の含有により分子相互の移動が容易になり軟かくなると考えられる。生糸はまた柔軟剤処理によつても柔軟になる。

カチオン活性剤自身（溶液でない）の吸湿性は大きいが、これを吸着した生糸の平衡水分率は小さくなる。しかもこの生糸は柔軟化されている。このことから柔軟剤溶液処理により生糸が柔軟化される原因は、柔軟剤に随伴された水分によるとは限らず、柔軟剤分子自身も柔軟化に役割を演じ得ると考えられる。しかしこの場合においても水分の存在は必要と考えられる。

尿素は生糸を高度に柔軟化する。尿素のセリシンに対する作用を界面活性剤の作用と比較検討した結果、次の事が考察された。アニオンおよび非イオン活性剤の生糸への吸着は界面化学的な原因がかなり含まれるが、尿素およびカチオン活性剤ではセリシンとの何らかの結合が主と思われる。また尿素とセリシンの結合と、カチオン活性剤とセリシンのとの

結合は別種のもので、前者は水素結合が主で後者は静電氣的結合が主と思われる。

4.2 高温煮繭により生糸の精練抵抗性が大きくなる原因

特殊な高温煮繭によりつくられた生糸の精練抵抗性は普通の蒸気煮繭によるものよりも大きいことを認めた。この原因を検討するため生繭から繰糸した生糸を試料にして、空気中および過熱蒸気により加熱し精練抵抗性を試験した。前者は精練抵抗性を増すが後者では変化のないことを認めた。このことから精練抵抗性の増す原因はセリシンの物理化学的变化によるものでなく、酸化によるものと思われる。しかし過熱蒸気により精練抵抗性に変化のみられなかつた原因として、セリシンの溶解性を増すような変化（加水分解）と溶解性を減ずるような変化（結晶化）と両方がおこり、相殺されたことも一応は考え得る。

§ 5 む す び

どこの製糸工場でも煮繭、繰糸、揚返と一見同じ工程を経て生糸を製造しているが、少し詳細に各工程の条件を比較すると、全く同じ条件のものは一つとしてない。乾繭、煮繭、繰糸の方法あるいは条件はそれぞれ関連した問題で、一工程だけをとり出して条件の良否を検討することはできない場合が多い。用水の水質についても同じようなことが云える。製糸薬剤でも同様で、他の工場で効果が出ても自分の工場で効果が上がるとは限らない。他工場の技術を無批判にとり入れることは危険である。