

製糸工程における繭および生糸と水分

東京農工大学工学部 教授 北 村 愛 夫

ま え が き

製糸工程は親水性高分子膠質である繭の乾燥から始まって、揚返、仕上げに至るまで終始一貫水分との相互作用から成立っている。

すなわち入荷原料繭まで遡ればその原料繭の解じは蚕の吐糸による繭殻構成の際の湿度雰囲気と直接的に関係し、さらにその工程は繭乾燥、繭層膨潤処理（煮繭）、繰枠生糸乾燥、繰枠生糸浸漬、揚枠生糸乾燥、水分安定室格納という液相ないし気相水分の吸脱着⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾が繰返されながら糸質が練られてゆく工程であることは周知の事実である。こゝでは製糸技術の中心課題である繭および生糸と水分の関係を熱エネルギーあるいは力学的エネルギーとの関連の下での蛋白質の変性現象としてとらえ、水分がどの様に挙動し（どの様な構造部分に吸着され）、どの様な繭糸質あるいは生糸物性を発現するのか、その発現機構に関連する基礎理論について、またこの性状変化を適確にとらえる研究手法そのものについて考究し、現行技術の理論的背景を明確にしてゆきたい。

1. 蛋白質の変性現象

親水性高分子膠質であるセリシンあるいはフィブリン蛋白質を構成する分子鎖間の結合（主として水素結合）が水分子の進入などによって切断され、そこに熱エネルギー、あるいは力学的エネルギーが相互に関連し合って付加される場合、水分の存在量と加えられるエネルギーの強さ（質と量）によって、変性は如何様にもなる。すなわち水分の存在量が多量でしかも熱エネルギーが強く作用するときは絹構成分子の熱運動単位としてのセグメント運動を引起し強固な結合が発生する。一般的に変性によって変性前よりも一層強固な結合が形成され、吸湿能の低下、溶解度の低下を招くことは周知の事実である。蚕繭の処理技術である製糸技術はこの変性現象を巧みに利用する技術である。すなわちあるときは変性の積極的な促進（触蒸処理など）を期待し、あるときは変性の適切な制御（減圧吸水処理など）を行って繭質の安定化および糸質の安定化を図っている。

1.1 蛋白質変性現象の把握

繭層水分の不同、生糸の水分率低下、生糸水分の吸着量の低下に伴う伸度の減少等々いずれも変性の結果招来される現象であるが、変性現象を把握する研究手法は今まで吸湿量を測定したり、あるいは溶解セリシン量を測定したりして変性の程度を知った。しかしながらこれらのより深い関連を追究しようとするとき、どの様な機構で吸湿性が低下するのか、伸度と直接にかゝわる水分はどの様な状態の水分であるのか、繊維構造のうちに水分や染料吸着の場である非結晶領域は製糸工程における変化でどの様な凝集様式をとるのか、これらのことが明確にされねばならない。したがってまず変性現象を適確に把握する新たな研究手法確立を企図し研究を行った。

1.2 水分の※収着状態^{16(2)/22(3)}

変性把握として等温吸湿曲線（親水性高分子特有のいわゆる S 字曲線）から吸湿性を云々するだけでは物性変化との関連のよりミクロな考察は不可能であり“水分の在り方”が解明されねばならない。水分の吸着理論は以前より B E T 理論などとして確立され、最近では Henderson による分面理論、クラスター函数による水分子の会合理論、Flory-Huggins の高分子～溶媒相互作用パラメーターの理論を適用しての分子間水素結合エネルギー分布の測定理論などが加えられてきた。

最も一般的には吸着水分は相対湿度の低い順から 1) 単分子層吸着水分、2) 多分子層吸着水分、3) 毛細管凝縮水分、4) 自由水分に分けられ、1) と 2) を合せて結合水と表現したりしている。これらの水分の状態について述べるとつぎのようである。

- 1) 単分子層吸着水分—極めて低い含水率の状態では極性基と強く結合する水分
- 2) 多分子層吸着水分—水分子が単分子層の水に 2 重・3 重となって多層吸着を形成して収着される水分子間の結合も次第に弱って液化してくる状態の水
- 3) 毛細管凝縮水分—繊維のミクロ・マクロ毛細管に毛管凝縮作用で水蒸気が凝縮した状態となったもの
- 4) 自由水分—独立した相と考えられる水分

なお Henderson の 3 分面理論では 1) 単分子吸着 2) 単分子と凝縮状態との水との混合 3) 凝縮状態の水に分けられ、上記の分類より関係湿度によって分面する位置が異ってくる。

※ 表面吸着のみならず内部拡散をともなう現象を総称して収着という

1.3 変性現象把握の研究手法

製糸工程におこる変性に関連する非結晶領域の凝集性把握を目的としてつぎのような手法で研究を行った。

I 気相水分の収着挙動より

- (1) 等温収着曲線の解析
 - a. B E T 理論—単分子吸着水量の把握、親水性基（極性基）と単分子吸着水量は密接な関係にあるのでこの量の把握で親水性の変化を適確に把握できる。
 - b. Smith 理論—繊維間隙、孔隙など工程における変化はこの理論によって毛細管凝縮水量が把握できる。
 - c. Henderson 理論—生糸伸度にかゝる水がどの関係湿度領域の水であるかなどがわかる。
 - d. Cluster 理論—水分子の会合理論で煮熟状態～張力～乾燥条件という糸系の凝集構造が把握できる。
 - e. 細孔理論—細孔半径の算出より b と同様にセリシン溶解量と密接する量である。

(2) 膨潤熱の測定

膨潤に要する熱量で clapeyron-clausius の熱力学式から算出され、この量の大小によって凝集構造中の結合の強さ、すなわち変性の程度がわかる。

(3) 非晶領域における分子間水素結合エネルギーオーダー分布の測定

凝集構造中の結合にも種々の強さがあり、これがどの様な相対湿度依存をしているかを知る。Flory-Huggins の高分子～溶媒相互作用パラメーター χ_1 を算出しこれから微分曲線すなわちオ

ーダー曲線を求める。

(4) 水分子の拡散挙動の湿度依存性測定

水分子が凝集構造中をどの様に拡散してゆくか、拡散の“しやすさ”によって凝集構造を知る手がかりを得る。

(5) クリープおよびクリープ回復の湿度依存性の実験からの粘弾性定数の決定

静的粘弾性としてのクリープ実験より物性変化を追究する。

(6) 動的粘弾性挙動の湿度依存性測定

Ⅱ 液相水分に対しての挙動より

(1) 繊維集合体の水に対しての動的ぬれ挙動の測定

繭などが変性してどのような“ぬれ”の経時変化を示すかを知る。

(2) 液相水分の拡散

特に水温変化と対応してこの挙動を調べることによって水中における物性挙動を把握しうる。

(3) 界面電気化学的性質の測定

変性にとまなう水和能の喪失、潜在歪の回復程度、孔隙の大小などが、一ポテンシャルの経時変化の実験によるポテンシャルのドロップの程度から知られる。

(4) 液相（水中）での力学挙動

a. 強・伸度

b. 伸長、収縮挙動—熱力学的安定性を知る

c. 静的・動的粘弾性測定

2. 繭 と 水 分

2.1 上簇環境雰囲気と繭糸質⁽²⁹⁾

上簇環境を異にして得られた春繭および晩々秋繭の溶解度についてセミ・ミクロスケールでの溶解窒素量から求めた結果は表1のようである。

第1表 セリシン溶解窒素量(%)

	春 繭		晩 々 秋 繭	
	30°C 65% (生)	30°C 90% (生)	20°C 65% (生)	20°C 90% (生)
外 層	2.354 (2.127)	2.014 (1.901)	2.010	1.865
中 層	1.513 (1.309)	1.417 (1.277)	1.237	1.201
内 層	0.899 (0.678)	0.828 (0.518)	0.870	0.775
混 層	1.072 (0.836)	1.576 (0.765)	1.271	1.210

品種はいずれも春月×宝鐘、()内は乾繭

多湿雰囲気での菌層ならびに内層の溶解度が小さいという特性がよくうかがわれる。ついでこのような上簇環境で得た菌から菌糸を得て、この水中での物性挙動を水中における収縮率からとらえた。

第2表 菌糸の水中収縮率(%)

(20±0.5°C)

	30°C65%	30°C90%	20°C65%	20°C90%
外層	0.184	0.078	0.260	0.175
中層	0.142	0.040	0.187	0.150
内層	0.052	0.039	0.120	0.098

晩々秋蚕菌(生)

多湿雰囲気は非晶領域の凝集性の密なことを反映し収縮率が小さいことがわかった。

つぎに気相水分の収着挙動から上簇環境の影響による変性を把握しようとした。結果はつぎのようである。

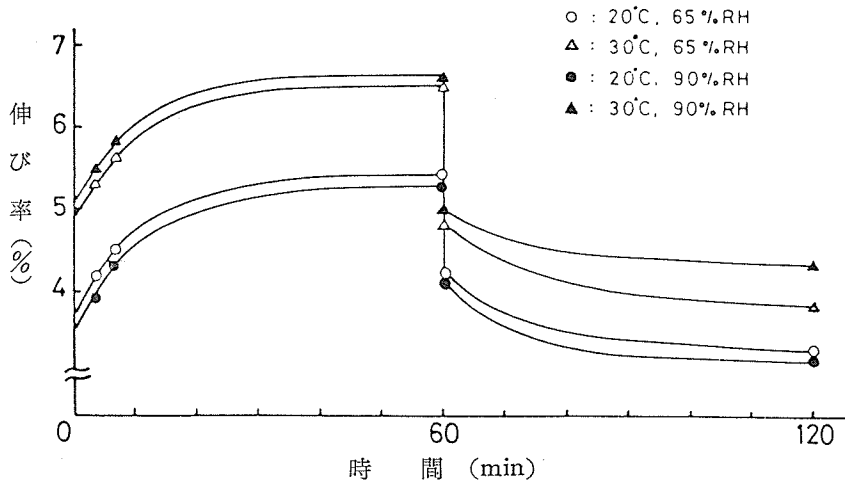
第3表 水蒸気収着実験より求めた単分子吸着水量(Vm), 毛細管凝縮水量(Wc), 平均細孔半径($\bar{r}$)

種別 区分		春 菌 (生)		春 菌 (乾)		晩々秋(生)	晩々秋(乾)
		30°C65%	30°C90%	30°C65%	30°C90%	20°C65%	20°C90%
単分子吸着 水量 Vm (%)	外層	5.73	5.48	5.67	5.30	5.68	5.37
	中層	5.44	5.24	5.27	5.11	5.24	5.06
	内層	5.41	5.10	5.18	4.91	5.12	4.81
	混層	5.56	5.40	5.20	5.27	5.41	5.21
毛細管凝縮 水量 Wc (%)	外層	20.7	17.0	20.0	14.5	15.9	15.0
	中層	17.5	16.3	17.3	14.0	15.7	14.5
	内層	15.8	14.5	14.7	12.9	15.2	12.9
	混層	17.2	17.0	16.8	13.4	15.0	13.1
平均半細孔 半径 $\bar{r}$ (Å)	外層	51.0	45.6	43.9	40.2	47.4	42.7
	中層	47.6	45.3	41.1	38.0	44.7	41.7
	内層	45.8	43.8	37.6	35.2	43.7	41.0
	混層	46.4	44.9	42.1	37.6	46.8	42.1

前述の変性による親水性の低下は単分子吸着水量の減少となって反映する。多湿雰囲気での親水性低下による極性基の減少が良くうかがわれる。またセリシン溶解度が籠目も含めたマクロあるいはミクロなキャピラリー(毛細管)に入り込む水の量と密接にかかわることは予想されるところであるが、この量が表1の溶解度の挙動とよく対応していることがわかった。つぎに“よりミクロな”孔隙としての粉体に適用される細孔理論を適用し細孔半径を求めた。この量も同様な

ことを確認し、単分子吸着水量，毛細管凝縮水量，細孔半径の三つの量がいずれも変性を把握する尺度として充分な意義を持つことを確認した。

さらに菌解じょにかゝわる菌糸質を粘弾性的にとらえようとした。クリープおよびクリープ回復の実験から粘弾性定数を決定し、その本質を明らかにしようとした。



第 1 図 中層生菌糸のクリープおよびクリープ回復曲線 (RH60%)

第 4 表 上簇環境を異にして得た生菌々糸の粘弾性定数
(RH60%—測定湿度)

		上 簇 条 件			
		30°C 65%	20°C 65%	30°C 90%	20°C 90%
外 層	$E_1 (\times 10^{12} \text{dyn/cm}^2)$	1.12	1.13	1.02	1.02
	$E_2 (\times 10^{11} \text{dyn/cm}^2)$	6.23	4.05	6.12	4.77
	$\eta_2 (\times 10^{13} \text{poise})$	5.96	5.26	3.72	3.49
	$\eta_3 (\times 10^{15} \text{poise})$	2.07	1.44	1.91	1.54
中 層	$E_1 (\times 10^{12} \text{dyn/cm}^2)$	1.01	1.25	1.15	1.39
	$E_2 (\times 10^{11} \text{dyn/cm}^2)$	5.55	6.00	5.72	5.79
	$\eta_2 (\times 10^{13} \text{poise})$	5.99	5.26	4.69	3.98
	$\eta_3 (\times 10^{15} \text{poise})$	1.91	2.16	1.69	1.81
内 層	$E_1 (\times 10^{12} \text{dyn/cm}^2)$	1.22	1.34	0.92	1.66
	$E_2 (\times 10^{11} \text{dyn/cm}^2)$	6.32	6.29	4.18	6.57
	$\eta_2 (\times 10^{13} \text{poise})$	5.21	4.99	2.66	4.15
	$\eta_3 (\times 10^{15} \text{poise})$	2.08	2.00	1.35	2.45

第5表 上簇環境を異にして得た生菌々糸の内部粘性係数 (η_2)

		上 簇 条 件			
		30°C 65%	20°C 65%	30°C 90%	20°C 90%
R.H. 60%	外 層	5.96 (10.7%)	5.26 (10.7%)	3.72 (9.4%)	3.49 (9.6%)
	中 層	5.99 (11.0%)	5.26 (10.2%)	4.69 (9.9%)	3.98 (10.1%)
	内 層	5.21 (9.65%)	4.99 —	2.66 (10.8%)	4.15 (9.2%)
R.H. 30%	外 層	7.88 (5.0%)	10.08 (6.5%)	7.62 (4.7%)	6.52 (5.7%)
	中 層	9.36 (5.6%)	8.99 (5.7%)	8.40 (5.5%)	8.15 (5.3%)
	内 層	9.17 (6.3%)	12.61 —	8.17 (6.9%)	7.49 (5.2%)

単位 $\times 10^{13}$ poise
() 内は水分率

E_1 …エネルギー弾性, E_2 … エントロピー弾性, η_2 …内部粘性, η_3 …外部粘性であるが概括的に云えることは多湿環境での菌糸質は分子間力に密接する外部粘性が概して大きく, エントロピー弾性を抑制し, その抵抗として表われる内部粘性 η_2 が小さい。このことは構造的に水分子の拡散しにくい構造を持ち, 先の水中での収縮挙動とよく対応している。

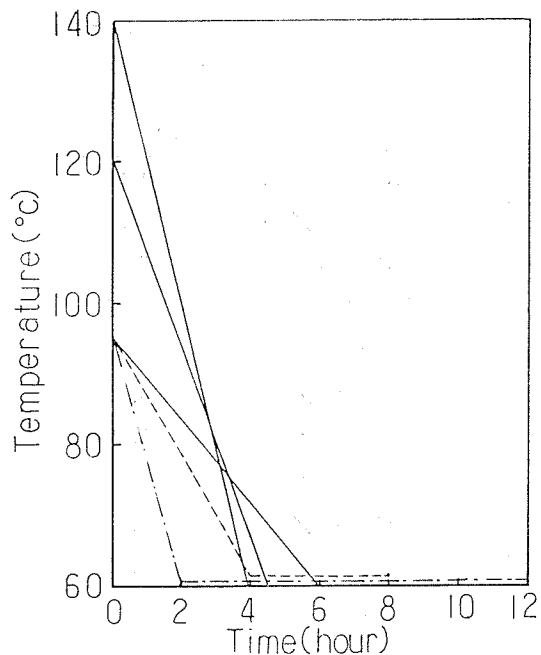
2.2 菌の乾燥速度と菌質⁽²⁶⁾

最高温度を 95°C, 120°C, あるいは 140°C として乾燥程度を同一となる様にして乾燥速度を変化させることが菌質にどの様に影響するかについて実験した。本実験の目的は乾燥速度と変性程度を知ることである。

乾燥温度と乾燥時間との関係および供試菌の区分はつぎの第2図および第6表のようである。

結果はつぎの第7表に示すようである。

乾燥温度の高い程, 乾燥時間の長い程



第2図 ほぼ同一乾燥程度に仕上げた各供試菌の乾燥温度・乾燥時間線図

第6表 供 試 菌 の 区 分

区 分	最 高 温 度	60°Cまでの時間	全 乾 燥 時 間	乾 燥 歩 合	生 菌 重
A	95°C	2 hr	12.00hr	42.1%	1.5 kg
B	95	4	8.00	41.7	1.5
C	95	—	6.00	41.6	1.5
D	120	—	4.50	41.7	3.5
E	140	—	3.75	41.0	1.5

第7表—1 B. E. T 解析からの単分子吸着水量 (V_m)

	生 菌	95°C 12h	95°C 8h	95°C 6h	120°C	140°C
外 層	5.05	4.66	4.78	4.63	4.53	4.40
内 層	4.84	4.32	4.50	4.47	4.26	4.11
平 均	4.95	4.49	4.64	4.55	4.40	4.26

第7表—2 スミス理論式からの毛細管凝縮水量 (W_c)

	生 菌	95°C 12h	95°C 8h	95°C 6h	120°C	140°C
外 層	13.22	11.49	11.18	11.63	11.63	10.82
内 層	12.38	10.18	9.97	10.73	10.38	9.79
平 均	12.80	10.84	10.58	11.18	11.01	10.31

第7表—3 外・内層の差 (V_mおよびW_c)

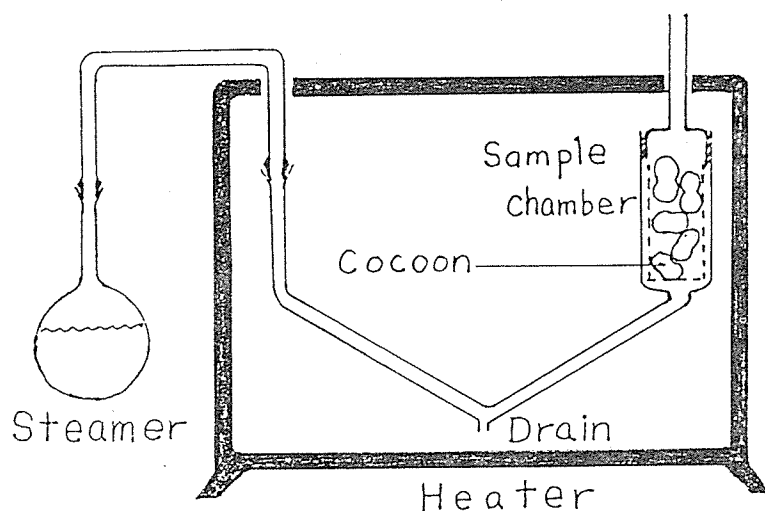
	生 菌	95°C 12h	95°C 8h	95°C 6h	120°C	140°C
V _m (%)	0.21	0.34	0.28	0.16	0.27	0.29
W _c (%)	0.84	1.31	1.21	0.90	1.25	1.03

菌層セリシンは吸湿性を低下し変性が進み、また内・外層の吸湿能の差が大きい。この結果から余り高温とせずできるだけ早く水分を除くことが乾燥にはのぞましいことが云えると考え。このことの理論的追求はフィブロイン膜での研究でさらに明確にする。

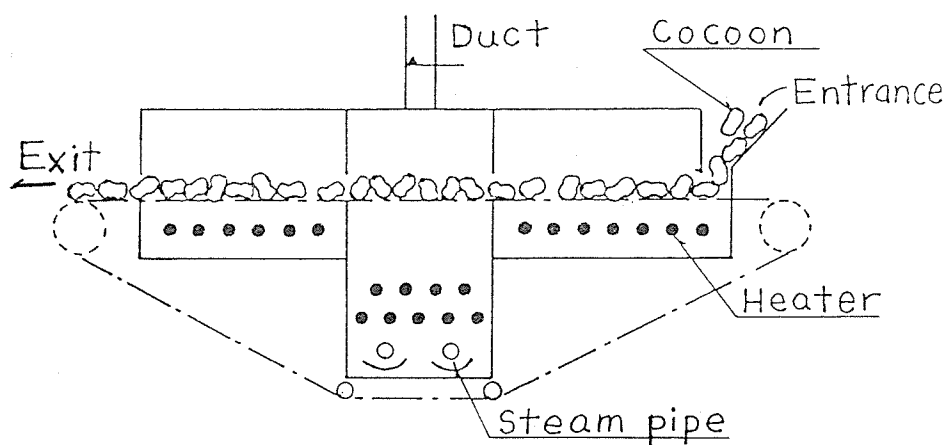
2.3 煮菌前処理としての触蒸処理と菌質⁽¹⁸⁾⁽²⁷⁾

製糸技術における変性利用の方向は前述のように(1)変性を積極的に進めた方向で変性のバラツキ(菌粒間、菌粒内)を平均化し菌質の安定化を図る方法と(2)低圧処理による菌層膨潤処理のように変性して一時的に不安定構造として歪を持ったものを膨潤緩和によって膨潤体として元の状態に戻してすなわち出発点に揃えてバラツキを除去しようとする方法の2方法である。こゝでは(1)の乾き度の高い膜状凝縮する水蒸気を接触させてセリシン分子を動き易い様にして熱固定して変性を進めバラツキを少なくしようとする基本原理に立つ触蒸処理の効果を追求しようとした。乾燥途次における効果については同様であったので煮菌前の触蒸処理(松本博士考案⁽¹⁸⁾)の効果

についてのみ述べる。使用した装置はつぎの図のようである。



第3図 生菌の触蒸処理装置



第4図 乾菌の触蒸処理装置

変性を把握する前述の諸手法を適用した結果は第8表のようである。

第8—1表 生菌および乾菌々層の触蒸処理による
単分子吸着水量 (V_m) の変化

	生 菌	生菌触蒸処理	乾 菌	乾菌触蒸処理
外 層	4.71	4.61	5.61	4.91
内 層	4.00	4.34	4.43	4.56

第8—2表 生菌および乾菌々層の触蒸処理による
毛細管凝縮水量 (Wc) の変化

	生 菌	生菌触蒸処理	乾 菌	乾菌触蒸処理
外 層	21.19	14.92	22.30	20.42
内 層	19.08	14.58	22.04	21.19

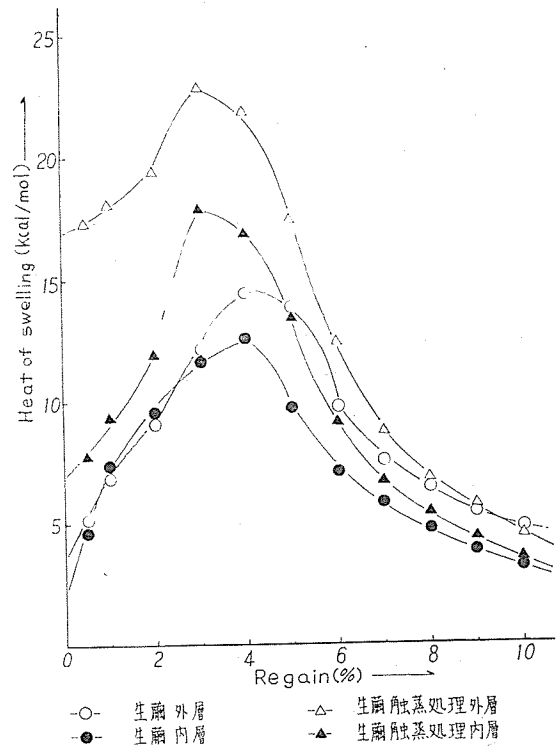
第8—3表 生菌および乾菌々層の触蒸処理による
平均細孔半径 ($\bar{r}$) の変化

	生 菌	生菌触蒸処理	乾 菌	乾菌触蒸処理
外 層	85.9	74.8	62.5	54.6
内 層	79.1	82.7	60.5	59.5

本結果に見られる様に、触蒸処理によって変性に密接するこれらの量で外層セリシンが変性し内層セリシンの性質に近づき内外層の差が狭められ、凝縮水量あるいは細孔半径に一部内層の方が逆に量がふえ、孔径がより拡大するという興味ある結果が得られた。

つぎに変性が起れば膨潤度に当然変化が起るはずである。そこで膨潤にともなって発生する熱量すなわち膨潤熱⁽¹⁶⁾を測定した。すなわち微分収着熱から水の蒸発潜熱を差引いて求められる膨潤熱を、温度の異なる等温吸湿曲線を得てこれより clapyron-clausius の熱力学式に当てはめ算出した。なおこの膨潤熱は極性基と水分子との相互作用による発熱と、組織中の水素結合を断切って膨潤するために必要な発熱と両者のバランスによって決まる量である。触蒸によってどのような膨潤熱の挙動を示すかを見た。

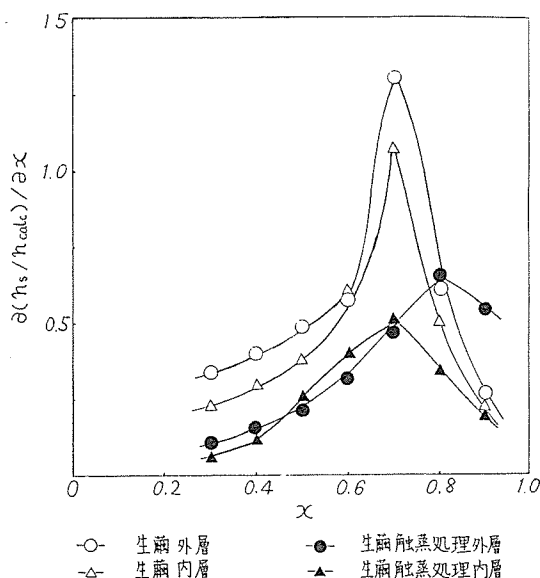
触蒸処理菌層（この場合生菌の例を示す。乾菌の場合も同様であったので省略した）は未処理に比し膨潤曲線は上廻り、したがってより膨潤には多くの熱量が必要なことがわかり、膨潤熱測定も変性の有力な尺度となりうるものであることがわかった。さらに触蒸によって非晶領域がどのような凝集状態になっているのか（どの程度の水蒸気圧 (R.H) で水素結合が破断されるのか、高い R.H でなければ切れない結合を多く持っているのかなど）凝集構造中での分子間の水素結合のエネルギーの分布状態（いわゆる



第5図 生菌菌層の膨潤熱

L.O 分布) の測定を行った。結果は第 6 図のようである。

この曲線の縦軸は水分子の進入によって完全に水素結合が切断されととしての量に対して、実際に水分子が入り込んで水素結合を切断した量との比として求められる量を示し、これがそれぞれの相対圧でどの様になっているかを示す曲線であり、比較的弱い相対圧すなわちポテンシャルの低い圧力で水素結合が切断されればそれだけ弱い水素結合を持っていたということができ、逆に高い相対圧での破断量が多ければその凝集構造はそれだけ強い水素結合を保有していたということが出来る。結果のように曲線は下廻っており、完全にすべての水素結合が切れたと仮定した量に対しての実際に切れた量の比が小さく、切断されない水素結合を多く持ち変性の進んでいることがわかり、これ迄の結果とよく対応していることがわかった。



第6図 生繭の L.O 分布曲線

3. 生糸と水分

生糸と水分の関係は当然のことながら工程と水分率、生糸品質としての水分に関連しての伸度問題に集約され、両者は密接な関係にあり、生産工程においてこれらに影響する要因は原料繭性状から揚返まで相互に関連する問題としてとらえなければならない。

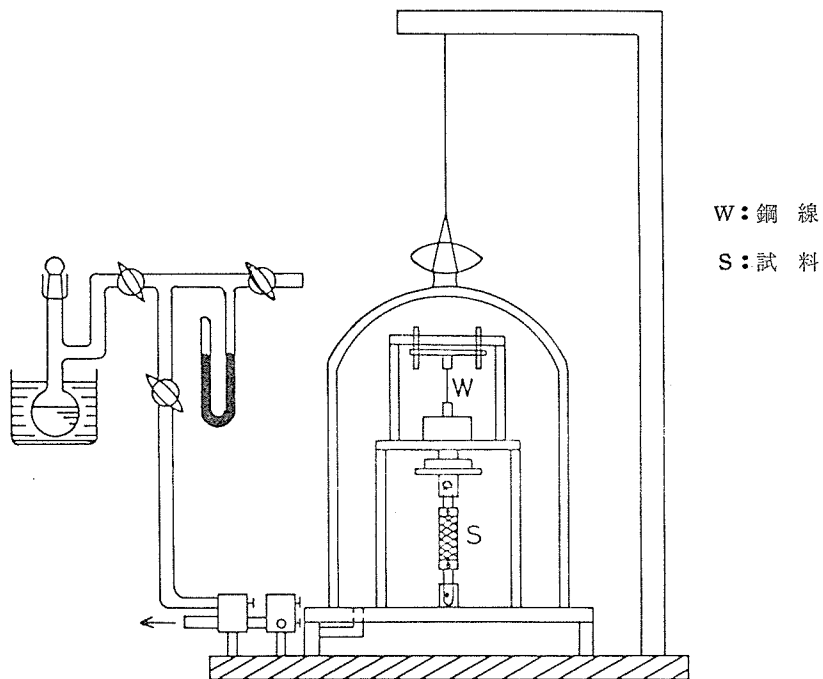
今繰糸工程を考えると膨潤集束繭糸に一定繰糸張力が印加されつつ一定の空気温湿度条件で乾燥される過程であり、また揚返工程は浸漬後の繰枠膨潤生糸に一定揚返張力を印加し、乾燥される過程であり、いずれにしても乾燥条件によってどのような糸質となるかの問題である。したがってつぎのような凝集性追究の問題となる。

- ① 張力、温度、湿度の組合せでどのような非晶領域の凝集構造が発生するか（繰糸）。
- ② この組合せによる凝集固定された構造は水浸によってどのような凝集構造に変化するか（浸漬処理）。
- ③ 浸漬処理後の凝集状態に再び張力、乾燥条件が付加されどのような凝集状態が発現されるか。
- ④ この凝集状態は水分安定室処理でどのような挙動をとるのか。

このことをふまえフィブロインあるいはセリシンフィルムを供試しつぎのような実験をおこなった。

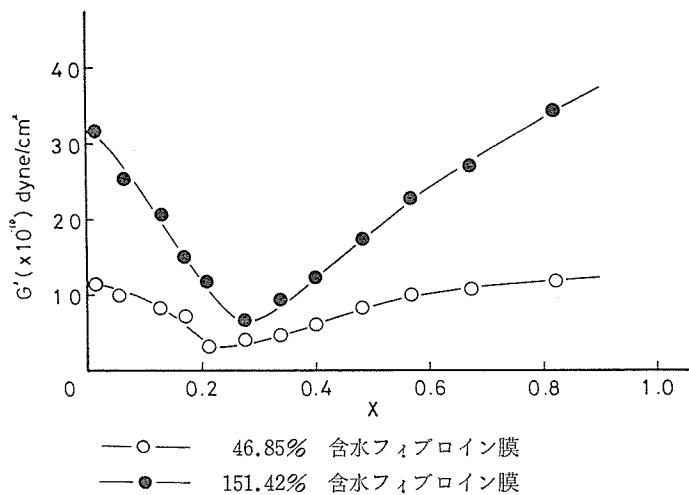
3.1 含水フィブロイン膜の乾燥条件とその物性⁽³³⁾

フィブロイン膜を繰糸中の生糸含水率あるいは繰枠浸漬後の揚返前の生糸の含水率を考慮し 150% を目標に浸漬処理し水分を吸着させ、この水分率の相異が同一乾燥方法でどのような物性に反映されるかを見た。なお物性試験はつぎのようなねじれ自由減衰型粘弾性測定器で実験した。



第 7 図 捩れ自由減衰型粘弾性測定装置

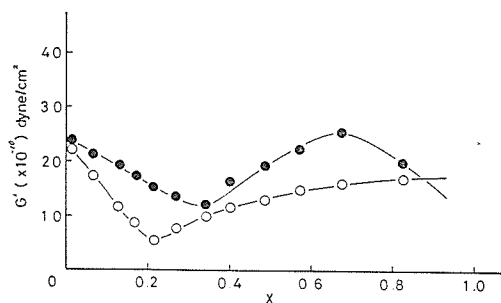
結果は第 8 図のようである。



第 8 図 含水率を変化させて熱風循環乾燥処理したフィブロイン膜のねじり剛性率の湿度依存性

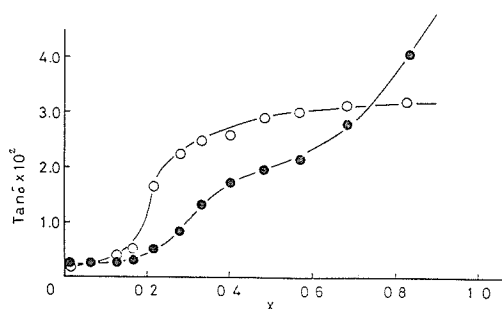
これから含水量を多くするほどより密な構造となって動的弾性率に反映することがわかった。つぎに含水率をば一定として乾燥速度（熱風循環乾燥，減圧乾燥）の相異がどの様に物性に

反映するかを見たがつぎの様な結果となった。(第9図, 第10図)



—○— 55.97% 含水フィブリン膜(熱風循環乾燥)
—●— 50.83% 含水フィブリン膜(減圧乾燥)

第9図 含水率をほぼ同一にして乾燥方法を異にしたフィブリン膜のねじり剛性率の湿度依存性



—○— 55.97% 含水フィブリン膜(熱風循環乾燥)
—●— 50.83% 含水フィブリン膜(減圧乾燥)

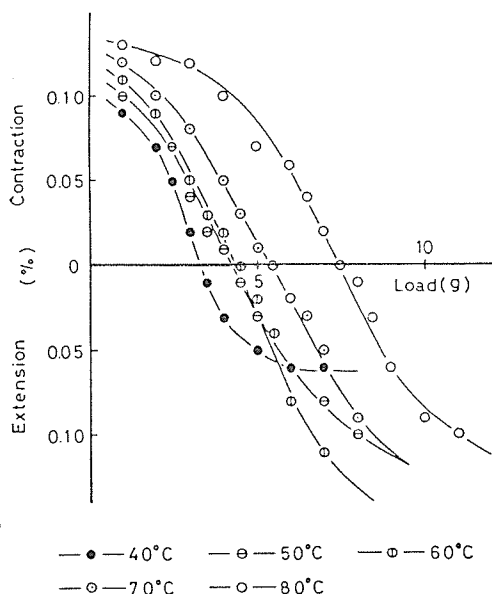
第10図 含水率をほぼ同一にして乾燥方法を異にしたフィブリン膜の損失正切の湿度依存性

動的弾性率, 損失正切いずれも急速乾燥はフィブリン分子の充分な流動の余裕なく粗な構造で組織されていることがわかった。

3.2 湿润生糸の乾燥操作にともなう糸質変化⁽²⁸⁾

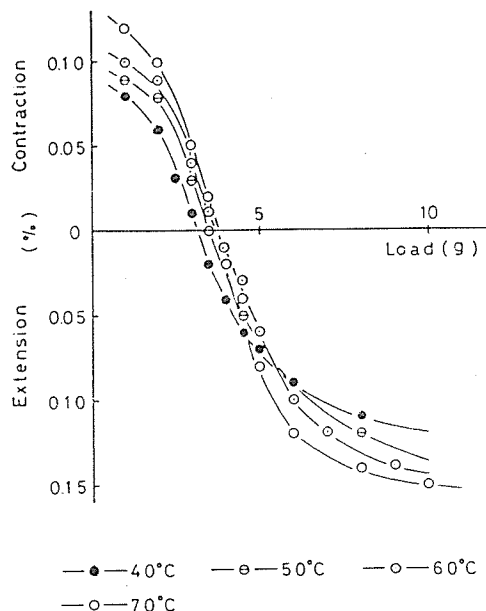
繭の煮熟度がどのように生糸物性に反映するかを知るため, 集束繭糸を供試し, 繰糸張力あるいは揚返張力に見合う荷重を附加しつつ乾燥し, 糸の伸長・収縮挙動より物性への影響を把握しようとした。なお揚返を想定しての実験では繰糸を想定した実験終了の試料を水浸後再び同様な実験を行ったものである。

3.2.1 繰糸工程を想定した実験



—●— 40°C —○— 50°C —○— 60°C
—○— 70°C —○— 80°C

第11図 集束繭糸に一定張力を印加した場合の各種乾燥温度と伸長・収縮曲線(適煮区)



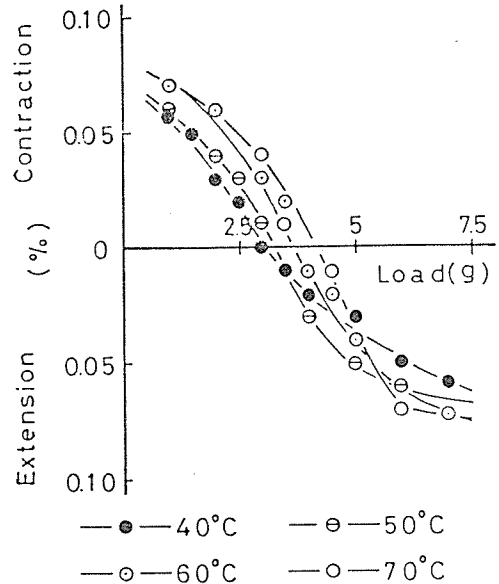
—●— 40°C —○— 50°C —○— 60°C
—○— 70°C

第12図 集束繭糸に一定張力を印加した場合の各種乾燥温度と伸長・収縮曲線(老煮区)

煮熟度を変化して適煮，老煮，若煮として行った結果は第11図，12図および13図に示される。

各煮熟区共乾燥温度の上昇にともなって伸長開始荷重点（無伸縮荷重点）が高荷重側にずれることは共通しているが，適煮（11図）に比し，老煮，若煮区共低荷重側で伸長開始荷重点がすでに表われる。このことは煮熟度の適正を欠くと繰糸張力とのバランスで比較的低荷重で伸長が引起される（流動）危険がある。特に老煮区は伸長量が収縮量に比較して大きく，また若煮区は伸長収縮両量とも少い。

実際の繰糸工程では枠上で充分収縮できず長時間固定されるため生糸糸条に生じた歪が永久固定化される危険性があるので凍結状態（エントロピー的不安定配位）でなるべく速かに回復（歪の解放）処理をとることが望ましい。なお適煮が物性としても好ましいことは小野⁽³⁴⁾の実験によっても確認されている。（第9表）



第13図 集束繭糸に一定張力を印加した場合の各種乾燥温度と伸長・収縮曲線（若煮区）

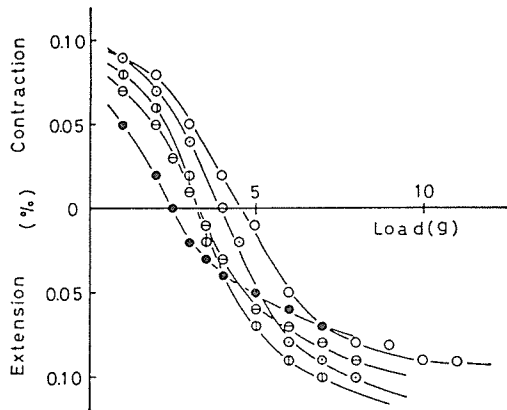
第9表 繭の煮熟度と生糸の物性

煮熟度	吸水率 %		繰糸力 g	実繰糸率 %	2粒差 P粒付 %	生繰糸度 d	繰糸度差 d	強度 g/b	伸度 %	ヤング率 kg/mm ²
	繭	繭層								
適煮区	897	434	11.7	67.5	2.5	20.7	1.17	3.89	18.9	1.204
若煮区	869	425	15.3	60.5	6.0	20.6	1.56	3.53	16.2	1.257
熟煮区	909	460	10.9	64.2	5.6	20.9	1.54	3.60	16.0	1.293

小野 四郎 昭和54年度製糸業経営合理化指導要領 P 59

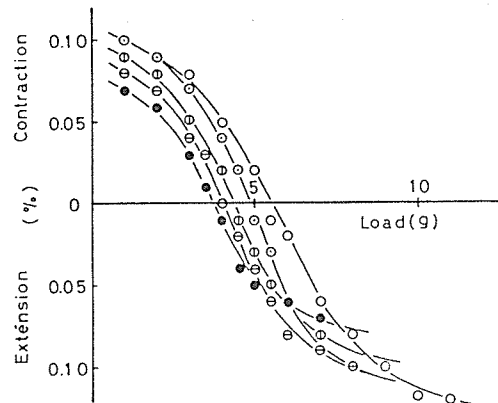
3.2.2 揚返工程を想定した実験

繰糸工程を想定して行った実験終了後浸漬処理し供試した。結果はつぎのようである。
いずれも前回の実験に比し伸長・収縮量ともに少い。いずれもすでに熱固定された糸を供試したわけで，水浸しても歪がすべて回復するわけではなく，エントロピー的に不安定状態のもののみが歪回復の機会を与えられる。したがって極度な乾燥温度の上昇は揚枠上で収縮し得ず固定する永久歪の発生を与える危険性がある。



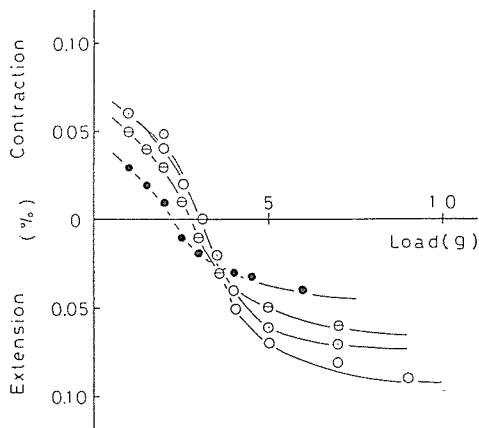
—●— 40°C —○— 50°C —○— 60°C
—○— 70°C —○— 80°C

第14図 第11図実験終了後5分水浸し一定張力を印加した場合の伸長・収縮曲線（乾燥温度30°C）



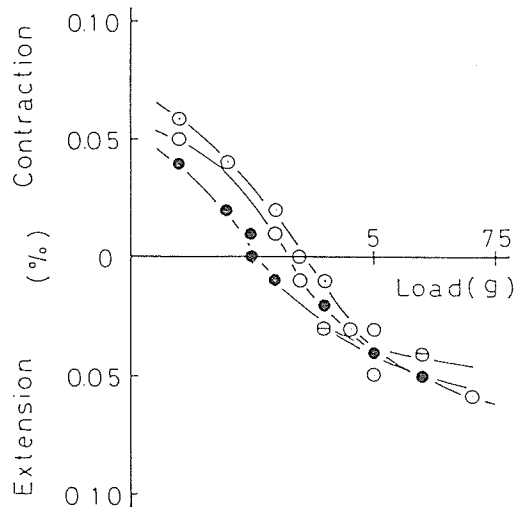
—●— 40°C —○— 50°C —○— 60°C
—○— 70°C —○— 80°C

第15図 第11図実験終了後5分水浸し一定張力を印加した場合の伸長・収縮曲線（乾燥温度50°C）



—●— 40°C —○— 50°C —○— 60°C
—○— 70°C

第16図 第12図実験終了後5分水浸し一定張力を印加した場合の伸長・収縮曲線（乾燥温度30°C）



—●— 40°C —○— 50°C
—○— 60°C —○— 70°C

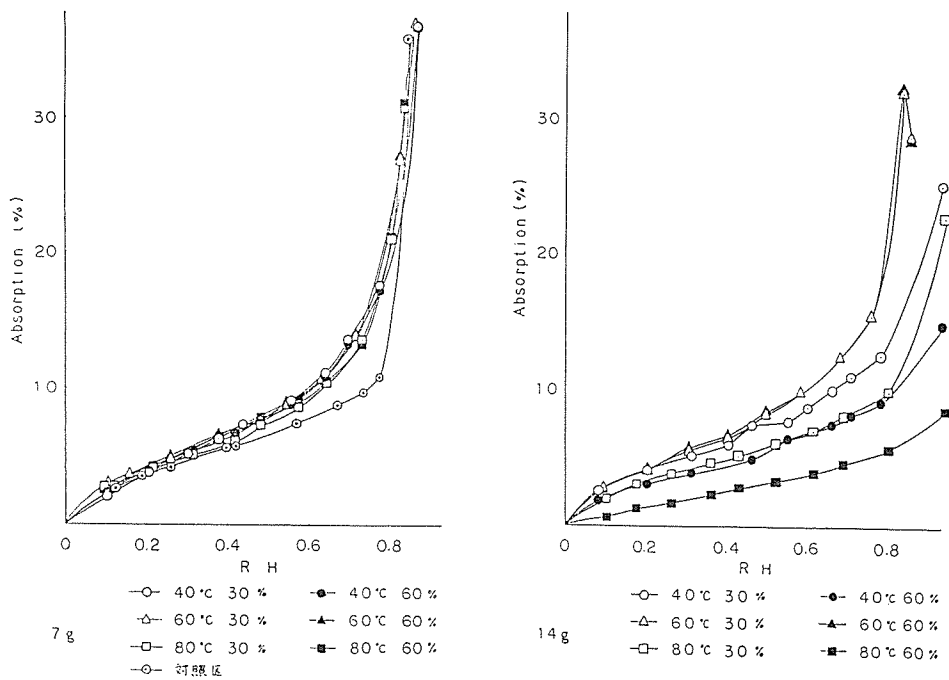
第17図 第13図実験終了後5分水浸し一定張力を印加した場合の伸長・収縮曲線（乾燥温度30°C）

3.3 絹フィブリン含水膜～張力～乾燥条件の組合せによる凝集構造と物性⁽³⁶⁾

線糸の系のモデルとして絹フィブリン膜を含水させ、これに一定張力を印加し、乾燥条件を変化してどのような凝集状態をとるのか、また物性変化はどのような様であるかについて実験した。

3.3.1 張力の影響

張力の影響が等温吸湿曲線にどの様に反映するかを見た。結果はつぎのようである。

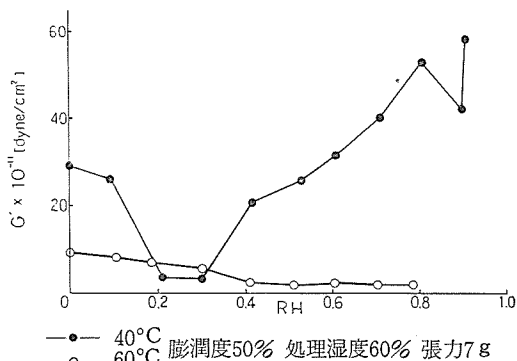


第18図 湿潤フィブロイン膜の印加張力と吸湿性

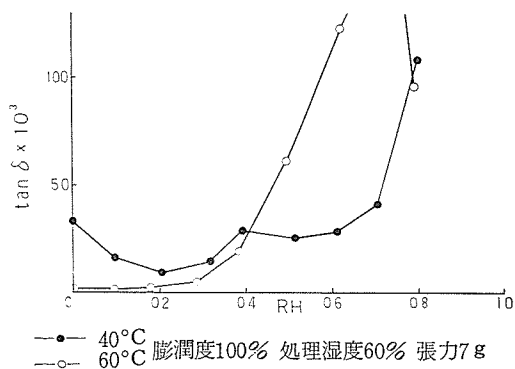
高張力(14g)を印加した場合低張力に比し吸湿量少く、また温度、湿度の影響による差が明瞭となり、特に高温多湿(80°C, 60%)処理は吸湿量を少なくする。これらが動的弾性率、損失正切に反映していることもわかった。(図省略)

3.3.2 温度の影響

温度が凝集構造にどの様に反映するかを動的弾性率(G')の湿度依存(第19図)および損失正切($\tan\delta$)の湿度依存(第20図)で見た。



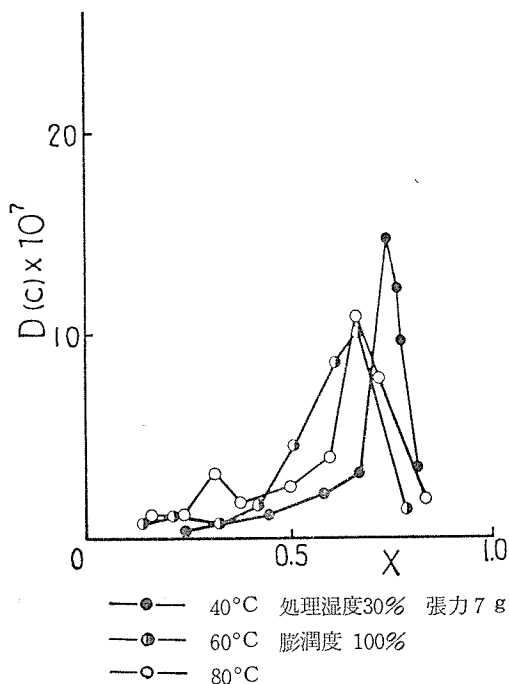
第19図 湿潤フィブロイン膜の乾燥温度と動的剛性率の湿度依存性



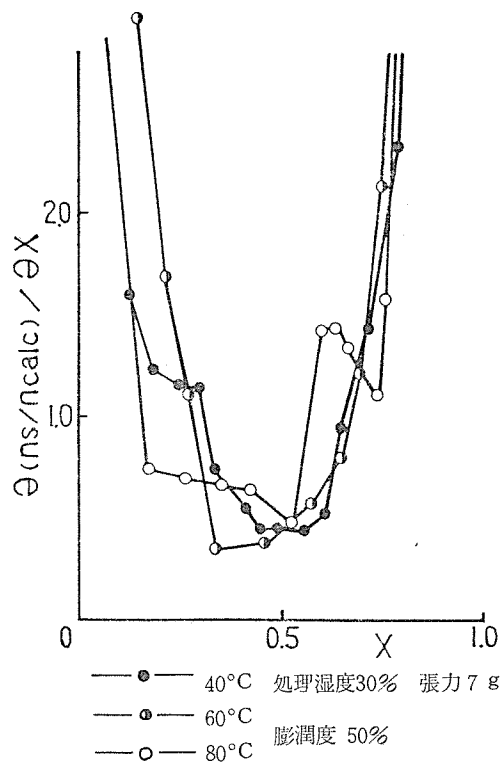
第20図 湿潤絹フィブロイン膜の乾燥温度と損失正切の湿度依存性

温度が高くなる程構造は粗となると考えられ G' は低く, $\tan\delta$ は大きくなる。

つぎに凝集性を把握する手段としての水分子の拡散挙動 (第21図) および L.O 分布 (第22図) から追究した。



第21図 湿潤絹フィブロイン膜の乾燥温度と拡散定数の湿度依存性



第22図 湿潤絹フィブロイン膜の乾燥温度と分子間水素結合エネルギーオーダー分布

高温になるほど粗である構造を反映し拡散定数 ($D(c)$) は大きくなり, 低温処理では高相対圧にならないと $D(c)$ は大きくなならない。また L.O 分布もこれを反映し, 高温程実際に水分子の進入によって破断される量は多い。

3.3.3 湿度の影響

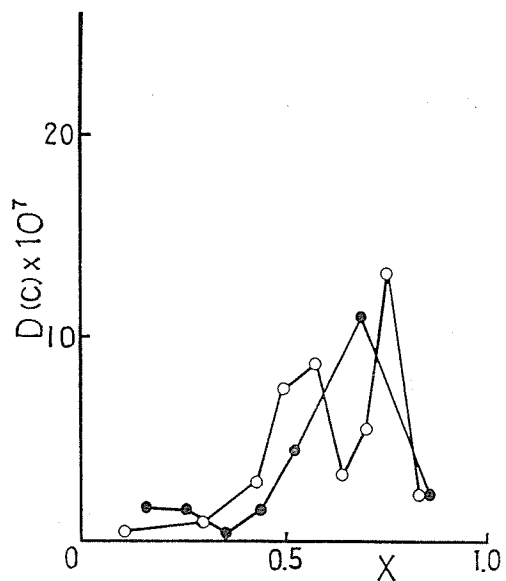
湿度の影響について前項と同様に $D(c)$ (第23図) および L.O (第24図) を見た。

低湿度処理程拡散定数は大きく L.O 曲線も上廻っており乾燥速度における湿度の影響をよく反映している。含水率を変化させた実験結果は前項 3.1 で得られた結果と同様であるので省略する。

3.4 含水処理膜の凝集構造と物性⁽³⁶⁾

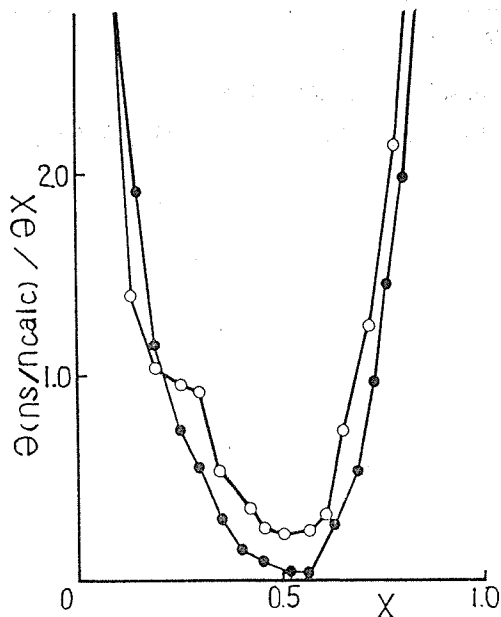
前項 3.3 の膜を再び水浸することによってどのような凝集構造と物性が得られるかを見た。これは繰繰浸漬処理工程の意義を知ろうとするものである。

前項での処理で凝集固定された凍結状態 (エントロピー的不安定状態) にあるもののみが水浸



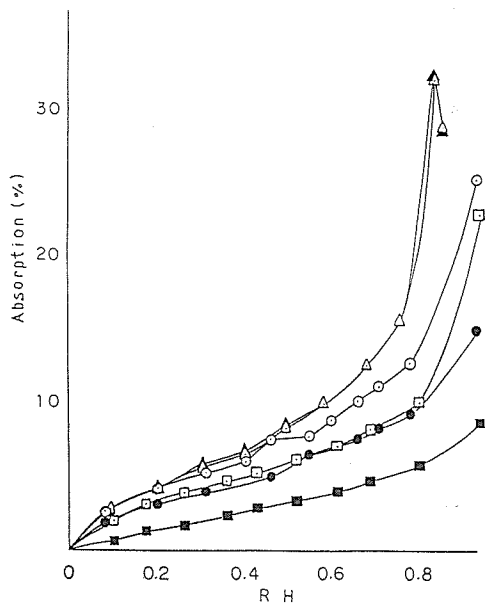
—○— 30% 処理温度40°C
—●— 60% 膨潤度 50% 張力 7 g

第23図 湿潤絹フィブロイン膜の乾燥湿度と拡散定数の湿度依存性



—○— 30% 処理温度40°C 張力 7 g
—●— 60% 膨潤度 50%

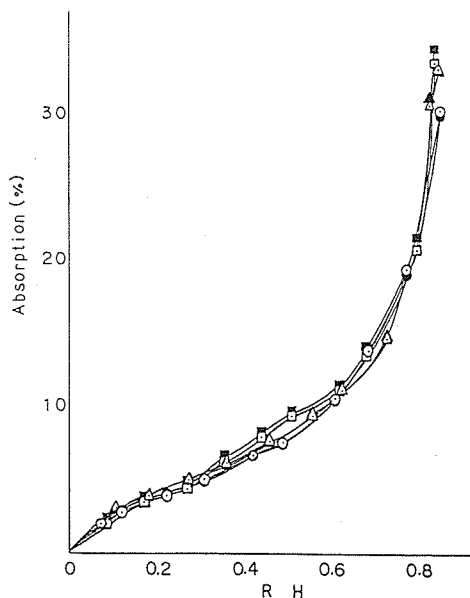
第24図 湿潤絹フィブロイン膜の乾燥湿度と分子間水素結合エネルギーオーダー分布



—○— 40°C 30% —●— 40°C 60%
—△— 60°C 30% —▲— 60°C 60%
—□— 80°C 30% —■— 80°C 60%

14 g

第25図 処理膜と含水処理追加膜の吸湿性



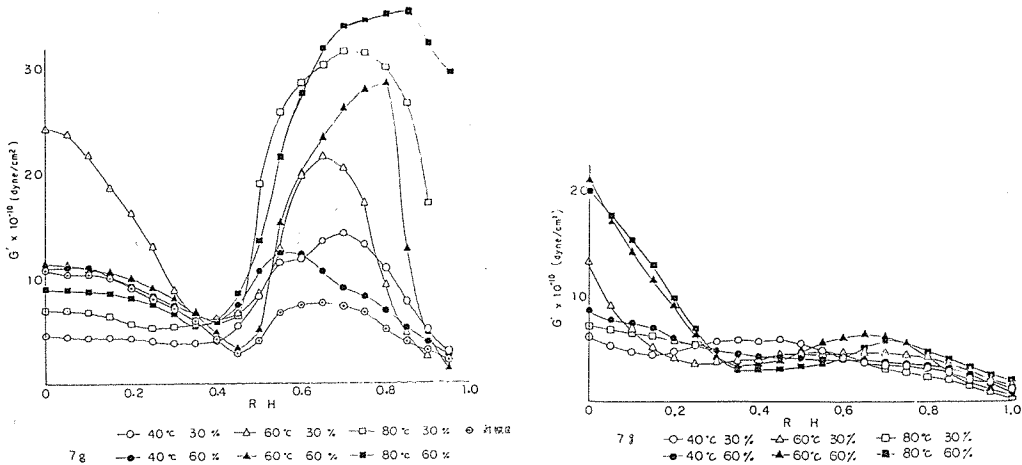
—○— 40°C 30% —●— 40°C 60%
—△— 60°C 30% —▲— 60°C 60%
—□— 80°C 30% —■— 80°C 60%

14 g

によって構造が崩れ、親水機能を回復する。永久固定されたものは水浸でも戻らない。この考え方は水分安定室でも同様である。

3.4.1 含水処理膜の吸湿性

吸湿実験（第25図）および動的弾性率（第26図）についての結果はつぎのようである。



第26図 処理膜と含水処理追加膜の動的弾性率

含水処理によって処理前で見られた吸湿性の差異が大巾に縮小され、また処理前に比し動的弾性率 (G') はかなり低下する。

3.5 生糸の力学的性質と水分（のぞましい生糸物性と水分）⁽³⁰⁾

生糸が水分を吸着した場合、どのような状態で水分子が吸着され、物性に反映する状態の水はこのうちのどのような状態の水であるかを追究してはじめて水分と物性との関連を明確にできる。特に生糸伸度に影響する水分問題解決の基本的事項である。

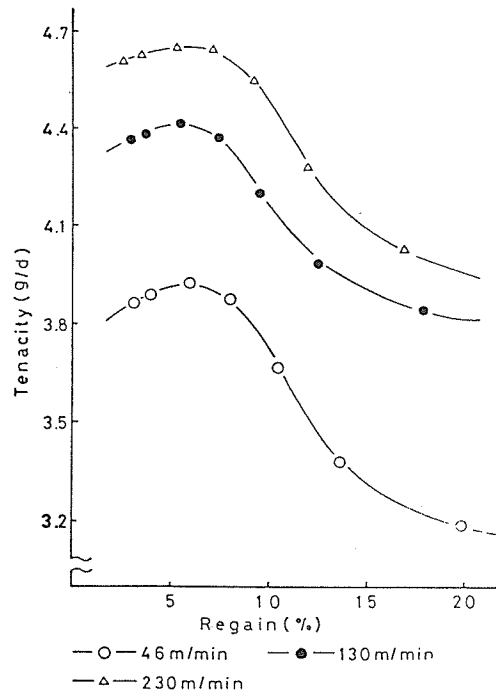
そこで繰糸速度別生糸を供試し研究した。

3.5.1 強力の湿度依存性

結果は第27図のようである。

含水率8%前後に彎曲点が見られる。このことは鈴木三郎博士⁽²⁾⁽¹⁵⁾も指摘し、また進士によっても確認されている。（第28図）

この点より少い水分のところで生糸は「もういねばりを失った鋼のような」性質になる

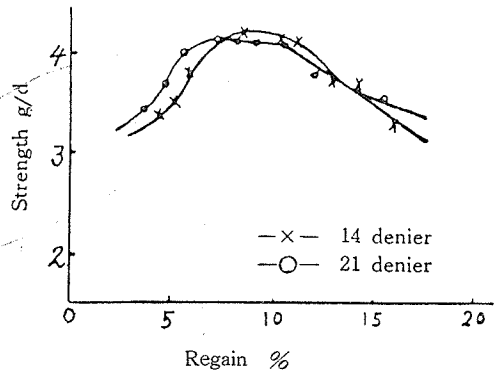


第27図 繰糸速度別生糸の強力と含水率

という興味ある見解を鈴木は述べている。生糸らしいこの「ねばりある硬さ」の本質を工程でどの様に付与できるか、技術の中心課題である。したがってこの状態の本質を追究することが重要である。またこの彎曲はセリシンを除くと消失⁽¹⁴⁾することを生糸および練糸の動的弾性率の湿度依存性から確認した。

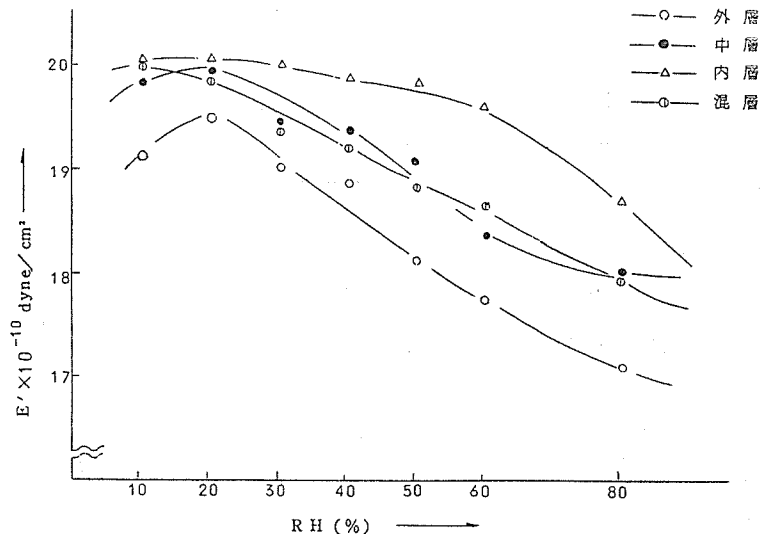
(第29図、第30図)

水分子の拡散し易い構造をもつセリシン中に水分子が進入し架橋結合⁽¹⁴⁾を起していることが予想される。(第31図)



第28図 Regain %と切断強度との関係
進士安治 京工織大繊維学部報告
第3巻 第3号 P635

3.5.2 伸度の湿度依存性



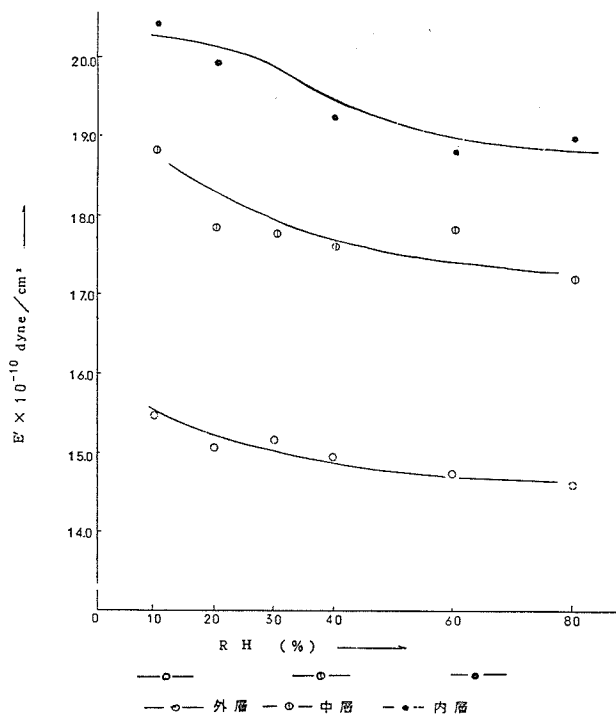
第29図 層別生糸における動的弾性率の湿度依存

結果は第32図のようである。

伸度では水分の影響が3段階になっていることがわかる。吸着水(Ⅰ)⁽¹²⁾は非晶領域あるいは結晶表面の自由な親水基に単分子的に吸着される水分、吸着水(Ⅱ)はこの結合をゆるくする可塑化効果の著しい多分子層吸着する水、吸着水(Ⅲ)は独立した相と考えられる水の3種であるが、この3分画理論である Henderson の解析をセリシン、フィブロインに適用した。(第33—1図 第33—2図)

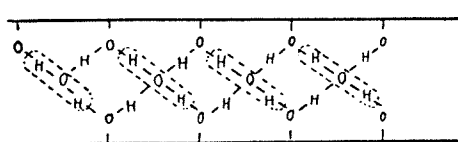
セリシンでは吸着水(Ⅲ)はRH 80%のところで始まり、フィブロインでは吸着水(Ⅱ)がRH 70%のところで始まり、前述の彎曲点を示す領域および伸度に鋭く反映する水分は吸着水(Ⅱ)の状態であることがわかった。そこで水分子との会合性との関係を見るためつぎに cluster 理論により追究した。(第34図)

cluster 理論で左の縦軸はクラスター函数で-1より小さいところでは水分子は互に反発し合っ

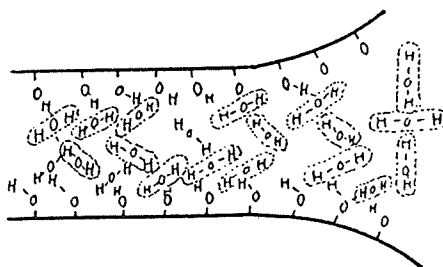


第30図 層別絹糸における動的弾性率の湿度依存

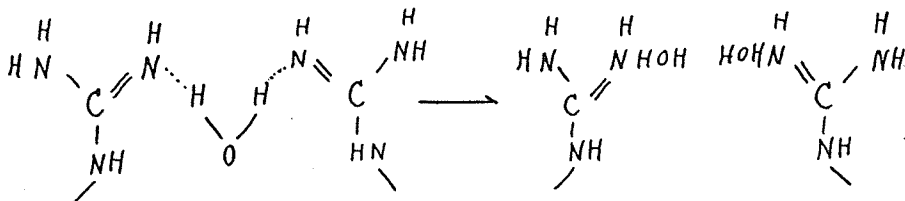
第31図 単分子および多分子層吸着水による水素結合の形成と破断



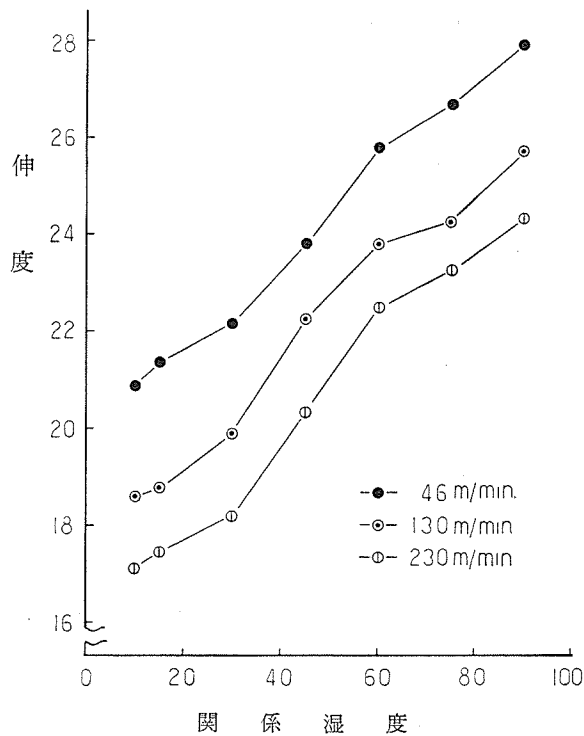
a. 水の単分子層で2つのセルロース分子がつながれている (H.W. Emerton)



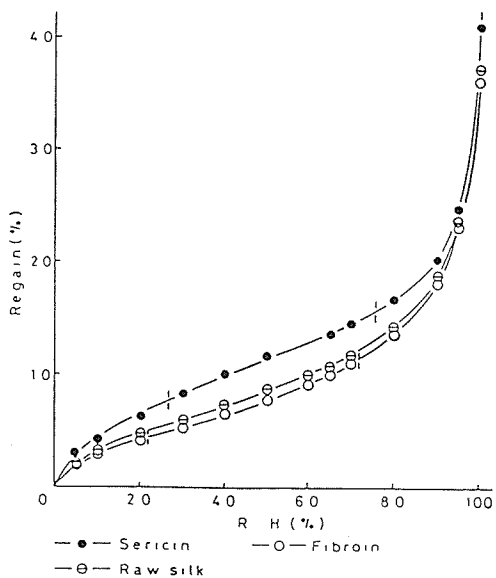
b. 水が多分子層で2つのセルロース分子がつながれている (H.W. Emerton)



c. 蛋白質ザルミンにおける水分子の単分子吸着と多分子吸着による水素結合破断 (Pauling)

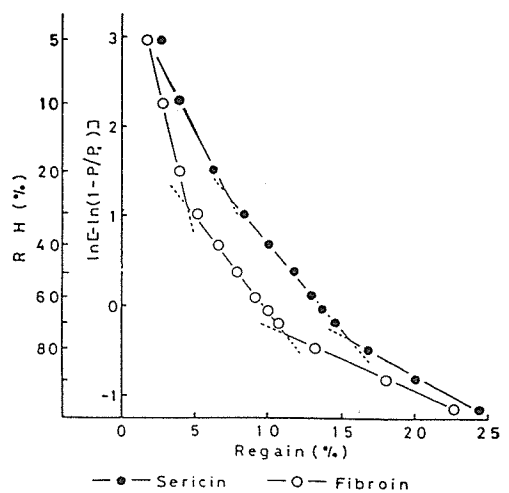


第32図 繰糸速度別生糸の伸度と関係湿度



第33—1図 セリシン・フィブロインおよび生糸の等温吸湿曲線 (30°C)

Sericin	I	II	III
Fibroin	I	II	III



第33—2図 セリシンおよびフィブロインについて Henderson 解析 (30°C)

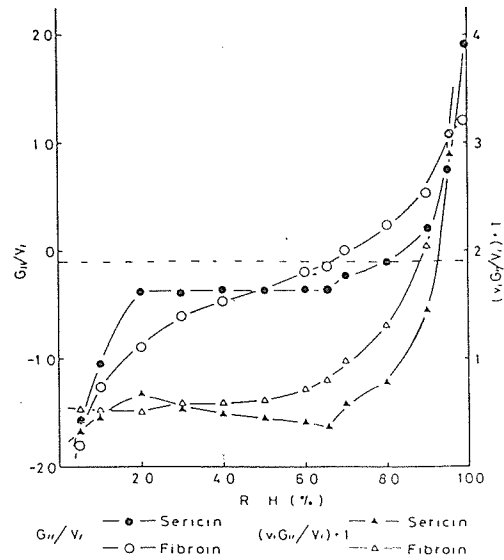
て特定の吸着座席に吸着される場合であり、 -1 を越すと水分子の濃度がまわりの濃度より高くクラスターを形成することを意味する。また右の縦軸はクラスターサイズで特定の水分子に注目し、この水分子に対しまわりの水分子の平均の濃度に対し、どの程度過剰になっているかの平均数を示す。クラスター函数でセリシンは約80%でクラスター形成し始め、前述の吸着水(Ⅱ)の始まる所とよく一致し、またフィブロインでは同じく約66%でこれも吸着水(Ⅲ)、(Ⅳ)の境界でクラスターとよく一致することがわかった。つぎに彎曲挙動について架橋結合を想定したが、この構造論的解明をするため応力緩和時間の分布函数に近似する定数 $\bar{K}$ の湿度依存性から追究した。なお $\bar{K}$ の大きいものは緩和時間の短いもので、また緩和時間($\bar{K}$)は内部粘性を η_2 、エントロピー弾性を E_2 とすると $\bar{K} = \frac{\eta_2}{E_2}$ で表わされこの両者から決まる。結果(第35図)はつぎのようである。

このグラフに見られる様にRH30~60%では一定となっている。これは水分子の進入することによって分子間の水素結合が破断され、セグメント運動の自由性に基づくエントロピー弾性の発現の効果と水分子の架橋によってこの運動を制約しようとして働く内部粘性効果(η_2 の寄与)とが拮抗状態にある領域と考えられる。このような架橋の推定によって彎曲挙動がよく説明できることがわかった。

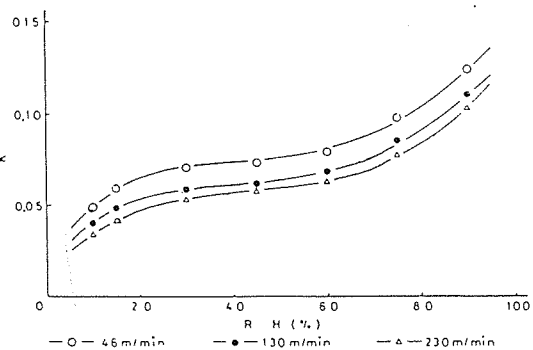
したがって繭解じょに関連する繭糸質でも述べたように、水分子が内部拡散し架橋をおこしこの「ねばりある硬さ」の根元となる η_2 の発現を期待できる水分を含有される様な凝集構造として仕上げる事が製糸技術の基本と考える。

3.5.3 繰糸速度と生糸の活性^(繭) (ライブリーな生糸かどうかをどの様な研究手法で把握するか)

繰糸速度がどの様に生糸の潜在収縮力の保持に関係するかを $\bar{K}$ —電位の経時変化の実験から電位降下度としてとらえようとした。まず吸湿性について見るとつぎのようである。(第36図)(第

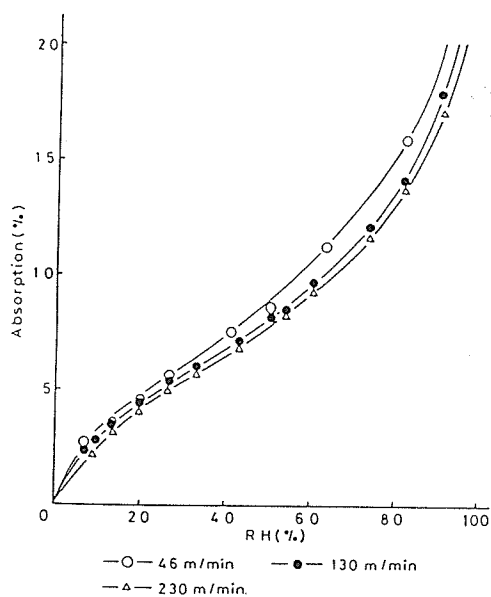


第34図 セリシンおよびフィブロインについてのクラスター理論による水分子会合状態(クラスター函数およびクラスターサイズ)



第35図 繰糸速度別生糸の応力緩和時間の分布函数に近似する $\bar{K}$ の湿度依存性

10表)



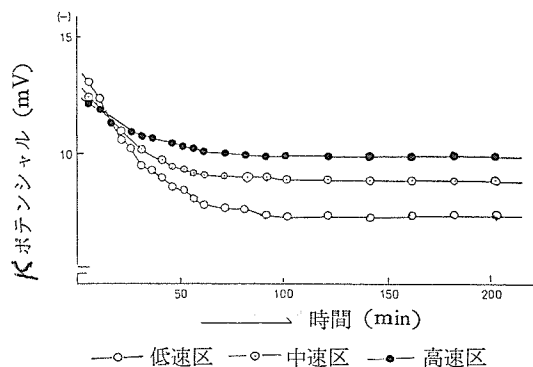
第36図 繰糸速度別生糸の吸湿性 (30°C)

第10表 繰糸速度別生糸の単分子吸着水 (RH90%)
及び毛管凝縮水量

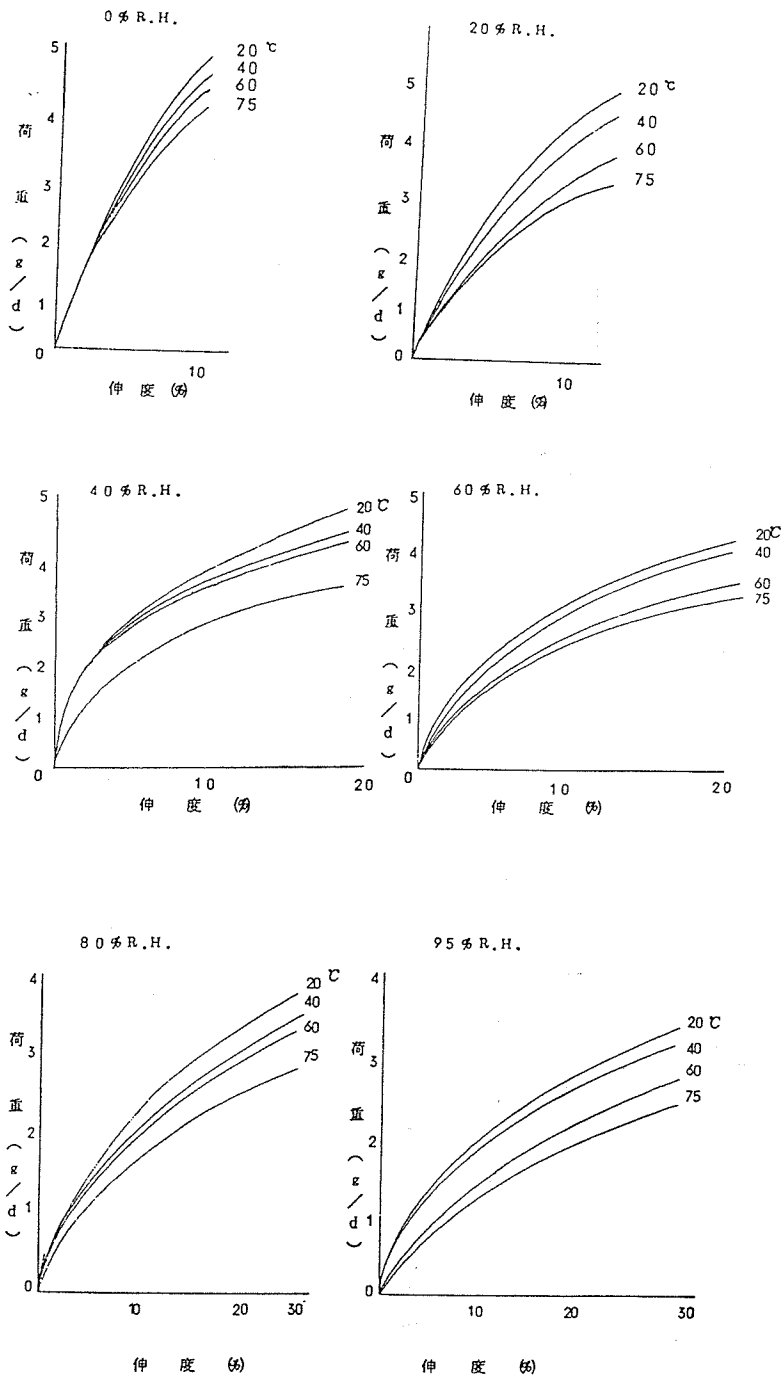
繰糸速度 m/min	単分子吸着水量	結 合 水 量	毛管凝縮水量
46	0.048	0.034	0.149
130	0.046	0.035	0.136
230	0.043	0.033	0.132

線速度の上昇に従って単分子吸着水量は減少し、孔隙の狭化と考えられる毛細管凝縮水も少くなっている。また potential のドロップについてはつぎのようである。(第37図)

κ -potentialは表面の水和傾向(吸湿曲線の解析から求められた単分子吸着水量に対応)、孔隙などの函数として表現されることゝ、特に水合過程は潜在歪(latent potential energy)が凍結状態から解放され元の状態に復帰しようとしてポテンシャルがドロップする過程でもあり、この降下度の急峻なもの程高い活性(生き生きとした性質)をもつ生糸といえ、繰糸速度が生糸に与える影響がよくわかる。



第37図 純水系における繰糸速度別生糸のグーポテンシャルの経時変化



第 38 図 各関係湿度雰囲気での温度と伸度の関係
石川喜夫：製糸絹研究集録 第21集 P 85～P 86

3.6 水分安定室の効果

この効果は今迄しばしば述べたように水浸、触蒸などによって結合が開放される程度の、弱い凝集固定された（凍結状態にあって、エントロピー的に不安定）構造に対して有効であり、永久固定された凝集構造には効果がほとんどない。いわゆる手直し工程でエントロピー的安定化を図って水分の安定を図る工程で、まさに熱力学的な意味でも安定性を期待する工程である。

3.6.1 安定室における温度・湿度

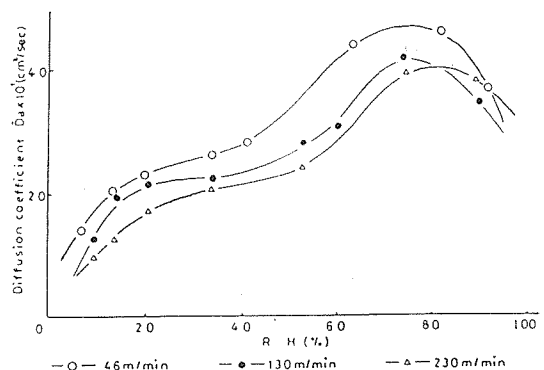
安定室における水蒸気を吸着させるにはなるべく低温（30°C がのぞましい）で処理する必要がある。これは吸着現象は発熱現象であるから低温程よく吸着することを考えれば当然である。

石川⁹⁴が温度を種々に変化させて各関係湿度において強伸度測定を行っているが（第38図）、この結果は吸着量の相異が反映したことを端的に示したものである。

また格納の際の関係湿度についてはつぎの水分子の拡散挙動の湿度依存性⁽³⁰⁾の実験からも把握できる。（第39図）

本結果からクラスター形成が始まろうとする約80%近辺で拡散が最も起り易くになっており、セグメント運動も最も活発となるところである。

クラスターが形成されると $D(\theta)$ は下ってくる。したがって80%RH内外で必要時間格納が望ましいことが水分子の拡散挙動からいえる。このことは島⁹⁵によっても述べられている。



第39図 線糸速度別生糸の拡散定数の湿度依存

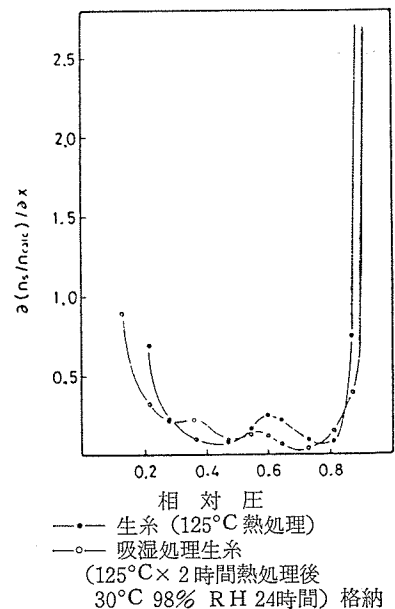
3.6.2 安定室における生糸の凝集状態の変化

この問題について、いわゆる L.O 分布の解析を安定室の効果の確認として萩原⁹⁶の行った実験について見るとつぎのようである。（第40図）

本結果のように比較的 low 相対湿度で構造が弛緩されていることがよくわかる。

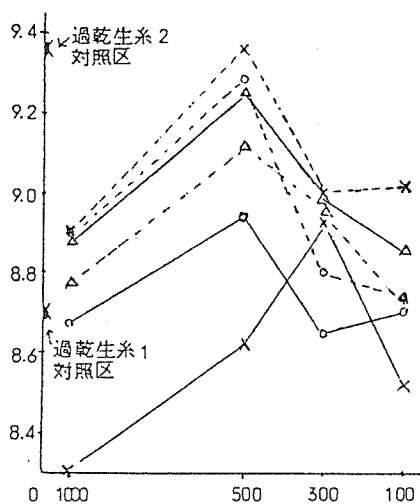
4. 薬剤処理生糸と水分⁽³⁾⁽⁴⁾

周知のように小杵浸漬処理槽は界面活性剤を主体としてこの他に油脂、その他の配合剤を加えたエマルジョン液で構成されている。この混合薬剤を吸着した生糸の水分率がしばしば問題となり各研究者で勿論使用薬剤の種類にもよるが、必ずしも生糸水分が薬剤を吸着したことによって増加するのか減少するのか見解が一致してない。



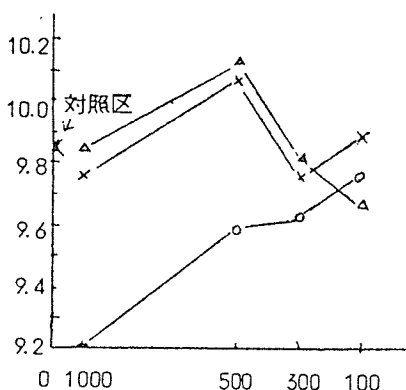
第40図 熱処理生糸および熱処理後吸湿処理生糸の分子間水素結合エネルギーオーダー分布曲線
萩原応至：日蚕雑第48巻第2号 P115

その測定例の一例²⁰⁾を見るとつぎのようである。(第41図)



稀釈濃度 (倍)
○—○ ロート油, △—△ ハイローール,
×—× パールライト, — 過乾生糸1
----- 過乾生糸2

第41—1図 薬剤の濃度と水分率 (過乾生糸)

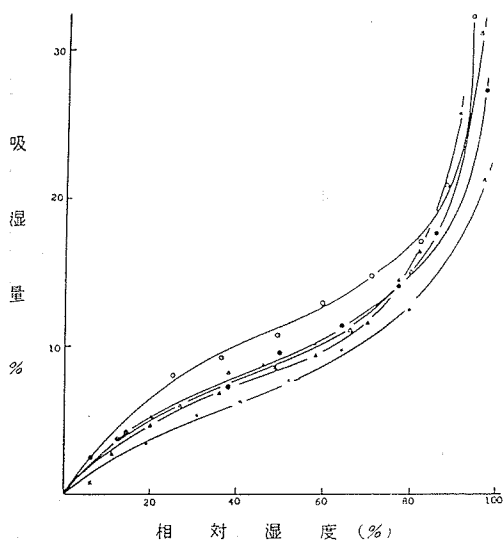


稀釈濃度 (倍)
○—○ ロート油
△—△ ハイローール
×—× パールライト

第41—2図 薬剤の濃度と水分率 (過湿生糸)

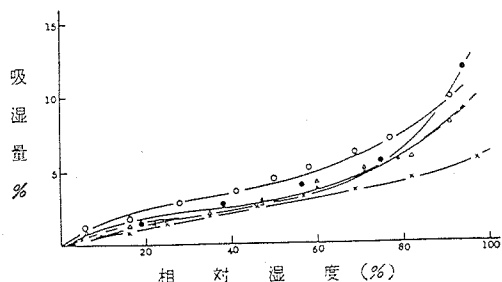
吉田ら：製糸絹研究集録第29集 P82

これらはいずれも市販薬剤のいわゆる配合品の結果であって、界面活性剤の挙動と少し意味を



第42—1図 Sodium lauryl sulfate 処理絹の等温吸湿曲線

○ 2 mM • 4 mM × 6 mM △ 8 mM ▲ 10 mM

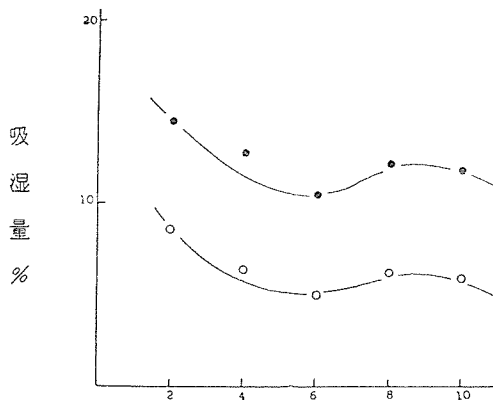


第42—2図 Sodium lauryl sulfate 処理ナイロンの等温吸湿曲線

○ 2 mM • 3 mM × 6 mM △ 8 mM ▲ 10 mM

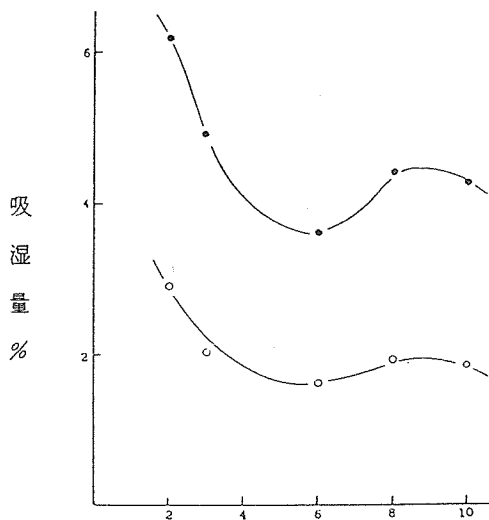
異にするが水分率の濃度依存があることは明らかである。そこで界面活性剤処理濃度と生糸の吸湿能を見るためミセル形成臨界濃度を考慮に入れて、界面活性剤としてソジウム・ラウリル・サルフェート (S. L. S) を供試し生糸およびナイロンを 2, 4, 6, 8, 10 mM/l の界面活性剤水溶液で処理し、風乾後その吸湿能¹⁰⁾を調べた。その結果はつぎのようである。(第42-1図, 第42-2図)

この結果を濃度についてプロットするとつぎのようである。(第43-1図, 第43-2図)



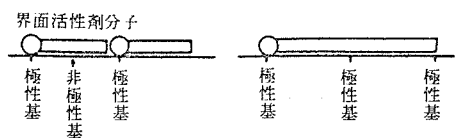
濃度 (C) → mM/l

第43-1図 絹の相対湿度30%および70%における Sodium lauryl sulfate による処理濃度と吸湿性
○ 30% ● 70%

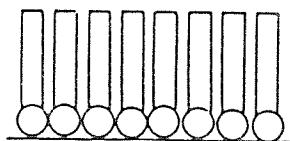


濃度 (C) → mM/l

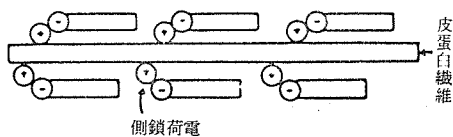
第43-2図 ナイロンの相対湿度30%および70%における Sodium lauryl sulfate による処理濃度と吸湿性
○ 30% ● 70%



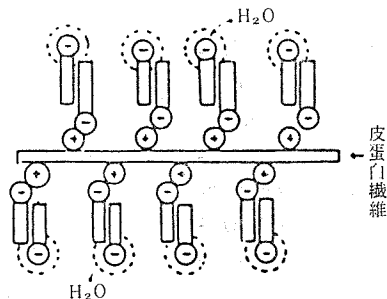
吸着空間の充分な場合の繊維・界面活性剤吸着界面における界面活性剤の非極性基炭素鎖長と繊維の極性基 (Kölbel, H. und K. Hörig による)



吸着空間の飽和された単分子吸着界面



吸着空間の充分な場合の生皮蛋白質繊維・界面活性剤吸着界面における静電結合状態 (等電点以下浸漬処理) (Otto, G. und K. Pankhurst による)



第2層吸着配列による親水性獲得を表わしたもの (Otto, G. und K. Pankhurst による)

第44図 繊維における吸着空間と界面活性剤の吸着分子層

いずれも S. L. S のミセル形成臨界濃度と密接な関係があり、単分子吸着するまでは吸湿性は減少し、これを越えると2分層ないし多分子層吸着され、吸湿性はつぎの図⁽⁴⁾ (第44図) から説明できる様に交番変化するものであることがわかる。

この挙動はスタイガー⁽⁴⁾ (Steiger) の帯電量とカチオン活性剤処理濃度との関係を見たつぎの図からよく説明できる。

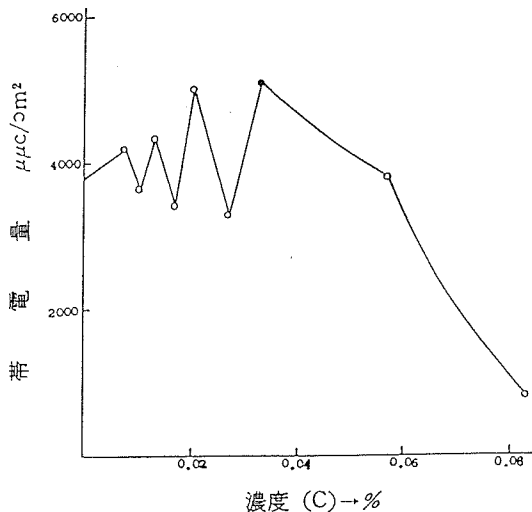
スタイガーはこの帯電量の交番変化が供試カチオン活性剤のミセル形成と密接な関係があることを指摘している。このように薬剤吸着生糸の吸湿能は単純なものでないことを知る必要がある。

5. む す び

製糸工程における変化を主として水分の吸脱着という立場で研究室の成果を中心に概観し、考え方の一端を述べさせていたが、なお繭の湿潤、浸透、吸水機構など実際の煮繭工程と対応する技術の基礎理論が界面化学の立場で確立されなければならないし、また今後の製糸技術の方向を決めるものとして品種に相

応した製糸技術の理論体系の確立などが未解決であり、多くの問題を残している。他分野での研究成果で技術の理論的解明に参考になるものは研究手法を含めて導入し、今日まで築き上げた先駆的技術の益々の向上を計らねばならないと考える。

終りに現在まで水分関係のことについての考えをまとめるに当り多くの方々の貴重な文献を引用ならびに参考にさせていただいたことを深く感謝する次第である。



第45図 ナイロンのAlkyl trimethyl ammonium chloride による処理濃度と帯電量 (F. H. Steiger による)

文 献

- (1) 鈴木三郎 (1949) : 日蚕雑 18 4 244~250
- (2) 鈴木三郎 (1956) : 蚕研彙報 6 27~59
- (3) 島 清信 (1961) : 検査時報 141 12~16
- (4) 島 清信 (1961) : 検査時報 150 1~7
- (5) 大村英吉ほか (1962) : 神検タイムス 53 1~17
- (6) 進士安治 (1962) : 京工織大織報 3 3 631~640
- (7) 関 茂 (1964) : 製糸絹研集録 14 178~179
- (8) 平田 行・石井昭衛 (1964) : 神検タイムス 61 4~14
- (9) 有本 肇 (1965) : 神検タイムス 66 1~14
- (10) 北村愛夫 (1965) : 日蚕雑 34 3 163~166
- (11) 北村愛夫 (1965) : 日蚕雑 34 5 338~342

- (12) 和田八三久(1968)：林料と水分ハンドブック 103～113 (共立出版)
- (13) 北村愛夫(1969)：製糸絹研集録 19 15～17
- (14) 北村愛夫(1970)：東京工業大学学位論文
- (15) 島 清信(1970)：検査時報 264 8～14
- (16) 滝沢 章(1970)：繊維と工業 3 10 715～721
- (17) 石川喜夫(1971)：製糸絹研集録 21 84～86
- (18) 松本 介・桜木秀雄・真砂義郎ほか(1971) 蚕研彙報 19 17～28
- (19) 生稻雄成(1972)：検査時報 286 6～12
- (20) 生稻雄成(1972)：検査時報 288 1～5
- (21) 岸本 昭(1972)：高分子と水 55～68 (幸書房)
- (22) 関田吉泰(1972)：高分子と水 1～50 (幸書房)
- (23) 滝沢 章(1972)：高分子と水 204～273 (幸書房)
- (24) 農林省農蚕園芸局蚕糸改良課(1973)：製糸技術指導要領(生糸の伸度編) 1～45
- (25) 北村愛夫(1973)：製糸絹研集録 23 98～106
- (26) 北村愛夫(1975)：文部省科学研究(試験研究) 繭糸の膨潤性に関する研究(分担研究一班長 加藤康雄教授)
- (27) 北村愛夫(1976)：日本農学進歩年報 25 164～166
- (28) 北村愛夫(1978)：日蚕雑 47 5 363～370
- (29) 北村愛夫(1978)：文部省科学研究(総合研究) 蚕繭の解じょに関する研究(分担研究一班長 有本肇教授)
- (30) 北村愛夫(1979)：日蚕雑 48 6 477～483
- (31) 萩原応至(1979)：日蚕雑 48 2 111～118
- (32) 吉田まち子・石井昭衛ほか(1979)：製糸絹研集録 29 81～84
- (33) 北村愛夫(1980)：日蚕雑 49 3 223～228
- (34) 小野四郎(1980)：製糸経営合理化指導要領 54～68
- (35) 山田 篤(1980)：蚕研彙報 28 47～66
- (36) 北村愛夫(1982)：文部省科学研究(一般研究) 製糸工程における湿潤生糸の乾燥条件と生糸の粘弾性