(昭和31年6月18日受理)

リン酸塩およびケイ酸塩の絹糸に及ぼす影響

第1報 縮合リン酸ソーダによる練減について

神戸生糸検査所研究室 平 田 行

神戸大学理学部化学教室 小 林 正 光

EFFECTS OF PHOSPHATES AND SILICATES ON THE RAW SILK. (1) EFFECTS OF CONDENSED PHOSPHATES ON THE DEGUMMING OF RAW SILK

By Akira Hirata

(Kobe Silk Conditioning House, Kobe, Japan)

By Masamitsu Kobayashi

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University, Kobe, Japan)

The effects of condensed sodium phosphates, sodium metasilicate and soap on the degumming of raw silk were investigated.

As condensation salts, sodium pyrophosphate, sodium triphosphate and sodium metaphosphate glass were used.

The pH values, the permeating rate and the sericin dissolving power of phosphates, silicate and soap were measured at the same concentration and temperature respectively.

The results showed that the pH values of phosphates were lower than those of silicate and soap, the permeating rate of phosphates was greater than that of soap and smaller than that of silicate, and the dissolving power of silicate was the greatest and that of soap the smallest.

Below 70°C, the solutions of phosphates and soap showed little or no dissolving power for sericin, but the solution of silicate dissolved sericin considerably.

Treated by soap below 70°C, the weight of silk was increased by the contaminations of free fatty acid or metallic soap.

The functions which affect the dissolving power for sericin are considered to be pH values and permeating rate of the degumming reagents; but further investigations have to be made to make clear the mechanism of the reaction between phosphates and sericin, (These are to be reported later.)

To conclude, risks are seen in either case (1) of dissolving a part of fibroin when treated with metasilicate solutions or (2) of contamination by fatty acid or metallic soap when treated with soap solution. The condensed phosphates, therefore, are considered to be better degumming reagents for silk.

(Received 18. 6. 1956)

1. 緒 言

生糸の精練剤としては、本邦においては主として石鹼溶液が用いられ、米国等においてはメタケイ酸ソーダ、イタリー等ではホウ酸系緩衝液の研究が行われている^{1)~3)}。石鹼溶液による精練法の研究は極めて古く^{4)~8)}、また実際の工場においても石鹼を主剤として、これに各種のアルカリ塩類を配合して精練を行って

るが、残存脂肪酸または金属石鹼による黄褐変等を生ずる欠点はまぬがれない。

最近わが国において繊維工業界の注目の的となってきた縮合リン酸塩は⁹⁾¹⁰⁾、溶液中の金属イオンと非選択的に可溶性錯塩を形成してこれを封鎖(mask)¹¹⁾し、かつ高分子的な挙動を示すものであるから¹²⁾¹⁷⁾、繊維工業界において極めて重要な助剤として登場するに至った。しかし未だこれらの基礎的研究、特に絹糸

に対する詳細な検討は皆無である。本報においては、縮合リン酸ソーダの精練上に必要な2,3の性質を検討し、これを供試剤として生糸を実際に精練し、そのセリシンに及ぼす量的変化ならびに練減歩合等を石鹼およびメタケイ酸ソーダによるものと比較検討を行った。

2. 実験および結果

(i) 縮合リン酸ソーダ は既述の方法²⁾¹³⁾によって合成し、ピロおよびトリリン酸ソーダは再結晶によって精製した。第1図はこれらのX線回折図である。トリおよびピロは全く純粋な結晶体であり、メタリン酸

ガラスは無定形であることを示す。なお、後者は古来商業的に“ヘキサメタ”として取り扱われているもので、Graham 塩と呼ばれるものである。

メタケイ酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) は市販品をア

ルコール法で再結晶して精製した。m.p. $47.2 \sim 48.0^\circ\text{C}$ (Vail は 47.7°C としている¹⁸⁾), 結晶水含有率 58.2% (理論値 57.8%) であり, 第2図に枝状に発達した結晶を示す。(縮合リン酸ソーダのそれも同時に示す。)

石鹼は, 常用する玄武工業用マルセル石鹼を粉末に

Fig. 3 pH values

したものを用いた。

(ii) pHの測定は, 東洋理化学硝子電極 pH計 (G-A型) によって, 23°C , 50°C および 70°C について求めた。温度補正を行った。その結果は第3図の通りである。

(iii) 浸透度の測定は, 東洋濾紙KK製 No.52 ペーパークロマト用濾紙 ($2 \times 20\text{cm}$) を用い, 普通のペーパークロマトと類似の方法で 1, 2, 3, 5, 10, 15 および 20分における上昇距離を測定した。その結果は第4図の通りである。なお本実験においては, 各リン酸塩, メタケイ酸塩および石鹼の 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 およ

Fig. 4 Permeating rate (50°)

前頁 Fig. 4 のつづき

び 0.063% の 50°C の値のみを示すこととした。

(iv) 低温 (70°C以下)におけるセリシンの溶解現象、セリシンの溶解度は通常 60~70°C 前後で急激に増加するものであり、この点については金子¹⁴⁾、清水¹⁵⁾、金丸¹⁶⁾、Kern¹⁹⁾、Eisenschitz²⁰⁾、Kuhn²¹⁾、Polson²²⁾等がその粘度的挙動より詳細研究したが、リン酸塩を用いて溶解現象を測定したものはない。本報においては、各リン酸塩、メタケイ酸塩および石鹼の 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 および 0.063% 水溶液を作り、20°, 50°および 70°C において処理した場合のセリシンの重量変化を、21 中生糸 400 回織度糸、2 本宛を用い、液量 200cc で 1 時間処理して測定した。その結果は第 5 図の通りである。

(v) 練減は (iv) の実験結果を基礎として次の方法によつて求めた。生糸としては、21 中 400 回織度糸を 2 本宛用い、65% R.H. 中で原量および練減後の重量を測定した。また精練操作は供試生糸に対して各リン酸塩、ケイ酸塩および石鹼の 0.05% のものを 200cc 用い、グリセリン浴 (120°C) 中において冷却管付三角フラスコによって行った。3 回の平均値を第 6 図に示す。

以上の実験結果をまとめると概要次の通りである。

(a) 鎖状構造を有するピロおよびトリリン酸ソーダの pH は、メタリン酸塩ガラスよりも高いが、メタケイ酸ソーダおよび石鹼に比して低い。練減効果については、リン酸塩は大体その pH の順に従うが、すべてメタケイ酸ソーダと石鹼との中間にある。

(b) メタリン酸塩ガラスの pH は石鹼に比して小であるが、浸透度は大であり、練減効果は石鹼より大である。これは溶液の pH は低い、浸透度が大きい

ものと考察される。近時他繊維の洗剤、染色、漂白等にも利用されるが、これは水中のカルシウムイオン等を封鎖する作用の外に上の特性を利用したものである。

(c) 70°C までは、メタケイ酸ソーダ以外は濃度が比較的大であっても、セリシン溶解力は極めて小であり、メタケイ酸ソーダはこれに反して強い溶解力を示す。また石鹼は逆に重量増加をきたす場合があるが、これは遊離脂肪酸および金属石鹼の付着によるもので、このことは石鹼法の欠点である。リン酸塩はこのような現象は見られない。

(d) 第 3, 4 および 6 図から、練減効果を大にする条件としては、pH の高いこと、浸透力の大きなことが考えられる。したがって、両者が大であるメタケイ酸ソーダは練減効果が極めて大であるが、処理をあやまればフィブロインの一部まで溶出する欠点がある。石鹼液はその pH が高いにもかかわらず練減効果が小であるのはその浸透度が小であることも一つの原因である。

(e) 縮合リン酸とタン白質との反応については、生物化学的にも極めて興味のある問題であるが、本実験においても上述したような単なる pH、浸透度の影響以外に更に複雑なセリシンとの反応機構をも考慮せねばならないが、この点については目下追求中である。

結論として、縮合リン酸ソーダは、メタケイ酸ソーダの危険性を伴う強烈な作用および上述の石鹼液の諸欠点をともに除き得る比較的良好な精練剤であることが考えられる。また将来、練減検査の標準物質として使用されることも可能であり、また工場等において、特に水質の悪い場合、石鹼精練、酸酵精練に代り得るものであると考えられる。

終りに、X線回析に協力して頂いた兵庫県中央工業試験所橋詰源蔵氏および実験に協力して頂いた伊藤卓、佐藤節子および湯浅弘子の諸技官に深謝する。

文 献

- 1) P. Carboni; Letter to all Members of the Technology & Research Committee, Lyon, 10 th Nov. (1954)
- 2) P. Carboni, J. H. Meybeck; *ibid*, 6 th Dec. (1954)
- 3) M. G. Rivat, C. J. Pinto; *ibid*, 3 rd. Feb. (1955)
- 4) 高橋; 工化誌, 31, 2 (1926)
- 5) Paul, Henry, Fall; *J. phy. Chem.*, 31, 800

- (1927)
- 6) 角替, 絹業試験所報告, 6, 1号 (1931)
- 7) Neville, Marschall; *Ind. Eng. Chem.*, 9, 2360 (1931)
- 8) 小西; 蚕糸科学研究所彙録, 2, 1号 (1948)
- 9) 小林, 品川; 化学の領域, 8, 106 (1954)
- 10) J. R. Van Wazer "Encyclopedia of Chemical Technology" Vol X, p403 (1953), Interscience Encyclopedia Inc. New York.
- 11) 小林; 日本化学雑誌, 76, 793 (1955)
- 12) J. R. Van Wazer; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 644, 647 (1950)
- 13) R. N. Bell; "Inorganic Synthesis", Vol III, p100,101,103 (1950) McGraw Hill, New York.
- 14) 金子; 日本農芸化学会誌, 7, 1104 (1931)
- 15) 清水; 蚕糸試験場報告, 10, 7号 (1941)
- 16) 金丸; 本誌, 1, 5号 (1944)
- 17) B. Raistrick; *Discuss. Farad. Soc.*, 5, 234 (1949)
- 18) J. G. Vail; "Soluble Silicates", Vol I, p 139 (1952), Reinhold Publishing Corp. New York.
- 19) W. Kern; *Z. Phy. Chem.*, A 158, 78 (1931)
- 20) E. Eischitz; *ibid.* A 158, 78 (1931)
- 21) W. Kuhn; *ibid.* A 161, 427 (1932)
- 22) A. Polson; *Kolloid Z.*, 88, 51 (1939)

昭和32年分会費の納入についてお願い

早春の候会員の皆様におかれましては日夜工場に現場に, また研究に御健闘のことと存じ心からお慶び申し上げます。本学会におきましても会員各位の御協力により順調な発展を遂げつつあり誠に御同慶の至りに存じます。本年は更に一層の努力を傾注して益々事業の活動を活発にし, また会誌の内容の充実につきましても会員諸賢の声をお聞きして有益なものにいたしたいとお願いいたしております。

ただいま昭和32年分の会費(正会員800円, 学生会員600円, 賛助会員1口5000円, 維持会員1口30,000円)を御請求申上げております。申すまでもなく学会の運営はこの会費の納入状況のいかんによって左右されるものでありますから会員各位は一人漏れなく御納金下さいますようお願いいたします。

正会員増大についてのお願い

本学会におきましては前々から会員の増大運動を行っており, 正会員, 学生会員, 維持会員, 賛助会員を益々増大して機関誌の充実, 事業の活潑な運営をはかりたいと存じます。お蔭様で各会員共逐次増大はいたしておりますが本年は特に正会員の皆様をお願いして正会員の増大をはかりたいと存じます。つきましては正会員各位が必ず1名ずつ新会員を御紹介下さいますよう御協力をお願い申し上げます。