資 料

Synthetic Wool

E. Narici (本文は伊太利 Raion 誌 1936 年 1~2 月號に掲載されたものを)
(Cellulosechemie 10, 110~2 (1936) に更に紹介されたものである。)

沿 革

Friedrich Todtenhaupt は全生涯 Casein から人絹をつくる問題に没頭し不撓の努力をしたが遂に成果は得られなかつた。其の行つた方法は Casein を alkali, 水と alcohol の混合物或は鹽化亜鉛溶液に溶解して紡糸出来る様にしたのである。凝固液としては稀酸或は酸性鹽類を用ひ鹽化亜鉛を用ひた様な場合には單に水を用ひた。其他 alkali 或は木精或酒精の如き有機の液體をも用ひた。獨逸特許 178985 では Casein を Viscose 若くは纖維素を鹽基性溶媒に溶解した溶液と混合してつくつた紡糸液を用ひ、出來た糸を Formaldehyde で固化させた。

Humburg の獨逸人絹會社が建設されて彼の特許が利用されたのは發明者にとつて成功であつたがその製品が柔軟でなく硬く且強いものでなかつたから間もなく中止の止むなきに至つた。

Châtelaineau 及 Fleury (佛特許 354942) は Casein を石炭酸の水溶液に溶して用ひ、H. Timpe (佛特許 365508) は Casein を Acetone と振盪した後 alkali で溶かした。Timpe は獨特許 275016 の方法即ち脱脂乳に室溫で濃苛性曹達を加へ沈澱する粒狀物を濾過して後蛋白質を沈澱し更に之を alkali でとかす方法を用ひて纖維が乾燥中に硬く粗剛になるのを防止した。Boistesselin 及 Gay は Caseid (佛特許 403193) なるものをつくつた。それは Casein を 30~40° Bé の苛性曹達にとかし過剰にならぬ様に鹽酸を加へて沈澱させたもので發明者の報告によると水溶液は非常によく紡糸出來ると云ふ。此方法では凝固劑として強酸、鐵の鹽類、食鹽等が用ひられた。“Naamloze Vennotschap Hollandsche Zyde” の方法は乳汁蛋白質を磷酸鹽類で分解し新に溶液となつた此の蛋白質の分解物を沈澱し、沈澱は直接、或は數回溶かした後 alkali 若くは Ammonia で再び沈澱して可塑物にした。A. Ferretti は羊毛と Casein は化學的に類似して居ることに目をつけて Casein から人絹を製くらうとしないで人造羊毛を製くらうとした。

羊毛及 Casein の化學成分

Casein は高分子の含窒有機物である蛋白質の一種であつて構造は判つて居ない。其の組成は結晶性蛋白質に似て居る。

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	P (%)
結晶性蛋白質	51.48	6.76	18.14	22.66	0.96	—
Casein	53.00	7.00	15.70	22.65	0.80	0.85

磷を含有して居るから Casein は一種の Phosphatide である。

羊毛の主成分の Albuminoid (Skleroprotein 屬) は Keratin であつて毛、剛毛、爪、羽の様な角質の外皮

からも分離される。Keratin の組成は Albumin に似て居る。硫黄の含量の半分までが特有のものであつて其が繊維の性質に著しく影響して居るのである。Casein の百分組成は殆んど洗毛と同一であるが成分が質的に幾分異つて居ることに注意しなければならぬ。Fischer 及其の共同研究者の古い方法で Albuminoid を加水分解すると其の化学的及構造的の性質がよくわかつて居る簡単な成分即アミノ酸に分解される。然し多くのアミノ酸から成る Albuminoid の分子構造は今日行はれて居る科学的方法では未だ知ることが出来ない。羊毛に含まれて居るアミノ酸の構成々分は Casein と著しく異つて居る。

アミノ酸及其割合は次の通りである。

	Glycocoll	Alanine	Valine	Lencine	Serine	Proline	Cystine	Tyrosine	Tryptophane
羊毛	0.6	4.4	2.8	11.5	2.9	4.4	13.1	4.8	1.8
Casein	—	1.5	7.2	9.4	0.5	6.9	4.2	4.5	2.0

	Asparatic acid	Glutamic acid	Arginine	Histidine	Lysine
羊毛	2.3	12.9	10.2	6.9	2.8
Casein	1.4	15.6	3.8	2.5	6.0

羊毛は鹽基性の Group を多量に含んで居る。之は酸性染料で染まることが最もよく證明して居る。然るに Casein は其の反對である。

Casein が紡糸繊維に製造される途中で變化が起つて種々のアミノ酸の割合が羊毛に更に接近するのかも知れぬ。後で述べるが羊毛と Lanital と云ふ Casein でつくつた人造羊毛とが非常によく似て居るのみならず理化学的性質がよく一致して居るから此の様なことはあり得る譯である。化学的性質で Casein 分子中に硫黄が存在するのは特別な意味があるのだらう。著者によると脱脂し充分洗滌した羊毛は硫黄の含量の割合が 2 乃至 4% であるが此の % は其後で行ふ化学操作によつてもつと減少する。此の目的のために行つた研究によると硫黄があると繊維の強力及び弾性を増し編物用の糸の防縮に必要な鹽素處理を行ふ時によく耐へるし又染料を使用する量は硫黄の含量と関係があり取引上重大な水分の吸収量も硫黄の % が多い程少くなると云はれて居る。

Casein の膠質的變化

Casein は乳汁の典型的な Colloid で Pseudosolution の形で而かも石灰鹽として含まれて居る。凝乳酵素によつて乳汁から Casein が沈澱する。Tigerstedt, Quagliariella, Lembling は新鮮乳中の含磷蛋白質を類 Casein と命名した。(他の人は之を Casein と呼び凝乳酵素を作用させて生ずる不溶解性の蛋白質の方を Paracasein と名づけて區別した。)

Casein を酸で沈澱する物質は凝乳酵素で沈澱するものと全く同一ではない。其故凝乳酵素によつて Casein が紡糸出来る様になるのだとは云へない。

乳汁の凝固は代表的な膠質的變化であつて Ferretti は之を Pektin 化と名づけた。即 Casein は水に不溶解性となつて膨化即解膠しなくなる。Casein を機械的處理し易くするに必要な解膠は alkali の様なも

ので處理すれば出来る。即ち Casein 分子が水を吸収して膨化し典型的な膠質懸濁液となり得るからである。此の Pseudo solution は紡糸に必要な機械的處理を行ふに適して居て此の液から Casein を全く不溶解性のものとして沈澱することが出来る。(不可逆的 Pektin 化)

次の工業に利用する Casein は脱脂乳に 50~60° で亜硫酸瓦斯の様なものを通じて沈澱してつくるのである。(Soncini 及 Todtenhaupt 獨特許184300) 此を可溶性にするには沈澱を濾過した後温い氣流或は減壓の下で乾燥する。更に精製するには alkali に溶かして酸で沈澱させる。Casein は alkali, 礬砂, 沃度加里, 硫酸青曹達, 磷酸曹達, 鹽化亞鉛及び濃い酸に溶解する。Casein は糊料, 加工紙, 艶紙, 種々な食料品, 及び Galalit, Galakerid, Keroid, Zollit 等云ふ商品名で知られて居る人造セルロイドや, 人造角質物の製造に主に用ひられる。斯様な人造物をつくるには一般に Casein を粘々した柔かい状態に變へ適当な型に壓搾して其塊を Formaldehyde 其他の藥品によつて徐々に固らせるのである。此の製品が天然の角質物に驚く程よく似て居るのは Casein が羊毛, 角, 毛髪等の外皮の天然生産物と同じ様な分子を有して居るからであつて従つて其から製くつた人造物も天然生産物の性質に似て居る譯である。

Casein の世界の生産及事業

工業的目的をもつて牧牛を行つて居る國はどの國でも多い少いはあるが工業用の Casein を相當生産して居る。現今の世界經濟時代に於ては此の様な特別なものは常に大きな變動があるから數字を擧げることには出来ない。其故最も著名な生産國及輸出國はアルゼンチン, 新西蘭, 加奈陀, 佛蘭西, 白耳義, 獨逸, 米國の諸國であると云ふことだけを述べて置く。其等の國では外國を便らずにやつて行ける程度に自國の生産を増加した。(1934 年の Casein 生産 17,000 噸)。伊太利では今羊や山羊の乳も入れて乳の生産が約 5,000 萬ヘクト立に達しやうとして居る。其の 30% は新鮮な状態で榮養の目的に用ひられ後の 3,500 萬ヘクト立が工業的の利用のために處理され得るので、此の中 2,000 萬ヘクト立の全乳及び 800~900 萬ヘクト立の脱脂乳が乾酪に使用され其後に 600~700 萬ヘクト立が餘つて居る。それから 1,800~2,000 萬 kg の Casein が得られる。そこで 1 kg の Lanital を製造するのに 1 kg の Casein を要するから同時に處理すれば 180,000~200,000 dz の化學羊毛が生産出来る。伊太利で原毛の需要は 250,000 dz に上るから牧牛が最高點に發達した時には原毛の供給の問題は殆んど完全に解決されるだらう。7,000~8,000 頭乳牛を増加すれば肉, 乳及副産物の全需要を満足させることが出来る。

Lanital

Firma Fratelli Barzanò, Cene di Val Seriana の工場で Lanital を製造を簡單に行ふ興味深い實驗が始められた。これによつて所要時間を著しく短縮出来る様になるだらう。紡糸纖維の製造に使用される Casein は有用生産物であるバターを取別けた脱脂乳から得られる。Casein を或る酸で沈澱し附着してる無機酸, エステル, 可溶蛋白質及び乳糖を除くため注意して精製を行ふ。乾燥した純 Casein を得たら適當な溶媒で處理して紡糸出来る様なものにする。作業は Xanthogenate 液の場合と同じ裝置で行はれる。紡糸された糸の凝固は Formaldehyde を主成分とする凝固浴中で行はれ不溶解性で再び溶けぬものにする。次に水洗, 乾燥等の必要な後處理が行はれる。全製造工程は非常に delicate であるから勿論絶対に正確にやらねばならぬ。發明者の Antonio Ferretti 自身も云つて居るが一工程で極く僅な失敗をしてもすぐ製品が柔軟な人造羊毛とならず無價値な硬い塊になつて役に立たぬ様なものになつて了ふ。

Lanital の繊維は白或はクリーム色の小片で絹の様な外觀をもつて居て手觸は柔かい。繊維の長は 35~50 mm で多少捲縮されて居る。(羊毛の繊維の長 30~40 mm)。Lanital の直径は平均 0.035 mm で羊毛は幾らか規則正しい楕圓形であるから 0.016~0.080 mm である。

繊維の表面は幾分粗であつてそのため紡績性や保温性がある。糸は水に入れて膨化し難い。繊維は弱い酸或はアルカリ溶液の作用を殆んど受けない。伸度、弾力共に優れて居る。裂斷強度は 4~8.4 g, 平均 6 g である。(天然羊毛は非常に變化が多い)

経験のある羊毛輸入商の話によると Lanital は外觀や特別の品位に就てもメリノや最良交配種の羊毛の重要な性質を供へて居て却て羊毛の多くの缺點がないそうである。即ち

(1) 天然羊毛の品質は生體の榮養状態の良否に關係し飼料が不足したり不適當であつたりすると羊毛に悪い影響をあたへ結節、鏈、膨脹等が出來て紡績や染色の時に本來有する品質を著しく下落させる。

(2) 動物の皮でもそうであるが天然羊毛は髓質、皮、鱗毛の三つから構成され場所場所でその發達し方が異つて居るから構造が一樣でない。それに反して Lanital は全く一樣な構造をもつて居り髓質がないのは非常に有利であつてメリノ羊毛に性質が匹敵する程である。

(3) 動物の品種、素性、皮の部分、性別、年齢、熱寒溫濕等の氣候的の因子とか、肉用或は羊毛用のための交配による品種改良、牧場とかによつて商業上 247 種の羊毛に分類されて居る。標準品質の羊毛の分類は木綿の場合と同様に完全には出來ない。複雑で不必要とも思はれる變種は用途によつて明瞭な性質をもつて二三の單一の羊毛種に入れて了つた。又 Lanital は Staple fibre の様に素地、色、外觀、感觸等に新しい効果をめざして多方面に利用出来る様な新しい織物が出来る。

(4) 天然羊毛は種々の塵埃が混じて居るので困つて居る。8 分通りの下洗すると減量は少くとも 25% になり。精製羊毛の時は約 30% に達する。此の場合種々の不純物を除くには非常に困難で時と金を要することを考へねばならぬ。然るに Lanital は前處理をしなくても清潔で紡糸出来るのである。

羊毛がフェルトになる性質は鱗毛があるためばかりではないと決定したから Lanital にも此の性質があつてもよい譯であつて又收縮しない糸を製くる様にすればフェルトにしない様にすることも出来る。

著者によると Lanital はそのままでも捻糸にしても非常に染色し易い。染色には天然羊毛と同じく主として酸性染料が使はれて居る。Lanital の熱絶縁性は優れて居る。極く僅かに熱を傳導するのは紡糸の際糸の周囲の空氣のみならず及其の化學的性質によるのである。其他多分天然羊毛の様に蔽はれてる皮膚の濕氣を吸収して僅かな熱を出すのだらう。

Lanital は一時伊太利で原毛の價格の 40% と評價されたが原料や製品の製造法の改良によつて生産費はもつと低下し得ると考へられて居る。

Lanital はどの點でも満足な結果を得て居るから紡績としても素地及編物に製造するにも適當して居る。これで製くつた衣服や裝飾品は羊毛で製くつたものと區別出來ない。羊毛以上に美しく規則正しい外觀をもつて居て羊毛より優つて居ることさへもわかつた。

柔軟性、弾性、耐久性も優れて居る。Lanital を他の紡績繊維と混合するのは六ヶ數くない。又新しい紡績原料に供つて居る效果及色を種々に驚くべき程よく調和させることが出来る。

最後に著者は近き將來には羊毛の輸入に關しては外國と無關係になるから伊太利にとつては經濟的利益が顯著であると云つて居る。(木原譯)