

絹 Fibroin の過マンガン酸加里消費量測定について

阿久根了

I. 緒言

一般に絹は薬品、紫外線により酸化され易く脆化されることは良く知られた事実である。

これは絹 Fibroin そのものが酸化され易いために起ることであるがその基礎的研究は少く充分なる解明も与えられていない。Fibroin の酸化については Johnson 等⁽¹⁾は硝酸を作用させて Nitro-fibroin に変化せしめ得ることを述べ Lieben⁽²⁾は Nitro-fibroin の還元につき研究し濃硝酸を以て酸化分解をすれば蔞酸及び少量のピクリン酸を生ずると報告している。三平等⁽³⁾は 137 種の薬品を用いて諸種の繊維に対する影響を調査し KMnO_4 液では各繊維中生糸が着色最も大にして濃度の異なるものではかなり脆化すると報告している。早乙女等⁽⁴⁾及び金子⁽⁵⁾は Sericin 溶液について KMnO_4 液の消費量を測定して Sericin の性質及び酸化度合と解舒の良否について報告している。Kaufmann⁽⁶⁾は oxycellulose の定量法として KMnO_4 価の測定法を報告している。中島⁽⁷⁾は絹 Fibroin の段階的酸化に関する研究として KMnO_4 液による酸性酸化で良く酸化されること及び絹 Fibroin を構成するアミノ酸の中では Tyrosine が最も多く KMnO_4 液を消費することから絹の酸化分解について推論を述べている。村瀬⁽⁸⁾は酸化剤による絹 Fibroin の分解と塩縮との関係につき研究し絹中の各種アミノ酸の KMnO_4 液の消費量を測定し Tyrosine の特異性について述べている。Goldschmidt 等⁽⁹⁾は諸種のアミノ酸, peptide 及び蛋白質について次亜臭素酸を主としてその消費量, 酸化機構を研究し独特の見解を発表し絹の酸化及び Fibroin 分子構造についても報告している。著者は KMnO_4 液を用いて絹 Fibroin の酸化を行ない他の諸繊維との相異及び消費量測定法についての検討等を行つたので報告する。

II. 各種繊維の着色程度による酸化度の比較

KMnO_4 液に繊維を浸漬すれば繊維は酸化されて次第に褐色乃至黒色に着色する。この着色度合は繊維の酸化抵抗性に起因するものと考えられる。同一繊維では浸漬時間, 温度, KMnO_4 液の濃度及び加える酸, アルカリの量によつて一定の傾向がみられる。絹は特に着色され易い。各試料を一定時間水に浸漬して絞り $\frac{N}{10}$ KMnO_4 液中に 20 分間浸漬した後充分水洗して乾燥しその着色度合をみると第 I 表の如くである。

Table I. The Colour of fibers

Sample	Nylon	Amilan	Poval	Cotton	Rayon	Wool	Sisal	Manila	Silk
Colour	white	white	very light brown	very light brown	yellow brown	light brown	brown	dark brown	dark brown

この結果から天然繊維は一般に着色し易いことがみられる。これは繊維の酸化抵抗性と必ずしも一致するものでなくむしろ繊維の表面に附着する酸化され易い不純物に起因するものである。Manila, Sisal 等は純粹の纖維素丈けでなく不純物を多量に含むために着色し易いものと考えられる。着色の理由は遊離した MnO_2 が繊維に吸着されるばかりでなく酸化によつて生じたメラニン色素及びフミン質に由来するものと考えられる。これは蓚酸によつて脱色される。絹の着色度合は合成繊維・人絹と甚しく異なるのでこれ等繊維の簡易鑑別法として利用出来る。

III. 浸漬時間と消費量及び強伸度の変化

絹の $KMnO_4$ 液の消費量を測定する方法は次の通り行つた。21 denier 生糸の一定糸長を採り常法により精練して良く水洗し風乾せるものを材料とした。それを蒸溜水中に 15 分間浸漬しガラス棒で良く搾つて用いた。一定規定の $KMnO_4$ 液の処定量を三角フラスコにとり前記試料を投入しよく振盪し処定時間後 glass-filter で速かに吸引濾過し水で良く洗滌し、濾液洗液を三角フラスコに戻し処定量の硫酸 (1:4) を加え $60^\circ C$ 電気湯煎器中で 5 分間熱し一定の規定蓚酸液で脱色し前記の規定 $KMnO_4$ 液で逆滴定して消費された $KMnO_4$ 液の c. c. 数を求めた。本測定方法では絹 Fibroin の酸化は中性で行われるから $KMnO_4$ 2 分子に対して 3 原子の酸素が作用していると考えられる。酸化分解して濾液洗液中にとけ込んだものだけが定量に与かるから最初から酸を加えて行うより消費量は勿論少く、測定値が加える酸の濃度によつて変化するおそれが少いから自ら実験誤差も少くなる。 $KMnO_4$ 液に絹を浸漬すれば時間と共にその消費量が甚しく増大するので予備実験を行い最初用いる量を夫々異にした。供試練絹の夫々を処定の $KMnO_4$ 液に処定時間浸漬しその消費量より練絹 1g に対する消費量を算出した。これに用いた試料は水洗、風乾して Suter 式 SERI GRAPH (計量 25 kg) を用いて強伸度を測定した。それ等の結果は第 II 表の通りである。この結果から 15 時間以内では消費量は時間と共に増大し酸化の終点に達していないことが判る。本実験は絹自身は中性で処理される丈けであるから $KMnO_4$ による酸化作用以外の作用は考えられないので Fibroin 分子の最も酸化され易い部分に酸化が起り分子

Table II. Consumption of $\frac{N}{5} KMnO_4$, tensile strength and elongation (R.H=94%)

Time	Sample weight	First volume of $\frac{N}{5} KMnO_4$	Consumption of $KMnO_4$		Tensile strength (g/d)	Elongation
			Sample	per 1 g		
None treat	g	cc	cc	cc	g	%
	0.7950	—	—	—	3.66	20.0
30 min	0.6695	35	26.5	39.58	0.55	2.0
1 hr	0.6790	45	38.3	56.41	0.30	0.5
2 hrs	0.5830	50	46.7	80.10	0.09	0
3 hrs	0.5900	65	63.4	107.46	0.04	0
5 hrs	0.7445	100	93.3	125.32	0	0
15 hrs	0.5870	230	165.7	282.28	Unable	Unable

破壊が行われミセル配列にも急激な異変が起り強伸度も著しく低下するものと考えられる。長時間処理したものは指間でこすると粉末状となる。この粉末を顕微鏡で検すれば短い繊維状又は桿状のもので黒色を呈している。浸漬後の試料の重量は増加する。これは繊維に吸着されたマンガン酸化物に由来するものと考えられる。

絹の着色は最初淡褐色で時間と共に褐色・黒色となる。

IV. 消費量による反応速度恒数

(A) 処理時間を異にする場合

絹の如き固体と KMnO_4 液の反応は不均一系の反応でしかも複雑な反応と思われるから消費量による速度恒数も一定値は得られ難いと考えられるのでこの点について実験を試みた。速度恒数の計算は KMnO_4 液の消費量から一応一次反応における速度恒数の式 $0.4343 k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ より求めた。その結果は第 III 表の通りである。本表の示す如く速度恒数は時間と共に減少して

Table III. Velocity constant in different times (22°C)

Time	Sample	First volume of $\frac{N}{10}$ KMnO_4	Consumption	k
10 min	100 mg	20 cc	5.16 cc	0.0298
20	"	"	7.01	0.0216
30	"	"	8.61	0.0187
60	"	"	12.01	0.0153
120	"	"	14.46	0.0107

一定値が得られない。特に反応の初期において速度恒数の大きいことは絹そのものの不均一性に起因するよりもむしろ Fibroin 分子の酸化の起り易い部分に急激な酸化が起るためでありそれ故次第にその速度が低下するものと考えられる。強伸度の低下もこれに伴って急激に起るものと考えられる。勿論絹自身の物理的構造の相異によつても当然消費量に差を生ずることが考えられるがこれについては別に報告する。この様に速度恒数が一定しないから浸漬時間の相異による酸化の程度を比較検討することは困難である。

(B) 同一時間処理したる場合

絹と家蚕テグスの如き化学的組成は殆んど同一でも物理的構造が甚しく異なる場合は自ら消費量にも差を生ずる。しかし物理的構造に大差のない様な練絹の場合 KMnO_4 液の消費量を比較することによつてその性質を判定するためには一定の速度恒数が得られる方法が必要である。本実験の如き不均一系の反応においては固体の反応すべき界面の条件に支配される場合があるものと考えられる。故に練絹の異なる量を探つて試料とし同一時間 KMnO_4 液に浸漬して消費量を測定し前記同様速度恒数を計算した。その結果は第 IV 表の通りである。

Table IV. Velocity constant in same time (24.5°C)

Time	Sample	First volume of $\frac{N}{10}$ KMnO_4	Consumption	k
	mg	cc	cc	
30 min	50	10	4.46	0.0197
"	80	16	7.97	0.0230
"	100	20	9.87	0.0227
"	120	24	11.76	0.0224
"	150	30	14.67	0.0224

本表の結果から処理時間を同一にせる場合材料の重量を異にしても材料の性質が同じであれば速度恒数はほぼ一定することが認められる。それ故 Sericin 又はアミノ酸の場合と同様に消費量測定を行うことにより酸化抵抗性を比較することも可能と考えられる。

第 III 表第 IV 表より消費量を図示すれば夫々第 1 図第 2 図の通りで第 1 図では曲線を画くが第 2 図では大体直線となる。

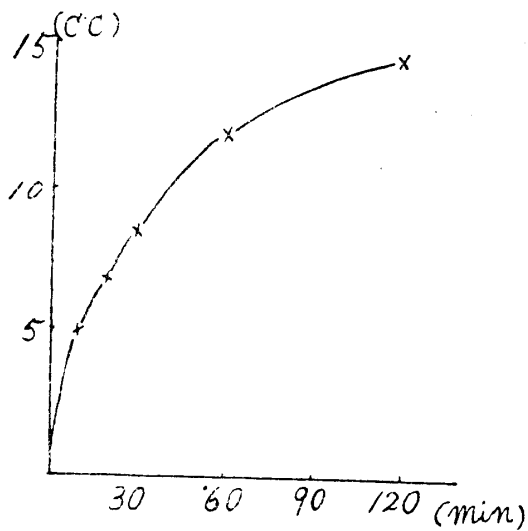


Fig. 1. The curve of consumption in different times.

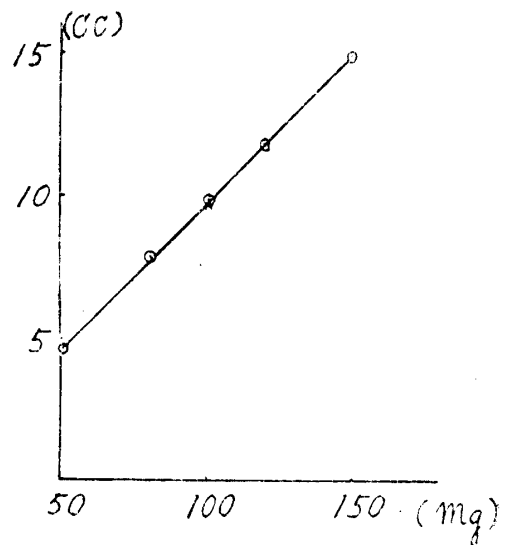


Fig. 2. The line of consumption in same time.

V. 酸及びアルカリ処理絹の消費量

同一条件で精練した練絹を夫々 $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 及び $\frac{N}{10}\text{NaOH}$ で 30 分間電気湯煎鍋上で処理したものを水洗し前記の方法によつて $\frac{N}{5}\text{KMnO}_4$ 液に 30 分間浸漬して消費量を求めた。なお 1N-NaOH で練絹を 30 分間加熱して溶解した Fibroin 溶液の一定量をとつて消費量を求め何れも 1 g 当りの消費量を求めた結果及び強伸度は第 V 表の通りである。

酸及びアルカリ処理によつて練絹は相当の加水分解を受けているものと考えられる。重量では極く少量ではあるが減少が認められると共に強伸度の低下も認められる。これ等の点から加水分

Table V. Consumption of $\frac{N}{5}$ KMnO_4 (acid and alkali treated silk)

	Consumption	Tensile	Elongation
	per 1 g	strength (g/d)	
None-treat	—	3.66	20.0
" (KMnO_4)	39.58	0.55	2.0
1N- H_2SO_4	—	1.45	4.0
" (KMnO_4)	55.47	0.15	0
N 10 NaOH	—	1.71	6.5
" (KMnO_4)	59.22	0.12	0
1N-NaOH (KMnO_4)	366.10	—	—

解を受けた絹は消費量が増加している。これは乃ち酸化抵抗性の劣るためと考えられる。なおこれ等の点は絹 Fibroin 分子の崩壊とも関連があるので種々検討を行つているので後日報告する。1N-NaOH に溶解したものは他のものと比較出来ぬが著しく消費量が増加している。これは絹 Fibroin が溶け込んでそれが強酸性下で酸化されているから消費量の増加するのは当然と考えられる。

VI. 要 約

(1) KMnO_4 液で処理すると種々の繊維中絹が最も着色し易い点から他の繊維特に合成繊維その他絹類似のものと絹との簡易鑑別法の一つとして利用することが出来る。

(2) KMnO_4 液を用いて中性で絹の酸化を行ない誤差の少い消費量測定を行ない併せて強伸度を測定した。その結果消費量は作用時間と共に増加し強伸度は短時間に急激に低下することを確かめた。

(3) KMnO_4 液の消費量より一次反応の式によつて速度恒数を求めた結果は時間と共に恒数は小となり一定値は得られなかつた。即ちこの場合は反応速度は時間と共に低下することが認められた。

(4) 試料の重量を異にし同一時間処理した場合適当な範囲内であれば速度恒数は一定する。

それ故絹の如き固体の存在する不均一系においても消費量の比較検討が可能である。即ち酸化抵抗性を比較検討することが可能である。

(5) 酸及びアルカリによつて一部分加水分解を受けた絹は然らざるものより消費量の増加することが認められた。

附記、本報告の大要は昭和 27 年 7 月 12 日 日本農芸化学会西日本支部会で講演した。

文 献

- (1) B. Johnson, J. Hill & P. O'Hara: J. Am. Chem. Soc., **37**, 2170 (1915)
- (2) F. Lieben: Biochem. Z., **145**, 535 (1924)
- (3) 三平 文・他2名: 絹業試験場彙報 **4**, 46 (1936)
- (4) 早乙女新一郎・佐藤武男: 長野県工業試験場彙報 **25**, 28 (1934)
- (5) 金子 英雄: 農化誌 **10**, 600 (1934)
- (6) Kaufman: Fette u. Seifen **44**, 150 (1937)
- (7) 中島 茂: 蚕糸科学研究所彙報 **2**, 73 (1948)
- (8) 村瀬良一・坂口子平: 繊維学会誌 **7**, 497 (1951)
- (9) Goldschmidt u. Strausz: Ann. der Chem. **480** (1930), 505 (1933)

R É S U M É

**Studies on the Measurement of the Consumption of Potassium
Permanganate of Silk Fibroin.**

Satoru AKUNE

- 1) By soaking in potassium permanganate solution silk is more coloured to brown or black than any other fibers, especially synthetic and pure cellulose fibers. Therefore this soaking method may be used to the simple discrimination of silk from other fibers.
- 2) The consumption of $\frac{N}{10}$ -KMnO₄ that silk had been oxidized at neutral condition, increased according to the progress of soaking. The tensile strength and elongation of silk were dropped rapidly by soaking even short time in potassium permanganate solution.
- 3) The velocity constant which was calculated from the consumption of $\frac{N}{10}$ -KMnO₄ that the silk of the same weight had been soaked in different times, decreased according to the progress of soaking.
- 4) The velocity constant which was calculated from the consumption of $\frac{N}{10}$ -KMnO₄ that the silk of different weights had been soaked in the same time, was defined at all cases. Therefore, by comparing the consumption of $\frac{N}{10}$ -KMnO₄ that silk is soaked in it in the same time, the resisting power of oxidation of silk may be able to determine.
- 5) The consumption of $\frac{N}{5}$ -KMnO₄ of silk which had been treated respectively in 1N-H₂SO₄ and $\frac{N}{10}$ -NaOH (at 100°C, 30 min), was larger than that of none treated silk.