

「ソープレス・ソープ」による生絲の 精練について

阿久根 了・古賀 克也

I. 緒 言

一般に生絲は 20% 内外の Sericin によつて包被されている。これは生繭上に存在せし Sericin とは大いにその性質を異にし手触り粗硬、Micelle の配列不規則且つ水溶性なるため、その儘では染色、織物繊維として使用不可能である。故にこれを精練除去して Micelle の配列良好色沢ある絹絲の本質、fibroin のみを絹として用いる。精練方法は Sericin 溶出法ならばすべて適用出来る訳であるが、一般には石鹼液、殊に Marcel 石鹼に炭酸ソーダを添加した液を用い、3~4 時間煮沸する方法がとられている。Marcel 石鹼は古くから生絲の精練を始め、繊維類の精練剤として使い続けられたものであるが、繊維類の仕上剤としての研究がなされるにつれて漸次、高度硫酸化油、硫酸化高級アルコール、そして合成洗剤へと進展してきた。二三年前より我国においても化学工業方面で盛んに研究され、且つ市販品としても擡頭している“Soapless-soap”は繊維工業用としても利用効果が火であると言われている。“Soapless-soap”は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}$ なる構造を有する Alkyl-Aryl-Sulfon 酸の金属（主として Na）塩である。Alkyl 基の C-数は 10~12⁽¹⁾ である。製造会社に依り品名を異にしている。これは植物油脂、動物脂肪を原料とした今迄の洗剤と違い、石油を原料としている。米国のオロナイト会社の報告⁽²⁾によるとこれは中性製品にして表面活性、乳化、洗滌、滲透等の優れた性能を有することが判る。尙真正サルホン酸であるだけにユステル型の硫酸化高級アルコールより、すべて上記諸性能は優れている⁽³⁾。然るに“Soapless-soap”を使用した生絲の精練に関する実験的な数値は余り見ないので著者等は商品名“Neo-soap”及び“Newlex”を用い、種々の場合における生絲の精練を行ない、練減率、強伸度、等につき比較検討した。以下その結果を報告する。

II. 實 験 の 部

i) 試料の調整

21 denier の生絲を 2 本合絲したものを検尺器（400 回で 450 m 巻取れるもの）で 150 回巻取り各実験の試料とした。生絲の平均強力を 3.5 g/denier とすれば試料生絲 1 本の強力は

$$21 \times 2 \times 150 \times 3.5 = 22050 \text{ g} \text{ である。}$$

ii) “Soapless-soap”としては“Neo-soap”（粉末状、三井化学製品）及び“Newlex”（ペースト状、日本油脂製品）を用い、炭酸ソーダは無水物を用いた。

iii) 精練方法

精練液全容を一定に保つため、湯煎上に三角コルベンを戴せ逆流冷却器を附して行つた。精練温

度は 88~90°C, 一定時間精練後, 精練絲を取出し温水 (50°C) 及び冷水洗滌した。風乾後秤量管に入れ乾燥 (105°C) 秤量した。練減率は次の如くして表わした。

$$\text{練減率} = \frac{(\text{無水絲量}) - (\text{無水精練絲量})}{\text{無水絲量}} \times 100 (\%)$$

iv) 強伸度測定

強伸度測定には Suter-type SERI-GRAPH (動力式) を用いた。計量は 25 kg 迄と 50 kg 迄の二重目盛になつている。本実験においては 25 kg のものを使用し強力がこの範囲内に表われる様に試料生絲の調整を行つたのである。電動機は 100~110 V, 50~60 サイクル, 単相交流であり測定チャック間の距離は 10 cm である。

v) 実験結果及び考察

a) Marcel 石鹼及び Soapless-soap のみによる精練

角替氏⁽⁴⁾は落花生油石鹼及び大豆油石鹼につき N/30, N/50, N/70 及び N/100 石鹼液を調整し生絲無水量の 50 倍量を使用し 30 分間処理せる場合の練減率を測定して N/50~N/70 において最大なることを認めている。

これは略 0.5% 濃度である。“Soapless-soap”は原毛精練には約 0.1% 溶液が最適、且一般工業においても 0.05~0.15% 溶液を洗滌液として用いる。故に著者は Marcel 石鹼液 0.5% 及び 0.1% “Soapless-soap” 溶液の 0.1%, 0.5% 及び 1.0% を夫々生絲無水量の 50 倍量使用して 2 時間, 3 時間精練して練減率を求めた、且つその生絲を使用して強伸度を測定した、第 IV 表迄は同一である。

Table I Degumming of raw Silk by only Marcel-soap; and Soapless-soap.

Degumming solution	Degum time (hour)	Degumming ratio (%)	Strength kg/Silk _{1g} R.H=79%	Elongation (%) R.H=79%
0.5% Marcel-soap	2	21.39	28.08	29.0
	3	21.29	27.20	26.0
0.1% Neo-soap	2	4.53	24.52	29.0
	3	6.75	26.19	30.5
0.1% Newlex	2	4.37	24.57	30.5
	3	5.94	25.20	30.7
			R.H=83%	R.H=83%
0.5% Neo-Soap	2	4.28	27.12	35.5
	3	4.80	27.64	37.7
0.5% Newlex	2	5.02	28.90	35.3
	3	7.63	27.22	34.0
			R.H=81%	R.H=81%
1% Marcel	3	21.14	29.20	29.7
1% Neo-soap	3	1.05	27.95	32.8
1% Newlex	3	1.13	28.70	34.2

恒温恒湿の装置が無き為強伸度は可及的恒湿の日を選んで測定した。結果は第1表の通りである。“Soapless-soap”溶液のみによる生絲の精練は、2～3時間では殆んど不可能である。“Soapless-soap”が加水分解度極めて小にして中性であるからだろう。濃度は5倍に増加しても Sericin の除去には殆んど影響はない。強伸度については第IV表の結果と共に考察して後述する。精練絲は Marcel-soap によるものでは触感、色沢共に良好だが、“Soapless-soap”によるものでは共に悪い。勿論 Sericin が残存している為である。

純水においては⁶⁾普通精練において3時間内外にて行われるものが30時間位要するので、“Soapless-soap”の0.1～0.5%溶液では純水におけるよりも短縮出来ることは推察出来るが普通精練を行わんと思えば Alkali-bilder を加えねばならないことが判る。

b) 同一濃度⁷⁾(Marcel Soap+Na₂CO₃)の種々の液量における精練

炭酸ソーダ及び石鹼を使用して精練する時は、生絲無水量に対し18%に相当する石鹼及び3%に相当する炭酸ソーダを無水絲量の30倍の蒸溜水に溶かした液を精練液とする。そこで著者はこの組成の濃度の液を調製し夫々無水絲量の30倍、50倍、70倍、100倍液を使用して精練を行ない練減率を求めた後夫々の精練絲につき強伸度を測定した。結果は第2表の通りである。

Table II Degumming of raw silk by the Different volumes of same conc. solution (Marcel soap+Na₂CO₃ solution.)

Non-H ₂ O including silk (g)	Degum solution Volume (cc.)	Degum time (hour)	Degumming ratio (%)	Strength (kg/silk 1g) R.H=83%	Elongation (%) R.H=83%
3,184	100	2	19.60	28.00	28.6
		3	20.32	29.85	31.3
3,223	170	2	20.50	30.13	32.0
		3	20.10	29.20	30.6
3,241	230	2	19.13	27.52	27.8
		3	19.34	30.05	31.0
3,158	300	2	19.91	28.22	29.0
		3	20.18	29.38	30.3

100cc Degumming solution; containing 0.600g Marcel soap and 0.100g Na₂CO₃

高橋氏⁶⁾は絹精練に対する苛性ソーダの作用機構につき、消費アルカリ量、練減量、練減率等の調査をして精練液中のアルカリは Sericin と化学的結合を起すことを述べ角替氏⁷⁾は Sericin 及び fibroin と苛性ソーダの結合方法の研究に電気的測定法を使用してその結果絹繊維(特に Sericin)と苛性ソーダの化学的結合を提唱している。かくの如く Sericin とアルカリとが化学的結合をなすとすれば、個体差はあるが一定の絲量に一定量の除膠をする為に必要なアルカリ量は略々一定であることが考えられる。上記実験結果では練減率は大差はない。試料生絲無水量も略々同一なので消費アルカリ量は類似している訳である。その際原液アルカリ濃度は30倍液～100倍液は夫々異なってくるわけであるが強伸度はこの範囲内ではそれに対応して何等特別に変化していな

い、即ちアルカリ濃度同一の精練液を使用すれば液量の差はあつても練減率強伸度共に殆んど差はないということが言える。

C) 添加アルカリを異にせる同一濃度溶液による精練。

前実験結果により液量の差は殆んど影響ないことを知つたので炭酸ソーダの代りに第3 磷酸ソーダ及び珪酸ソーダを使用して2 時間、3 時間及び4 時間精練を行つた。生絲無水量に対して18%に相当する Marcel 石鹼及び3%に相当する炭酸ソーダを無水絲量の30 倍の蒸溜水にて溶かした液を1 精練液とし他の2 精練液には炭酸ソーダの代りにアルカリ濃度を同一となす為、生絲無水量の7.17%に相当する第3 磷酸ソーダ及び3.46%に相当する珪酸ソーダを加えた。Marcel 石鹼及び蒸溜水は前者と同一の割合である。結果は第3 表の通りである。

Table III Degumming by the several alkali solution of same concentration.

Degumming solution	Degum. time (hour)	Degumming ratio (%)	Strength (kg/silk 1g) R.H.=69%	Elongation(%) R.H.=69%
Marcel soap + Na ₂ CO ₃	2	20.90	31.19	31.0
	3	21.03	29.61	29.8
	4	22.55	30.55	31.0
Marcel soap + Na ₃ PO ₄ 12H ₂ O	2	21.13	30.91	31.0
	3	21.78	29.53	29.0
	4	22.30	29.70	29.4
Marcel soap + Na ₂ SiO ₃	2	21.01	30.97	31.2
	3	21.43	29.20	29.0
	4	21.40	28.85	28.5

3 精練区とも精練絲は触感、色沢共に良好である。珪酸ソーダ添加区の精練絲は練減率強伸度共に稍々劣つているが、この結果のみでは大差ないとしか言えない。

d) 炭酸ソーダ液による精練とこれに “Soapless-soap” を添加した場合の比較

前c) の実験結果より添加アルカリの種類は精練に対しては影響を及ぼさないの以後の実験においては炭酸ソーダを用いた。N/50 炭酸ソーダ液を用い生絲無水量の50 倍量を以て1 精練液となし、更に亦これと同一の液に “Soapless-soap” を0.1%濃度となるように添加して他の2つの精練液とする。そして1, 2, 3, 4 時間夫々精練をなし各時間各区の練減率を求めた。然るに練減率には殆んど差が見られなかつた。故に次ぎに N/100 炭酸ソーダ液を調製し同じく “Soapless-soap” 添加した場合とを比較した。但しこの場合は時間を20分、40分、1時間、2時間、3時間と変更して行つた。前実験と異なり第IV表の通り差が認められる。Newlex はペースト状なので0.2%濃度となる様に添加した。

炭酸ソーダのみによる精練絲は20分40分のもので、“Soapless-soap” 添加の場合は20分のもので共に夫々手触り粗硬、色沢も悪い。“Soapless-soap” 添加せる場合の精練絲は40分では触感、色沢も良好である。即ち20分40分の如き短時間精練絹絲では練減率、強伸度共に “Soapless-soap” を

Table IV The effect of "Soapless soap" to degumming by N/100 Na₂CO₃ solution

Degumming Solution	Degum time. (min)	Degumming ratio (%)	Strength (kg/1g Silk) R.H.=89%	Elongation (%) R.H.=89%
N/100 Na ₂ CO ₃ Solution	20	13.50	29.07	30.0
	40	15.86	31.90	35.4
	60	18.58	32.16	38.8
	120	21.05	31.78	37.4
	180	20.07	29.50	33.0
0.1% Neo-soap (N/100 Na ₂ CO ₃) Solution	20	15.35	31.18	33.0
	40	18.70	32.32	36.4
	60	19.96	31.85	37.9
	120	21.49	31.64	35.7
	180	20.91	29.67	35.3
0.2% Newlex (N/100 Na ₂ CO ₃) Solution	20	15.55	32.26	38.2
	40	16.95	31.82	37.8
	60	17.91	30.63	36.0
	120	19.83	30.82	35.4
	180	20.81	32.00	36.7

添加した方が炭酸ソーダのみの場合よりも良好である。一般に生絲を精練して Sericin を除去すれば強力は低下すると言われているが 20 分 40 分間精練した絹絲においては練減率悪い割合に強力は却つて練減の進んだ絹絲より弱く表われている。これは第 1 表において明瞭に示されている。即ち精練時間 2 時間の場合練減率は 21:39 で強力は 28.08(kg/silk 1g)であり練減率 4.53 及び 6.75 では強力は夫々 24.52 及び 26.19 (kg/silk 1g) となつている。無水精練絲量を求める時 105°C に数時間乾燥するのでその為熱変性した Sericin が fibroin 周囲に adhesion をなし強力が却つて低下するのであろう。この実験において試料生絲の水分定量した後の強伸度を測定した数値を示せば次の通りである。

Strength (kg/silk 1g) 25.90; Elongation(%)38.0 R.H.=89%

以上の結果から "Soapless-soap" は中性であり夫れ自身生絲の精練剤とはならないが Sericin の解膠において膨化現象及び Sericinate 形成を促進する役目を為すのであろう。故に除膠を少なくする如き必要の場合例えば半練、エクルー練及びスプール練り等の場合には時間的に短縮能を附与することが推察出来る。

e) 精練絲と加圧後処理絲との比較

次に一般に行われている炭酸ソーダ石鹼精練法と "Soapless-soap" 炭酸ソーダ精練法とを比較して見た。生絲無水量の 18% に相当する Marcel 石鹼及び 3% に相当する炭酸ソーダを無水絲量の 50 倍量の蒸留水に溶かした液を 1 精練液となし、これとアルカリ含量同一となるべく、無水絲量の 50 倍量の 0.1% Neo-Soap, 0.1% Newlex 液の夫々に炭酸ソーダを加えたる液を他の精練液となした。精練は 3 時間行えば充分なので 3 時間処理した。この場合今迄の実験結果から推し

て練減率，強伸度共に殆んど差なきことは推測通りであつたので練絹を加圧処理を施して強伸度を測定した。貯蔵期間中に練絹は空気中の酸素，水蒸気及び光線その他の外因により脆化していくので加圧処理によつて変化を促進せしめたのである。各精練液には試料生絲9本宛を入れて同一条件で精練をなしその中精練絲3本は練減率測定で，3本は強伸度測定に，残り3本は加圧処理を施し更に強伸度測定に供した。強伸度は1本の束絲に付き5回測定をなし15回平均値を以て示している。加圧処理はオートクレーブを使用して3.8~4.0気圧144°C前後で行つた。結果は第5表の通りである。

Table V Degumming ratio, Strength and Elongation of the Silk degummed and then treated in Autoclave.

(A) Silk degummed; degumming time 3 hours.

Non-H ₂ O including Silk (g)	Degum. Solution	Na ₂ CO ₃ in Solu. (g)	Solu. Volume (cc)	Degumming ratio (%)	Strength (kg/silk 1g) R.H.=94%	Elongation (%) R.H.=94%
5.989	0.36% Marcel	0.1797	300	21.13	27.07	36.55
6.151	0.1% Neo-soap	0.2925	310	21.11	27.70	37.65
5.856	0.1% Newlex	0.2785	300	21.43	27.03	36.55

(B) Silk degummed, and then treated in autoclave at 4.0 atm. 144°C

Degumming Solution	Strength (kg/silk 1g) R.H.=94%	Elongation (%) R.H.=94%
Marcel+Na ₂ CO ₃	20.85	21.00
Neo-soap+ "	21.86	21.70
Newlex+ "	22.46	21.80

即ち精練したままの絹絲では差は殆んど見られないが加圧処理を施し酸化及び加水分解作用を促進せしめた結果その脆化状態をみると“Soapless-soap”炭酸ソーダ精練法による方が Marcel 石鹼炭酸ソーダ精練法によるよりも好結果が認められた。これは精練後洗滌度合が同一であり，石鹼成分は最も除去困難なる

為，それが微量ではあるが絹纖維に残存せし為であろう。

第V表(A)で判る如く“Soapless-soap”炭酸ソーダ精練法においては添加炭酸ソーダは生絲無水量に対して4.76%に相当する量だけ加えた。

従来の炭酸ソーダ石鹼精練法よりも使用方法を適当にすれば“Soapless-soap”炭酸ソーダ精練法が良好なることが認められた。

III 摘 要

著者等は生絲の精練に“Soapless-soap”を使用して次の如き結果を得た。

(1) “Soapless-soap”溶液のみによる生絲の精練は2~3時間の如き短時間では殆んど不可能であり且0.1~0.5%濃度においては練減率には殆んど差がないことが認められた。“Soapless-soap”溶液を用いて精練を行うには Alkali-bilder の添加が必要である。

(2) 同一アルカリの同一濃度溶液によつて生絲の精練を行う時には液量の差があつても練絹の

触感, 色沢, 練減率及び強伸度には殆んど相異はない。若干のアルカリ濃度の同一な液 (Marcel soap+Na₂CO₃; Marcel soap+Na₃PO₄·12H₂O; Marcel soap+Na₂SiO₃) によつて生絲の精練を行う場合も上記同様の結果であつた。

(3) N/100 Na₂CO₃ 溶液の如き稀アルカリ液に“Sopless-soap”を添加して生絲の精練をすると20分40分等の如く短時間のもものでは添加液による方が練減率, 強伸度共に夫々, 稀アルカリ液のみによるよりも優つており, 2~3時間後のものでは大差はなかつた。

(4) (Marcel soap+Na₂CO₃) 溶液とこれとアルカリ含量同一の (Soapless-soap+Na₂CO₃) 溶液による生絲の精練では練減率及び強伸度は殆んど相異はないがその後加圧処理により酸化加水分解を施し, 比較すると強伸度は後者の方が良好であつた。

本報告の大要は日本農芸化学会西日本支部 47 回例会において講演した。

文 献

- (1) 天津秀雄 : 化学と工業 Vol. 3, No. 12 (1950)
- (2) Technical Bulletin of Detergent D-40, Oronite Chem. Co. California in America
- (3) 猪口金次郎 : 化学と工業 Vol. 4, No. 1 (1951)
- (4) 角替利策・絹試報 6 (1) (1932)
- (5) 豊田令吉・後藤 章 : 工業化学雑誌 35 (1) (1932)
- (6) 高橋武雄 : 工業化学雑誌 30 (8) (1927)
- (7) 尾崎準一 : 蚕絲化学と副産物利用 p. 667

Résumé**Studies on the Degumming of Raw Silk by "Soapless-Soap"**

Satoru AKUNE and Katsuya KOGA

By using "Soapless-Soap" i. e., synthetic detergent of petroleum system on the degumming of raw-silk, the following results were obtained,

- (1) On degumming of raw silk by a "Soapless-Soap" solution only, it was recognized that the degumming can not be carried out in 2–3 hours and the differences of degumming-ratio show no existence between 0.1–0.5 % solution; in order to be carried out the degumming in 2–3 hours, the addition of alkali-bilder to the solution is necessary.
- (2) The silk which had been degummed in different volumes of the same alkali concentration was recognized to analogize on feeling, colour, lustre, degumming-ratio, strength and elongation.
- (3) Addition of "Soapless-Soap" to a dilute alkali solution of the same concentration (i. e. $\frac{N}{100}$ Na₂CO₃ solu.) was recognized to be better as for degumming-ratio, strength and elongation of the silk than in use of only a dilute alkali solution in such short time as 20–40 minutes; however, the differences were not recognized in 2–3 hours.
- (4) When the raw silk had been degummed in Marcel soap+Na₂CO₃ – solution and Soapless-soap+Na₂CO₃ –solution which had the same alkali concentration, there were hardly differences on degumming-ratio, strength and elongation. However, after oxidation and hydrolysis of the degummed silk by treating in Autoclave at 144°C. 4.0 Atm, the silk degummed by the latter solution just mentioned was recognized to be better as for strength and elongation.