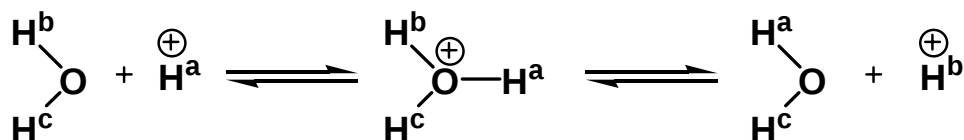


#### 4. 神の創った天然の繊維

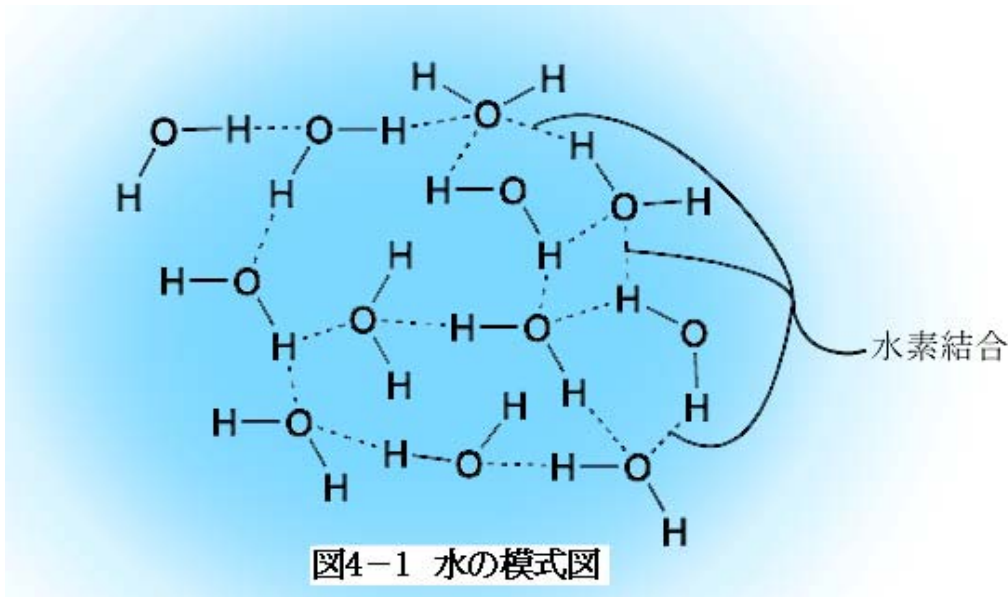
##### 天然の繊維は水に溶ける物質から

水の分子は水素 2 原子が酸素 1 原子と結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。水の解離定数 ( $pK_a$ ) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸イオンに若干解離しています。また、水の酸素は結合していない電子対を持っていますから、水は水素陽イオンを受け取る塩基の性質を兼ね備えています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と酸—塩基反応をして水分子上の水素の交換が起こります。式 4 - 1 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような結合を水素結合といい、水素原子の上に多少正電荷を帯びた状態となっており、水の場合にはこの水素結合の強さは約 6kcal/mol と見積もられています。模式的に考えれば、液状の水は図 4 - 1 に示すように、水の水分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われます。



式 4 - 1

このような独特の構造を持つ水の中に生物は誕生し、長い年月をかけて進化してきましたが、ここに繰り広げられてきた生命維持のための多くの変化は全て化学反応に基づいています。動物の身体を作る蛋白質も植物の葉を支える枝や幹となるセルロースも水に溶ける材料から作られています。生物が外的な変化から身を護って生命の維持をする



ために、繭を作ったり、毛で身を覆ったりしています。丈夫な幹や枝の先に多くの葉を広げて、太陽からのエネルギーをできる限り受けています。広い地域に子孫を増やすために、羽毛を生やして風に乗せて種を運んでいます。全ての生物の営みは水の中で水に溶ける材料でなされています。このように生物が作り出す物質の中で適当な繊維を選んで、衣服に利用していますから、どのような物質が水に溶けるか考えることも大切だと思います。

一般に、物質が溶媒に溶ける現象は物質の溶ける前後における平衡の変化ですから、式 4 - 2 の平衡定数  $K$  の値が物質の溶け易さを意味し、溶解度と呼ばれています。物質が溶媒の液体の中に入り込んで拡散するときには、物質のエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) が増大して安定化するため物質は溶媒に溶けてゆきます。エンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) の項は温度に依存しますから、温度 ( $T$ ) が高くなれば、不安定化が小さくなり溶解度は大きくなります。

$$K = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 4 - 2}$$

液状の水では水素結合により、水分子が絡み合っ一塊としての挙動をとると考えられますので、その 3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、水素結合を切らねばなりません。3 次元的な水素結合の網目を切れば、水素結合形成による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) が増大してしまいます。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、 $K$  の値は小さくなり物質が溶けにくくなります。水と水素結合を作らない物質は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。このような物質は水の中に入っても、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となるかあるいは 2 層に分離してしまいます。

しかし、水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子は水と水素結合をすることが出来ます。また、水素陽イオンを供給できる分子も水と水素結合をすることが出来ます。アルコールなどの酸素—水素結合を持つ物質は両方の性質を持っていますから、特に水と強い水素結合をします。3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むために、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの物質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの物質が入り込むことができます。

結果として水素結合しやすい酸素—水素結合、窒素—水素結合を持つ物質は水に溶解しやすい性質を示します。

負電荷を持つ電子が原子を繋ぎ合わせて分子を構成していますから、分子の中に多少の電荷の偏りができます。このような分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて全体とし電荷の偏りを互いに打ち消します。しかし、このような分子を電場に置きますと電場を打ち消すように分子が向きを替えて整列し、電場と反対の電荷が誘起されます。電荷の偏りが大きい分子ほど電場を強く打ち消すことができますが、この打ち消す強さを誘電率（ $\epsilon$ ）といい、分子の全くない真空の状態の誘電率（ $\epsilon_0$ ）に対する割合を比誘電率（ $\epsilon_r$ ）と呼んで式 4 - 3 のように定義しています。ただし、 $D$  は誘起電荷、 $E$  は電場の強さを表します。液状の水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。そのため、水の比誘電率は 25 において 78.54 と極めて大きな値を持っています。

$$D = \epsilon \cdot E \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{式 4 - 3}$$

$$f = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon \cdot r^2} \quad \text{式 4 - 4}$$

一方、イオン結合性の物質は陽イオンと陰イオンが互いに静電的な引力により結合して安定化していますが、その静電引力（ $f$ ）は Coulomb により式 4 - 4 のような関係式で表されています。ただし、 $q_i$ 、 $q_j$  はイオン  $i$  とイオン  $j$  の電荷、 $r$  はイオン間の距離、 $\epsilon$  は誘電率を意味します。水が大きな比誘電率を持っていますから、水の中ではイオン結合性の物質はその静電引力が弱められ、陽イオンと陰イオンはバラバラの状態で存在します。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消します。このため、水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどのイオン結合性の物質は水によく溶けます。さらに、鉄やコバルトなどの金属のイオンも水に溶けます。また、二酸化炭素、酸化窒素、アンモニア、二酸化硫黄は水と反応して炭酸、硝酸、水酸化アンモニウム、亜硫酸などの酸や塩基に変化するため、水の中でイオン化して非常に高い水溶性を示します。

このように水に溶解しやすい物質はイオン結合の物質とアルコール類などのように水素結合をすることのできる物質に限られますから、生物が材料として用いることのできる物質も主に水素結合のできるアルコール類やアミノ酸などに限られます。必然的に生物が生産する繊維もアルコール類やアミノ酸を原料とするセルロースあるいは蛋白質に限定されてしまいます。

生物が生産する繊維のほかに、繊維状岩石のアスベスト(石綿)が耐熱用の布など特殊な用途に用いられてきましたが、珪肺病や中皮腫などの病気の原因になることから現在では衣服の原料となる繊維としてほとんど用いられていません。

## 絹は蚕の身を護る大切な衣服

蛾の一種の蚕は幼虫の期間は保護色の緑色をして盛んに運動をしますから、比較的外敵に危害を加えられることもありませんが、さなぎになりますと全く運動をせずじっと成虫になるのを待ちますから、外的な影響を受け易い状態にあります。そのため、蚕の幼虫はさなぎになるときに身体を護る衣として自ら繊維を巻きつけて籠もります。このとき蚕が巻きつける繊維は絹と呼ばれ、多くのアミノ酸がペプチド結合（アミド結合）で長く繋がったフィブロインと呼ばれる蛋白質の繊維でできています。また、このフィブロインを巻きつけて衣のように固めるために、蚕はセリシンと呼ばれる蛋白質を糊付

表 4 - 1 絹フィブロインの構成アミノ酸（％）

| アミノ酸     | 蚕                                                    | 山繭                                                                | ニワオニグモ                                                              |
|----------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| グリシン     | 44.5                                                 | 27.8                                                              | 29.1                                                                |
| アラニン     | 29.3                                                 | 43.8                                                              | 26.5                                                                |
| バリン      | 2.2                                                  | 0.6                                                               | 1.3                                                                 |
| ロイシン     | 0.5                                                  | 0.3                                                               | 2.1                                                                 |
| イソロイシン   | 0.7                                                  | 0.3                                                               | 1.7                                                                 |
| セリン      | 12.1                                                 | 10.4                                                              | 6.6                                                                 |
| スレオニン    | 0.9                                                  | 0.5                                                               | 1.2                                                                 |
| アスパラギン酸  | 1.3                                                  | 5.3                                                               | 1.7                                                                 |
| グルタミン酸   | 1.0                                                  | 0.7                                                               | 10.0                                                                |
| リジン      | 0.3                                                  | 0.1                                                               | 1.3                                                                 |
| アルギニン    | 0.5                                                  | 2.8                                                               | 1.2                                                                 |
| ヒスチジン    | 0.2                                                  | 1.0                                                               | 0                                                                   |
| チロシン     | 5.2                                                  | 4.6                                                               | 2.5                                                                 |
| フェニルアラニン | 0.6                                                  | 0.2                                                               | 0.1                                                                 |
| プロリン     | 0.3                                                  | 0.3                                                               | 14.3                                                                |
| トリプトファン  | 0.2                                                  | 1.3                                                               | 0                                                                   |
| メチオニン    | 0.1                                                  | 0                                                                 | 0                                                                   |
| システイン    | 0.2                                                  | 0                                                                 | 0.4                                                                 |
| 元素組成     | C <sub>3.1</sub> H <sub>4.6</sub> O <sub>1.2</sub> N | C <sub>3.3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>1.3</sub> N <sub>1.1</sub> | C <sub>3.6</sub> H <sub>5.5</sub> O <sub>1.3</sub> N <sub>1.1</sub> |

けに使っています。

実際に、蚕の作ったフィブロインの数平均分子量は約 370000 と報告されていますが、セリシン を取り除き、繭から糸を取り出すための茹でる操作中に多少加水分解が進行して生糸の数平均分子量は約 300000 と報告されています。また、基礎生物学研究所の鈴木義昭教授は蚕フィブロインのアミノ酸の成分組成を山繭とニワオニグモのフィブロインの成分組成とともに報告していますので、表 4 - 1 に挙げておきます。この表によりま

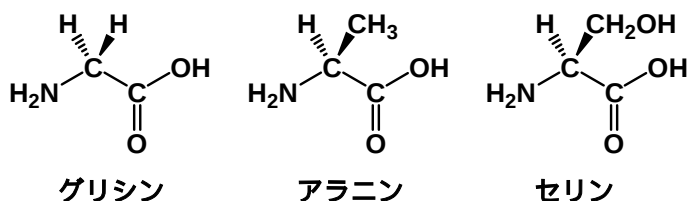


図4 - 2 絹を構成する主アミノ酸

すと絹の蛋白質は図 4 - 2 に示すような側鎖部分に比較的小さな原子団を持つグリシンとアラニンとセリンが構成アミノ酸の約 85%を占めておりますが、さらに、アラニンとセリンを合計したアミノ酸の数がグリシンの数に匹敵していることも分かります。フィブロインに含まれる成分の分子式と成分比の加重平均により平均的な分子式は $(C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N)_n$  と概算することができ、窒素原子を 2 個以上含むリジンやヒスチジンなどのアミノ酸がほとんど含まれていないことから、側鎖 R の元素組成は  $C_{1.1}H_{2.6}O_{0.2}$  となります。この平均的な分子式から単位ペプチド鎖  $C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N$  の分子量が 75.077 ですから、絹のフィブロインの重合度は分子量から約 5000 と算出することができ、約 5000 分子のアミノ酸が鎖状に繋がった構造をしていると考えられます。

3 章で取り上げたように、結合しているメチル基の相互作用によりブタンはアンチ型の構造が最も安定であり、この現象によりポリエチレンやポリスチレンはジグザグな炭素鎖の構造をしていると考えられています。同じようにアミノ酸が連続的に結合した構造を持つ蛋白質においても、主鎖はジグザグに結合するときに最も安定な構造と考えられます。アミノ酸を構成する炭素 - アミド炭素単結合、アミド炭素 - 窒素結合、窒素 - 炭素結合の平均的な結合距離はそれぞれ 0.15nm、0.13nm、0.15nm であり、アミドの結合角が  $120^\circ$ であることを考慮しますと、図 4 - 3 に示すように蛋白質の結合距離は

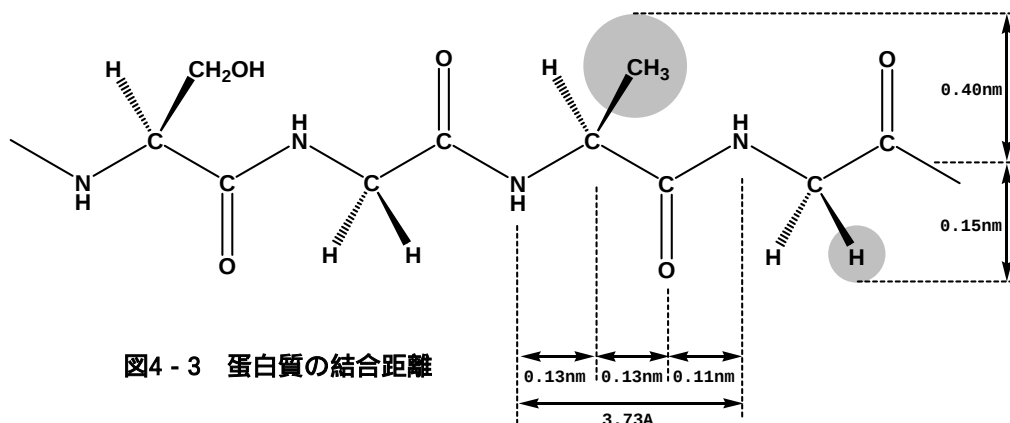


図4 - 3 蛋白質の結合距離

単位となるアミドの原子団 1 つに対して  $0.37\text{nm}$  ( $3.73 \times 10^{-10}\text{m}$ ) と概算できます。絹の蛋白質が約 5000 分子のアミノ酸の鎖状に繋がった構造ですから、絹のフィブロインを構成する蛋白質分子の長さは大きく見積もって  $1.9\text{m}\mu$  ( $1.9 \times 10^{-6}\text{m}$ ) と考えられます。

結晶に X 線を照射したときに原子からの乱反射する X 線の干渉点を解析すると原子の並び方が類推できますから、分子を構成する原子の結合の仕方が分かります。この X 線構造解析法と呼ばれる分析法により、フィブロインは 2 個のグリシンの間にアラニンとセリンのいずれかのアミノ酸が挟み込まれるように結合した部分構造が単位となって繰り返されていることが明らかにされました。このことはフィブロインを構成する大部分のアミノ酸がグリシンとアラニンとセリンであり、さらに、その主成分の約半分がグリシンである事実と一致しています。

蛋白質は  $\alpha$  - アミノ酸がアミド結合で繋がっていますから、1 個のアミノ酸単位には炭素原子 2 個と窒素原子の計 3 個の原子を含んでいます。この 3 個ずつの原子が連続的にジグザグに繋がっていますから、それぞれの原子は図 4 - 3 のように交互に上下が変わります。しかも、アラニンとセリンのどちらかの

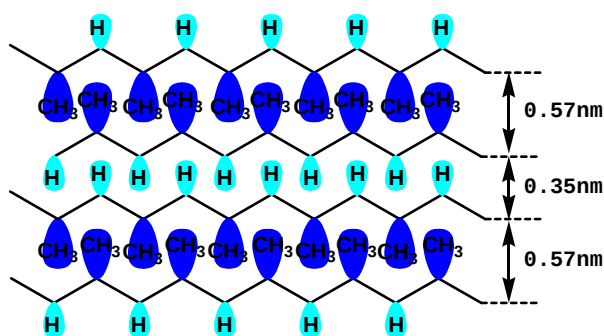


図4 - 4 フィブロインの櫛形構造

アミノ酸とグリシンが交互に結合していますから、アラニンのメチル基あるいはセリンのヒドロキシメチル基 ( $\text{HOCH}_2$ ) は上下どちらか一方にのみ結合し、反対側ではグリシンばかりとなり側鎖の原子団がほとんど出てきません。そのために、図 4 - 4 の模式図のようにフィブロインは櫛型の長い鎖の構造を持っていると思われます。

フィブロインを構成している蛋白質では側鎖に  $\text{CH}_3$  や  $\text{CH}_2\text{OH}$  などの比較的小さな原子団がペプチド鎖に櫛型に片側だけ結合しており、その原子団の平均的な分子式は  $\text{C}_{1.1}\text{H}_{2.6}\text{O}_{0.2}$  と見積もることができます。蛋白質のペプチド結合による主鎖に対して、張り出している側鎖の原子団が小さく、その分子の太さは大きめに見積もっても直径  $0.6\text{nm}$  ( $6 \times 10^{-10}\text{m}$ ) に過ぎませんから、絹のフィブロインを構成している蛋白質分子はその太さに対して 3000 倍以上の長さを持つきわめて細く長い分子の形をしています。この細長い分子の太さと長さの比を太さ  $1.2\text{mm}$  程度の風糸に例えれば、その長さは約  $4\text{m}$  に相当します。前章で推察したように細くて長い分子は容易にこんがらかってしまい、温度が低くなっても整然と規則正しく配列することが出来ないままに、ガラス状に固化します。1~2mもある風糸は不注意に取り扱うとすぐにこんがらかりますから、フィブロインを構成している蛋白質の分子も容易にこんがらかって長い繊維を形成しているものと思われます。その上、櫛の部分約  $0.6\text{nm}$  ( $6 \times 10^{-10}\text{m}$ ) まで近付いて互いに咬み合うように並んでいますから、極めて強力に分子同士が絡み合っています。

表 4 - 2 には代表的な繭が作る絹の繊維の長さや太さを掲げておきますが、絹の繊維の長さは 100 ~ 1500m ですから他の天然繊維と比較して格段に長く、非常に多くの蛋白質の分子でできていることがわかります。絹の繊維は直径が約  $2\text{m}\mu$  ( $2 \times 10^{-6}\text{m}$ )、引張り強さが種類に因らず約 300MPa ですから、絹の繊維 10 本で 1g の重りを吊り上げることができるかと概算されます。

表 4 - 2 絹の繊維の力学的性質

|                               | 繭     | 中国繭  | タイシルク | 山繭    |
|-------------------------------|-------|------|-------|-------|
| 長さ (m)                        | 1250  | 1400 | 320   | 480   |
| 直径 ( $\text{m}\mu$ )          | 2.2   | 3.1  | 1.5   | 6.6   |
| 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 1.259 |      | 1.244 | 1.319 |

表 4 - 2 に挙げたように絹の繊維の長さは 100 ~ 1500m ですから、繭を作るときにこのように長い繊維を蚕は体の中にどのように蓄えておくか疑問が湧いてきます。繭を作るために巻きつけるときに、蚕はフィブロインの長い繊維を糸巻きのように体の中にしまっておいて、次から次へと口から引っ張り出すのでしょうか？あるいは、蚕の口の所で次から次へと糸を作ってゆくのでしょうか？それとも、蚕の口の所でアミノ酸からフィブロインを合成しているのでしょうか？繭を作る直前の蚕を解剖しても、全く巻き込まれた糸の塊は見当たりませんから、蚕の体内には糸はまだできていません。しかし、アミノ酸から蛋白質を合成するにはかなり反応時間を要しますから、蚕の口元で瞬時に絹の繊維をアミノ酸から合成することは不可能に思われます。

著者の子供時代に、悪友たちはオニグモを捕まえてきて、内臓の部分を小さな器に取り出した後にお酢を加え、べとべとした糸を作って遊んでいました。オニグモと同じように、蚕は細く長い蛋白質を特殊な化合物を利用して水に溶かして体内に蓄えているようです。繭を作るために長い繊維が必要になったときにこの溶液を少しずつ口から吐き出すように取り出します。細く長い蛋白質は口元でこんがらかってフィブロインの繊維になると考えられています。さらに、このフィブロインにセリシンを塗して身体の周りに巻きつけてゆきますから、蚕はセリシンの粘着力で身を護る衣を纏うことができます。ナイロンなどのプラスチックを繊維にするためには大いに参考になる問題の提起になると思われれます。

蚕がやっと作り上げた繭を人間は湯の中で煮てセリシンを取り除き、生糸を横取りするばかりでなく、残酷にもさなげも容赦無く殺してしまいます。この残酷な行為に後ろめたさを感じていたためか、農村で盛んに生糸を生産していた頃には、蚕に対して「お蚕様」と敬称をつけて呼んでいたようです。養蚕が盛んに行われていた埼玉県熊谷市には、蚕の霊を慰めるために蚕霊塔が 1961 年に建てられ現在に至っています。

## 硫黄 - 硫黄結合で絡み合った羊毛の繊維

多くの動物は外界の変化や外敵から身体を護るために羽毛で包んでいますが、それらの羽毛が古くから衣服に用いられてきました。動物の毛は衣服に利用できる繊維の形をしています。特に羊や山羊や駱駝はおとなしい性質の家畜であり、その毛は繊維の長さが長く、保温性に優れていますから広く衣服に用いられています。中でもメリノ種などの多くの種類の羊毛が最も広く衣服に用いられています。カシミア種やアンゴラ種の山羊、二瘤駱駝やアルパカやラマなど駱駝科の動物の毛は肌触りや保温性に優れていますから、動物の毛の中でも高級な衣服の材料として珍重されています。

髪のコアや動物のコアや爪や蹄は全て皮膚が変形した物ですから、化学的な成分はほとんど同じで、互いに非常に似た構造を持っています。人間の髪のコアは衣服に使いやすい繊維状の形をしています。倫理的な問題などのために衣服に使われることはありません。羊毛などの動物の羽毛は成分も構造も人間の体毛と類似していますから、水との親和性や保温性など種々の性質も類似しています。そのため人間にとって最も馴染みやすく優れた着心地を持つと考えることができます。

これらの動物の羽毛は動物性繊維として古くから広く用いられてきましたが、絹の繊維と全く異なる蛋白質でできており、複雑な構造を持っています。表面は 18-メチルアイコサン酸などの長い炭素鎖を持つ脂肪酸がチオエステルの形で結合した蛋白質で覆われていますから、水をはじく性質を持っています。内部は約 87%を占める比較的柔軟性があり、水と親和性の高いケラチンと呼ばれる蛋白質で占められています。表 4-3 に掲げた羊毛ケラチンの構成アミノ酸の種類とその成分比から、単位となるアミドの原子団の分子式を  $C_{4.56}H_{7.22}O_{1.59}N_{1.32}S_{0.16}$ 、分子量を 111.04 と算出することができます。また、羊毛ケラチンの数平均分子量が 50000～80000 と報告されていますから、羊毛ケラチンは 450～720 の重合度を持つ蛋白質と概算することができます。

第3章で考えたように、直接結合していない原子の間には電子の交換に由来する Van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷による静電引力などの相互作用が起こります。羊毛ケラチンを構成するアミノ酸の大部分は側鎖に種々の原子団を持っていますから、当然、それらの側鎖の原子団同士が相互作用をして蛋白質の鎖はジグザクの直鎖から左に捩れて来ます。このように羊毛ケラチンが捩れているために、2本の羊毛ケラチンが糸を縋るように左巻きらせん状に絡まって太さ  $0.51\text{nm}$  ( $5.1 \times 10^{-10}\text{m}$ ) 長さ  $45\text{nm}$  ( $4.5 \times 10^{-8}\text{m}$ ) の繊維を作っています。蛋白質の結合距離は単位となるアミドの原子団 1 つに対して  $0.37\text{nm}$  ( $3.7 \times 10^{-10}\text{m}$ )

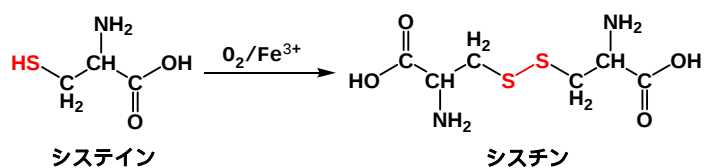


図4-5 硫黄-水素結合の酸化反応

表 4 - 3 ケラチンのアミノ酸組成

| アミノ酸     | 羊毛<br>ケラチン | 毛髪<br>ケラチン | 皮膚<br>ケラチン | 豚毛<br>ケラチン | 羽毛<br>ケラチン | 牛乳<br>カゼイン | 卵<br>アルブミン | 大豆<br>蛋白質 |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| グリシン     | 9.8        | 9.5        | 5.8        | 0.0        | 0.0        | 3.2        | 4.9        | 4.0       |
| アラニン     | 5.2        | 4.0        | 9.1        | 0.0        | 0.0        | 4.3        | 9.0        | 4.0       |
| バリン      | 4.5        | 4.7        | 6.7        | 6.3        | 10.5       | 7.4        | 7.2        | 4.8       |
| ロイシン     | 9.7        | 9.1        | 9.1        | 8.0        | 9.0        | 14.0       | 8.3        | 7.8       |
| イソロイシン   | 0.0        | 2.2        | 1.9        | 4.5        | 6.8        |            | 6.5        | 4.8       |
| プロリン     | 9.3        | 3.7        | 6.7        | 10.5       | 11.3       | 11.1       | 3.6        | 5.4       |
| フェニルアラニン | 2.5        | 2.7        | 1.4        | 2.1        | 4.6        | 3.6        | 5.4        | 5.3       |
| チロシン     | 2.9        | 3.1        | 2.6        | 2.4        | 1.8        | 4.2        | 2.3        | 3.7       |
| トリプトファン  | 1.0        | 0.7        | 1.4        | 0.0        | 0.0        | 0.7        | 0.8        | 1.3       |
| セリン      | 10.8       | 7.6        | 11.4       | 9.1        | 14.4       | 7.2        | 9.3        | 5.0       |
| スレオニン    | 6.1        | 7.2        | 5.9        | 6.7        | 5.5        | 4.9        | 4.1        | 3.5       |
| シスチン     | 11.1       | 16.0       | 8.9        | 15.0       | 10.0       | 0.3        | 1.8        | 1.3       |
| メチオニン    | 0.5        | 1.0        | 1.6        | 0.4        | 0.5        | 2.3        | 4.1        | 1.2       |
| アルギニン    | 6.7        | 9.6        | 2.9        | 7.9        | 6.4        | 2.8        | 3.9        | 7.7       |
| ヒスチジン    | 0.8        | 0.9        | 2.2        | 0.9        | 0.4        | 2.4        | 1.8        | 2.7       |
| リジン      | 2.1        | 2.8        | 6.4        | 3.3        | 1.3        | 6.7        | 5.2        | 6.1       |
| アスパラギン酸  | 6.1        | 8.0        | 4.2        | 7.6        | 7.8        | 6.4        | 8.3        | 11.5      |
| グルタミン酸   | 10.8       | 14.8       | 11.6       | 15.3       | 9.8        | 18.3       | 13.4       | 19.2      |

と見積もることができ、重合度が 450～720 ですから、真っ直ぐなジグザグ構造と仮定すれば羊毛ケラチンの分子の長さは 170～270nm(  $1.7 \sim 2.7 \times 10^{-7} \text{m}$  )と概算できます。この概算値と比較するときに、羊毛の繊維を形作っている羊毛ケラチンは約 5 分の 1 まで捩れて縮まっていることになります。この 2 本の左巻きに縮まり絡まっている繊維がさらに 2 本絡まって 2 重に縀りの掛かった太さ 3nm (  $3 \times 10^{-9} \text{m}$  ) の繊維になっています。これらの繊維が集まって糸を縀るように絡まり長い繊維に作り上げられています。

水素 - 硫黄結合を持つメルカプタン類は空気や種々の金属酸化物などの酸化剤により、図 4 - 5 に示すように硫黄—硫黄結合を容易に形成して 2 量化します。必須アミノ酸のシステインは側鎖に水素 - 硫黄結合を持っていますから、肺で空気により酸化状態になった赤血球の働きにより、近くに存在するシステインと反応して容易に硫黄 - 硫黄結合を形成します。このようにシステインが硫黄—硫黄結合により 2 分子結合して 2 量化した化合物をシスチンと呼んでいます。

表 4 - 3 には羊毛や頭髮や皮膚や豚毛や羽毛のケラチンのほかに、牛乳や卵や大豆の蛋白質を構成するアミノ酸の成分も掲げておきましたが、ほかの通常の蛋白質に比べてケラチン類は極端にシスチンの割合が高くなっています。多くの羊毛ケラチンがロープ

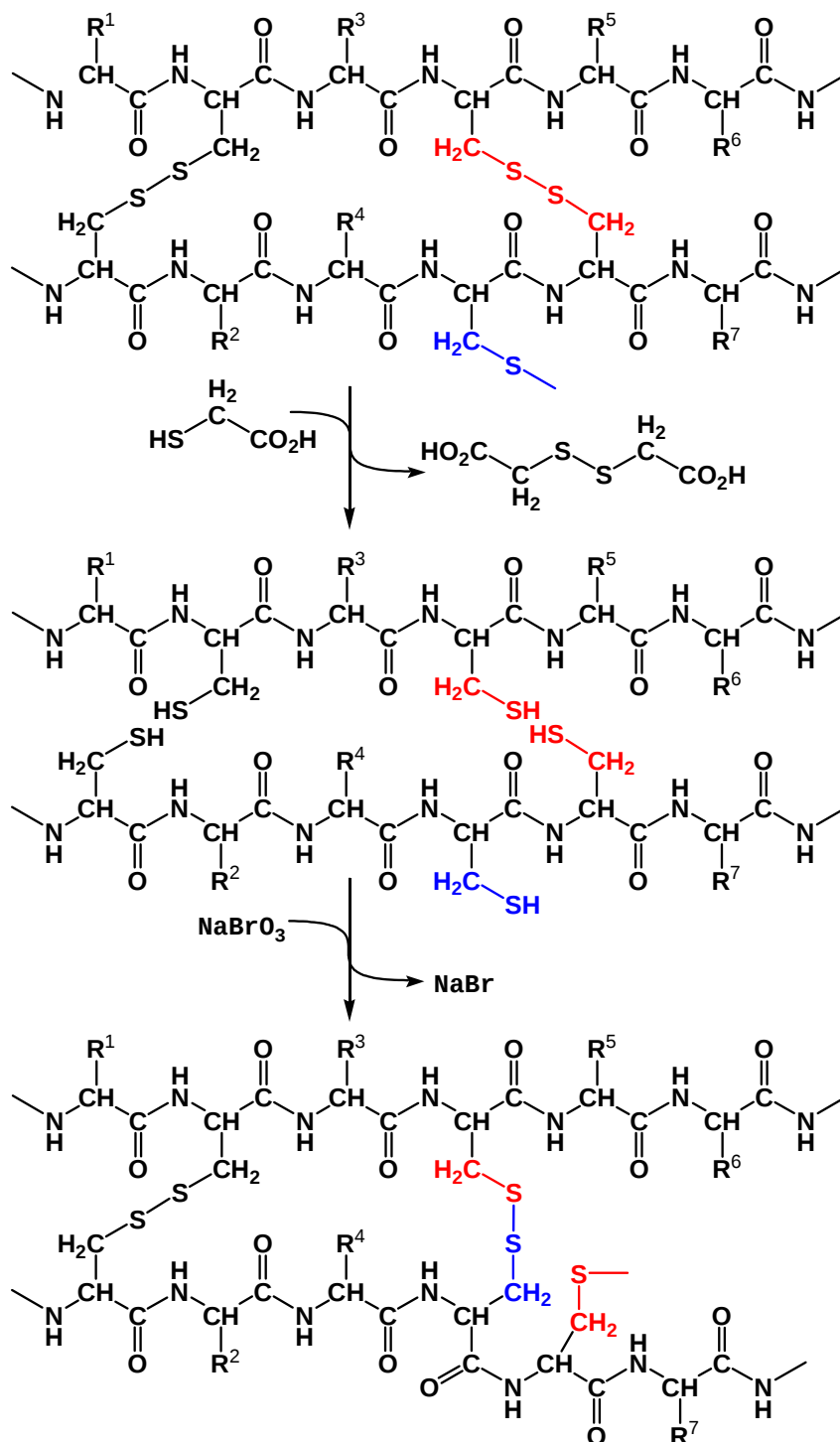


図4 - 6 パーマネントの化学反応

やワイヤーのように 2 重 3 重に縊りをかけられて羊毛の繊維になっていますが、その羊毛ケラチンにはシスチンの前駆体となるシステインが含まれていて、シスチンに酸化されるときに硫黄 - 硫黄結合を形成して羊毛ケラチンの鎖が架橋されます。この硫黄 - 硫黄結合による架橋は糸を縊るように絡まっている羊毛ケラチンの繊維をさらに強く絡ませて解けなくしています。豚毛や毛髪のように比較的硬い繊維ではシスチンの成分比が高く、硫黄—硫黄結合による架橋が多く、ケラチンが強く絡まっています。同じケラチンの構造を持っていても皮膚のケラチンはシスチンの割合が低く柔軟な性質を示しています。爪や蹄はさらに多くのシスチンを含むケラチンですから、硫黄 - 硫黄結合により強く架橋されており極めて硬い性質を示しています。

硫黄 - 硫黄結合は還元することにより、容易に水素 - 硫黄結合を持つ 2 つの分子に分解することが出来ますから、ケラチンを架橋しているシスチンもシステインに還元すれば繊維を纏めている絡みが弱くなります。毛髪を図 4 - 6 に示すようにチオグリコール酸ナトリウムなどで還元しますと、毛髪ケラチンに含まれているシスチンが還元されてシステインに変化しますから、架橋が切れてケラチンに多くの水素 - 硫黄結合を持つ側鎖が生成します。このように還元された状態の毛髪をカラーなどに巻きつけて形を整えた後に、過酸化水素あるいは臭素酸ナトリウムの水溶液で酸化しますと、変形したままで近くにある別のシステインが硫黄 - 硫黄結合してシスチンとなり、新たに架橋されて強い絡みを持つ毛髪に再現されます。これが美容室で行われているパーマネントの化学変化ですが、ここで用いられているチオグリコール酸ナトリウムは酸性ではチオグリコール酸を遊離し、極めて強い不快臭を発します。蛇足ながら、化学薬品の性質を示す本にはチオグリコール酸カルシウムが脱毛剤として作用するという記載があります。羊毛あるいは毛織物に同じような還元・酸化処理を行えば、パーマネントプレスとしてズボンに折り目を付けたり、プリーツスカートの襞を整えることができます。

摩擦係数に影響を与える繊維の表面の状態と繊維の間に働く押し付け合う力(荷重)に依存する摩擦力を相互作用にして、細い繊維から強く長い糸やロープやワイヤーに 2 重 3 重に縊り上げています。最も代表的なメリノ羊毛は平均的な繊維の長さが 80mm、太さが  $20\mu (2 \times 10^{-5}m)$  の形をしていますから、20000 本以上の細くて短い羊毛ケラチンがロープやワイヤーのように 2 重 3 重に縊りをかけられて羊毛の繊維になっていますが、そこには分子間に働く Van der Waals 力などの相互作用のほかに、シスチンの硫黄 - 硫黄結合がケラチン分子を直接結び付けています。さらに、羊毛ケラチンの間に種々の蛋白質が複雑に埋め込まれて、羊毛の繊維が強く長い繊維を形作っています。

## ブドウ糖が繋がっている木綿と麻

木など大きな植物がその形を保つために、重量に耐えるようにしっかりした細胞壁を持っています。植物の細胞壁の主成分はセルロースで、毎年全世界で約  $10^{15}kg$  も生合成されています。自然界に存在する種々の植物の中にはセルロースを主成分とする長い繊

維状の細胞壁を持っている物が多くありますが、その繊維の中で綿と麻は最も衣服の材料として利用しやすいセルロースです。

綿は戦国時代から江戸時代にかけて日本に広く普及したアオイ科の草で、高さ 0.6 ~ 1m まで成長し、卵形の果実を結び、黄褐色の長い毛に覆われた種となります。タンポポやヤナギランなどの繁殖と同じように、綿は熟すると長い毛のついた種が風に乗って遠くまで運ばれて繁殖してゆきますが、セルロースでできているこの長い毛を集めて糸に紡ぎ、布に織ると木綿（もめん）が出来上がります。綿には多くの種類がありますが工業的な紡績に適しているために、主にヒルスツム種とバルバデンセ種が約  $4.9 \times 10^7$  t 毎年生産されており、代表的な綿の輸出国は米国とオーストラリアとウズベキタンです。中央アメリカが原産のヒルスツム種は米国で品種改良されてアメリカ綿と呼ばれるようになり、ペルー原産のバルバデンセ種はエジプト綿に品種改良され世界中で生産されています。東洋紡績の報告によりますと、これらの綿は繊維の長さが 34 ~ 37mm、太さが  $1.3 \sim 1.6 \mu\text{m}$  ( $1.3 \sim 1.6 \times 10^{-6}\text{m}$ )、強さが 450 ~ 550MPa と見積もられています。ウズベキスタンで生産されているヒルスツム種のウズベク綿は長さ 27 ~ 30mm、太さ  $1.3 \sim 1.8 \mu\text{m}$  ( $1.3 \sim 1.8 \times 10^{-6}\text{m}$ )、強さ 300 ~ 360MPa ですから、若干太くて柔らかい繊維です。綿が花から種子に成熟すると共に綿の繊維の中に含まれる水が蒸発して乾燥しますから、綿の繊維は表 4 - 4 に示すように約 90% までセルロースの割合が上昇し、次第に扁平になり縮れてきます。この縮れた繊維が衣服には適している物と思われます。

表 4 - 4 綿繊維の化学組成

| 成分    | 重量比 (%)     |
|-------|-------------|
| セルロース | 82.0 ~ 89.0 |
| 水分    | 7.0 ~ 10.0  |
| ペクチン  | 0.6 ~ 1.1   |
| 蛋白質   | 1.0 ~ 1.8   |
| 有機酸   | 0.5 ~ 0.9   |
| 蠟質    | 0.4 ~ 0.9   |
| 灰分    | 0.6 ~ 0.9   |
| その他   | 1.0         |

綿の繊維は主成分がセルロースですから、セルロースの構造を調べて見ましょう。セルロースの構成単位となっているブドウ糖は炭素原子 5 個と酸素原子 1 個からなる 6 員環の椅子型構造をしており、酸素原子を含む水酸基とヒドロキシメチル基が水素のほかに結合しています。嵩の小さな水素原子がブドウ糖の環の上下方向 (axial 方向) に、嵩高い水酸基とヒドロキシメチル基が環の横方向 (equatorial 方向) に結合していますから、全体的にブドウ糖は平面の構造をしています。ブドウ糖がセルロースのように 2 分子結合したグルコピラノースの分子模型の図を図 4 - 7 の (A) と (B) に 2 方向から示しておきますが、6 員環の椅子型構造は比較的に平面に近い構造を持っており、その構成単位となるブドウ糖の長さは約 0.54nm ( $5.4 \times 10^{-10}\text{m}$ ) と見積もることができます。この平面の構造を持つブドウ糖が図 4 - 8 のように、裏表に交互に連続的にアセタール結合と呼ばれる結合により繋がった構造をしていますから、セルロースの分子は長い帯

状の形をしていると思われます。しかもセルロースの帯には酸素 - 水素結合を持つ水酸基が縁に付いています。

綿の繊維は内部に層状をしたセルロースの層があり、その外側を厚いセルロースの層が包んでいます。内側のセルロースは分子量 2100000 ~ 2300000、重合度 13000 ~ 14000 ですから、 $7.1 \sim 7.6 \mu$  ( $7.1 \sim 7.6 \times 10^{-6} \text{m}$ ) の長さを持つ帯状の分子と概算できます。この帯状の分子が 100 本ほど束になって基本となる太さ約  $5 \text{nm}$  ( $5 \times 10^{-9} \text{m}$ ) の繊維を形作っています。この基本となる繊維が包帯を巻くように螺旋状に巻かれて層を作っています。外側のセルロースは分子量 320000 ~ 970000、ブドウ糖

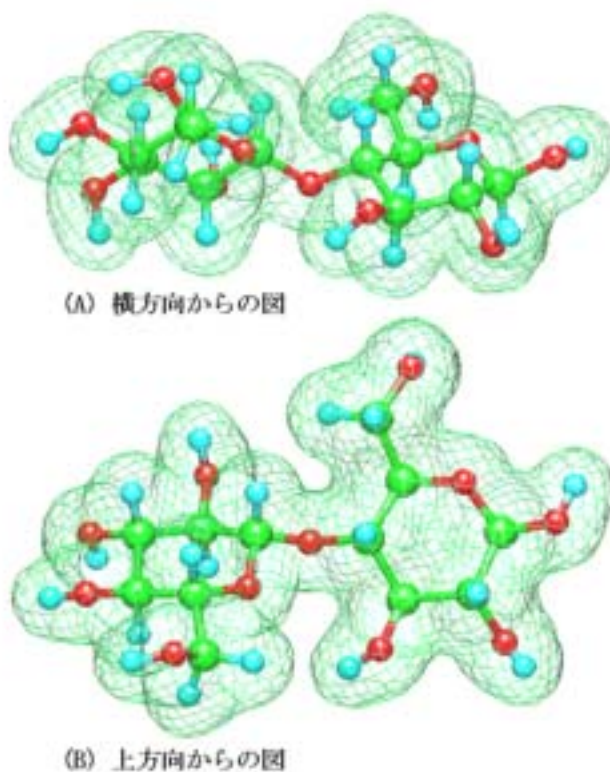


図4-7 グルコピラノースの分子模型図

の重合度 2000 ~ 6000 と見積もられていますから、 $1.1 \sim 3.3 \mu$  ( $1.1 \sim 3.3 \times 10^{-6} \text{m}$ ) の長さを持つ帯状の分子と概算できます。この若干短い分子が綿の繊維に平行な方向に並んで網を作るように内部の螺旋状の繊維を包んでいます。このように、セルロースの分子が 100 本も束になって繊維になったり、セルロースの分子が平行に並んで網目状になるためには、セルロース分子の間に強い相互作用が欠かせません。セルロースの分子は

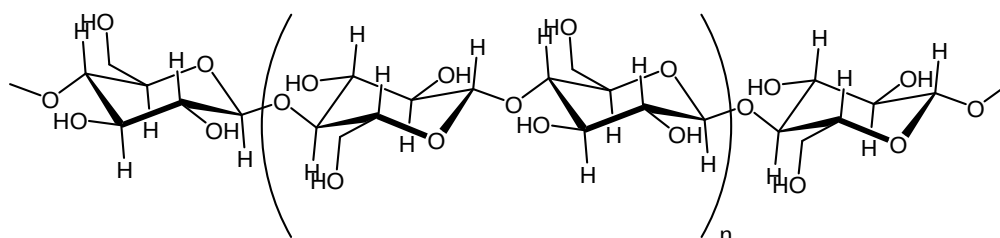


図4-8 セルロースの構造

帯状になり、その縁に多くの酸素 - 水素結合を持つ水酸基が並んでいますから、この水酸基間の水素結合によりセルロース分子が相互作用して結びついていると考えられま

す。

次に、麻の繊維についても考えて見ましょう。中央アジア原産のクワ科の一年草で、高さ1～3mまで成長する麻の茎の皮から繊維をとり、乾燥すると長いセルロースの糸が得られます。この糸を布に織った物が麻布で日本への渡来も古く、古代から衣服に利用されてきました。麻には性質が異なる亜麻(リネン)、苧麻(ラミー)、黄麻(ジュート)、大麻、洋麻(ケナフ)、マニラ麻などの種類があり衣服に用いられています。亜麻は25%ほどのペクチンと70%のセルロースで構成されている長さ25～30mm、太さ15～18 $\mu$ ( $1.5 \sim 1.8 \times 10^{-5}m$ )の繊維です。苧麻はセルロースだけでできた長さ60～250mm、太さ20～80 $\mu$ ( $2 \sim 8 \times 10^{-5}m$ )のかなり太くて長い繊維です。黄麻はセルロースとリグニンが複合化した長さ1.5～5mm、太さ20～25 $\mu$ ( $2 \sim 2.5 \times 10^{-5}m$ )の短い繊維が束になって長さ2.5～5mの長い繊維を作っています。マニラ麻は葉から取り出された長さ2～12mm、太さ10～50 $\mu$ ( $1 \sim 5 \times 10^{-5}m$ )の比較的太い繊維です。

麻の繊維も内側の繊維の束を網目状になったセルロースが包み込む形をしています。麻の繊維の内側でセルロースの束が繊維の方向と平行に並んでいます。この束になって並んでいる帯状のセルロースは縁の部分の水酸基で水素結合をしていますから、強く長い繊維を作っています。麻の繊維は内側のセルロースの並び方が綿の繊維における内側のセルロースの並び方と違いますから、繊維の性質も当然異なり、最適な繊維の利用法もかなり異なってきます。表4-5に掲げた綿と4種の麻の力学的性質からは綿の繊維が絹糸によく似ていますが、若干、柔軟性に欠けています。麻の繊維は内側のセルロースが繊維と平行な方向に並んでいますから、大きな引っ張り強さを示し、高い弾性率と低い破断伸び率を持っています。この力学的な指標から麻の繊維は応力に対して強く、変形し難い性質を示しますが、大きな変形もせずに破断することを意味しています。そのため、麻の繊維は肌に直接触れる下着などの衣服には適しませんが、繊維の変形し難い性質は衣服の型崩れを少なくしますから、武士の礼服となった袴や夏の背広など外側には織る衣服に適しています。さらに、大きな歪みもなく応力に対して大きな引っ張り強さを示す麻の繊維は、ロープや紐や布袋などの力の掛かり易い物への用途に適しています。

表4-5 綿と麻の力学的性質

| 繊維         | 亜麻       | 苧麻           | 黄麻      | 洋麻          |
|------------|----------|--------------|---------|-------------|
| 引張り強さ(MPa) | 345～1035 | 400～938      | 393～773 | 330～594     |
| 弾性率(MPa)   | 27600    | 61400～128000 | 26500   | 25400～45700 |
| 破断伸び(%)    | 2.7～3.2  | 3.6～3.8      | 1.5～1.8 | 1.2～1.4     |

生物は水に溶ける素材から水に溶けない物質を化学反応により作り出して、複雑な生

命維持のための反応に利用しています。その生命維持のために生物が造った種々の物質の中から、衣服に適した繊維を見つけ出して利用してきました。現在、そのような天然繊維として、羊や山羊や駱駝などの動物の羽毛と絹と綿と麻の繊維が世界中で広く使われています。それらの繊維の長さや太さなどの形状、引っ張り強さや弾性率や破断歪みの大きさなどの力学的性質、保温性や柔軟性や肌触りなど種々の性質の違いにより衣服への適正が異なってきます。このような性質はその材質と構造に由来していることを本章で見ましたが、性質と構造の相関性から衣服により適した繊維を合成するための大切な暗示を与えられると思います。