

絹のメカノケミカル反応に関する研究 II

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	大木, 良一 平林, 潔 荒井, 三雄 重松, 正矩
巻/号	49巻1号
掲載ページ	p. 39-44
発行年月	1980年2月

絹のメカノケミカル反応に関する研究 II. 有機溶媒中における絹糸の機械的性質

大木良一・平林 潔・荒井三雄・重松正矩

小金井市中町・東京農工大学工学部 (〒 184)
(1979年7月28日受理)

Ryoichi OKI, Masanori SHIGEMATSU, Kiyoshi HIRABAYASHI and Mitsuo ARAI :
Studies on the mechanochemical reactivity of silk fibroin. II. Mechanical prop-
erties of silk fibers in organic solvents.

絹糸を有機溶媒で処理すると収縮力が発生することは前報(平林ら, 1979)で報告した。本報ではこの収縮力がほぼ一定になった状態で溶媒中における絹糸の機械的性質を調べ、内部微細構造との関係を考察した。

なお、溶媒の温度を変化させた場合の絹糸の収縮挙動および溶媒の絹糸に対する活性化エネルギーについても検討した。

材 料 と 方 法

1. 材 料

前報(平林ら, 1979)と同じ方法で調整した絹糸を使用した。

2. 有機溶媒

試薬一級のアルコール類, エーテル類その他前報(平林ら, 1979)と同じ有機溶媒25種類を使用した。

3. 収縮応力の測定

前報(平林ら, 1979)の装置を用いた。

4. 有機溶媒中の絹糸の機械的性質

東洋ポールドウイン製テンシロン UTM-II 型を使用し、有機溶媒中に10分間放置して収縮応力がほぼ一定になった状態で、溶媒中での絹糸の切断強度、切断伸度およびヤング率を測定した。絹糸を4本束ね試料長 30mm, 引張り速度 40mm/min で測定した。

5. 有機溶媒の温度と収縮応力の関係

有機溶媒の温度を20°C, 40°C, 60°C, 80°Cの4段階にとり、前報(平林ら, 1979)と同様な方法で収縮応力を測定した。使用した溶媒はエチルアルコール, プロピルアルコール, アセトン, メチルアルコール, トルエン, 0-キシレンで、これらで収縮応力の異なる有機溶媒を代表させた。

6. 有機溶媒の温度と絹糸の機械的性質

エチルアルコール, メチルアルコールの温度を20°C, 40°C, 60°C, 80°Cの4段階にとり、前記4と同様な方法で溶媒中での切断強度、切断伸度およびヤング率を測定した。

7. 有機溶媒に浸漬した時間と機械的性質

収縮応力がピークに達する前後の時間だけ絹糸を有機溶媒に浸漬し、溶媒中での切断強度およびヤング率を前記4と同様な方法で測定した。有機溶媒は、収縮応力曲線にピークが認められるものとしてエチルアルコール(ピークに達する時間5分), メチルアルコール(30秒), アセトニトリル(5分)を、また応力緩和がなく収縮応力曲線にピークが存在しないものとしてジクロロメタンを使用した。

8. 活性化エネルギーの測定

図1のような実験装置を作成し、溶媒の温度を毎分3°Cの割合で上昇させ、絹糸の収縮量を測定した。絹糸は5cmで10本束ね、下部のみを固定し、絹糸に極く僅かの荷重が加わる程度のおもりで滑車

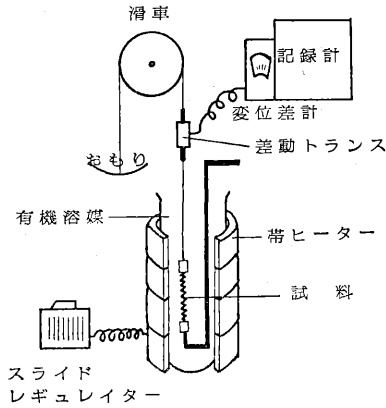


図1 活性化エネルギー測定装置

の両側の重量をつり合わせる。この絹糸を有機溶媒中に浸漬させ、溶媒の温度を上昇させながら生じる収縮量の変化を差動トランスで感知し記録した。このデータから1分間の絹の収縮率 (ΔS) をその1分間の溶媒の温度上昇の割合 ($\Delta T \doteq 3^\circ\text{C}/\text{min}$) で割ったものの \ln 値 ($\ln \frac{\Delta S}{\Delta T}$) を縦軸に、横軸を絶対温度の逆数 ($\frac{1}{T} \times 10^3$) にとり、この $\ln \frac{\Delta S}{\Delta T}$ をプロットして得られた傾きに気体定数 ($R=8.32\text{jou}/\text{deg} \cdot \text{cal}$) を乗じたものを活性化エネルギーとした。

結果と考察

1. 有機溶媒中の絹糸の機械的性質

収縮応力を生じる際、絹糸にどのような変化が生じているかを知るため溶媒中の機械的性質を測定し、収縮応力に対する関係を図2, 3, 4に示した。収縮応力の増加と共にヤング率と切断強度が上昇し、切断伸度が下がった。これは収縮応力の高い溶媒ほど絹糸がその中で硬くなったことを示している。

つぎに溶解度パラメーターに対してプロットした機械的性質を図5, 6, 7に示した。絹糸の溶解度パラメーター $\rho F=12.3$ 付近においてヤング率、強度は最高値をとり、伸度は最低値をとる曲線が得られ、絹糸に近い溶解度パラメーターを持つ溶媒ほど絹糸を硬化させていることがわかった。

2. 有機溶媒の温度と収縮応力

図8, 9に示すように、有機溶媒に浸漬する温度が高い程収縮応力が減少した。また、今回の実験ではすべての溶媒について収縮応力の緩和現象が見られ、処理温度が高いほど著しい傾向がみられた。ま

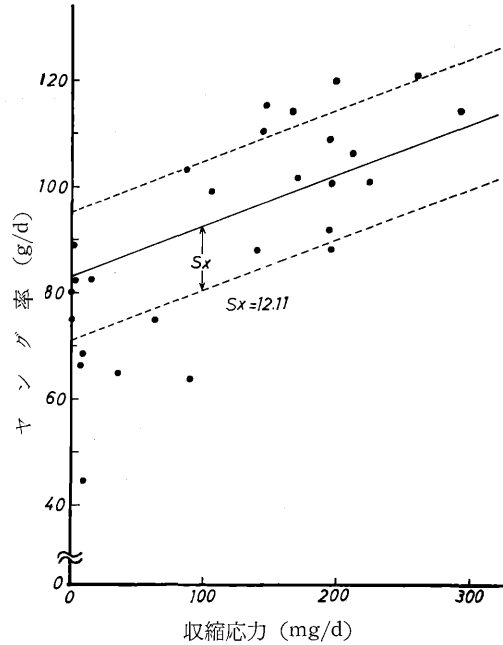


図2 有機溶媒中における絹糸の収縮応力とヤング率の相関 (図中の S_x は標準偏差)

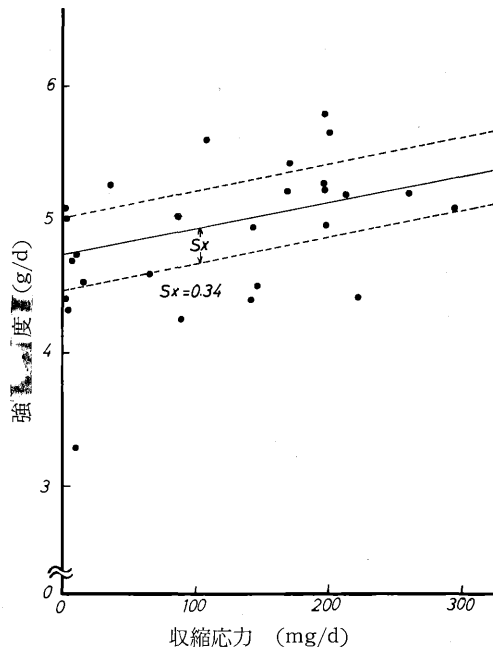


図3 有機溶媒中における絹糸の収縮応力と強度の相関

た緩和が始まる時間、つまり収縮応力がピークに達する時間も処理温度の上昇に伴い早くなった。

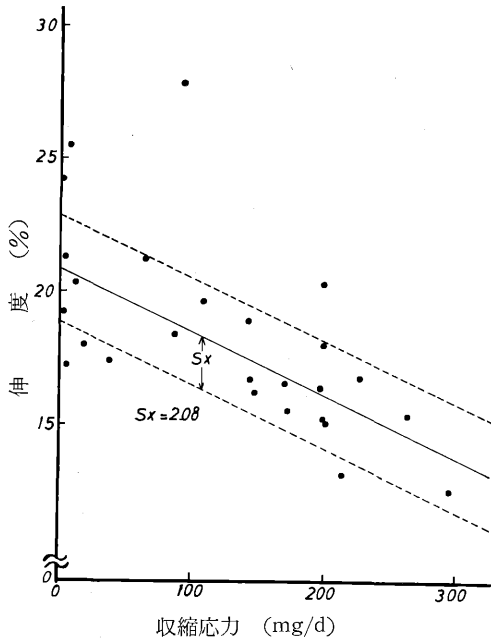


図4 有機溶媒中における絹糸の収縮応力と伸度の相関

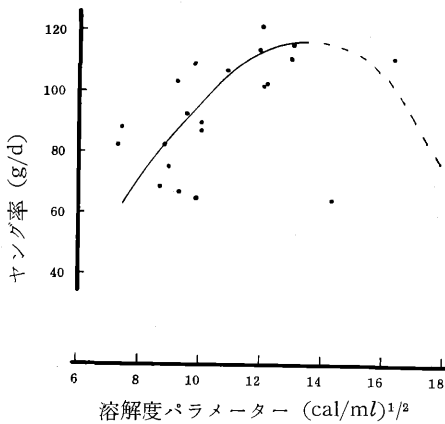


図5 有機溶媒中における絹糸のヤング率と溶解度パラメーターの相関

温度が上昇すると溶媒の溶解エネルギーが増すので(繊維物理学, 1962), 分子間結合による網目の切断も増加して収縮応力の発生は速くなる。しかし、温度が上昇し溶解力が増せば絹糸の粘性も急激に減少して緩和速度が大きくなるので、生じた収縮応力は緩和により吸収されて相殺され、測定される収縮応力は小さくなる。0-キシレン、ヘキサンでは他と逆に収縮応力が高くなっており、またプロピルアルコール、トルエンでは収縮応力が一旦高くなった

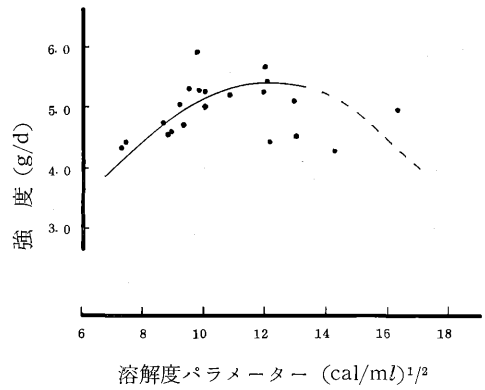


図6 有機溶媒中における絹糸の強度と溶解度パラメーターの相関

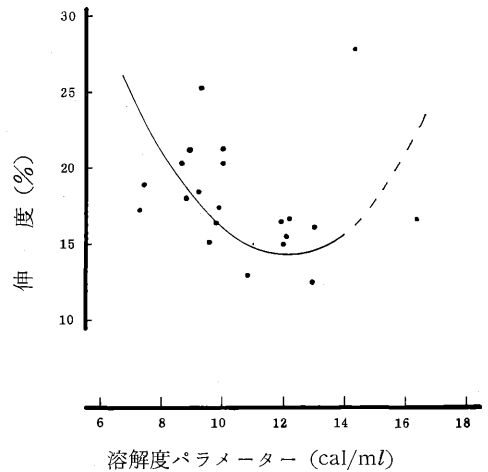


図7 有機溶媒中における絹糸の伸度と溶解度パラメーターの相関

後、減少している。前者は常温では収縮応力を発生させる力が極めて弱いが、温度を上げると収縮応力の発生の原因となる溶解性が増加するため、収縮応力も増加したのであろう。しかし溶解性が増してもこれらの溶媒にはこの温度では応力の緩和を起こさせるまでの溶解力はないので、温度が上がって溶解性が増した分に対応するだけの収縮応力が発生したと考えられる。プロピルアルコール、トルエンの場合もこれと同じと考えられ、収縮応力がピークに達する温度付近から溶媒の溶解力が強くなり、緩和が起きたのである。これら収縮応力の緩和と溶解の関係をさらに裏付けるため、次の実験を行なった。

3. 有機溶媒の温度と絹糸の機械的性質

図10, 11, 12に示す様に、処理温度が高くなるにつれてヤング率、切断強伸度が減少した。これは溶媒浸漬により絹糸が弱くなったことを意味し、機械

的性質に寄与する構造の一部が溶解の方向に変化することを推定させる。

4. 有機溶媒に浸漬した時間と機械的性質
収縮応力が緩和し始める前後の時間だけ溶媒に浸

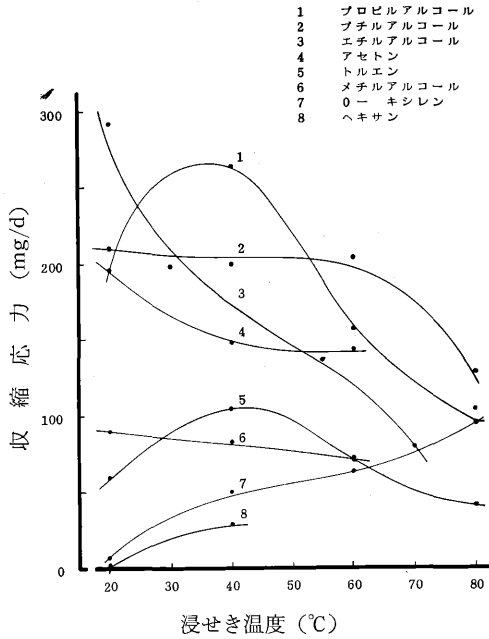


図8 有機溶媒の温度と収縮応力

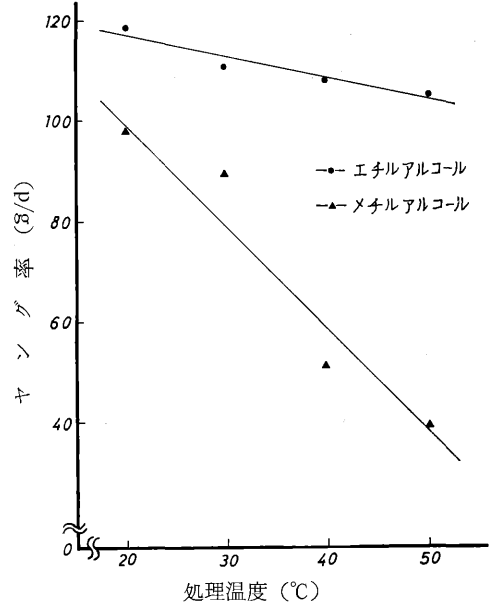


図10 アルコール中における処理温度とヤング率の関係

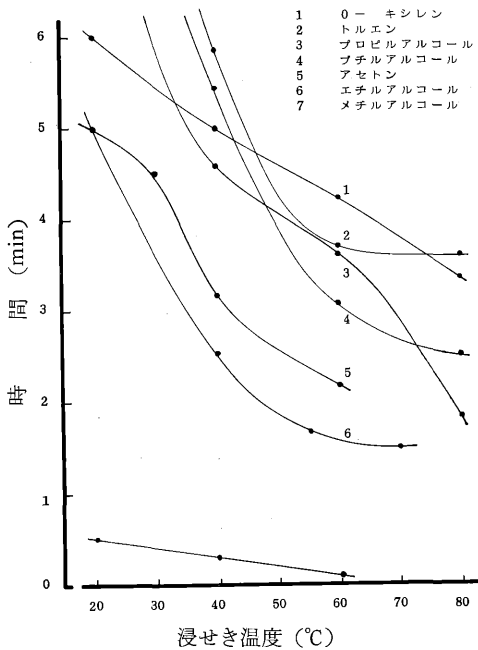


図9 有機溶媒の温度と収縮応力が平衡に達する時間

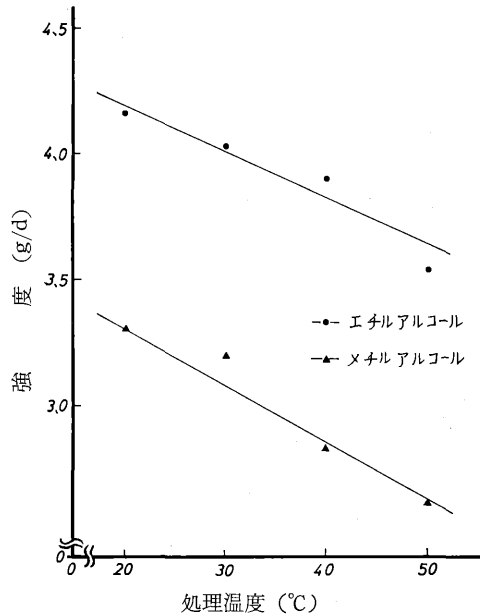


図11 アルコール中における処理温度と強度の関係

表1 収縮応力の緩和現象を起こす前後の機械的性質

溶媒名	応力緩和を起こす前				応力緩和を起した後			
	時間 (分)	ヤング率 (g/d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	時間 (分)	ヤング率 (g/d)	強度 (g/d)	伸度 (%)
メチルアルコール	浸漬直後	65.3	3.5	30.8	3	63.5	2.9	30.2
エチルアルコール	3	65.5	3.6	19.5	9	74.9	4.1	18.0
アセトニトリル	3	69.3	3.2	23.2	9	59.3	3.2	24.9
ジクロルメタン (応力緩和なし)	3	59.1	3.7	26.8	9	52.3	4.3	28.3

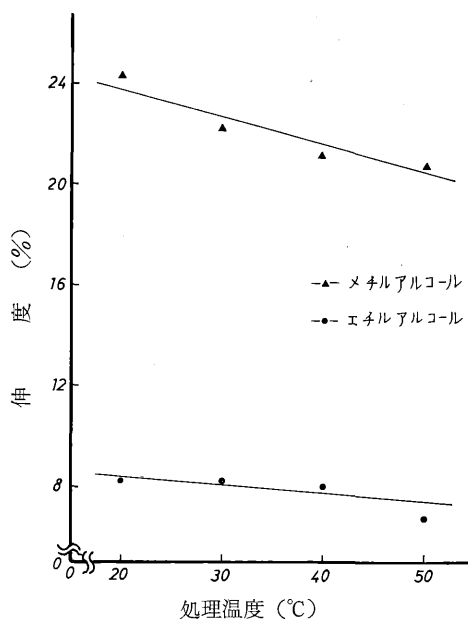


図12 アルコール中における処理温度と伸度の関係

漬した絹糸の機械的性質を測定することにより、絹糸に生じた変化を考察し、収縮応力発生の原因と応力緩和の原因を追求した。表1にその結果を示す。

メチルアルコールでは溶媒の温度を上げた場合と同様、応力緩和を起した後ではヤング率、切断強伸度がすべて低下したが、エチルアルコール、アセトニトリルにおいては低下しなかった。前報(平林ら, 1979)に示した様にメチルアルコールに比べエチルアルコール、アセトニトリルでは応力緩和が極く僅かなので、常温では機械的性質に現われる程の溶解力はないためである。よって応力緩和がなかったジクロルメタンと同じ様な機械的性質を示した。

5. 有機溶媒による活性化エネルギー

図13に示す様に絹糸の収縮応力が大きいものほど

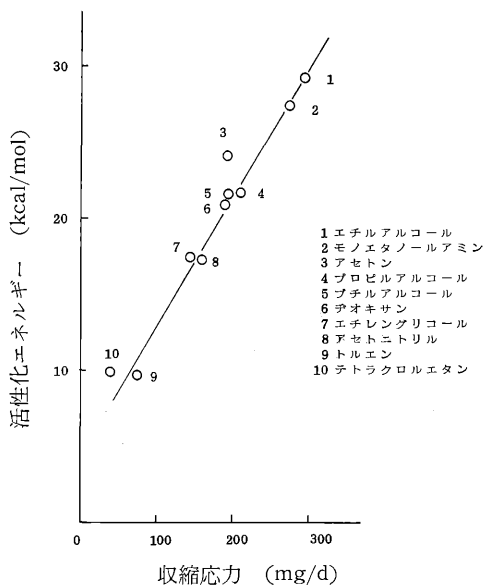


図13 絹糸の収縮応力と活性化エネルギーの相関

活性化エネルギーも高い値を示した。活性化エネルギーによってフィブリン分子の分子間力が切断され、絹糸中に存在した弾性ひずみが回復し、エネルギーの安定な状態に戻ったものと考えられる。このひずみを回復する力が収縮応力になるので、活性化エネルギーが大きいほど収縮応力も大きくなる。活性化エネルギーは最も大きいエチルアルコールでも 29.1kcal/mol であって、絹の主鎖を構成する共有結合を切断するに足る大きさではなく、側鎖間の水素結合、ファンデルワールス力等による分子間結合だけを切断していると思われる(牧, 1977)。これまでの考察と合わせて考えれば、分子間力を切断する力は溶媒の溶解力で、絹の溶解度パラメーター($\rho F = 12$)に最も近い溶解度パラメーターを持つ溶媒において最大となる。すなわち、絹糸を溶媒で処理し

た時に溶媒の溶解力が非結晶領域中の絹糸の分子間結合を切断するので、ひずみが回復し、その力が収縮応力として現れると考察される。この際両端が固定されておれば、溶媒と絹糸の分子間に生ずる収縮力のため非晶領域における分子鎖は再配列させられるので絹糸は硬化する。さらに溶媒の浸漬時間が長くなったり、昇温による溶媒の分子運動が活発化すると分子間により多くの溶媒分子が入り込み、溶解現象が進行して粘性流動がはやまり応力が緩和される。

摘 要

絹糸に収縮力を発生させる有機溶媒中で、その収縮力が一定になったとき絹糸の機械的性質を調べるとともに、熱的考察を行ないつぎのようなことを明らかにした。

1. 溶媒中での絹糸の強力、ヤング率は、絹の溶

解度パラメーター $\rho F=12$ 付近で最大となり、伸度は最少値を示した。

2. 溶媒の温度が高いほど絹の収縮応力は減少し、緩和時間もはやくなった。

3. 収縮応力が大きく、緩和までの時間が速い溶媒で絹糸を処理すると、機械的性質は若干劣化した。

4. 溶媒の作用により生ずる収縮力と活性化エネルギーは比例関係にある。

文 献

- 平林 潔・大木良一・重松正矩・荒井三雄：日蚕雑，49，27—31。
 牧 広(1977)：高分子の本質，pp. 52—67，地人書館，東京。
 繊維学会編(1962)：繊維物理学，pp. 192—197，丸善，東京。