

吸湿に伴う絹フィブロインの分子配向度低下

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	塚田, 益裕 奈倉, 正宣 石川, 博
巻/号	58巻4号
掲載ページ	p. 327-331
発行年月	1989年8月

吸湿に伴う絹フィブロインの分子配向度低下

塚田益裕¹⁾・奈倉正宣²⁾・石川 博²⁾

1) 茨城県つくば市・農林水産省蚕糸・昆虫農業技術研究所 (〒 305)

2) 上田市・信州大学繊維学部 (〒 386)

(1989年4月12日 受領)

MASUHIRO TSUKADA¹⁾, MASANOBU NAGURA²⁾ and HIROSHI ISHIKAWA²⁾ Effect of the moisture absorption on the structural changes of silk fibroin fiber

The effect of the moisture absorption on the fine structural changes of silk fibroin fiber was carefully examined by thermomechanical analysis, X-ray diffractometry and on the basis of the results of refractive index and strength-elongation measurements. Increase of the moisture absorption caused a decrease of birefringence of the silk fiber. Rupture strength of the sample fiber decreased gradually, while the elongation at break clearly decreased when the amount of moisture absorption increased. The amount of the contraction appeared on the thermomechanical curve of silk fiber in the temperature range 130-190°C increased gradually with increasing the amount of the moisture absorption. However, the molecular orientation estimated from the X-ray diffraction curve corresponding to the molecular orientation of the crystalline region stayed unchanged regardless of the moisture absorption. These findings suggest that the decrease of the molecular orientation of the silk fibroin fiber is greatly attributed to the decrease of the molecular orientation in the amorphous region but not in the crystalline region. (¹⁾National Institute of Sericultural and Entomological Science, Owashi, Tsukuba, Ibaraki 305, ²⁾Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Nagano 386)

吸湿処理に伴って生ずる絹糸の微細構造の変化を明らかにするため、吸湿量の異なる絹糸の機械的性質、熱機械的性質およびX線回折の測定ならびに試料の分子配向度を鋭敏に定量化できる複屈折測定を行った。試料の複屈折は、吸湿率が増加すると次第に減少した。絹糸の強度は徐々に低下するのに対して、切断伸度は目立って増加した。また130-190°C付近での試料の収縮飽和量は増加した。しかし、吸湿量が飽和状態に達した絹糸の結晶領域に対応する分子配向度は、標準状態で吸湿した絹糸の分子配向度と同一であった。従って、吸湿処理による試料の分子配向度低下は、非晶領域における分子の乱れにより特異的に起こるものと断定できる。こうした知見に基づき吸湿過程で生ずる絹糸の構造変化のモデルを提案した。

絹繊維の実用的性能は、試料に含まれる水分子とフィブロイン分子との相互作用により左右されるといっても過言ではない。特に、絹蛋白繊維は吸湿性が高いため、こうした傾向はさらに顕著である。こうした両者の相関を究明するため、保存環境要因の一つであると考えられる水分と絹の保管との関係が、意識的に検討されてきた(森本ら, 1972; 平林,

1981; 松村ら, 1986; 胡ら, 1987)。絹フィブロインの機械的性質は、分子の配向度と密接に関連することが知られている。配向度は、複屈折の測定によるものの他、X線回折強度曲線からも求められる分子配向度の測定によって評価できる。複屈折は非結晶領域と結晶領域からの試料全体の分子配向性を、X線回折手法により求めた分子配向度は結晶領域の

分子配向性を示すため、分子配向度が持つ物理的意味を明確にしつつ試料特性を評価する必要がある。

本研究では、吸湿状態にある試料の結晶、非結晶、両領域での分子配向特性と、複屈折とX線回折手法により求めたX線分子配向度とを比較することにより、絹の微細構造と機械的性質との関係を論議した。

材料と方法

1. 材料

家蚕交雑種(日135号×支135号)の乾燥繭から、一粒繰法で繭糸を調製した。この糸条を乱れないように僅かに緊張した状態下に0.5%石けん液で1時間煮沸した後、十分水洗したものを実験に供試した。こうして作成した絹フィブロイン繊維を、本文では特に断らない限り、絹糸と呼ぶこととする。

屈折率は石川・窪田(1953)に準じ、絹糸の複屈折を測定した。測定温度は $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、測定光源

はNaランプを用いた。

絹糸の強度・伸度の測定は、東洋ポールドウィン製テンシロン万能引張試験機 UTM-II 型を用い、塚田・青木(1985)の報告と同じ条件で行った。異なる相対湿度の雰囲気中(0, 20, 40, 60, 80% RH)において試料絹糸を2週間放置し、吸湿量が平衡状態に達した試料を用いて、屈折率測定ならびに機械的性質を測定した。相対湿度0, 20, 40, 60, 80%の雰囲気下で放置し、吸湿量が平衡に達して試料の吸湿率を重量乾燥法により求めたところ、それぞれ0, 4.2, 6.6, 10.1, 15.1%であった。

2. 実験方法

熱機械的(TMA)測定は、理学電機(株)製熱機械的測定装置を用い昇温速度、試料長、測定レンジ、測定雰囲気は、それぞれ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 15mm, $500\mu\text{m}$, 窒素ガス中であった。

X線分子配向度(f_x)の測定は、理学電機(株)製 Diffractometer, Geigerflex 2028 を用い、X線回

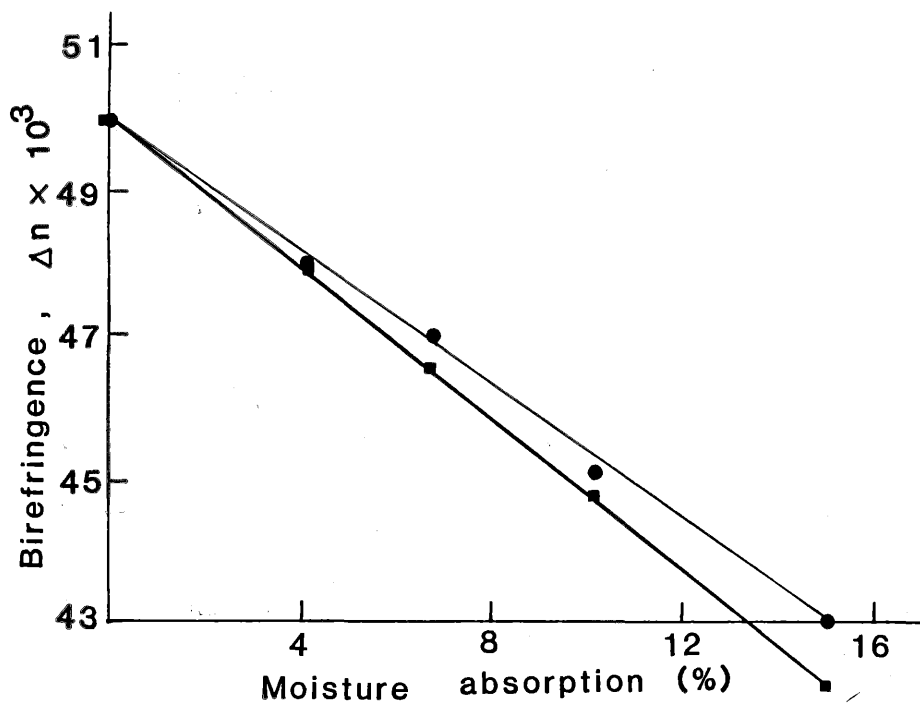


Fig. 1. Relationship between birefringence and moisture absorption of silk fibroin fibers containing different amounts of moisture absorption.

—●— : Calculated data according to Hermans's theory.
—■— : Experimental data.

折強度曲線上、(100)面の干渉強度ピークの半値幅より、次式により求めた。

$$f_x = (180 - H) / 180 \times 100 (\%)$$

ただし H は半価幅である。

測定試料としては、緊張試料を標準状態で2週間放置したもの、ならびにそれを蒸留水中に2日間浸漬し、吸湿量が平衡状態に達したものを、X線回折測定は極力短時間で、測定中の試料水分の蒸発を防止するため、グリセリン被覆したものを試料とした。

結果と考察

1. 複屈折

吸湿率の異なる絹フィブロイン繊維の屈折率測定を行った (Fig. 1.)。絹糸の複屈折の値は、吸湿率が増すとともにほぼ直線的に低下した。これは、吸湿することにより試料全体の分子配向度が低下することを意味している。かつて石川・窪田 (1953) は、吸湿率を変えた絹糸の屈折率の測定を行い、吸湿率

が増すと繊維軸方向ならびに直角方向の屈折率が次第に減少することを確認した。この点において Fig. 1. は、石川・窪田 (1953) の測定結果と符合している。Fig. 1. の ● で示した複屈折の値は、Hermans *et al.* (1946) の繊維素-水系の混和理論による計算値である。フィブロインでは吸着水が6.6%付近で混和理論からのズレを生ずるが、これは単分子層吸着を完了した後の多分子層吸着による水分の影響であると考えられる。

緒言でも述べたとおり、複屈折は絹糸の結晶、非結晶部の両面からの分子配向度の情報を与える。吸湿状態が異なると、非結晶部の分子配向度の方が結晶部のものより低下し易いと予想できるので、次にこの問題を機械的性質ならびにX線回折強度を測定しながら解明する。

2. 機械的性質

絹糸の機械的性質は、その微細構造を鋭敏に反映することが知られている。両者の相関を解明するため、吸湿量の異なる繭糸の強力・伸度測定を行った

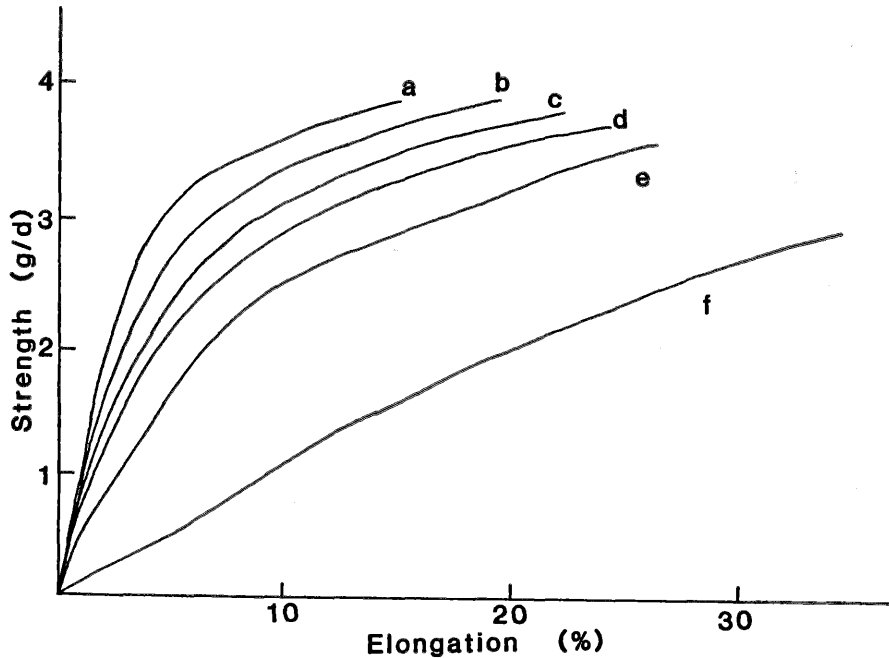


Fig. 2. Strength-elongation curves of silk fibroin fibers having different amounts of moisture absorptions (a-e) and silk fiber in water (f). Moisture absorption (%), a : 0, b : 4.2, c : 6.6, d : 10.1, e : 15.1.

(Fig.2). 強度—伸度曲線において、絶乾状態にある絹糸は急激な立ち上がりを示し、切断伸度も僅か16%を示すにすぎない。吸湿率が増加すると絹糸の伸度が増す一方、強度は次第に低下した。本実験で特に注目されるのは、強度の低下量に比べて伸度の増加量の大きいことである。このことから、試料内での吸湿量が増すと、分子間力が低下するものと予想できる。強度—伸度曲線の立ち上がりの勾配は、試料の水分量が増すにつれて、次第に緩やかとなることから、絹糸が柔らかく伸び易くなったことが分かる。胡ら (1987) は、生糸の劣化に及ぼす水分の影響を明らかにするため、湿度の異なる雰囲気下で長時間放置した生糸の強度、伸度の測定を行っており、本実験結果と類似した結果を発表している。

3. 熱機械的測定

試料に含まれる水分は昇温の過程で順次蒸発するはずである。この過程で絹糸にどのような寸法変化が起こるか明らかにするため、TMA 測定を行った

(Fig.3)。いずれの絹糸も 45°C より高温度において次第に収縮し始め、130—190°C の温度領域で最大の収縮量を示した。その後、絹糸は次第に伸長しはじめ、温度が 300°C 以上となると急激に伸長した。絹糸の TMA 測定によると、吸湿量が増えると、絹糸の収縮量は次第に増加した。従来の TMA 測定によると、130°C 付近で見られる絹糸の収縮は、試料中の水分の蒸発によるものと考察されている。Watt (1965) によると、水中で膨潤状態が平衡に達した際、絹繊維の横方向、繊維軸方向の膨潤の度合いは、それぞれ 16.3-18.7, 1.3-1.6% であることが知られている。これは、試料が吸湿すると絹糸の横方向の膨潤度が繊維軸方向に比べて著しく大きいことを意味している。絹糸が吸湿により横方向の膨潤度が繊維軸方向より大きいのは、横方向の結合力が、吸湿により容易に弱められることを示唆するものであろう。TMA では、昇温の過程で試料の水分が順次蒸発するため Watt (1965) が報告した

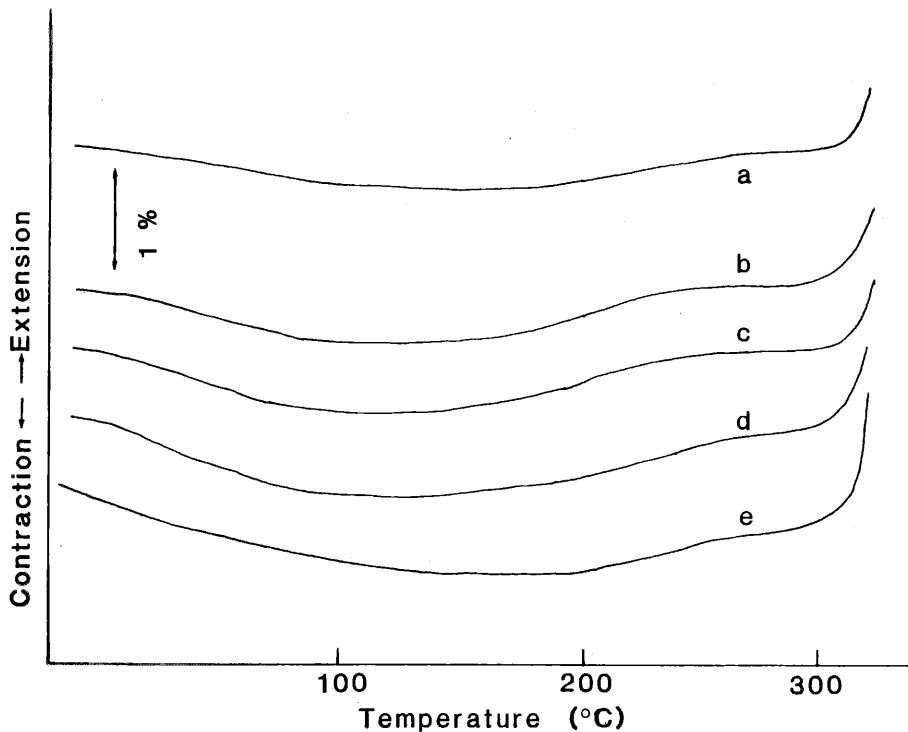


Fig. 3. Thermomechanical analysis curves of silk fibroin fibers containing different amounts of moisture absorptions. Moisture absorption (%), a : 0, b : 4.2, c : 6.6, d : 10.1, e : 15.1.

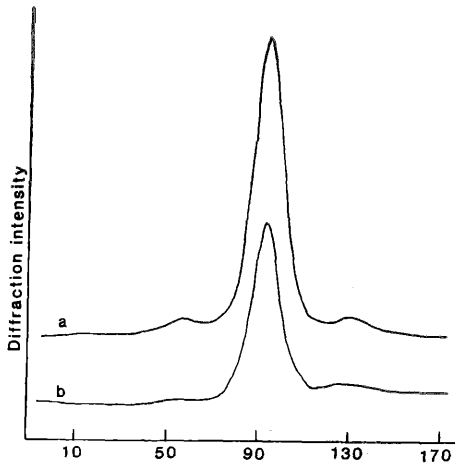


Fig. 4. X-ray diffraction curves of the silk fibroin fibers conditioned in standard atmosphere (20°C, 65% RH) (a) and in wet state (containing 170%) (b).

ものと逆の変化が起こるものと推定できる。室温～130°Cの温度領域で試料が収縮したのはこのためであろう。

Fig. 1. の複屈折の低下は吸湿により絹糸の伸度が増加したこと、強度—伸度曲線の勾配がなだらかとなったこと (Fig. 2) と符合しており、非結晶領域における試料の分子配向程度の低下と密接に関連しているものと推察される。

4. X線分子配向度

吸湿処理前後の絹糸のX線分子配向度を、試料のX線回折強度曲線から求めた (Fig. 4)。両絹糸の分子配向度とも、ほぼ92%と同一の値となった。なお、石川 (1980) によれば、この値は家蚕繭糸の分子配向が理想的に進んだ上限値であるものと考えられている。Fig. 4の結果は、水分吸着量が平衡状態の絹糸においてもX線の分子配向度は対照区のものと同であることを意味している。従って吸湿量が増加することによる絹糸の分子配向度の低下は、結晶領域では全く起こらず、非晶領域において試料の分子配向度が特異的に減少するためによるものと結論づけられる。これは、試料の結晶領域が水分、化学薬品の浸入に高い抵抗度を示すとの従来の考え方を敷衍するものであろう。

このため、吸湿量増加にともない絹糸の切断伸度

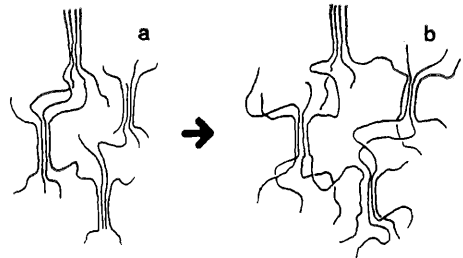


Fig. 5. Schematic representation of structural change of silk fibroin fiber in the course of the moisture absorption. (a) before absorption, (b) after absorption.

が増したこと (Fig. 2), ならびに 100°C 付近における収縮量の増加は、非晶領域の分子配向度の低下によるものと考察することができる。

絹糸が十分吸湿しても結晶領域での構造変化には何の変化も認められなかった。しかし、非晶領域あるいは配向非晶鎖部分に水分子が入り込むことにより、繊維軸方向で収縮が認められたのは、吸湿によりマイクロフィブリルあるいは配向非晶鎖部分が繊維軸方向に収縮するため、非晶部分の配向性が低下するとともに、横方向の凝集力が弱まることに起因するものと推定できる。

以上の実験事実から、吸湿量が増した場合、絹糸に起こる微細構造上の変化を Fig. 5 のようにモデル的に描くことが可能であろう。

文 献

- HERMANS, P. H, HERMANS, J. J. and VERMAAS, D. (1946) : J. Kolloid Sci. 1, 251-257.
 平林 潔 (1981) : 古文化財の科学, 26, 24-34.
 石川 博・窪田 潤 (1953) : 信大織研報, 3, 103-106.
 石川 博 (1980) : 続絹糸の構造, 北條舒正編, pp. 209-224. 上田, 信教印刷.
 胡 衛軍・柳 悦州・荒井三雄・平林 潔・吉武成美 (1987) : 日蚕雑, 56, 127-130.
 森本 宏 (1972) : 糸検報, 26, 149-160.
 村松正明・柳 悦州・荒井三雄・平林 潔 (1986) : 日蚕雑, 55, 73-74.
 塚田益裕・青木 昭 (1985) : 日蚕雑, 54, 17-20.
 WATT, I. C. (1965) : Textile Res. J., 35, 1072-1078.