

## 塩縮した絹糸の力学的性質

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	平林, 潔 荒井, 三雄 重松, 正短
巻/号	49巻3号
掲載ページ	p. 193-196
発行年月	1980年6月

## 塩縮した絹糸の力学的性質

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10月24日受理)

絹繊維を種々の中性塩溶液で処理すると、その力学的性質は大いに変化する。Li Br 濃厚水溶液を用い塩縮処理された生糸の熱力学的挙動を調べた結果によると、Li Br の濃度をあげることにより生糸は徐々に収縮し、ついにはほとんど絹糸腺内液状絹と同じような性質を示すようになる(平林ら, 1974)。

そこで、このような化学的処理方法を用いたならば、伸縮性のあるバルキーなニットあるいは高級服地の素材として適した絹糸が得られるのではないかと考え、塩縮させた絹糸の力学的性質を明らかにするとともに、その収縮機構についても検討を加えた。

### 材料と方法

#### 1. 材料

21中生糸 100回織度糸を既知の濃度(比重で1.37, 1.39, 1.40, 1.41)のLi Br 水溶液(25℃)中で24hr, 浸漬処理し, 3日間流水中でLi Br を流出させたのち, 乾燥し実験試料とした。収縮率はそれぞれ10, 16, 24, 54, 57%であった。第1図にLi Br の濃度と収縮率の関係を示した。

#### 2. 方法

2-1 機械的性質 定速伸長型引張り試験機(東洋ポールドウィン製テンシロン UTM-II型)を用い室温20℃, 湿度65% R. H. の雰囲気のもとで, 強度, 伸度, ヤング率を測定した。なお実験は試料長50mm, 延伸速度40mm/min, チャート速度200mm/minとし, 各々30回測定し, その平均値をもって表示した。

2-2 複屈折 ベレックコンペンセーターを用いレターデーション法で調べた。

2-3 熱分析 差動熱量計(理学電機製)を用いてDSCカーブを求めた。試料3mgをN<sub>2</sub>ガス中で

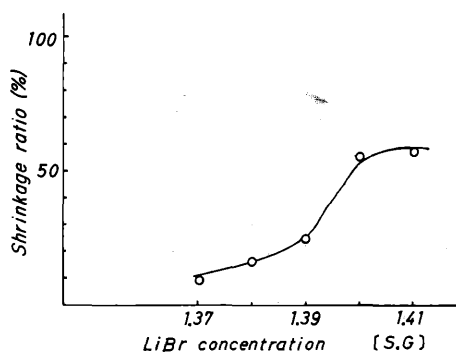


Fig. 1 Shrinkage ratio (%) of raw silk in various LiBr concentrations

感度 $\pm 2$  mcal/sec, 昇温速度20℃/min, チャート速度8 mm/min で測定記録した。

2-4 寸法変化 熱機械分析装置(理学電機製)を用い, 糸長10mm, 引張荷重3 mg, 昇温速度10℃/min, フルスケール2,000 $\mu$ でTMA曲線を求めた。

2-5 動的弾性率の測定 動的粘弾性測定装置(東洋ポールドウィン製バイブロンDDV-II型)を用い, 周波数110 cps, 昇温速度2℃/minでtan  $\delta$ を測定し, それから動的弾性率を算出した。

### 結果と考察

1. 機械的性質 第2, 第3, 第4図はそれぞれの収縮率を示す生糸の強度・伸度・ヤング率の関係をプロットしたものである。強度, ヤング率は急速に減少するが, 逆に伸度は直線的に増加する。すなわちLi Br 水溶液の濃度の高いほど, 強度が減少し, 伸度が増加する。

東洋ポールドウィン製バイブロンDDV-V型を用

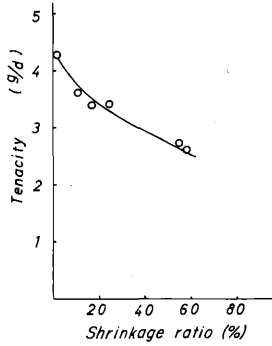


Fig. 2 Dependence of the tenacity at break of raw silk fibers on the various shrinkage ratio

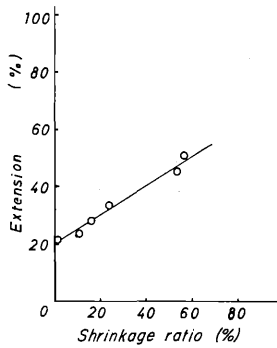


Fig. 3 Dependence of extensibility at break of raw silk fibers on the various shrinkage ratio

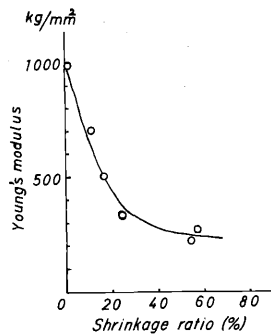


Fig. 4 Dependence of the Young's modulus on the contraction for raw silk fibers

い測定した動的弾性率を第5図に示してあるが、収縮率の増加に伴ない直線的に減少していることがわかる。そこでこのような収縮生糸の機械的性質がどのような内部構造の変化に対応しているかをつぎに検討した。

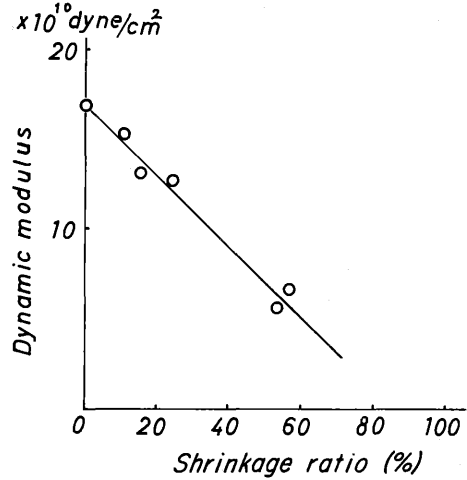


Fig. 5 Dependence of the dynamic modulus of raw silk fibers on the various shrinkage ratio

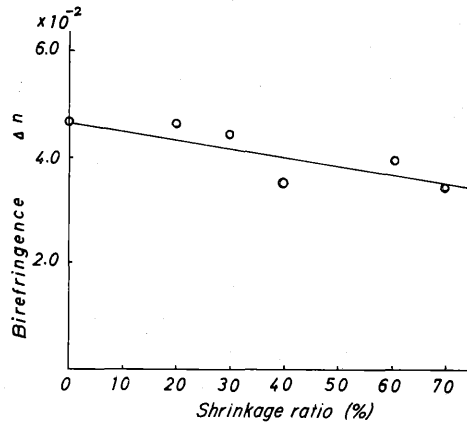


Fig. 6 Birefringences of raw silk fibers on the various shrinkage ratio (concentration of LiBr : 1, 400 S.G.)

2. 複屈折 第6図は収縮に伴う複屈折 ( $\Delta n$ ) の変化を示したものである。一般に延伸により繊維の複屈折は向上するが、塩縮はこれとは全く逆の現象であり、収縮率の増加にともない、 $\Delta n$  は直線的に減少している。

フィブリン分子の配向の低下はラテラルオーダーの凝集力が減少することを意味し、機械的性質の劣化をきたすわけである。

3. 熱分析 第7図は各種の収縮率をもつ生糸の DSC 曲線である。100°C 付近にブロードな水分の発

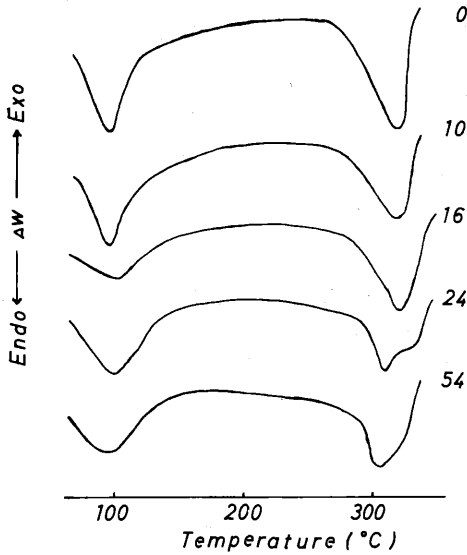


Fig.7 DSC curves of raw silk fibers with the shrinkage ratio (%)

散による吸熱ピークが、そしてフィブリンの融解に伴う分解・吸熱ピークが 307°C, 325°C 付近に現われる。

収縮率 0% の生糸は、配向した β 型構造に特有な吸熱ピーク (325°C) を示すが、収縮率の増加に伴わないピークは 307°C 付近に移行する。これは、これまでの研究 (石川ら, 1972) によれば配向が乱れると現われてくる。しかも 54% 収縮生糸でも 325°C に肩のあることから、完全には無配向になっていないものと考えられる。

4. 寸法変化 第 8 図は収縮生糸を熱機械的分析装置 (TMA) を用い昇温 (10°C/min) に伴ないどのような寸法変化を示すか調べたものである。普通 (無処理) の生糸は 70~80°C 付近から収縮し始め、約 120°C で平衡収縮状態に達し、210~220°C になると今度は徐々に伸び出し、もとの長さに回復する。さらに温度を上げ 300~310°C になると反対に急激に収縮し始める。処理生糸を無処理生糸と比較すると、処理による収縮率 (処理液濃度) が増すにしたがい、100~200°C での熱による収縮長が増す (0% で 25μ あったものが 54% 収縮させた処理生糸では 100μ になっている)。さらに、100~200°C の間で伸長し始める温度は処理による収縮率が大きいものほど低い (0% で 210°C のものが 54% では

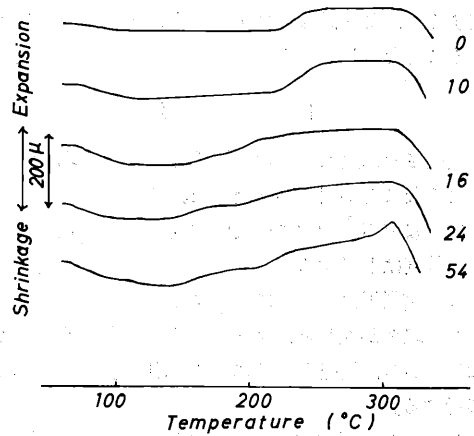


Fig.8 TMA curves for raw silk fibers with the shrinkage ratio (%)

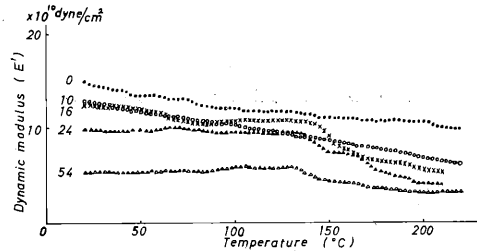


Fig.9 Dependence of the dynamic modulus on temperature for a raw silk fiber. Shrinkage ratio (%); ●—: 0, ○—: 10, ×—: 16, ▲—: 24, △—: 54

140°C 位になっている)。また、伸長量も処理による収縮率の大きい生糸の方が大きい (0% で 50μ のものが 54% では約 100μ に達する)。最後に収縮の起る温度も生糸の処理による収縮率が高くなると低温側に移行している。

5. 動的弾性率 処理による収縮率があがると動的弾性率がどのように変るかを調べたものが第 9 図である。測定結果からわかることは温度の上昇に伴ない、無処理生糸ではわずかながら弾性率の減少がみられ 200°C 以上でさらに低下する。処理生糸で収縮率 10% のものは無処理生糸とほぼ平行に変化しているが、16% になると約 150°C から、24% では約 140°C から、54% では約 130°C からやや著しい低下がみられる。

この傾向は生糸の寸法変化ともよく対応し、伸長する温度は動的弾性率の低下する温度にあたり、収

縮すると、より低温でフィブロイン分子鎖は動き始めることを示している。

### 摘 要

塩縮させた生糸の物理的性質を調べた結果、つぎのようなことが明らかとなった。

1. 収縮率の増加に伴ない強度・ヤング率は低下し、伸度は上昇する。
2. 複屈折は直線的に減少する。
3. 収縮が進むと、フィブロインの分解ピークは325°C から、無配向型 $\beta$ になると現われる307°Cに移行する。
4. 収縮率が増すと寸法変化も大きくなり、伸長

し始める温度も低温側に移る。

5. 動的弾性率も収縮率の増大に伴ない小さくなり、温度変化に伴って弾性率を急激に減少させる温度も低温側に移行する。すなわち、収縮率が大きくなると、フィブロイン分子鎖は動き易くなることを示している。

### 文 献

- 平林 潔・鈴木孝雄・石川 博 (1974) : 織学誌, 30, 136—141.  
 石川 博・塚田益裕・土井諒功・近田淳雄・平林 潔 (1972) : 織学誌, 28, 91—98.

### Summary

#### The mechanical properties of raw silk fibers contracted in aqueous LiBr solutions

By

Kiyoshi HIRABAYASHI, Mitsuo ARAI and Masanori SHIGEMATSU

Raw silk fibers contracted in aqueous LiBr solutions were different from uncontracted ones in the following properties.

- (1) The stress-strain curve showed progressive changes. The dominant effects were marked reduction in breaking strength and increase in extension at break.
- (2) Birefringence of raw silk fibers made by compensator technique continued to decrease with shrinkage ratio.
- (3) As the shrinkage ratio increased, the decomposition peak of fibroin shifted from 325°C to 307°C, which was typical for the unoriented  $\beta$  type molecules.
- (4) As the shrinkage ratio increased, the fibers began to contract at lower temperatures.
- (5) Dynamic modulus of raw silk fibers showed smaller values by increase of shrinkage ratio, and the temperature at which dynamic modulus begins to decrease shifted to the low temperature region.

These results indicate that the molecular chains of fibroin move more readily in contracted silk fibers.

(Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology,  
 Koganei-city Tokyo 〒184)