

# 家蚕フィブロイン分子複合新生物繊維の作出

## — 複合繊維の性状について —

金勝廉介・飯塚英策・白井孝治・木口憲爾・阿部康次・八森 章  
信州大学 繊維学部 応用生物科学科, 機能高分子学科, 高分子工業研究施設

### 1. 緒 言

優美な光沢と高い染色性や保温効果を持つ絹は、吸・放湿性能にも優れ、衣用素材として大変良好なものである。また絹フィブロインは非繊維材料としてもさまざまな機能性を発揮する。しかし反面、摩擦や高熱に対する強さの点では、もう一つの代表的な天然繊維である木綿に一步譲らざるを得ない。

本研究はこれら代表的な天然繊維素材であるフィブロインとセルロースを分子レベルで複合させ、新たな機能性を持つ材料を創製することを目標に始められた。

今回は試作された複合繊維の物理・物理化学的性状を中心に報告する。

### 2. 実験方法

i. 分析試料：フィブロイン(F)ーセルロース(C)複合繊維は前報<sup>(1)</sup>にしたがって調製したものをを用いた。染色性の試験には F : C = 0.3 : 1 ~ 0.6 : 1 のものを、また各種の物理・物理化学的測定には F : C = 1 : 1 の試料を用いた。

対照試料としての、セルロース再生繊維は同じ方法で作ったが、フィブロインはこの方法では繊維化できなかつたので、膜または精練生糸を用いた。また、無配向の繊維素材は、それぞれの銅アンモニア溶液を水中に張力をかけずに押し出し、固形化させて調製した。

ii. 染色液：酸性染料 Orange IV の 0.01% 水溶液 (0.0017% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含む) を染色液として用いた。

iii. 赤外吸収スペクトル、走査示差熱分析および X-線回折 (広角) はそれぞれ Jasco フーリエ変換赤外分光光度計、理学走査示差熱分析装置および理学 X-線回折装置を用いて行った。

iv. 単繊維粘弾性測定装置および単繊維強度測定装置は共同研究者の一人が作製したものであり<sup>(2)</sup>、粘弾性は振動数 283Hz で測定した。

### 3. 結果および考察

i. Orange IV による染色性：酸性染料 Orange IV は、木綿や再生セルロースは染色しないが、生糸や精練繭糸を強く染色する。複合繊維はフィブロインの含有率に従って高い染色性を示した (データは示さない)。

銅アンモニア溶液によるポリマー混合粘性溶液を水中で繊維化するこの方法でも、フィブロインが水中に溶脱することはなく、繊維内に保持されていることが確かめられた。

ii. 複合繊維の構造：図 1 にフィルムを試料として得られた赤外吸収スペクトルの結果を示した。未配向フィブロインは C=O 伸縮振動に由来する amide-I バンドを 1652 cm<sup>-1</sup> に、また NH 変角振動に基づく amide-II バンドを 1538 cm<sup>-1</sup> に持つ。フィブロインーセルロース複合素材においてはこれらのバンドはそれぞれ 1649 cm<sup>-1</sup> および 1544 cm<sup>-1</sup> に Red shift した。反対にフィブロインにおいては 3300 cm<sup>-1</sup> 付近を中心に観測される NH 伸縮振動のシグナルは複合素材では 3410 cm<sup>-1</sup> に Blue shift していた。

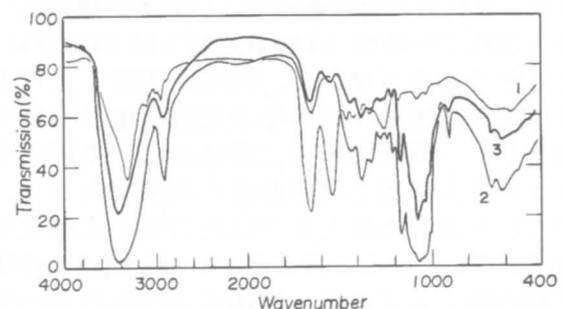


Figure 1. Infrared absorption spectra of various films. 1, fibroin; 2, cellulose; 3, fibroin-blended cellulose.

他にも 2900 cm<sup>-1</sup> 付近に多数見られる CH 振動の信号が単純化するなど、複合素材においてはフィブロインに典型的な構造が形成されておらず、フィブロインとセルロースが均質

に混合し合って何らかの新規な結合が生じているものと考えられた。

示差熱分析曲線を比較した結果は図2に示した。配向・未配向のいずれの状態においても複合繊維の熱分解温度はフィブロイン試料に比べて約40°C上昇して、セルロースの共存によって熱に対する安定性が高まったと判断される。

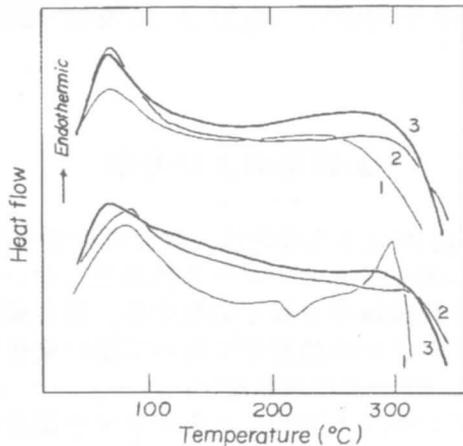


Figure 2. Curves of the differential scanning calorimetry of various fibers and films. 1, fibroin; 2, cellulose; 3, fibroin-blended cellulose. Upper, ordered fibers; Lower, unordered films or fibers.

複合繊維のX線回折パターンを、2種の天然繊維と比較したのが図3である。複合繊維の回折パターンは、再生セルロースに似ている。しかし配向の強さは再生セルロースに比べて強く、フィブロインが少しでも入ると曳糸性が格段に良好になる事実を表している。

iii. 複合繊維の力学的性質：複合繊維単繊維の引っ張り強度および静的弾性率を測定したところ1.61g/den および2.24GPa という値が得られた。これらの値は繭糸フィブロイン繊維に報告されている値(4.8g/den および14.1GPa)にはとても及ばないが、同時に作製した再生セルロース繊維に比べると十分に優れた値であるし、一般的に実用に供されている再生セルロース系繊維と同等程度の成績であった。すなわち衣料素材としては充分実用に耐える性能を有していると言える。しかし繊維の伸度(7.5%)はフィブロイン繊維の20.0%に比べて非常に低く、むしろ再生セルロース繊維(5.1%)に近い結果となった。

複合繊維の動的弾性率としては14.6GPaの値が得られた。これはフィブロイン繊維に対して報告されている19.4GPaに充分比肩する値である(再生セルロース繊維は3.6GPa)。静的弾性率と動的弾性率の差の大きさは繊維

構造中の粘性領域の多さに対応すると言われるが、試作複合繊維はまだ結晶性が低く、繊維中の粘性領域が大きいことを示している。

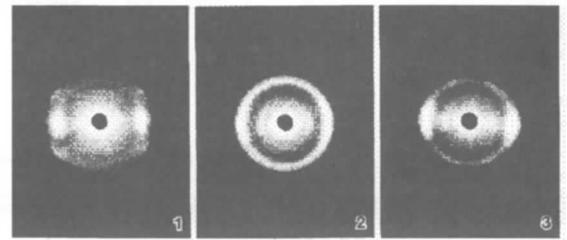


Figure 3. X-ray diffraction photographs of various fibers. 1, fibroin (degummed silk); 2, cellulose; 3, fibroin-blended cellulose.

今回試作された複合繊維では、F:C = 1:1の比率において最も繊維の細いものが得られたが、それでも12.3denと太く、十分に満足に行くものとは言いがたい。しかし、上に述べたように試作繊維にはまだ粘性領域が多く、今後より高い張力や高い巻き取り速度を得るよう曳糸法を改善することによって、より優れた繊維が作られる余地が残されていると言える。

#### 4. 結論

セルロースとフィブロインの分子複合繊維を試作し、その性質を検討した。

酸性染料による染色性から、複合繊維は原料のフィブロインを繊維中に保持していることが確かめられた。

赤外吸収スペクトル、示差熱分析およびX線回折法などの物理化学的計測により、繊維中のフィブロイン分子が繭糸中におけるとは異なる分子構造を取ることが推察された。

力学的性質を調査した結果、複合繊維は試作段階ながら、実用衣料素材として十分な強度を有するものと判断されたが、なお改善の余地もあることが指摘された。

今後曳糸法を改善して行くことと、今回報告した以外の各種特性の調査を継続して行って行きたい。また、天・柞蚕フィブロインなど、家蚕以外のフィブロインも活用してゆく予定である。

#### 6. 文献

- (1) 金勝 廉介ら (1999): 先進繊維技術科学に関する研究報告Ⅲ — 平成10年度成果報告書 —, p 100
- (2) Iizuka *et al.*, (1988): 日蚕雑, 57, 216-222.