

絹糸の屈折率に関する研究 (V)

絹繊維の結晶性, 配向性と機械的性質

石川 博*・祖父江寛**・松崎 啓**

Hiroshi ISHIKAWA, Hiroshi SOBUE and Kei MATSUZAKI: Studies on the Refractive Indices of Silk Fibers (V) on the Relation between the Crystallinity Orientation and Mechanical properties of Silk Fibers.

(1960年9月1日受理)

繊維の結晶性, 配向性と機械的性質の間には密接な関係のあることはよく知られているが天然フィブロインについてこれらの関連性を扱った例は極めて少く詳細に関してはあまり知られていない。また絹繊維を加水分解法により, いわゆる結晶領域量を求める試みは比較的多くの研究者により行われているが, これが真の結晶化度を与えるか否かについてはほとんど検討されていない。しかるにX線的に結晶化度を求める方法にも干渉強度曲線から非晶性干渉部分と結晶性干渉部分とを正確に分離することが困難であり若干の問題はあるが, 原理的に優れた方法であるため著者らはこの方法を用いて加水分解法による絹フィブロインの結晶領域の特性を検討し, 光学的方法による配列度と密接な関係にあることを認めるとともに絹繊維の機械的性質との関連性について実験を行った。

実験試料および方法

1 試 料

本実験に使用した試料は家蚕繭層(練減25~27%)および織度糸(練減20~23%), 野蚕繭層(天蚕練減20.7%, 柞蚕練減16.1%), および織度糸(天蚕練減17.3%, 柞蚕糸練減10.1%), 延伸凝固テグス(1.0% CH_3COOH 1分間処理500%, 1000%, および1500%延伸)で, 柞蚕糸を除きすべて前報と同様に精練し, フィブロインとして用いた。

柞蚕糸の精練方法は200倍量の0.5%石鹼液中で120°C 1時間圧力精練したものである。

家蚕糸の品種は旭光×雪花(昭27年春), 白馬×天竜(昭26春)日光×万華(昭26春)竜花仙×浙江(古繭)日115×支108(昭33春)の5種類について実験したが, 結晶性, 配向性および機械的性質等にはほとんど差異が認められず, 日115×支108の実験値をもつて代表させることにした。また野蚕糸は天蚕糸が家蚕糸と同様の練糸条件および同一精練条件で得られるため機械的性質は天蚕糸の値をもつて代表させた。なお柞蚕糸, 天蚕糸の強伸度曲線は極めてよく近似し, 柞蚕糸の方がややヤング率, 強度に優れているようであるが伸度は劣る。

また繭層糸は加水分解試料に, 織度糸は光学的, X線的, 機械的性質の測定に用いたが本質的には全く同一フィブロインである。

2 加水分解による結晶領域量の測定

繭層フィブロインを5%塩酸により前田・村瀬の方法と全く同様にして加水分解を行い結晶

* 信州大学繊維学部製糸科

** 東京大学工学部応用化学科

領域量を測定した。5%塩酸を用いた理由は測定が比較的短時間に行われ、再現性が大きいことを確かめたからである。

3 X線による結晶化度の測定

試料はフィブロイン繊維糸を用い束糸状のまま繊維試料保持装置に厚さが均一になるように密に揃べ、ガイガーフレックス（理学電機製 25KV 7 mACuK α 線使用）透過X線により、桜田・温品の方法⁽³⁾で結晶化度を測定した。この際結晶性および非結晶性部分を分離するため、赤道線（ $\phi=0^\circ$ ）より子午線（ $\phi=90^\circ$ ）に至るまでの角度 ϕ を変えて $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$ 範囲に計数管を走査させ、得られた干渉強度曲線の各 2θ の最小値を非結晶性干渉曲線として分離した。なお P. H. Hermans の方法⁽⁴⁾は結晶性干渉ピーク間の谷と谷を結ぶ曲線をもつて非晶性干渉曲線としているが、この方法は非常に任意性があるため、著者らは高配列試料の非晶性干渉部分が非晶化フィブロインの非晶性干渉強度曲線⁽⁵⁾に相似であると考えて第2図のように $2\theta=35^\circ$ における干渉強度比を用いて相似曲線を描き高配列試料の非晶性干渉曲線とし、 $2\theta=5\sim 40^\circ$ における結晶性干渉部分と非晶性干渉部分の面積比より結晶化度を求めた。また加水分解残渣は粉末状であるため桜田・温品の方法を直接用いることができない、そのため未分解試料の桜田・温品の方法の非晶性干渉曲線を基準とし、 $2\theta=35^\circ$ と $2\theta=12\sim 13^\circ$ の干渉強度が加水分解により大体同比率で低下することを利用して相似曲線を描き桜田らの法による結晶化度とした。

4 X線の配列度の測定

上記ガイガーフレックスおよび繊維試料保持装置を用い、最大強度を示す A_3 干渉点の 2θ に計数管を固定し繊維試料を $0^\circ\sim 90^\circ$ まで傾斜させたときの干渉強度曲線を自記させ、その半価幅から次式によつて配列度を計算した。

$$\text{配列度 (\%)} = \frac{90^\circ - H/2}{90^\circ} \times 100$$

5 光学的配列度の測定

前報⁽¹⁾と同様にして Becke 法により $n_{//}$ 、 n_{\perp} を個々に測定し、次式によつて配列度を計算した。

$$f_0 = n_{//} - n_{\perp} / n\gamma - n\alpha$$

厳密には $f_0 = n_{//} - n_{\perp} / n\gamma - n\alpha (d_{cr}/d)$ として密度の補正を行うべきであるが、異種繊維間の比較値として扱う場合には密度の補正なしに充分比較が可能である。ここに $n\gamma - n\alpha$ は加水分解残渣の最大複屈折である。また同種の家蚕フィブロインについて密度の補正を行い、X線の配列度との比較から $n\gamma - n\alpha$ の信頼性を検討した。

6 機械的性質の測定

島津製スコット型グラフ式テンサイルテスター20型により強伸度曲線を自記させた。

試験糸長20cm、荷重速度30秒（最大傾斜 25° に達するまでの時間）を標準とし、荷重速度の影響を見るために荷重速度20秒と80秒の2区について測定した、実験結果には g/d/Sec に換算して示した。

乾燥強伸度曲線は $20^\circ\text{C}65\%\text{R. H.}$ において行つたものであり、湿潤強伸度曲線は試料を20時間蒸溜水に浸漬し充分膨潤させのち、稀薄なグリセリン溶液中に浸漬させ試料の乾燥を防ぎながら空気中で測定したものである。この方法では試料の乾燥するおそれがあるため、K. S. センメーターにより再調査したがほとんど同傾向を示している。

この際の試料の膨潤度は次式によつて計算した。

$$\text{膨潤度 (\%)} = \frac{M' - M}{M} \times 100$$

ここに M は試料の無水量 M' は20時間浸漬後遠心脱水器により 4000回/min. で5分間脱水した直後の試料の目方である。

また結節強伸度比は歯車式セリメーター (糸長50cm) を使用し

$$\text{結節強度/普通強度} \times 100 = \text{結節強度比}$$

として計算した。

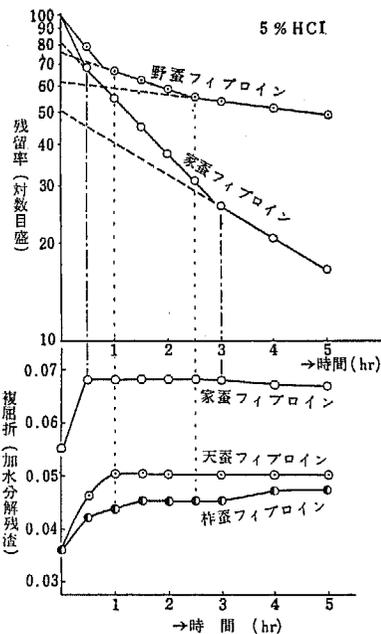
7 密度の測定法

ピーカー型ジャケットを用い 25°C において天秤法で測定した。真空浸透法により水および CCl_4 中に24時間浸漬後の測定値を示した。多孔性は練絹の密度から計算した。

実験結果および考察

1 酸加水分解による結晶領域量と分解残渣の複屈折

家蚕および野蚕フィブロインを5%塩酸により加水分解して得た結晶領域およびその残渣の複屈折を第1図に示す。



第1図 加水分解法とその残渣の複屈折

図から明らかのように、最初の急分解の部分は主として非晶部分の、次の部分は主として準結晶部分のそして最後の緩慢な分解部分は結晶部分の溶解除去によるものとされている。

また各時間毎の残渣の複屈折は最初の急分解の部分で著しく高上し、次の部分で一定値を示し、最後の部分では家蚕糸はやや複屈折が低下し、天蚕糸では一定値を保ち、柞蚕糸では更に高上している。家蚕糸の複屈折が結晶部分と考えられる部分で低下しているのは微結晶集合体の形態的な崩壊によるものであろう。なおこのことは後述のX線的結晶化度の測定からもやや結晶性の低下する傾向が推定されるため、更に検討を進めている。

このように非晶部分が残存している全結晶領域で複屈折が一定値を示すことは、この領域における非晶部分の複屈折と結晶部分の複屈折が同一であることを示すものであり、天蚕フィブロインの複屈折変化がこの事実をよく説明している。また柞蚕フィブロインのように結晶部分の複屈折が大きいにも関わらず全結晶領域

で複屈折が一定値をとることは配向性の極めて高い非晶部分の溶解速度が結晶部分の溶解速度とほぼ同様であることが推定される。

さてこのようにして得られた全結晶領域あるいは、結晶領域は光学的に極めて配向性の高い理想配列部分と考えられ、この部分の複屈折をもつて理想繊維の複屈折 $n\gamma - n\alpha$ とすることができる。すなわちこの $n\gamma - n\alpha$ がフィブロインの結晶構造の変化によるものでないことは、X線的に加水分解試料の面間距離に全く変化のないことから充分説明されるところである。し

たがって主として準結晶部分の加水分解が行われていると推定される部分の外挿値，すなわち全結晶領域量は極めて高度に配向した非晶部分を含み，配向性の完全な部分の割合を示していると考えられる。第1表に第1図から得られた全結晶領域量と光学的配列度およびX線の配列度を示す。

第1表 全結晶領域量と配列度との関係

種 類	全結晶領域量	光学的配列度	X線の配列度
家蚕フィブロイン	83%	81% (85%)	88%
天蚕フィブロイン	75%	72%	78%
柞蚕フィブロリン	76%	77%	78%
5倍延伸凝固 フィブロリン	44%	44% (46%)	57%
10倍延伸 "	64%	62% (65%)	70%
15倍延伸 "	72%	71% (75%)	84%

備考 () 内は密度の補正をした光学的配列度を示す。⁶⁾

表より明らかなように全結晶領域量は，光学的，X線の配列度と比較的よい一致を示している。

2 結晶領域量とX線の結晶化度

さて加水分解法においては緩慢分解を示す最終領域を結晶領域とみなしているが，この部分がはたしてX線的に結晶部分であるかどうか興味深い問題である。

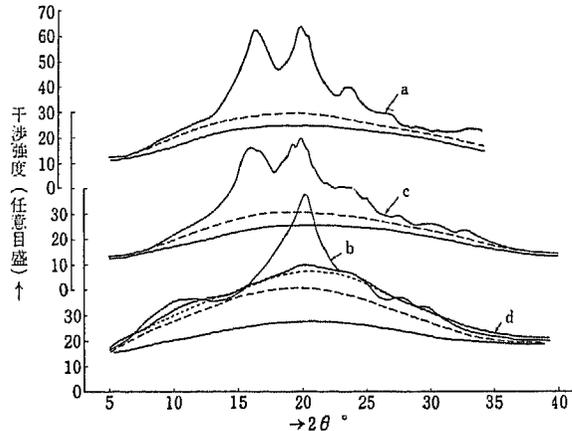
第2表に加水分解残留率89%，41%および25%の残渣のX線干渉強度曲線から求めた結晶化度を示す。

第2表 加水分解残留物の結晶性

加水分解残留物	P. H. Hermansの方法	桜田・温品の方法	加水分解
100% 残留	22.5%	42 %	50 %
89% "	25.7%	50 %	—
41% "	29 %	54 %	—
25% "	29 %	53 %	100 %

これから明らかなように加水分解により非晶部分の除去されたと考えられる部分においてさえもX線的には相当量の非晶部分が残存していることが推定される。すなわち P. H. Hermansの方法では加水分解法による結晶部分の中に約 $\frac{3}{8}$ ，桜田・温品の方法では約 $\frac{1}{2}$ の非晶部分が存在することになる。したがってこの非晶部分は前項の複屈折の変化から推定したように極めて高度の配向性をもち，加水分解に対して結晶部分とほぼ同様な抵抗性を有しているであろう。

第2図, 第3表にそれぞれ家蚕, 野蚕フィブロインのX線干渉度曲線とこれから得られた結晶化度を示す。



第2図 各種フィブロインのX線干渉強度曲線
 点線はP. H. Hermans法 } 非晶性干渉分離曲線
 実線は桜田・温品法 }
 a非晶化フィブロイン
 b家蚕フィブロイン
 c天蚕フィブロイン
 d柞蚕フィブロイン

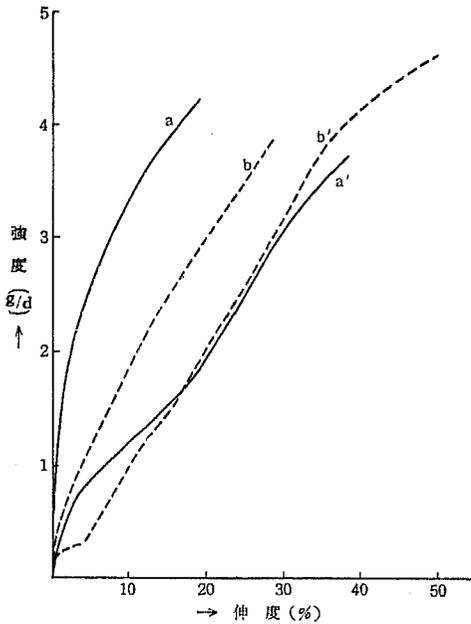
第3表 絹フィブロインの結晶化学

種 類	Hermans法	桜田・温品法	Δ_1	加水分解法	Δ_2
家蚕フィブロイン	22.5%	42 %	19.5%	50 %	33 %
天蚕フィブロイン	23 %	36 %	13 %	62 %	13 %
柞蚕フィブロイン	25.5%	36 %	10.5%	60 %	16 %

備考 Δ_1 は桜田法と Hermans 法の差 Δ_2 は全結晶領域量と結晶量域量の差

表より明らかなように加水分解法はX線的方法より大きな結晶化度を与え、Hermans法の約2倍量である。またHermans法と桜田・温品の法による結晶化度は家蚕フィブロインと野蚕フィブロインとで全く逆の値を示している。すなわちP. H. Hermansの方法による非晶部分には配向効果をもつ部分が含まれているのに対し、桜田・温品の方法は配向効果をもつ部分はずべて結晶領域とみなしていることによる差異であると思われる。⁽⁶⁾そのため桜田・温品の方法では配向性の高い家蚕フィブロインの結晶化度が、配向性の低い野蚕フィブロインより高い結晶性を示す結果となつたものであろう。

したがって繊維の機械的性質との関連性を見るためにはP. H. Hermans法では結晶性と配向性を同時に考慮しなければならないが、桜田・温品の方法では結晶性のみで比較が可能のように考えられる。また加水分解法はX線的方法に比べてやゝ大きな結晶化度を与えるが、配向性を示す全結晶領域量、結晶性を示す結晶領域量を明瞭に分離定量することができ、再現性も高いことから比較値として重要な意味を有するものと思われる。



第3図 乾湿強伸度曲線
 図の説明 a 家蚕フィブロイン乾燥強伸度曲線
 b 同上 湿潤 (膨潤度202%)
 a' 野蚕フィブロイン乾燥 "
 b' 同上 湿潤 (膨潤度98%)

3 絹繊維の機械的性質

さて以上の結晶性、配向性と機械的性質との関連性を見るために次の実験を行った。

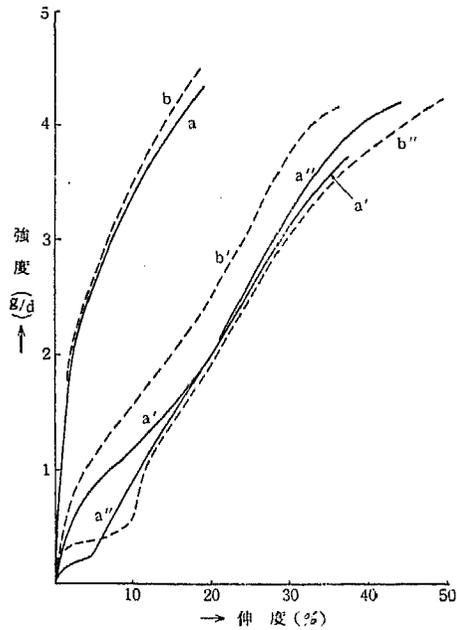
家蚕・野蚕フィブロインの乾・湿強伸度曲線を第3図に示す。

図より明らかなように家蚕、野蚕フィブロインの強伸度曲線は著しく相異している。すなわち家蚕フィブロインには降伏点が分らないのに野蚕フィブロインでは明瞭に降伏点が現われている。そして湿潤強伸度曲線では野蚕フィブロインの降伏点はさらに明瞭となり、切断強度は乾燥状態におけるよりも遙かに増大するという極めて特異な性状を示している。湿潤強度が乾燥強度より大きくなる例は天然繊維素繊維（木綿、ラミー等）に知られているが、天然絹フィブロインにもかかる特性の存在することは特筆すべきことであると考えられる。

これは何に原因するかを考えてみると、乾燥状態では家蚕フィブロインの糸状分子は極めてよく配向し横方向の凝集力により適度な平行集束を保っているため、伸長に

際してはその応力が糸状分子に均等に加わることになり、大きな抗張力となつて現われる。しかるに野蚕フィブロインの分子配向性は低く横方向の凝集力のためにかえつて伸長の際は糸状分子に不均一な歪を生じ、その結果局所的な分子鎖の破壊が生ずると、その部分が欠陥部となつて集中的に荷重が加わり比較的小さな荷重で切断する。しかるに湿潤状態にあつては糸状分子の横方向の凝集力は弱められ、家蚕フィブロインは膨潤が大きく起るため糸状分子に“滑り”を生ずる可能性が大となり強度は低下する。これに対し野蚕フィブロインでは非晶部分の可動性の増加により不均一な内部歪は解放され、伸長により糸状分子は整列し易くなり降伏点の低下とともに大きな伸びを生ずる、すなわち分子鎖はその末端が結晶領域の中に固定されているため、そのまゝ滑り抜けるようなことはなく糸状分子の配列完了とともに応力は糸状分子に均等にかゝることになり、乾燥時におけるより遙かに大きな抗張力となつて現われることを示している。以上の考え方を確かめるため、荷重速度を変えて実験した結果を第4図に示す。

図から明らかなように乾燥状態における荷重速度の影響は、野蚕フィブロインの切断強度に大きく影響している、すなわち荷重速度の速いときと遅いときの切断強度の差が大きい。このことは糸状分子に加わる切断荷重の不均一なことを示すものと考えられる。また湿潤状態では荷重速度の影響がほとんど認められなくなることから推定して、糸状分子が平行配列してこれに加わる応力が均一になつたことを示すものであろう。



第4図 荷重速度の影響

図の説明

- a... 荷重速度 0.06g/d/sec 乾燥強伸度曲線 (家蚕糸)
- b... " 0.24g/d/sec " "
- a'... " 0.06g/d/sec " (野蚕糸)
- b'... " 0.24g/d/sec " "
- a''... " 0.06g/d/sec 湿潤強伸度曲線 (〃) (膨潤度98%)
- b''... " 0.24g/d/sec " " "

次に本実験に関連して得られた機械的諸性質を第4表に示す。

第4表 絹フィブロインの機械的性質

	ヤング率kg/mm ²	乾燥強伸度		湿潤強伸度		結節強伸度比	
		強度	伸度	強度	伸度	強度比	伸度比
家蚕フィブロイン	1300	4.5g/d	18.0%	4.0g/d	32%	74%	51%
天蚕フィブロイン	777	4.0g/d	35%	4.35g/d	50%	89%	85%

上表より天蚕フィブロインが家蚕フィブロインに比べて乾燥、伸度、結節強伸度比の大きいことは配向性の低いことと関係し、ヤング率の小さいことも配向性と密接な関係にあるものと考えられるが、湿潤強度の大きいことは結晶性の大きいことに関係づけられるように思われる。以上の諸性質は桜田・温品法による結晶性によつて大部分が解釈されるが湿潤強度の説明が困難であり目下検討中である。なおこの問題に関連して著者らは湿潤強伸度測定の際の膨潤度の差異が重要な手がかりを与えるものと考えて次の実験を行つた。

野蚕フィブロインの膨潤度と密接な関係にある要因は結晶性のほかに原繊維組織に沿つて無数に存在する微細な空気溝の影響によるものと考えられ、毛管管中の空気存在はフィブロイ

ン中の水の浸透性を相当さまたげているものであろう。このことを確かめるため水中と四塩化炭素中における密度の差異を測定して第5表の結果を得た。

第5表 絹繊維の見かけの密度 g/cm^3

試料	水 中 g/cm^3		四塩化炭素中 g/cm^3		多 孔 性
	生 糸	練 絹	生 糸	練 絹	
家 蚕 糸	—	1,422	1,352	1,348	5.2%
天 蚕 糸	1,444 ₁	1,423 ₂	1,265 ₃	1,230 ₇	13.5%
柞 蚕 糸	1,441 ₂	1,421 ₆	1,299 ₆	1,264 ₇	11.0%

備考：真空浸透法，天秤法による（25°C）

表から明らかなように四塩化炭素分子の浸入できない空隙の存在することから推定して染色性の差異などもかかる空気溝の影響によるところが大きいように考えられる。したがって機械的性質に及ぼす影響としては原繊維相互の摩擦などの二次的因子も考慮する必要があるように思われる。

摘 要

絹繊維の酸加水分解法による結晶領域量，全結晶領域量はX線その他によつて求められる結晶化度，配列度と密接な相関のあることを認め，加水分解残渣の結晶性配向性より推定して，高度に配向した非晶部分は酸加水分解に対して結晶部分とほぼ同様な抵抗性を有することを推定した。そしてこのような高配向性の非晶部分は絹繊維の機械的性質と密接な関係にあることを推論した。そしてまた野蚕フィブロインの湿潤強度が乾燥強度より大きいことを認め，この理由は膨潤時の伸長による糸状分子の再配向の結果であることを考察した。

本実験に際し矢島卓也氏，宮沢澄雄氏，山本善一郎氏，越佐輪子氏らの協力を得た，記して深謝の意を表わします。

文 献

- (1) 石川・大平・窪田：信大織研報6, 104 (1956)
- (2) 前田・村瀬：蚕糸調査会報告 2 199 (1949)
- (3) 桜田・温品・森：高分子化学12, 302 (1955) 温品：繊維誌12, 158 (1956)
- (4) P.H. Hermans, A. Weidinger. J. Applied phys. 19, 491 (1948)
- (5) 祖父江・石川・松崎：工化誌投稿中
- (6) 万木：工化誌 62, 262 (1959)

Summary

The investigation was made on the crystallinity of silk fibers by acid hydrolysis and X-ray diffraction, and on the orientation of the silk fibers.

Comprison and discussion of the results were made, and a close relationship was observed between the mechanical properties, orientation and crystallinity of silk fibers.

The wet tenacity of wild silk fibroin was larger than the dry tenacity. This phenomenon may be due to the uniform stress distribution on molecular chains which were swollen and reoriented.