

# 膨潤による絹の構造研究 (II)

## 絹糸腺内液状絹の伸長度と膨潤異方性との関係

荻原清治\*

Kiyoharu OGIWARA, Studies on the Structure of Silk by Swelling II:  
On the Relation between the Anisotropic Swelling and the Degree of Stretching  
of Liquid Silk which is taken out from Silkworm.

(1958年9月20日受理)

### I 緒言

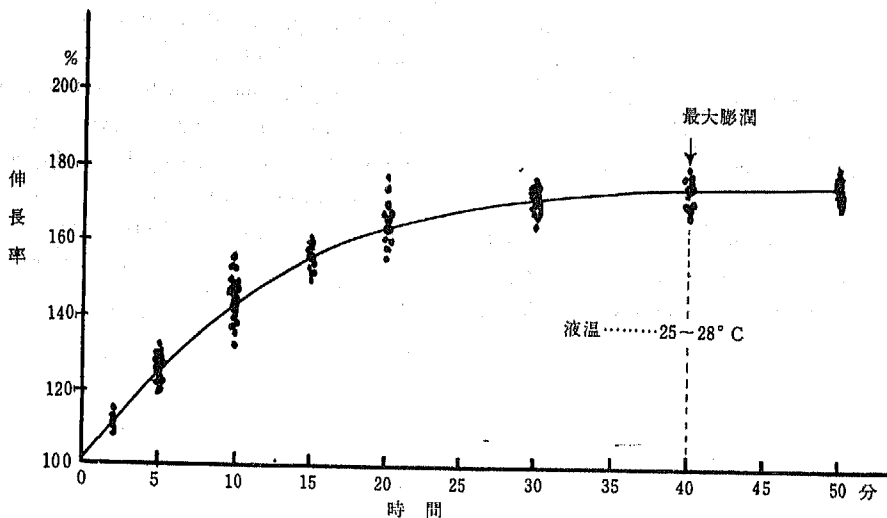
生蚕体からとり出した中部糸腺を無処理のまま放置して乾固したものと、糸腺の両側細胞壁にナイフし、液状絹を流出させ、板状に乾固した材料について膨潤性を測り、材料の形によって  $B'/L'$  に差を生ずることを認め、正確な膨潤度の測定は  $B/L = 1$  付近で行なわなければならないことを指摘した。そして試料の形によって  $B'/L$  の異なることに対して形態膨潤と名づけた。この報告では液状絹を伸長した場合にその内部構造が如何に変化するかにつき、膨潤度の測定から検討した。

材料蚕は本学竹田研究室から恵与を受けた。絹糸腺を材料にした実験は今後も続けて行くが過去において取扱った数は数万頭に達する。ここに同研究室各位に万腔の感謝を捧げると共に実験の度毎に残酷な取扱をうけて犠牲となつてくれた蚕蠶に対しても感謝を捧げる。

### II 実験材料および実験方法

#### a. 材料

本学産目115×支108をもちいた。体内からとり出した絹糸腺を伸長するのに二つの方法がある。一つは中部糸



第1図 放置時間と自然伸長率との関係

\*信州大学繊維学部製糸原料学研究室

腺の中央直線部分で、2~3cmの長さに切直し、これを稀薄な酸液に浸す。すると細胞壁は変形しないが内容物は腺軸方向に伸びてくるので腺内腔から露出する。この伸長によつて出来た絹を自然伸長絹と呼ぶ。他の一つは絹糸腺を適当な濃度の酸液で処理（第一次の脱水作用）して水洗後、両端を保持して人為的に荷重を加えて伸長するのである。この方法で得た絹を牽引伸長絹と呼ぶ。この両方法で得た材料を第1報と同じ方法で縦横膨潤度を測つてこの変形過程における絹の構造変化を検討した。

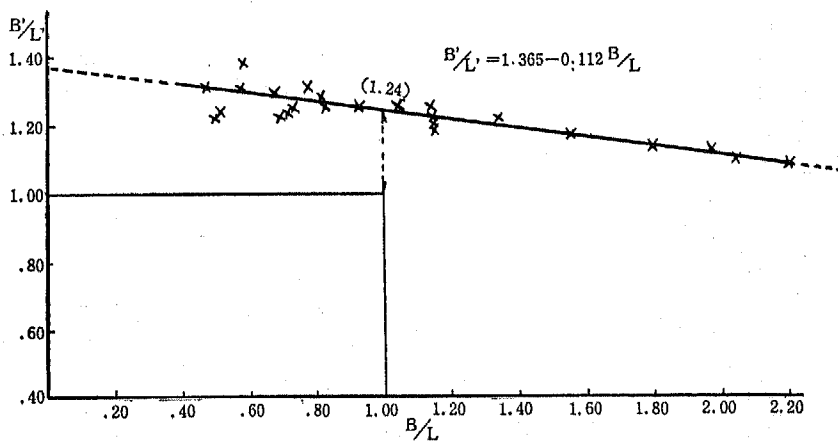
**b. 実験および考察**

**(1) 自然伸長絹の膨潤性**

中部糸腺をとり出し、水洗後0.01%醋酸 (pH=3.6) に浸した後、中位2~3cmの長さを残して切り離す。すると外周の細胞壁は白濁（凝固）するが、変形はみとめない、内容物は放置時間と共に次第に腺腔から露出し

てきて腺軸の方向に膨張してくる。この時間と共に変化する状態は第1図のとおりである。

この図に見るように液状絹の膨圧は細胞壁による極めて微弱な抵抗にも妨害されて横方向の膨潤はほとんど起らず、ひとり縦方向にのみ膨潤変形していくのである。またこのような泡水状態にある絹物質の異方性を偏光顕微鏡によつて観察して見ると交叉ニコール下においても視野は暗黒となり、偏光色を現わさない。このことから考えて多量に抱水していると……熱帯期における液状絹の膨潤度は400—450%内外である……絹分子は無配位の状態に分散していると見るべきであろう。これは体内にある絹物質が全く偏光を現わさないのと同じカテゴリーにあるものと思う。しかるにこの試料を乾固したものは前者と異なり明かな偏光色を示し、その粘度は鉄—灰色の範囲に現われる。この試料を用いて膨潤度を測定した例を第2図に示した。



第2図 試料の縦横比と縦横膨潤比との関係

備考 試料の形：長さ350~1600μ 巾（面積）500 (196, 250μ²)~800(502, 450μ²)膨潤最大点に達するのに30分内外を要したので充分安定をまつて測定は50分後に行つた。測定液温は20~25°C, 拡大率60倍

この図に見られるように乾固した絹は顕著な異方膨潤を行ない B/L=1 において B'/L>1 になることから絹ミセルは腺軸方向に配列を起してきていることがわかる。実験の結果から実験式を求めて見ると B'/L=1.365-0.112B/L となり B/L=1 にとると B'/L=1.24 となり、ミセル配向性は可なり良く進んでいることがわかる。以上の結果から液状絹は自力（圧出）によつても一次元的方向に巨視的な変形を起すときは変形方向にミセ

ル配列を起してくることを知つたのである。

**(2) 人工牽引絹の膨潤性**

液状絹が牽引をうけるとその方向にミセルの配向を起すことは複屈折その他の性質の測定結果から既に認められている。また鎖状高分子物の伸長度を変えると生成物のミセル配向度が変わることを潤潤度の測定からみとめた研究は多数ある。著者は先に中部糸腺が一定の牽引速度をもつて伸長されると乾固した生成糸の比重は伸長

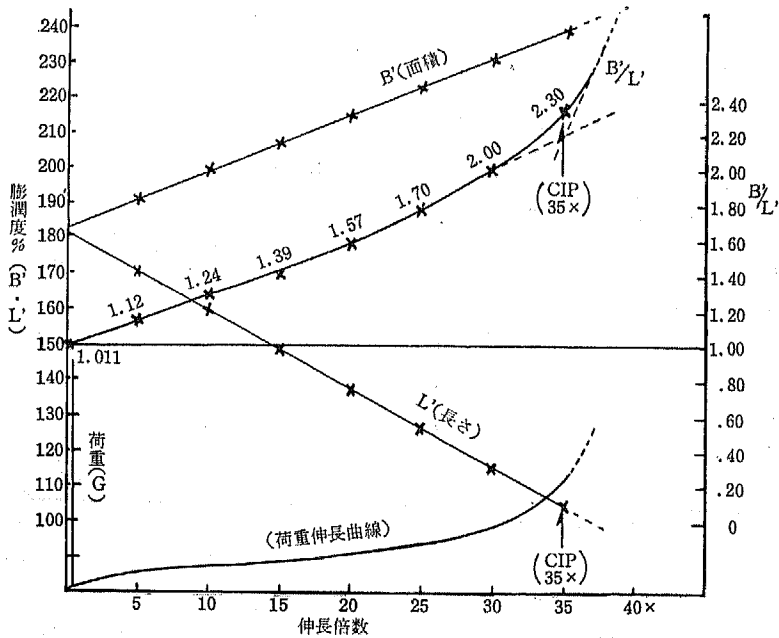
度を増加するに従つて増すことを報告した<sup>(2)</sup>。この変化に対して筆者はミセル間隙の縮少，ミセル配向性の良化からくる分子密度の緻密化であると指摘したのである。こ

の比重測定に用いた材料をもちいて縦横膨潤度を測り異方度を求めた。次に一例を示す。

| 牽引度                     | 無処理         | 5×   | 10×  | 15×  | 20×  | 25×  | 30×  | 35×(Max.) |
|-------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| 横膨潤(B')                 | 182         | 190  | 199  | 206  | 215  | 223  | 231  | 240       |
| 縦膨潤(L')                 | 180         | 170  | 160  | 149  | 137  | 127  | 115  | 103.5     |
| B'/L'                   | 1.011~1.024 | 1.12 | 1.24 | 1.39 | 1.57 | 1.70 | 2.00 | 2.30      |
| 容積膨潤( $\mu^3$ )         | 3320        | 3270 | 3180 | 3110 | 2950 | 2820 | —    | 2500      |
| (無処理区を100とした時の各区のB'×L') | 100         | 98.7 | 96.1 | 93.6 | 88.8 | 84.6 | —    | 75.3      |

備考 絹糸腺を1%醋酸液に30秒浸し、水洗後約1cm/秒で牽引した。

この表から牽引度：B'およびL'， 牽引度：B'/L'， 伸長：荷重曲線，などの図を示せば第3図のとおりである。



第3図 牽引度：B',L', B'/L'および荷重伸長曲線

この図を検討して見る。

牽引度とB'およびL'：

牽引度の増す程B'は増加し，L'は減少する。その変化はいづれも直線的である。

牽引度とB'/L'：

B'/L'は無牽引区では1.011~1.024の値を示した。これは第1報第2図に示した無牽引凝固絹糸腺のものと

略々同じで，絹ミセルは自然放置による乾燥を行なうと僅かに配向してくることを示しているのである。牽引度を増すと異方度は高くなり，ミセル配列が進んでくることがわかる。そしてある点に達すると曲線はConcaveを画いて急昇しミセル配列は急に良くなることを示す。この急増点は第3図の下に記した荷重伸長曲線の略々CIPにあつている。これは著者が先に推定したようにこの

点においてミセル配列は急激に良化し、且生成した絹繊維の性質も最も良くなるであろうと述べたことと一致している。自然伸長絹については最大伸長時における  $B'/L' \approx 1.24$  を示したが、この材料ではこの値は略々10倍牽引区に現われた。流動学的な見解によれば鎖状高分子溶液が伸ばされて安定化した(乾燥後において)繊維状物を形成する場合には次のような三段階を経ると説明されている。

(i) Viscous flow deformation..... D<sub>visc</sub>.

(液状絹ではこの段階は恢復しない、完全な可塑性変形)

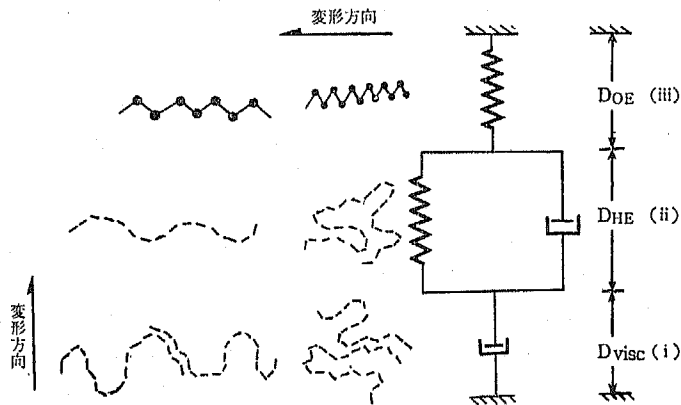
(ii) High elastic deformation..... D<sub>HE</sub>.

(この段階は高度の弾性を現わす)

(iii) Ordinal elastic deformation..... D<sub>OE</sub>.

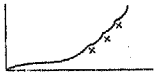
(この段階は通常の弾性を示す.....可塑性変形度が大きくなる)

これらの段階におけるミセル変形について Schematic Representation を行えば、第4図のとおりである。



第4図 鎖状高分子液の展伸によるミセル変形模型

液状絹の牽引の場合には材料の熟度.....第一次の脱水処理の程度.....によつてこの経路がちがつてくるが、今本実験にもちいた1%の醋酸液に30秒浸漬した材料を1cm/s内外の牽引速度で牽引する場合の液状絹の変形を検討して見る。(i)においてはミセルは相互に滑動しながら変形し、この変形に必要な荷重は極めて低く、且つ変形は全く可塑的である。(ii)に入ると一部のミセルには架橋結合が始まり、縦方向の分子結合が起きてくる。この段階では弾性が現われ、ある牽引度において最高の弾性を示すようになる。ついで(iii)の段階になるとミセルは縦方向における分子結合を増し、分子は直線状に伸びて最大結合角に達するものが出てくる。この頃になると変形荷重は急激に増大し、反面伸長度は小さくなる。そして荷重を除いても収縮は全く起らなくなり、生成物は可塑的に形成される。この段階を過ぎて更に荷重を加えて伸ばそうとすれば非常に強大な荷重を要し、ミセル内には縦方向に切断を起す部分もでてきて、そのた

めに変形曲線は段階的な  となつて現われる。蚕の吐糸の過程でおこなわれる最大牽引度(CIP)では(iii)の段階の初期迄が起るものと思われる。したがつてこの牽引度によつて生成された絹繊維の性質は最も良質となることが推定される。第3図では液状絹の荷重牽引曲線のCIPは35倍附近であつた。この曲線について、上述の三段階の変形内容を考えて見ると、15~20倍までは(i)の段階が大部分を占め(ii)の段階は少ない、20倍頃から(ii)の段階が増加し、30倍頃になると(i)の段階は全くなくなり(ii)の段階が最多となり、更に(iii)の段階があらわれてくる。更に30~35倍になると(iii)の段階が急激に増加し、(ii)の段階は小さくなる。35倍を境としてほとんど(iii)の段階のみとなり生成物は全く弾性を消失してしまうことは前述の通りである。このようにして生成した絹繊維はこれが固化すると抱水している牽引直後のものとは性質が全くちがつてくる。この牽引直後の生成絹の含水量は外観的には無牽引絹と全く差がな

いが仔細に調べると含有水の若干は離漿水となつて生成物の外圍に水滴を形成する。このことについては後報する。前述の(1)の自然伸長の最大点における縦横膨潤比が、 $B'/L'=1.24$  であることから考えて人工牽引を行つても本実験のような条件で牽引した場合には10倍附近の変形は(i)の段階が大部分をしめるということが出来る以上の実験結果から良質の絹繊維を得るためには、蚕の吐糸にあつて、①準備された液状絹の性質がどうか(熟度) ②牽引速度と牽引倍数を如何様に調和されるかを考え、他方③フィブロインの主要部分である絹蛋白質の構成状態、含有する無機塩類の種類、含量を吟味検討することが必要である。本研究によつて絹糸の性質向上に対する一つの示唆を得ることが出来た。

### Ⅲ 摘 要

(1) 一次元方向に自然膨張した液状絹の乾固したものは、軸の方向にミセルは配列をおこしており、最大膨張度180%の試料において  $B'/L'=1.24$  を示した。

(2) 人工的に牽引した液状絹の乾固したものは、牽引度が大きくなるにしたがつて  $B'$  は増加し、 $L'$  は減ずる、そして両者共に直線的に変化する。 $B'/L'$  は最初直線的に増すが索引の途中から、凹状曲線状に急増してくる。その曲線は  $B'/L'=a+bs+ce^{ds}$  ( $s$  は牽引度) で表わすことができる。

(3) したがつて絹ミセルの配列は牽引の初期には緩やかに進むが、ある時期から急に良化し、この点は牽引過程の略々 CIP に近い、そしてこの点まで牽引されてできた絹繊維は最良の性質となることが推定される。

(4) 牽引絹(CIP)の牽引直後の容積は無牽引区に対して約75%となる。その乾固したものは比重が大きくなり、前者に対して、1.083倍内外となる。

### 文 献

1. 荻原清治：信大織報，7，99~103 (1957)
2. Kiyoharu OGIWARA：J. Fac. of Text. and Seri, Shinshu Univ., No. 2, Ser. B 132—182(1952)
3. 荻原清治：日蚕誌，6，(3)172—187(1936)
4. British Rheol. Club：Esseys in Rheology 103

(1947)

### Summary

1. When the middle division of silk gland which is taken out from the matured silk worm is steeped in the dilute acetic acid—0.01%—, the liquid silk of the middle division extends in the linear direction and reaches 180% at the maximum extension. In the case of the swelling of the dry matter of the extended liquid silk in the 80% H-COOH, the author obtained  $B'/L'=1.24$  in  $B/L=1$  of the test piece. He could know from the above experimental fact that the silk molecule came to have somewhat orientation in the linear direction in the manner of the spontaneous deformation.

2. In the case of the artificial stretched silk, the  $B'$  increases and  $L'$  decreases according to the increase of the degree of stretching and he knew that the relation between  $B'$ ,  $L'$  and the degree of stretching could be indicated by the nearly rectilinear figure.

3. The value of  $B'/L'$  increases in proportion to the increase of the degree of stretching, its change is rectilinear in form at the earlier stage but transforms itself into the concave form in the mid course of stretching. The turning point is at the vicinity of CIP. in the load-stretch diagram of middle gland, and the relation between  $B'/L':S$  can be represented in  $B'/L'=a+bs+ce^{ds}$  ( $S$  = degree of stretching) moreover, when stretched to CIP., the  $B'/L'$  indicates 2.30.

4. The generated silk fiber by stretching to the CIP. had the best micell orientation and the best properties. Therefore he assumes that in the case of the silk spinning of the matured silk worm the stretching of liquid silk comes to the vicinity of CIP.