

# 膨潤による絹の構造研究 (1)

## 絹糸腺内の絹物質凝固物の膨潤性について

萩 原 清 治 \*

Kiyoharu OGIWARA, Studies on the Structure of Silk by Swelling I:  
On the Swelling Properties of Coagulation of Silk which taken out from Silk-gland.

(1957年 9月20日受理)

### I 緒 論

繊維の膨潤性の研究は繊維の構造、性質を知る一手段となるので各方面でいろいろな方法で行なわれている。絹についてこの目的で研究された報告は少ない。絹の膨潤に関する研究には次の二つの方面がある。その一つは Sericin に関する膨潤で、これによつて繭の解舒の動向を知ろうとする分野である。他の一つは Fibroin に関する膨潤で、これによつて所謂、絹の分子の配向性、構造および性質を知ろうとする分野である。絹糸の分子配向度は繭糸形成時における絹物質の熟成度、牽引倍数および吐糸速度と密接な関係がある、更に生成した絹糸の強度、伸度および弾性等を支配する重要な条件である。このような絹の内部構造や、分子配向性は品種的な先天的特性、絹糸の生成条件、飼料の性質、飼育条件等が重要な因子となつている。本報告では蚕体からとり出した絹物質の種々な状態における膨潤性と、液状絹を既知の条件で牽引して得た繊維状の絹の膨潤性、更に上簇条件(吐糸条件)を異にさせてつくつた絹の膨潤等を研究し、これらの結果をもとにして良質の絹糸を形成するに必要な最適吐糸条件を求め、絹糸の本質的な改善の資料にしようとするものである。繊維の膨潤については取扱いの方法によつて次の三つの変化がおこる。

a 膨潤剤が材質分子間に作用する……膨潤前後の内部構造に変化がおこらない。

b 膨潤剤が分子内にも作用する……分子に化学変化をおこして新物質を形成する。

c 分子構造に変化をあたえる……そのためにX線干涉図がわかる。

膨潤処理を行なう場合にこのうちのどの作用が起るかを知らないと膨潤現象に対する正確な考察は行ない得ない、本報告では(b)の膨潤を行なう現象を対照として研究した。

### II 実験方法および材料

#### a. 実験方法

膨潤剤として水、80%の蟻酸液(約9.0モル)を用いた。絹は蟻酸に対して特有の膨潤をすることは知られており、一旦凝固した絹もこの液に入れると高弾性を表わし、恰も酸液処理をした液状絹の状態に接近して来る。この際行なわれる膨潤作用は分子間膨潤と云われている。実験材料には熟蚕の絹糸腺を用いた。繊維分子の配向性と膨潤性との関係については、Hermans<sup>(1)</sup>氏が理論的に説明しており、その簡単な関係として繊維軸方向(L)の膨潤度(L')と、これに直角方向(B)の膨潤度(B')との比をもつて示しており、ここでもこの表示法を用いた。膨潤度の測定方法は、凹窩スライドを用い材料を液に浸し蓋をし、膨潤が最大に達した後計測した。測定は材料の大きさに応じてそれぞれの適した拡大率の顕微鏡を用いた。(10×~100×) 尙繭糸のように材料が細く、また面積測定を行なう必要のある場合には方眼紙に860×で転写してこの図から計算によつて求めた。膨潤度の表わし方は次のようにした。

$$\text{繊維軸方向の膨潤度}(\%) = \frac{\text{膨潤長}}{\text{乾試料長}} \times 100 \dots\dots L'$$

$$\begin{aligned} \text{繊維軸に直角方向の膨潤度}(\%) \\ = \frac{\text{膨潤巾}}{\text{乾試料の巾}} \times 100 \dots\dots B' \end{aligned}$$

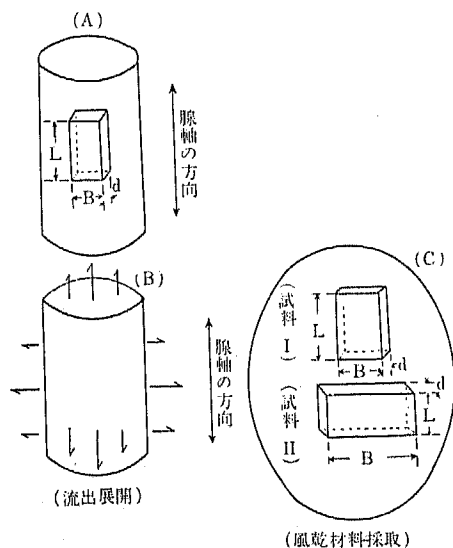
$$\text{長さ、巾の膨潤比} = \frac{B'}{L'}$$

\* 信州大学繊維学部製糸原料学研究室

## b. 材料の採取方法

次の図のような材料を作った。

- (1) 中部糸腺をとり出し、0.2%の醋酸液に60秒浸し、



第1図

スライド硝子上で風乾凝固させた。それから第1図(A)の材料をつくった。(Sericin の除去は(2)材料と同じ)

- (2) 中部糸腺をとり出し、生理的食塩水で体液を洗った後、更に pH=7 の Buffer 液で洗い、水洗し、これをスライド硝子上にとり、腺の両側の細胞膜をメスで切る。これをデシケーターの底に水を充した器内に放置する。内容液は側面から流出して硝子上に膜状に展開する(第1図B)、これを容器からとり出して風乾し、0.5%のマルセル石鹼で処理して表面の Sericin を除き、第1図C材料をつくった。(尚この形は湿潤中に切らないと固化してうまく行かない。

### Ⅲ 実験結果および考察

上のような考えのもとに行つた実験結果を示し、これについて考察を行なつてみる。

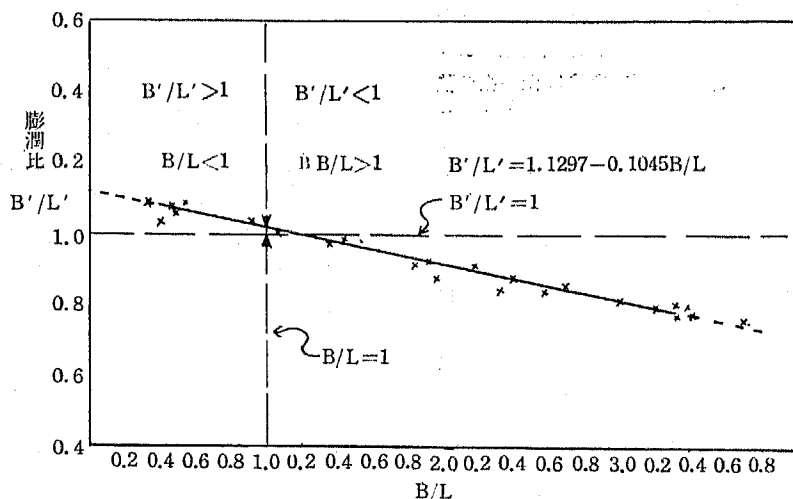
#### (1) 自然凝固絹物質の膨潤

本実験に用いた試料の形は次の範囲にあつた。

$$L \cdots 200 \sim 1200 \mu, \quad B \cdots 200 \sim 1300 \mu$$

$$B/L \cdots 0.2 \sim 4.0, \quad B'/L' \cdots 0.6 \sim 1.2$$

実験結果を図示すると第2図のようであつた。



第2図 凝固絹糸腺(板状試料)の膨潤(蟻酸80%)

この結果から次のことが推察される。膨潤度  $B'/L'$  は材料の形態によつて一定の値をとらず、 $B/L$  の変化に対して直線的 ( $y=a-bx$ ) な逆比の傾向を示し、大体において  $B/L < 1$  では  $B'/L' > 1$  となり、 $B/L > 1$  の時は  $B'/L' < 1$  となつてゐる。しかし仔細に見ると  $B/L = 1$  における  $B'/L'$  の値は1とならず第2図から求め

ると  $y=1.025$  となつてゐる。これはこの材料において僅かであるが縦横膨潤度に差が出来てゐることを示すもので、膨潤度と分子配向性の関係からして、絹分子は微かではあるが腺軸方向に配向していることを示すものである。その原因として考えられることは、乾燥すなわち水分の放散が外側から起り、内側のフィブリンはそのた

めに円筒状の儘、外側から圧迫を受けるため絹分子は腺軸方向に配向して乾燥凝固するのであろう。液状絹の凝固物が方向性配位をとることについては、それが軸方向に正の複屈折を示すことや、清水氏による絹の凝固過程における中間変性過程の一段階として結晶化を起していると云う考えと同じように取扱えるのではあるまいか。<sup>(6)</sup> 著者は中部糸腺の凝固 Fibroin が極めて微かではあるが腺の中位以後迄複屈折をおこしていることを測定している。(蚕体からとり出した絹糸腺の乾固物で)

## (2) 液状絹板状展開物の膨潤度

そこで果して液状絹は自然に放置された時、自ら方向性をとった配位を起して来るものであるかを知るために第1図の(C)材料をつくつて実験を行なつた。

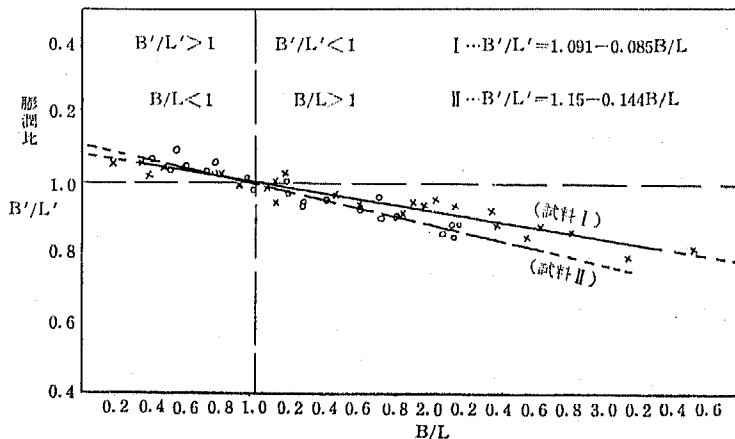
## (i) 板状展開物の長さとの間の膨潤度 (第1図C 試料 I II)

この試料の形は次の範囲にあつた。

$$\text{試料 I} \quad \begin{cases} L \cdots 200 \sim 900 \mu \\ B \cdots 150 \sim 800 \mu \\ B/L \cdots 0.15 \sim 3.5 \\ B'/L' \cdots 0.6 \sim 1.15 \end{cases}$$

$$\text{試料 II} \quad \begin{cases} L \cdots 300 \sim 1100 \mu \\ B \cdots 500 \sim 1100 \mu \\ B/L \cdots 0.4 \sim 2.10 \\ B'/L' \cdots 0.7 \sim 1.15 \end{cases}$$

この試料によつて得た結果を示せば次の第3図のようであつた。



第3図 絹糸腺板状展開物の膨潤 (80%蟻酸) ( $L:B$ )

## (ii) 板状展開物の長さとの間の膨潤度 (第1図C参照)

本実験に用いた試料の形は次のようであつた。

$$L \cdots 350 \sim 1370 \mu$$

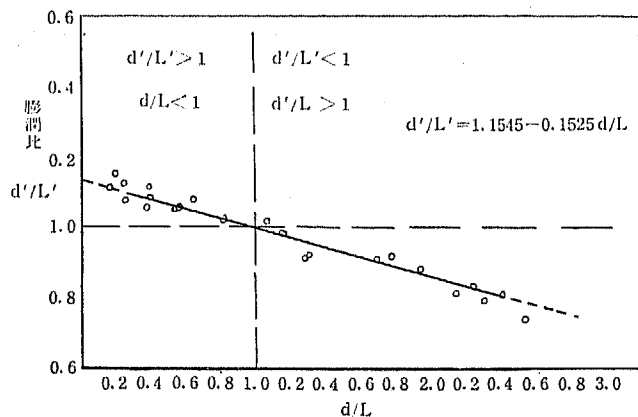
$$d \cdots 200 \sim 400 \mu$$

$$d/L \cdots 0.18 \sim 2.5$$

$$d'/L' \cdots 0.68 \sim 1.12$$

この結果を図示すれば第4図のようである。

このように第3図と第4図とからわかるように  $B/L$  または  $d/L$  と  $B'/L'$  または  $d'/L'$  との間には何れも(1)の結果と



第4図 絹糸腺板状展開物の膨潤 (80%蟻酸) ( $L:d$ )

同じように、直線関係が見られるが、 $B/L=1$  または  $d/L=1$  における  $B'/L'$  または  $d'/L'$  は殆ど1に近い値をとっている、このことは液状絹分散液は外部から影響をなくし、全く自然の状態において自由に展開を行なわせる時は、分子は殆ど配向性をとらずに凝固して来ることを示すものである。したがってそのもとである絹糸腺内にある液状絹の状態では、全く一定の配位をとらず、多量の水分のために極度に膨潤された状態で存在していると考えられる。絹物質が高分散液(膨潤状態)において一定の配位をとっていないと云うことは、絹糸を銅アンモニア液または銅エチレンジアミン液で処理する場合、その溶解過程(無限膨潤に達する過程)における膨潤段階を偏光顕微鏡で追跡して見ると膨潤度を増すにしたがつて偏光色は次第に弱くなり、ある膨潤度に達すると遂に全く消光し、更に膨潤度を高めて行くと遂に溶解して来る。この消光をおこす膨潤度の程度は絹糸腺の液状絹の含水量に略々等しいところである。次に実験(1)と(2)の結果を比較して見る。

(1)の場合  $B/L=1$   $B'/L'=1.025$

(2)の場合  $B/L=1$   $B'/L'=1.0048$  ((i)(ii)の平均値) となつて両試料において配向性に差が見られる。このように人為的に牽引を行なわない液状絹の凝固物の構造は取扱方法によつて差の出来ることを知つた。すなわち液状絹凝固物の膨潤度は抽出してそのまま乾燥したものと、自由に溶出展開をしたものとは  $B'/L'$  の値が異なりこのことから考えて体内にある液状絹の分散状態をとつた自然の姿は方向性配位をとらない乱雑した分子の集合体であると云うことが云える。

次にこの実験によつて新しく明かにされたことは、膨潤度の値に材料の形態が影響することである。すなわち本実験の場合、膨潤度は材料の形態によつて何れも直線的な変化をし  $B/L$  に対して反比例的に変化して来ることがわかつた。したがって正確な膨潤度の測定にはその試料は常に  $B/L=1$  において行なわねばならない。或はまた実験式によつて補正値をとらねばならない。著者はこのように形態によつて変わる膨潤を形態膨潤(Form swelling)と名付けることにした。

#### IV 摘 要

以上の実験によつて次のことを知ることが出来た。

(1) 絹糸腺内の絹物質を硝子板上で自由に流出、展開させると凝固物の膨潤度は  $B/L$ , または  $d/L=1$  の場

合には  $B'/L'$  または  $d'/L'$  は殆ど1となり絹分子は全く方向性の配位をとらずすべての方向に無配位に拡がった凝固物をつくる。

(2) 絹糸腺を抽出してその儘乾燥、凝固させると絹物質は腺軸の方向に微かな方向性の配位をとつて凝固するこの構造は絹本来のものでなく、凝固にあつて外側からの圧迫によつておきたものであろう。

(3) 同一の試料を用いてもその形態の相異によつて、 $B'/L'$  または  $d'/L'$  が異なる。その変化は(1)(2)の場合ともに一般式  $y=a-bx$  で表わし得られ、 $a$  および  $b$  の値は材料によつて僅かに変化をしているが近似的にほぼ等しい。したがって膨潤度の研究を行なうには試料の形態を常に  $B/L=1$  のものを用いるか実験式から得た補正値を加えなければ正確な値は得られない。著者はこのように材料の形態によつて変化する膨潤を形態膨潤と名付けることにした。

(4) 今後の研究においては常に試料を  $B/L=1$  の状態で測定を行ない、以下続いて、蚕品種の差異、営繭および生糸の製造条件と膨潤度との関係を調査して生糸の本質的改善の資料としたい。

本実験は昭和23~25年に亘つて主として日115×支108を用いて行なつたもので、実験材料は本学部竹田研究室からの御厚意によるものである。また実験は瓶子嬢の協力によるところが多い。以上の各位に定して深甚の感謝を捧げる。

#### 文 献

- 1 亀高徳平：日本化学会誌，2，9，655~659 (1926)
- 2 P. H. HERMANS：Kolloid-z., 81, 143, (1937)：88, 172 (1939)  
P. H. HERMANS, A. J. de LEEUW：Kolloid-z., 81, 30, (1937), 82, 58, (1930)
- 3 R. BRILL：Naturwissenschaften, 18, 622 (1930)
- 4 清水正徳：蚕糸試験場報告 10, 7, (1941)
- 5 荻原清治：日本蚕糸学雑誌 15, 1.2.3.4 合冊(1944)

#### Summary

To study the structure of silk, the writer made experiments in swelling reaction. As the materials he used two forms of coagulation of liquid silk taken out from the silk worm body.

(a) One form was the coagulation of the

liquid silk which was taken out from the body and was coagulated as it was.

(b) The other form was coagulation of the liquid silk which was spread and then coagulated after being taken out from the body. In these experiments, he used water and 80% formic acid for the swelling agents, because these reagents cause the intermicellar swelling of silk fiber. The measurement was performed in the room temperature. From above experiments, he obtained the following results.

1. Faintly anisotropic swelling appeared in the case of the material (a).

2. Isotropic swelling appeared in the case of the material (b).

From above experimental results, he can consider that the silk molecule remains a collection of a non-orientated state while it exists in the

native state in the silk gland. From these experiments, he knows that the relation between the  $B/L$  or  $d/L$  and  $B'/L'$  or  $d'/L'$  in both (a) and (b) can be indicated by the formula  $B'/L' = a - bB/L$  i. e.  $L$  = the length in the axial direction of the dry test piece taken out from the silk gland,  $L'$  = the swelling degree in  $L$ ,  $B$  = the width in the bilateral direction of the dry test piece,  $B'$  = the swelling degree in  $B$ . But the relation becomes  $B'/L' > 1$  in the case of  $B/L = 1$  in the material (a), and  $B'/L' \approx 1$  in the case of  $B/L = 1$  in the material (b). Consequently he gives a name. "form swelling" to such swelling as brings about the change of  $B'/L'$  according to the change of  $B/L$ . Therefore, the material in which the form of test piece is  $B/L = 1$  must be used for the exact measurement of the swelling properties of silk fiber.