

絹糸の屈折率に関する研究 (III)

精練処理による絹フィブロインの屈折率および複屈折の変化

石川 博・大平 昭人・窪田 潤

Hiroshi ISHIKAWA Akito ŌDAIRA and Jun KUBOTA : Studies on the

Refractive Indices of Silk Fibers (III)

On the change of Refractive Indices and Birefringence of
Silk Fibroin by Degumming

(1956年10月10日受理)

I 緒 言

繭糸または生糸より直接絹フィブロインの屈折率 n_r , n_l を測定することは、その周囲を膠着するセリシンの影響により事実上不可能である。これはセリシン層を通じてフィブロインの n_r , n_l を測定することになり、セリシンとフィブロインの総合された値が得られることになる。これを Becke 法により測定するときは、フィブロインとセリシンの境界およびセリシンと浸液との境界に Becke line が二重に現われるので、真のフィブロインの n_r , n_l を測定するは極めて困難な問題であり、屈折率測定にさきだつて精練によりセリシンを溶解除去することが必要である。

小原氏¹⁾は圧力精練により120°Cおよび160°Cで時間を変えて繭層糸を精練したのち夫々の屈折率を測定し、複屈折の向上を認めており、精練時間による影響よりも温度による影響の方が著しいことを述べている。しかし練減率の測定がないためその詳細に関しては不明である。

荻原氏²⁾は繭糸構成の研究において繭糸、生糸および練絹の複屈折を測定している。

筆者等³⁾はさき石鹼精練、水練および圧力精練によつて絹フィブロインの複屈折に差異を生ずるのは、精練方法の違いにより精練程度が異なるためであろうということを指摘しておいた。これは酸およびアルカリによる加水分解によつて非晶質の流出により複屈折が著しく向上することから推定したものである。

絹フィブロインは分子配列の極めてよい結晶性部分と、分子配列の悪い非晶部分とから構成され、その配合の妙により勝れた物理的諸性質を現わすものと解されている。しかして絹フィブロインの複屈折はその分子配列の函数と考えられるから、普通に測定される $n_r - n_l$ は配列のよい結晶部分と、配列の比較的悪い非晶部分との総合効果として測定され結晶部分(あるいはミセル)の

$n_r - n_l$ を測定することは極めて困難である。ラミーのような繊維素繊維にあつては⁴⁾、それ自身完全配列度に極めて近いと考えられているから、ラミーの $n_r - n_l$ が $n_r - n_l$ に極めて近似的であるとして取扱うことも可能であるが、絹フィブロインにこのような取扱いが出来るかどうかは疑問であり絹糸のミセル配列度を知るうえで $n_r - n_l$ の決定は極めて重要な意義を有するものと考えられる。

本実験は練減率と屈折率との関係から、絹フィブロインの $n_r - n_l$ の推定を試みようとして行つたものである。

本実験を行うにあたり終始御協力を戴いた寺内佐輪子氏にまた御校閲を賜つた荻原教授に対して深甚なる謝意を表す。

II 実験方法

1. 精練方法並に試料

繭糸または生糸のセリシン含有割合は練減率によつて示すのが普通であるが、この練減率をもつて精練程度を判定することは厳密には適當でない。繭糸は蚕品種別、繭層部位別等により、生糸は煮繭熟度、練糸湯温度等によりセリシン含有量を異にしているため、たとえ同じ練減率であつても精練程度は著しく異なる場合が少くない。しかし同一練糸条件の下で練糸した生糸の練減率は、極部的には差異があつても、ある程度の長さの区間では平均化されてほぼ同一の練減率を示すものと考えられる。

本実験においては昭和29年度春本学部産日122×支122による座繰生糸を0.5% マルセル石鹼溶液中で約30分宛2回煮沸精練したのち、約0.06%アンモニヤ水中で数回洗浄し、更に約40°Cの微温湯および蒸溜水で各々数回洗浄、脱水後風乾し、無水量を求めて練減率を算出した。この練減率は上記生糸のセリシン含有量を示すもので、本実験ではこの練減率を精練程度の基準とし、この試料

を対照区とした。

次に各種練減率の試料を得るために圧力精練の温度と時間とを種々に変化させて精練した。試料は上記生糸を200回織度糸として各区6本づつを同時に精練し、その平均練減率をもつて精練程度とした。圧力精練の用水量は無水試料の約100倍量である。その結果を第1表に示す。

第1表 精練処理条件の差異による練減率(%)

精練時間	精練温度						
	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0	10.0
98°C (石鹼練)		22.0					
120°C		23.2		25.0	25.8		31.5
140°C		24.2		27.7	29.4		
150°C		28.9	32.0		36.9	45.8	47.1
160°C	25.9	31.5		39.3	44.2	48.2	56.3
170°C		40.5					
180°C		47.3		72.4	80.7		

2. 屈折率測定法

n_D , n_L は前報同様 Becke 法により測定し、浸液は α -モノブromanフタリン、丁字油およびセダー油の適宜2種を混合して各種屈折率の浸液を作り、光源はナトリウムランプを用いた。測定時の室温は25~27°Cの範囲であった。

また試料の屈折率は主として風乾試料について測つたのであるが、練減率の増大するにしたがつて吸湿性を減じ、そのため n_{150} の値が向上し、直接比較することは困難であるので前報の屈折率補正法¹⁾により、同一 n_{150} の値に換算するとともに無水試料として n_{150} 値には変化のないことを確かめた。

III 実験結果および考察

本実験における対照区の屈折率および複屈折を決定するにあたり、繭糸および生糸は吐糸牽引作用あるいは縦糸張力などにより内部のフィブリンはある程度の伸長を与えられ、セリシンによりそれが固定された状態、すなわち内部歪を包蔵した状態にある²⁾、これが精練によりセリシンを溶解除去する際に膨潤し分子配列に乱れを生ずるとともに、内部歪は開放され乾燥によつて原長よりも取縮することはしばしば経験することである。そこで対照区の絹フィブリンは天然に吐糸されたままの状態とは分子配列において若干異なるのでわなないかの疑問を生じ次の実験を行った。

1. 緊張精練による屈折率および複屈折の変化

石鹼精練を行うにあたり生糸の原長の10%、20%の伸長を与えたままの状態で精練したものと、無緊張状態のままに精練したもの、および繭糸のセリシンを剃刀で機械的に削り取つものについて屈折率の測定を行い、次の第2表の結果を得た。

第2表 緊張精練による屈折率および複屈折の変化

	n_D	n_L	$n_D - n_L$
セリシンを削り取つた繭糸	1,598 _D	1,544 _D	0.053 _D
無緊張精練絹フィブリン	1,598 _D	1,544 _D	0.053 _D
10%伸長精練絹	1,599 _D	1,544 _D	0.055 _D
20%伸長精練絹	1,599 _D	1,544 _D	0.055 _D

備考 以上の緊張精練試料は繭糸・生糸の内部歪の屈折率におよぼす影響の程度を調べる目的で行つたもので延伸器に試料を張つたまま精練、水洗、乾燥したものである。したがつて緊張試料はいずれも弾性限界以上に伸長されミセル配列は自然状態の絹フィブリンよりも改良しているものと考えられるため残留伸長の測定を行わず伸長率のみをもつて示した。

以上の結果より明らかなように機械的にセリシンを削り取つたものと、無緊張精練によるものとの間にはほとんど複屈折の差異は認められず、10%、20%伸長精練のものにあつて僅かに複屈折の向上を見るにすぎない。この理由は前報¹⁾の伸長凝固絹の屈折率変化において、人工的に液状絹を牽引繊維化したものでも12倍~15倍伸長程度で屈折率変化はほぼ限界値附近にまで達し、このときの複屈折は天然吐糸フィブリンの複屈折に極めて近似している。したがつてこの程度あるいはそれ以上に伸長されたものでも複屈折の変化率は極めて小さく、複屈折変化より伸長率を求めることは困難となる。このことから考えても天然に吐糸された絹フィブリンは、ほぼこの限界値附近まで伸長されているものと考えられるから、たとえ精練によつて内部歪が開放され取縮したとしてもその取縮は極めて僅かであり、また20%程度に伸長して精練しても、それほど大きな複屈折の変化は期待できない。

また前報¹⁾において指摘しておいたように品種別、繭層部位別によつて伸長程度が異なると考えられるにも関わらず、屈折率あるいは複屈折に差異が認められなかつた理由もここにある訳であろう。その二三の測定を示せば次のようである。

第3表 A) 蚕品種別フィブロインの屈折率
および複屈折

品 種	練減率	n_{\parallel}	n_{\perp}	$n_{\parallel} - n_{\perp}$
日1 × 支108	25.61	1,587 ₀	1,535 ₁	0.051 ₆
支 1 2 2	25.20	1,586 ₇	1,535 ₃	0.051 ₄
大平 × 長 安	24.38	1,586 ₁	1,534 ₈	0.051 ₃
新 玉	25.23	1,586 ₄	1,535 ₀	0.051 ₄
劣 性 赤 蟻	18.10	1,587 ₅	1,536 ₃	0.051 ₂
秋 花	29.65	1,587 ₄	1,536 ₂	0.051 ₂
銀 齡	23.94	1,587 ₀	1,535 ₈	0.051 ₂
bM 特殊淡褐色	19.04	1,587 ₃	1,536 ₂	0.051 ₁
日122 × 支122	25.61	1,587 ₅	1,536 ₃	0.051 ₂
桑 蚕		1,586 ₃	1,535 ₂	0.051 ₁

備考：風乾試料による。測定温湿度 25°C~27°C 70~75 %R.H. 平均含水率10.7₂%

B) 繭層部位別絹フィブロインの屈折率および複屈折

品 種	繭層部位	練減率	n_{\parallel}	n_{\perp}	$n_{\parallel} - n_{\perp}$
日115 × 支108	外層	33.61	1,586 ₇	1,535 ₀	0.051 ₇
	中	27.03	1,586 ₇	1,535 ₅	0.051 ₂
	内	20.08	1,587 ₄	1,535 ₇	0.051 ₇
支 1 2 2	外層	30.66	1,586 ₁	1,535 ₀	0.051 ₁
	中	25.63	1,586 ₈	1,535 ₅	0.051 ₃
	内		1,586 ₇	1,535 ₂	0.051 ₅
大平 × 長 安	外	32.8	1,586 ₀	1,534 ₇	0.051 ₃
	中	25.27	1,586 ₀	1,535 ₀	0.051 ₀
	内	20.12	1,586 ₅	1,534 ₉	0.051 ₆

備考：風乾試料による。測定温湿度 25°C~27°C 70~75% R.H. 平均含水率10.7₂%

これは全試料を同一精練浴中で同時に精練したものであるから精練程度は全く同一であると考えられる。第13表A)およびB)の n_{\parallel} 、 n_{\perp} はいずれも風乾試料を用いて測定した結果であるため含水率の異なる場合にはその影響をうけるから直接比較することは出来ないが、これを前報の⁶⁾屈折率補正法によつて比較するときは、ほとんど全測定値が同一直線(等配列線)上に重なり、配列度の差異は極めて僅かである。

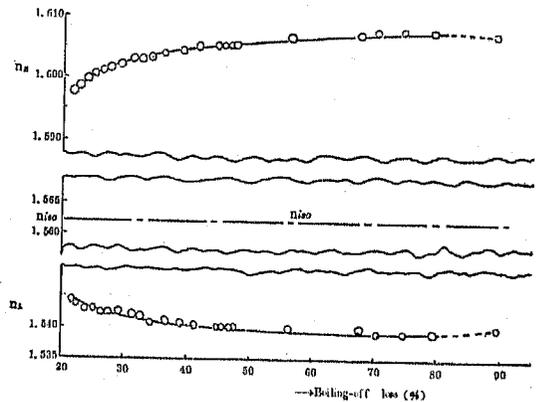
また試料の含水率を屈折率補正法によつて推定すれば10~11%附近にあり、実測値10.7₂%に極めてよく一致する。

さて以上の屈折率の僅かな差異をBecke法によつて認めることは相当数技術的に熟練を要することであり、浸

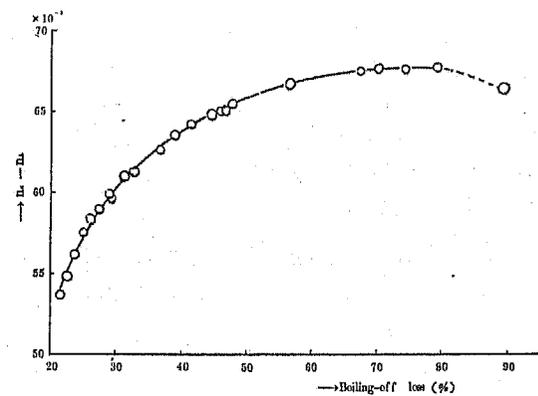
液の屈折率が測定時の温度によつて著しく変化すること、絹フィブロインの屈折率が吸湿によつて変化すること、およびBecke lineの観察が肉眼的であることなど、外的諸条件の影響により測定法自身に若干の測定誤差をとまうことから考えて、対照区の内部歪と屈折率の関係はほとんど無視して差仕えないものと思う。

2. 精練程度の差異によつて生ずる屈折率および複屈折の変化

本実験によつて得られた練減率と n_{\parallel} 、 n_{\perp} および $n_{\parallel} - n_{\perp}$ との関係を第1図および第2図に示す。



第1図 練減率と n_{\parallel} 、 n_{\perp} との関係



第2図 練減率と $n_{\parallel} - n_{\perp}$ との関係

第1図によつて明らかのように、練減率の増加にともなつて n_{\parallel} は向上し n_{\perp} は低下する。そして $n_{\parallel} - n_{\perp}$ と n_{\perp} との関係は、牽引凝固絹の場合と同様2:1の関係にあり、 n_{\perp} と練減率の間には何等の変化も認められない。この結果として第2図のように練減率の増加により $n_{\parallel} - n_{\perp}$ は著しく向上し、練減率60~80%附近ではほぼ一定値0.067~0.068附近に達し、それ以上で

は逆に $n_h - n_l$ の低下を見る。このことは筆者等⁹⁾がさきに酸およびアルカリによる加水分解残留物について屈折率変化を調査したところと極めてよく近似しており、複屈折の最大値は全く一致していることは興味深い。

かかる変化は何に原因するであろうか。小原氏⁹⁾は精練と屈折率との関係において散乱ミセルの崩解溶出によるものと推論しているが、筆者等の結果によつてもこの原因が考えられる。繊維の複屈折は分子配列の函数と考えられるから、絹フィブロイン分子が完全にその繊維軸方向に平行配列しているとすれば、Becke 法によつて得られる n_h, n_l はミセル自身の n_r, n_z に一致し、精練によつて $n_r - n_z$ の低下することはあつても向上することは考えられない。しかるに実際には第1図および第2図のような変化を示すことから、絹フィブロイン分子が完全に繊維軸方向に平行配列しているのではなく、あるものは繊維軸方向に、あるものは繊維軸方向に対しある程度の傾斜をもつて配列するが、その大部分は繊維軸方向にほぼ平行に配列し、この全体の平均値が $n_h - n_l$ として実測されたと解される。

しかしてこの分子配列のよい部分は結晶部分を、分子配列の悪い部分は非晶部分を形成するものであろう、このことは従来のX線のあるいは化学的研究¹⁰⁾からも容易に考えられることであり、精練あるいは酸およびアルカリによる加水分解で得られる結晶領域は、以上の意味からすると分子配列のよい部分の集合体すなわち結晶部分の集合体を意味し、X線的に求められる結晶部分とは明らかに区別して考える必要がある⁽⁴⁾⁽¹¹⁾。

したがつて精練程度が進むことによつて分子配列の悪い部分が先きに溶出し、分子配列のよい結晶部分の集合体は精練に対し強い抵抗性をもっているため、その後順次溶出を来し $n_h - n_l$ が最大値に達するのはかかる理由によるものであろう。しかるにさらに精練程度が進めば、結晶部分の集合体の方向性に乱れを生じ複屈折は低下を示すようになる。これは Becke 法による n_h, n_l の測定は大形の試料、すなわち結晶部分の測定の場合にはその集合体を試料とすることになり、集合体(巨視的)を構成する個々の結晶部分(微視的)の方向性および均質性には全く変化の認められないことは、X線的に証明されている¹⁰⁾。したがつてかかる複屈折の低下は試料の形態的变化による見かけ上の問題であろうと思われる。また分子配列の悪い非晶部分と分子配列のよい結晶部分との間の境界は、練減率と n_h, n_l あるいは $n_h - n_l$ との

関係曲線から考えて明瞭な区分は考えられず、連続的に漸移しているものであろう。

以上のことから最大複屈折を示す部分が、絹フィブロイン分子の理想的完全配列部分と考えられ、この部分の n_h, n_l は結晶部分(あるいはミセル)の n_r, n_z とほぼ一致していると推定するものである。

また n_{iso} の値が精練程度の増大によつても変化はみられず、常に一定に保たれていることは、過熱水の作用は練減率の増加、すなわち絹フィブロインの溶出とは密接な関係にあるが、絹フィブロインの各構成部分の微細構造には何等の本質的変化をあたえるものではなく、絹糸構造が熱水にたいして強固な安定性を有つていることを物語るものとして興味深い。したがつてかかる n_{iso} 変化の認められないことは、分子配列のよい結晶部分の n_{iso} も、分子配列の悪い非結晶部分の n_{iso} もともに相等しいことを意味し、化学組成などの関連においてもまた興味深い問題であると思われる。

さらに n_l の変化について小原氏⁹⁾は精練によつては変化しないと述べているが、筆者等の結果では練減率の増加によつて低下している。もし n_l が全く変化しないならば絹フィブロインは一軸性複屈折体と考えられるが n_l が低下することから厳密には絹フィブロインは一軸性を示すものではなく、二軸性微結晶の特殊な配列によりあたかも一軸性複屈折体のような挙動を示すものと考えた方が妥当であり、このことは絹糸がその横断面すなわち一軸性複屈折体の光軸方向が直交ニコル下に暗黒とならないことから¹²⁾、以上の特殊な配列を期待することが出来る。

摘 要

以上の実験結果を要約すれば

(1) 精練処理により絹フィブロインのミセル配列は一般に低下すると考えられるが、無緊張状態で精練したものと、緊張精練したものととの間の複屈折の差は極めて僅かである。これは液状絹の伸長倍率と複屈折の関係において、液状絹伸長限界値附近における複屈折の変化率が極めて小さいことから伸長限界附近のわずかな分子配列の差異は複屈折測定法の精度から見て、その尺度にかからないのではなからうか。

(2) 蚕品種別、繭層部位別フィブロインは、その生成状態から考えて当然分子配列に差異があつてもよいと考えられるにも関わらず、複屈折によつてはその差異を認めることは出来なかつた、このことは前項の原因に基くも

のと考えられる。

(3) 精練度を極度に進めると、絹フィブロインの分子配列の悪い部分の溶出により、 n_p は向上し、 n_l は低下して $n_p - n_l$ は急激に向上する、しかして練減率 60~80% 附近に達すれば $n_p - n_l$ はほぼ一定となり、それ以上の練減率では逆に複屈折は低下する。この複屈折の最大値は理想的完全配列部分（ミセルあるいは結晶部分の集合体）の $n_r - n_a$ とほぼ一致するものと考えられ、さらに精練程度の進んだ部分で複屈折低下の生ずる原因は、過度の精練処理により理想的完全配列部分の形態的变化による見かけ上の変化であろう。

(4) n_{iso} は精練処理には無関係にほぼ一定値を示す。このことは精練温度および精練時間によつて練減率を増加させても絹フィブロインの内部構造には本質的变化は見られず、絹糸構造の熱処理に対する安定性を物語るものと考えられる。また分子配列の悪い部分の n_{iso} も配列のよい部分の n_{iso} も相等的なことをも意味している。

文 献

- (1) 小原亀太郎：日本学術報 12, 67~71 (1937)
- (2) 荻原 清治：日蚕誌 15, 11~17 (1944)
- (3) 石川博・窪田潤：信大繊維研報 3 103~106 (1953)
- (4) 石川博・窪田潤：繊維学会秋期研究発表会 (1952)
- (5) P. H. HERMANS : Contribution to the physics of cellulose Fibres 113 (1946)
- A. FREY-WYSSLING : Kolloid Chem, Beth 23, 40 (1927)
- 厚木勝基・岡島三郎：工化 40, 793 (1937)
- J. M. PRESTON ; Trans. Faraday Soc., 29, 65 (1933)
- (6) 石川博・窪田潤：信大繊維研報 5, 97~101 (1955)
- (7) 鈴木三郎：日蚕誌 19, 407 (1950)
- (8) 石川 博：信大繊維研報 3, 103~106 (1953)

- (9) 小原亀太郎：日本学術報 12, 67~71 (1937)
- (10) R. BRILL : Liebig Ann. Chem. 434, 204 (1923)
- K. H. MEYER · H. MARK : Ber. d. deu chem. Ges 61, 1932 (1928)
- S. GOLDSCHMIDT, K. STRAUSS : Liebig Ann chem 480, 263 (1930)
- M. BERGMANN · C. NIEMANN : J, Biol. chem. 122 577 (1937)
- 前田弘邦・村瀬良一：蚕糸調査会報 1. 162 (1947)
- 村 瀬・繊維誌 5, 28 (1948)
- 祖父江寛 外一：工化 53, 168 (1950)
- 成田 耕造：日化 75, 1005 (1954)
- (11) 清水 正徳：日蚕中部支部講演集(IX)1 (1955)
- (12) 小原亀太郎：顕微鏡による繊維研究法 p.225 (1936)
- (13) C. TROUS · K. HESS : Biochem. 2, 280, 376 (1933)

Summary

The writers measured the change in refractive indices and birefringence of silk fibroins made by degumming. The results obtained are as follows.

- 1) The difference in refractive indices and birefringence of silk fibroins made by non-stretching degumming and stretching degumming is very small.
- 2) The difference in refractive indices and birefringence of silk fibroins from varieties of silkworms and different layers of cocoons is too small to be distinguished.
- 3) The relation between n_p , n_l or $n_p - n_l$ and boiling-off percentage is as follows.

A increase in boiling-off percentage makes n_p high and n_l low and consequently $n_p - n_l$ becomes high, but the value of n_{iso} is always constant.

(Laboratory of Silk Testing, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University.)