

# 絹絲の屈折率に関する研究 (II)

## 牽引凝固絹の屈折率と之に及ぼす湿度の影響

石川 博\*・窪田 潤\*

Hiroshi ISHIKAWA and Jun KUBOTA : Studies on the Refractive Indices of Silk Fibres (II)

On the Refractive Indices of the Coagulated Silk stretched out of Liquid Silk and the Effect of Air Humidity upon Their Values.

(1955年12月10日受理)

吾々は前報<sup>(1)</sup>において絹のフィブロインの屈折率がその含有水分の影響によつて著しく変化することから、絹フィブロインの屈折率は同一含水状態で比較すべきであると考えた。しかし斯様なことは恒温恒湿室のないところでは非常に困難なことでありこの影響を考慮した屈折率表示法の必要を痛感するに至つた。

そこでこの様な立場から繊維の屈折率を比較したものは極めて少く岡島氏等<sup>(2)</sup>によつて理論的実験的に導かれた纖維素繊維の屈折率補正法によるのが最も適當であると思われる。したがつて吾々は牽引凝固絹の屈折率測定にかかる補正法を適用し液状絹の牽引凝固による屈折率変化と之に及ぼす関係湿度の影響について測定した結果を報告する。本実験を行うに当り種々御助言を頂いた都立大岡島三郎氏、小林清二氏に深謝の意を表する、又終始実験に協力された寺内・吉川両嬢に深謝の意を表す。

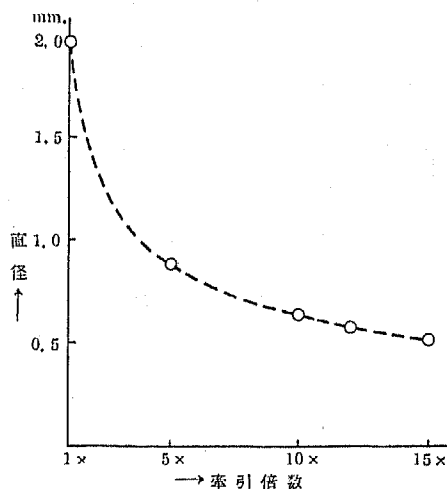
### 実験法

#### 1. 試料

營繭直前の熟蚕(長光×信和、支108、新玉)の体内より取り出した絹糸腺を0.3%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  液(その他比較のため0.5%, 1.0%, 3.0%等の $\text{CH}_3\text{COOH}$ を用いた)に約1分間浸漬した後、中部糸腺中区を1.5cmづつに切断し、その内1cmの部を約3cm/secの速度で3倍5倍……等に引き伸ばし固定した。この様にして作った牽引凝固絹は乾燥に伴つて収縮し伸長倍率を変ずるため24時間伸長状態のまま室内に放置風乾しその後約40日間常温に貯蔵したものである。この牽引凝固絹は屈折率測定に先だつて120°C 3時間圧力精練を行い風干した後の糸長からその試料の伸長倍数を求めた。したがつて屈折率測定試料はいずれも精練した牽引凝固絹であり0.5cmの切片にして用いた。

牽引凝固絹の屈折率を測定するに当つて最も困難な問

題は伸長率の不均等である。即ち所要伸長倍數に牽引した場合、全体が均一に伸長されることはほとんどなく或部分は多く或部分は少く伸長され平均して所要倍數に伸長しているにすぎない。(特に伸長倍數の少い場合に著しい)。したがつて屈折率測定には伸長試料を小さな切片として用いるため特に切片の眞の伸長倍數を決定する必要がある。このためには伸長試料のあらゆる部分を無作意に抽出してその平均をもつて示すべきであるが、実験の性質上かかる事柄は多くの手数と時間とを要し不便であるため、次の方法によつて所要の伸長試料を採取した。即ち未牽引凝固絹(中部糸腺中区)の各部分を円形断面と仮定して連続的にラビットラノメーターにより太さ(直径)を測定しその平均太さをもつて未牽引凝固絹の太さとし、又牽引凝固絹も同様にして平均太さを求め第1図のような結果を得た。これは伸長前の容積と伸長後の容積が不変であるとして計算した値と実験誤差の範囲で非常によく一致する。



第1図 伸長倍數と凝固絹の太さとの関係

從つて所要の伸長試料はこの平均太さに相當する部分

\*信州大学繊維学部 絹糸学研究室

を切片とすればよい。この様にすれば不均等な伸長試料のうちから或程度均等な試料を採取することが出来、より高い精度が得られるものと思われる。以下述べるところの屈折率はこの様にして採取した切片によるものである。

2. 屈折率測定法

屈折率測定法は前報と同様ベック法によつた。測定温度15°~20°C 浸液は  $\alpha$ -モノブROMナフタリン、丁字油及びセダー油の適宜2種を混合し光源はナトリウムランプを用いた。

3. 含水試料の調製

牽引凝固絹は天然に吐糸された絹糸に比べてはるかに太く完全無水状態にするためには加熱乾燥によつても非常に長時間を要する。従つて各試料は105°Cにて約2時間以上加熱乾燥を行い更にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を入れたデシケーター

中で約2ヶ月減圧乾燥したものをH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて関係湿度を調節したデシケーター内に移し1ヶ月貯蔵した後前報同様遠隔操作により浸液に封入して屈折率を測定した。

実験結果

牽引凝固絹の調製にあつて一般に液状絹を稀薄なCH<sub>3</sub>COOH液にごく短時間浸漬したのち牽引繊維化せしめている。この際のCH<sub>3</sub>COOH液の濃度と浸漬時間とは牽引凝固絹の伸長倍数を決定する非常に重要な因子であり、このことは荻原氏により詳細な報告がなされている。従つてこれ等の因子が如何に屈折率に影響するかを調べる目的でCH<sub>3</sub>COOHの濃度とこれによつて調製した牽引凝固絹の屈折率を測定して次の表の様な結果を得た。

第1表

蚕品種	CH <sub>3</sub> COOH濃度	支108(昭28年春)				新玉(昭28年春)			長光×信和(昭27年春)
		0.3%	3.5%	1.0%	3.0%	0.3%	1.0%	3.0%	1.0%
伸長倍数	$n_{iso}$	1.563 <sub>0</sub>	1.564 <sub>0</sub>	1.563 <sub>0</sub>	1.563 <sub>8</sub>	1.564	1.564	1.564	1.564
未伸長	$n_{\parallel}$	1.564 <sub>5</sub> ±0.001	1.564 <sub>5</sub> ±0.0005	1.564 ±0.002	1.565 ±0.001	1.565 ±0.001	1.565 ±0.001	1.565 ±0.001	1.565 ±0.0005
	$n_{\perp}$	1.564 ±0.0005	1.564 ±0.0005	1.564 ±0.001	1.563 ±0.001	1.564 ±0.001	1.563 ±0.001	1.564 ±0.001	1.564 ±0.0005
	$n_{\parallel}-n_{\perp}$	0.002~ -0.001(25)	0.001~ -0.001(25)	0.001(t1)	0.002(t6)	0.001(25)	0.002(49)	0.001(20)	0.001(30)
4.8倍	$n_{\parallel}$	1.585 <sub>0</sub> ±0.001 <sub>3</sub>	1.583 ±0.001	1.584 <sub>0</sub> ±0.001 <sub>4</sub>	1.584 ±0.0006	1.582 <sub>3</sub> ±0.001	1.584 ±0.001	1.583 ±0.0006	1.58 <sub>3</sub> ±0.0007
	$n_{\perp}$	1.558 <sub>3</sub> ±0.0006	1.554 <sub>0</sub> ±0.0005	1.553 <sub>0</sub> ±0.0007	1.553 ±0.0003	1.554 <sub>7</sub> ±0.0005	1.554 ±0.0005	1.554 <sub>0</sub> ±0.0003	1.554 <sub>5</sub> ±0.0004
	$n_{\parallel}-n_{\perp}$	0.027 <sub>3</sub> (25)	0.028 <sub>3</sub> (25)	0.031(t1)	0.031(t6)	0.028 <sub>1</sub> (25)	0.030 <sub>2</sub> (49)	0.028 <sub>1</sub> (20)	0.028 <sub>5</sub> (30)
9.5倍	$n_{\parallel}$	1.593 <sub>5</sub> ±0.002	1.592 <sub>0</sub> ±0.001 <sub>7</sub>	1.595 ±0.001 <sub>5</sub>	1.592 <sub>0</sub> ±0.001	1.592 <sub>0</sub> ±0.001	1.593 <sub>2</sub> ±0.001	1.594 <sub>2</sub> ±0.001 <sub>5</sub>	1.594 <sub>1</sub> ±0.0007
	$n_{\perp}$	1.549 ±0.001	1.549 <sub>7</sub> ±0.001	1.548 ±0.0007	1.550 ±0.0005	1.550 ±0.0005	1.549 <sub>5</sub> ±0.0005	1.549 <sub>0</sub> ±0.0007	1.549 ±0.0004
	$n_{\parallel}-n_{\perp}$	0.044 <sub>5</sub> (8)	0.043 <sub>3</sub> (8)	0.047(5)	0.042 <sub>0</sub> (14)	0.042 <sub>0</sub> (20)	0.043 <sub>7</sub> (57)	0.044 <sub>0</sub> (24)	0.045 <sub>1</sub> (21)
14.8倍	$n_{\parallel}$	1.596 <sub>0</sub> ±0.001	1.596 <sub>2</sub> ±0.006	1.595 <sub>0</sub> ±0.001	1.596 <sub>1</sub> ±0.001	1.597 <sub>7</sub> ±0.0006	1.597 ±0.0003		1.595 ±0.0005
	$n_{\perp}$	1.547 <sub>7</sub> ±0.0005	1.548 ±0.0003	1.548 ±0.0005	1.547 <sub>8</sub> ±0.0005	1.547 ±0.0004	1.547 <sub>0</sub> ±0.0002		1.548 <sub>1</sub> ±0.0002
	$n_{\parallel}-n_{\perp}$	0.048 <sub>0</sub> (20)	0.048 <sub>2</sub> (20)	0.047 <sub>0</sub> (8)	0.048 <sub>3</sub> (16)	0.050 <sub>7</sub> (20)	0.049 <sub>1</sub> (30)		0.046 <sub>0</sub> (26)

備考 各測定値は信頼度95%の信頼区間で示す。( )内は測定値数である。

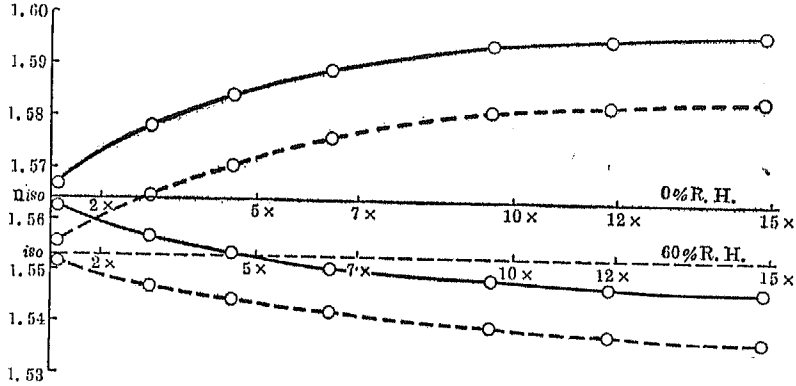
即ち屈折率( $n_{\parallel}$ ,  $n_{\perp}$ )及び複屈折( $n_{\parallel}-n_{\perp}$ )とCH<sub>3</sub>COOHの濃度及び蚕品種の間にはほとんど差異を認めることが出来ず大体牽引凝固絹の屈折率及び複屈折は伸長

倍数によつて決定される様に思われる。

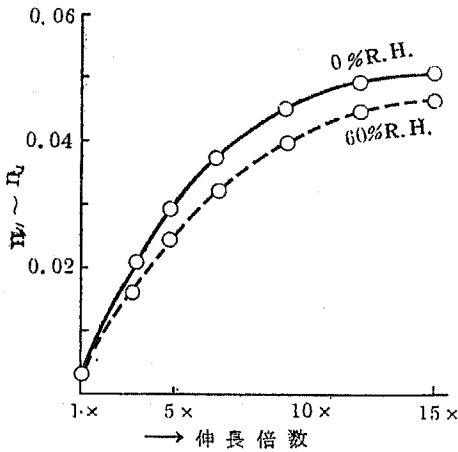
更に又蚕体内より抽出した液状絹は湿潤時には全く複屈折を示さないが乾燥凝固したものでは0.001~0.003

程度の弱い複屈折を示し時には負の複屈折を示す部分もある。自然凝固絹が負の複屈折を示すことは恐らく自然凝固の際の乾燥収縮によるものであろう。なお液状絹が自然凝固により弱い干渉色を示すことは小原氏<sup>(3)</sup>、荻原氏<sup>(4)</sup>等により詳細に研究されている。

斯様に未伸長状態において弱い複屈折を示すことから



第2図 伸長倍数と $n_{\parallel}$ 及び $n_{\perp}$ との関係



第3図 伸長倍数と複屈折との関係

即ち伸長に伴つて $n_{\parallel}$ は著しく増大し $n_{\perp}$ は減少し共に12~15倍伸長附近ではほぼ一定値に達するが $niso$ は全く変化せず $n_{\parallel}-niso$ と $niso-n_{\perp}$ との比は常に2:1の割合を保っている。これは岡島氏<sup>(5)</sup>が再生繊維素の屈折率の研究で認めたことと全く同一であり $niso$ が水分の影響で変化してもこの比率には全く変りがない。又複屈折は伸長に伴い未伸長状態の複屈折0.001附近より著しく増大し12~15倍伸長附近で略々一定の複屈折0.050に近づく。これは天然に吐糸された絹フィブロインの複屈折によく近似している。従つてこれより逆算して天然絹糸

完全無配列状態の屈折率 $niso$ は

$$niso = \frac{n_{\parallel} + 2n_{\perp}}{3}$$

によつて推定した。この $niso$ 値は第一表のように伸長或は醋酸浸漬などによつては変化せず含有水分の影響によつて著しく変化する。この関係を第2図及び第4図に示す。

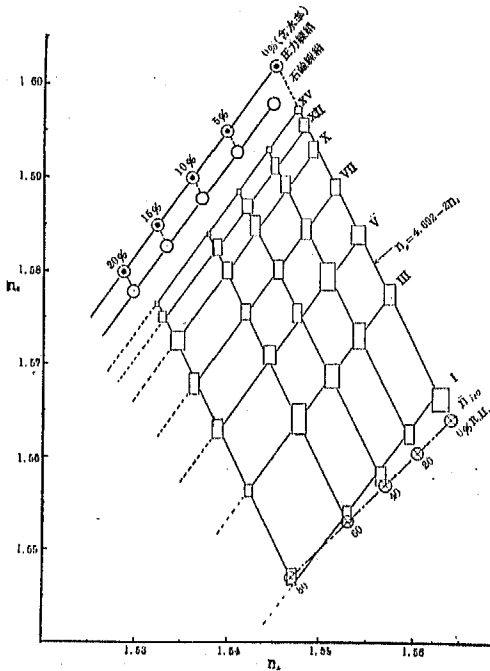
の伸長倍数は12~15倍附近であろうとの推定も出来るがこの附近で複屈折が略々一定値をとるため変化率が小さすぎて明確なる伸長倍数を決定することは困難である。このことから天然絹糸は品種別、繭層別に吐糸条件が違つていると考えられるのに前報で指摘した様に絹フィブロインの屈折率にはほとんど差が認められない。これは前述の様に12~15倍附近ではほぼ一定値に達することから説明出来る様に思われる。

さて以上の関係は岡島氏、小林氏<sup>(6)</sup>の繊維素繊維の屈折率補正法によつて示せば第4図の様になる。即ち牽引凝固絹の $n_{\parallel}$ と $n_{\perp}$ との関係はすべて直線的变化であり

$$n_{\parallel} = niso + \frac{(n_{\parallel} - niso)}{(niso - n_{\perp})} (niso - n_{\perp}) = 3niso - 2n_{\perp}$$

を満足する。

本実験においては無水状態(0% R. H.)に貯蔵したものの伸長倍数と $n_{\parallel}$ 及び $n_{\perp}$ との関係は $n_{\parallel} = 4.692 - 2n_{\perp}$ なる実験式で近似的に示すことが出来 $n_{\perp}$ 軸に対して約64°の直線として示される。又各種の関係温度のデシケーターに貯蔵した牽引凝固絹の屈折率変化はいずれもこの直線に平行している。即ちこれ等の直線上にあるすべての屈折率は同一含水状態にあるものと考えられる(この直線を等湿線とする)従つて吾々はすべての測定値はこれ等のいずれか一つの直線上にて比較すべきであると考へている。又同一配列度の牽引凝固絹も関係温度



第4図 牽引凝固絹の屈折率 ( $n_r, n_t$ ) と湿度との関係

(或は含有水分率)の影響で直線的に変化しており  $n_r$  と  $n_t$  の湿度との関係は  $n_t$  軸とほぼ  $54^\circ$  の直線として示される(これを等配列線とする), 従つて含水状態の異つた2組の測定値を同一含水状態で比較するためにはその1組の測定値A ( $n_r, n_t$ ) を通り  $n_t$  軸に  $54^\circ$  の傾斜をなす直線を引き  $n_r = 3niso - 2n_t$  を満足する直線との交点を求め又他の1組の測定値B ( $n_r, n_t$ ) についても同様にして同一直線上の二つの交点が重なるか否かを検すればよい。

因みに前報における圧力精練絹(練減率24%)と石ケン練絹(練減率22%)の屈折率に其の後の測定によつて得た2,3の測定値を考慮して  $n_r$  と  $n_t$  との関係を求めると第4図上方の平行2直線となり両者の間に明らかな配列度の差異を認めることが出来る。又この両者の配列度の差異は前報において述べた様に練減率の差異に基づくものと考えている。

更に圧力練絹の無水状態の  $niso$  は牽引凝固絹の  $niso$  によく一致するのに石鹼練絹では一致していない。これは何に原因するか不明であり目下実験中である。なお天然絹糸の無水  $niso$  が牽引凝固絹の  $niso$  とよく一致するのに含水状態の  $niso$  では関係湿度から推定される含水率と一致していない。この差異は天然絹糸よりも牽引凝

固絹の方が吸湿性の大きいことによるか或は太さの影響により細い繊維の様に直ちに水分平衡状態に達しないためではないかと思われるが詳細については更に実験を進める積りである。

本実験の結果完全無水状態の  $niso$  が 1.564 となつたが、今迄の実験の経過では  $niso$  の値は漸次高い方へ移動する傾向を示している。しかし现阶段では一応この値をもつて絶対無水の値であると考えて実測値信頼度95%の信頼区間をもつて示した。

### 総括

液状絹を濃度の異なる稀醋酸液に1分間浸漬して各種伸長倍数の牽引凝固絹を作りその伸長倍数と屈折率変化及び湿度の影響について測定して次の結果を得た。

(1) 牽引凝固絹の伸長率は一般に不均等であるから屈折率測定にはその試料の真の伸長倍数を得る様注意すべきである。

(2) 牽引凝固絹の屈折率  $n_r, n_t$  は蚕品種及  $CH_3COOH$  浸漬処理条件には無関係に伸長倍数のみによつて決定する様に思われる。

(3) 牽引凝固絹の伸長倍数と屈折率  $n_r, n_t$  との関係は伸長倍数の増加に伴い  $n_r$  は大きく  $n_t$  は小さくなり 12~15倍附近ではほぼ一定値に達する。

(4) 伸長増数と複屈折  $n_r - n_t$  との関係は未伸長状態の 0.001 附近より 0.050 附近まで増大し 15 倍附近ではほぼ一定値となる。これは天然絹糸の複屈折に非常に近似している。

(5)  $niso$  の値は本実験においては天然絹糸及牽引凝固絹を問わず乾燥状態においてほぼ 1.564 の値を示し醋酸処理条件、伸長倍数、品種などに無関係に常に一定である。しかし湿度(或は含水率)の影響で著しく変化する。

### 文献

- 1 石川博・窪田潤：信大繊維研報，3，103~106 (1959)
- 2 岡島三郎・小林靖二：工化，46，491。(1948)
- 3 小原亀太郎：學術協会報，11，2，236~237(昭和11)
- 4 荻原 清治：蚕糸学誌，14，2，87~92 (1942)
- 5 岡島三郎・横山修三：工化 44，11，985~989(1941)
- 6 岡島三郎・小林靖二：前出

### Summary

The writers measured the change of refractive indices of the coagulated silk stretched out of liquid silk of various elongation and the effect of air humidity upon their values, The results obtained are as follows.

(1) Relation between the refractive index  $n_y$  or  $n_x$  and the stretching ratios of the coagulated silk.

Increases of the Stretching make  $n_y$  higher but  $n_x$  lower and the indices become nearly constant at about 1500% of stretching ratio. The theoretical relation,

$\frac{n_y - n_{iso}}{n_{iso} - n_x} = 2$ , always holds good. Air humidity has

no influence upon this relation, but  $n_y$  or  $n_x$  has.

(2) Relation between double refraction and the stret-

ching ratio of the silk.

Double refraction extends from 0.001 to 0.050 in proportion to increase of the stretching, and the latter value approaches to be constant at about 1500%, These values are slightly decreased by air humidity.

(3) Values of  $n_{iso}$

These values are always constant and have no relation with the species of domestic silkworms, immersion time or density of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , and the stretching ratio. In this experiment the index value in dry state indicates 1.564, but this value is remarkably influenced by air humidity.

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