

絹絲の屈折率に関する研究 (1)

絹フィブロインの含有水分による屈折率の変化

石川 博*・窪田 潤*

Hiroshi ISHIKAWA and Jun KUBOTA: Studies on the Refractive Index of Silk fibres (I)

On the Change of Refractive Index by Moisture Content
of Silk Fibroin

(1953年9月15日受理)

緒言

繊維の屈折率の測定については、古くより H. Ambronn, A. Herzog, T. M. Preston, A. Frey-Wyssling 等々多くの研究者により盛んに研究され、特に我国に於ても纖維素繊維の屈折率については金丸氏、祖父江氏、岡島氏、その他多くの研究者により詳細なる研究が報ぜられている。然るに蛋白質繊維たる天然絹糸の屈折率に関しては A. Herzog, (1) 小原氏 (2), 荻原氏 (3) 等の研究の外あまり多く知られておらず、その詳細については未解決の部分が少ない。

吾々は絹糸の屈折率の測定を行行にあつて、絹糸の屈折率の値が四季を通じて著しく変動するため、その原因を含有水分の影響に求めて、此れと絹糸の屈折率との関係について調査した。

尙この種の研究としては纖維素繊維について金丸氏 (4) M. Meyer u. A. Frey-Wyssling (5), 岡島氏 (6) の詳細なる研究があるが、絹フィブロインについては小原氏 (7) の研究があるのみで、その詳細に関してはあまり知られていない。

試料及び実験方法

1 試料：本実験に用いた試料は、本学部産旭光×雪花（三眠蚕）の繭より繰糸した生糸を、次の方法により精練したものである。

Table 1

Scouring Method	Scouring condition		boiling off (%)
	Temperature	Time	
by Pressure	120°C	3 hoar	24.0
by Soap	98°C	1	21.8
by Distilled water	98°C	7	21.9

但し、圧力精練は試料の 100 倍量の蒸溜水を用いて行

* 信州大学繊維学部絹糸学研究室

つたものであり、石鹼精練はマルセル石鹼を用い、常法により30分宛二回精練したものである。又蒸溜水精練は30分毎に蒸溜水を取りかえて精練した。

尙本試料は製糸原料としては特殊な品種であるため、白馬×天龍、日光×万華、五眠白等と共に精練した後、品種別、繭層別の屈折率の相異について調査したのであるが、以下述べる所の含有水分の影響を考慮すれば、それ等の間にはほとんど差異を認めなかつた。（これに関しては別の機会に報告する積りである）従つて本報告に於ては、専ら旭光×雪花によるフィブロインの屈折率について述べることにする。

2 屈折率測定法：絹フィブロインの屈折率は浸液法 (Becke法) により測定した。浸液は α -mono-Brom-naphthaline ($n=1.658$), Cedar-wood oil ($n=1.515$), clove oil ($n=1.535$) の内適宜2種を混合し、各種屈折率を有する浸液を作つて用いた。測定室の温度はたえず $20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ に調節し、光源は Na ランプを用いた。

絹フィブロインと全く同じ屈折率の浸液を発見するたび毎に、直ちに Abbe 屈折計によりその浸液の屈折率を測定し、絹フィブロインの纖維軸方向の屈折率 n_{\parallel} 及び直角方向の屈折率 n_{\perp} を求めた。

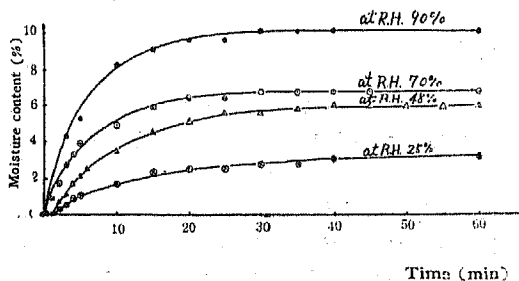
3 測定室の温湿度調節法：本実験は厳密には恒温恒湿装置を有する実験室内で行う必要があるが、本装置がないため換気不十分な写真現像用暗室を用いた。熱源としては 1kw 電熱器により室内の温度を高め、湿度の調節には季節変化を利用した。即ち温度調節不可能な夏期はさけ、乾燥状態での測定には冬期を、多湿状態での測定には秋期春期を選び、関係湿度 25%~90% まで利用し得た。

4 予備実験：無水状態に乾燥した絹フィブロインの屈折率及び高含水の絹フィブロインの屈折率を測定するに当り、Becke法では絹フィブロインを浸液中に封入するため、一度は空気に出して操作しなければならぬ。

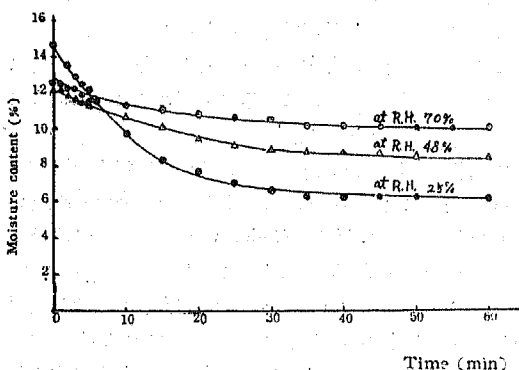
そのため空気中の湿度に大きく影響されることは容易に考えられる。従つて実験の精度を高めるためには、之の影響を最小限にいとめなければならない。そこで先ず予備実験として絹フィブロインの吸湿及び脱湿状態を調べて次の様な結果を得た。

Fig 1 The change of moisture content of samples with time hold.

A. absorption of moisture



B. diffusion of moisture

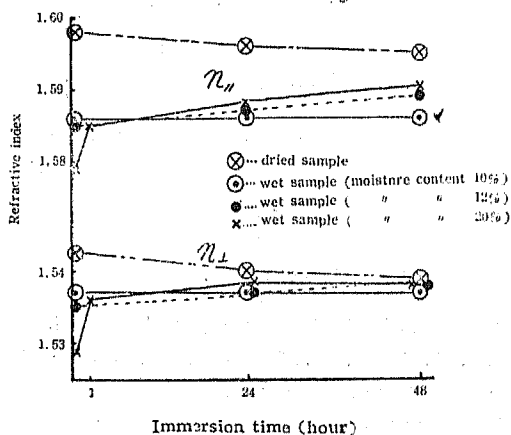


即ち実験室内の関係湿度は絹フィブロインの吸湿及び脱湿に著しい影響を及ぼすため、無水フィブロインを浸液に封入する場合、出来るだけ速やかに行うと同時に、実験室内の関係湿度も出来る限りの低湿度としなければならない。

次に M. Meyer, A. Frey-Wyssling によれば、水分の影響を測定するためには、長期の浸漬によるべきでない事を小原氏⁽⁶⁾は紹介している。この点を考慮しての予備実験の結果次の事が明かになった。(第2図)

即ち無水状態のまま浸液中に封入した試料でも、貯蔵室内の関係湿度の高い場合には、漸次屈折率は低くなる様であり、高含水状態の試料も低湿度の室内に放置すれば屈折率は高くなる。又一定湿度の室で含水させた試料をその室内に(同一湿度のまま)放置したものは、屈折率の変化は認められなかつた。かかる変化は何に原因するか不明であるが、一応空気湿度の影響であろうと考

Fig 2 Change of refractive index with immersion time (hour) at 20°C R. H 70%



えて、目下調査中である。尙貯蔵期間中に於ける浸液の蒸発による屈折率の変化は認められなかつた。

以上の様に絹フィブロインの屈折率は、微妙な影響をうけて変化する⁽⁶⁾のであるから、各試料の調製法には特に之等の点に意を用い、次の方法により試料の調製を行うと共に、実験室内の湿度の状態も出来る限り最適の測定条件に調節して測定を行つた。

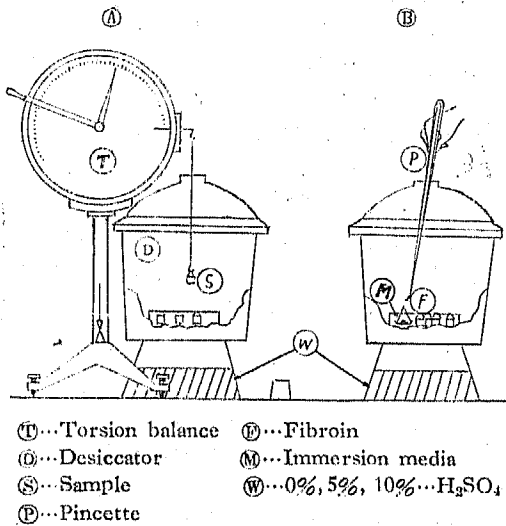
5 無水試料調製方法及びその屈折率測定条件：絹フィブロインの吸湿状態は、前項予備実験第1図Aに示す様に室内空気湿度に著しく影響をうける。因つて本実験に於て無水試料と云うのは、次の方法に依つて調製したものであつて、絶対無水試料を云うのではない。

本試料は空気中の水分の影響を最小限に止めるため、冬期最も乾燥する時期を選んだ。試料を105°Cで約1時間熱乾燥したる後、直ちに浸液中に投入し、室温 20°Cに調節した恒温器内(R. H 20%前後)で24時間浸漬した後、20°C R. H 25%の実験室内で屈折率を測定した。かかる貯蔵法を採用した理由は、予備実験第2図を参考にしたからである。

6 含水試料調製方法及び屈折率測定条件：1~5%含水試料は約60mgずつに区分し、あらかじめ105°C 1時間熱乾燥の後、無水量を測定して置き、その試料を冬期実験室内(R. H. 30%)に数日乃至数十日放置して自然に吸湿させた。その後秤量して含水率を求め、所要の含水試料を選んで屈折率を測定した。この場合第2図の結果を考慮して長期浸漬を行う事なく、直ちに測定した。室内の乾燥程度は約R. H. 30%前後であつた。

6~10%含水試料はR. H. 40~60%の室内に上記方法

Fig 3 ㉔Measurement of moisture content,
㉕Preparation of wet samples.



と同様、無水量のわかつた試料(約60㄃宛区分したもの)を放置し、所要の含水状態の試料を選んで直ちに屈折率を測定した。

11%以上の含水試料は第3図の様に0%, 10%, 20% H₂SO₄を入れた真空用デシケーターの中へ無水量のわかつた試料(約60㄃宛区分)を入れ、数日放置した後、第3図Aの様に試料をデシケーター中に入れたまま、上方の小穴より試料をつり含水量を測定した。之の様にして得た高含水率の試料も第1図及第2図の結果を考慮して、第3図Bに示す様な遠隔操作により試料の乾燥をさせた。即ち所要の浸液一滴をカバーガラス上にとり、デシケーター中に挿入した後、遠隔操作により絹フィブロインを浸液中に投入、直ちに取り出して屈折率を測定した。かかる操作はいずれも20°Cの下で行った。

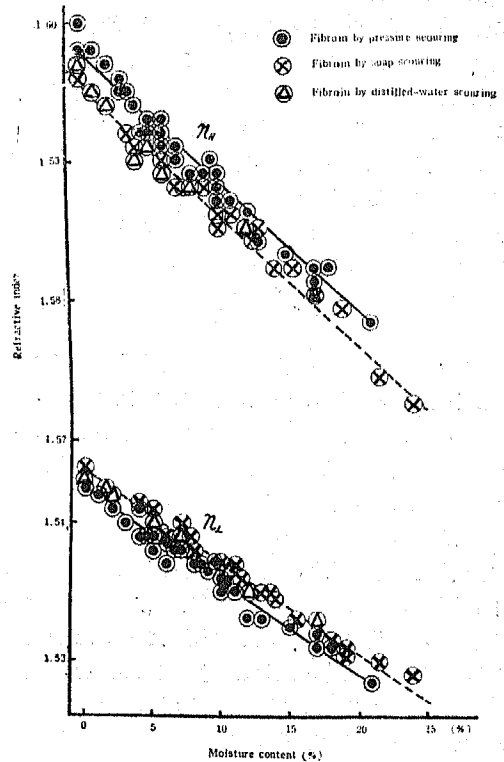
尙無水量、含水量の測定は100㄃トーションバランスを用い、含水率の算出は $(W - W') / W \times 100$ によつた。但し W...含水試料の質量; W'...無水試料の質量

実験結果

精練方法の異なる3種の絹フィブロインについて、含有水分率と屈折率との関係を調べ、第4図の様な結果を得た。縦軸は屈折率横軸は含水率である。

即ち図によつて明らかな様に、含有水分の増加と共に、絹フィブロインの屈折率 n_{11} , n_{12} は直線的に低下する。その低下の割合は、含水率1%の増加により n_{11} は約0.001, n_{12} は約0.0007である。従つて複屈折もわず

Fig 4 Relation between refractive index and moisture content (%)



かながら減少している。

精練方法による屈折率の相異は、石鹼精練によるものと、蒸留水精練によるものとの間にはほとんど差異は認められず、圧力精練によるものが若干複屈折が大きい。之は第1表に見る様に練減率の違いによるものと考えられるが、或は温度の相異による構造の変化であるかもしれない。しかし非晶質の流失により複屈折の増大が考えられる⁽¹⁰⁾から、吾々は一応前者によるものと考えている。

次に興味深いのは第2図の予備実験の結果と含水率との関係であろう。即ち浸漬時間による屈折率の変化は、いずれも各屈折率が第4図の直線上を移動する事である。この辺に第2図の特異な現象に対する解決方法があるのではなからうか。

以上の実験に於て絹フィブロインは、特に吸湿及脱湿に敏感であり、高含水試料についての屈折率測定には細心の注意を払つたのであるが、20%附近或はそれ以上の含水試料に対する屈折率の測定は、室内の湿度調節不可能なため、非常に困難を感じており、測定値の変動の著

しいのもそのためであろう。

しかし乍ら普通の含水状態の屈折率変化は、(7% 附近にわずかな屈曲点があるか)ほとんど直線的であり、又浸液法による屈折率測定法は、かかる外的諸条件の影響⁽⁹⁾に敏感な試料について、 ± 0.001 以上の精度を期待することは危険であろう、(Abbe 屈折計による屈折率測定値の小数4位は目測)かかる点を考慮すれば、第4図の測定値のほとんど全部が直線上へ乗ることになり、此の方法を用いての絹フィブロインの含水率測定は $\pm 1\%$ 程度の精度で可能な事と思われる。

総 括

絹フィブロインの屈折率はその含有水分の影響により著しく変化する。即ち含水率1%の増加は n_D 約0.001, n_E 約0.0007の低下を示し、いずれも直線の変化である。従つて複屈折もわずかに低下する。よつて屈折率の測定に当つては含有水分の影響を充分考慮して測定値の比較を行わなければならない。

本実験を行うに当り、試料の便宜を与えられた本学部山口助教授、竹田助教授、直接試料飼育の労に当られた窪田厚氏、実験試料調製に終始御協力を戴いた寺内佐輪子氏、吉川令子氏以上の各位に対し深謝の意を表す。又本実験の一部は昭和28年度文部省科学研究助成補助金によることを併記し、文部省に対し深謝の意を表す。

文 献

- (1) A. HERZOG "Die Mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide" 59 (1924)
- (2) 小原龜太郎: "顕微鏡による繊維研究法" (1935)
- (3) 萩原清治: "蚕繭学" 260 (1951)
- (4) 金丸 鏡: *Helv. chim. Acta* **17**, 1452 (1934)
- (5) M. MEYER u. A. FREY-WYSSLING: *Helv. chim. Acta* **18**, 1428 (1935)
- (6) 岡島三郎, 小林精二: *工化雑* **46**, 941 (1943)
- (7) 小原龜太郎他1, *日本学術協会報告* **12**, 62 (1937)
- (8) 小原龜太郎: *大絹界* **8**, 4 217 (1940)
- (9) 石川博, 窪田潤: 春期繊維学会研究発表会 (昭28)
- (10) 窪田潤, 石川博: 秋期繊維学会発表会 (昭27)

Summary

The refractive index of silk fibroin is remarkably influenced by its moisture content. Increase in moisture content makes refractive index low, i. e. the lowering ratio is $n_D \approx 0.001$ and $n_E \approx 0.0007$ per 1% of moisture content, and double refraction lowers slightly.

Accordingly, in the measurement of the refractive index of silk fibroin, the influence of moisture content should be taken into account.

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