(昭和 43 年 12 月 12 日 受理)

絹 の 示 差 熱 分 析

信州大学繊維学部 石川 博・平林 潔
早川 忠男

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF SILK MATERIALS

By Hiroshi Ishikawa, Kiyoshi Hirabayashi and Tadao Hayakawa

(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu

University, Ueda City, Nagano Prefecture, Japan)

The following new results have been obtained by the differential thermal analysis of silk materials:

1. All the silk fibers show an initial endothermic reaction at about 100°C on account of the evaporation of absorbed water. The second endothermic peak occurs at 305°C in domestic silk and around 350°C in wild silks. Silk is known to consist of polypeptide chains in a predominantly extended configuration with the intermolecular hydrogen bonding. The second endothermic peak may be attributed to the destruction of β - configuration.

2. For Bombyx fibroin, α - β transition during the wet thermal treatment begins to occur around 120°C, and the α -fibroin almost changes to the β -fibroin at 130°C. On the other hand, the α -fibroin begins to change to the β -form around 240°C during the dry thermal treatment and completely changes to the β -form at 260°C. But this α - β transition could not be detected by DTA.

3. The α - β transition for native Tussah silk fibroin in silk gland can be detected by DTA. Its endothermic peak occurs at 54°C. This behavior is in agreement with the result of X-ray diffraction. For the α -form of coagurated fibroin, an initial endothermic peak appears at about 100°C due to the loss of absorbed water. The α -helical structure of fibroin begins to be destroyed at about 160°C, and small endothermic peak by the α - β transition appears at about 200°C. The next major reaction is also endothermic and begins around 270°C. A single peak at 336°C is observed for coagurated fibroin. It is thought that these endothermic reactions may arise from the decomposition of the β -fibroin component.

4. The thermogram obtained from poly-L-alanine is very similar to these from wild silks. The endothermic peaks appear at 95°C and 353°C and an exothermic peak occurs at 342°C. The X-ray diffraction powder diagrams show that crystallites of poly-L-alanine began to show the β -form at 280°C, and become perfectly β -form at 324°C.

5. According to the DTA thermograms obtained from Bombyx sericin, the sericin extracted with water at 120°C for 1 hr. shows endothermic reaction starting gradually around 160°C and with the peak at 200°C. On the other hand, the coagurated sericin in silk gland shows the peak at 223°C. These endotherms correspond to the temperature of disappearance of birefringence for the sericin. Therefore, these endothermic peaks show the decomposition point of the sericin crystallites. It is thought that the difference of endothermic peak depends on the size of crystallites of sericin.

6. When silk fibers are heated in water under pressure at the temperature higher than 100°C, the second endothermic peak showing the decomposition of β -structure is shifted to higher temperature with decreasing temperatures. This phenomena are explained by the crystallization.

(Received December 12, 1968)

1. 緒 言

生繭が最終製品たる絹織物となるまでには、種々の熱処理を受ける。すなわち乾繭、煮繭、繰糸、精練、染色などの工程においてである。なかには 100°C 以上の熱処理を受けるため、当然絹繊維の物性も変化するものと予想される。なお現在絹に対し要望されている耐熱性の向上という課題からも絹の熱的性質を明らかにする必要がある。

さて、多くの合成繊維については示差熱分析がおこなわれ、ガラス転移、結晶化、結晶転移、融解、酸化などの熱特性がかなり明らかにされている。

一方、タンパク質についても、天然球状タンパク質¹⁾、羊毛²⁾、コラーゲン³⁾ および合成アミノ酸⁴⁾ についての研究がおこなわれ示差熱分析曲線の解釈がなされているが、絹⁵⁾ については他のタンパク繊維との比較のために測定されている程度である。

今回著者らは詳細に絹繊維について示差熱分析をおこない若干の新しい知見を得たのでその結果について報告する。

2. 実験試料および方法

2.1 実験試料

絹繊維は家蚕糸、柞蚕糸、アナフエ糸を用いた。家蚕糸は 120°C オートクレープ中で湿熱処理を 1 時間行ない、水洗、乾燥した。練減率 23.8% であった。柞蚕糸は繭層を 1 時間沸騰水に入れ処理したのち Na_2O_2 3% 液に 1 時間浸せきすると繭層はくずれる。これを沸騰水で数回洗浄したのち 2 時間流水中で洗い乾燥した。練減率 20.6% であった。アナフエ糸は蚕糸試験場小松計一室長より恵与されたものであり、0.02 N NaOH を加えた沸騰水中で 2 時間処理した。練減率は不明である。

凝固フィブロインは熟蚕より絹糸腺を摘出し純水で十分洗浄したのち乾燥した。家蚕フィブロインは風乾した絹糸腺を 24 時間水に浸しセリシンを分離したものを用いた。風乾した柞蚕フィブロインは再び水に溶解するのでセリシンとフィブロインを分離することができない。そのためフィブロインのみを分泌するといわれる後部糸腺を用いた。

なお、 β 型フィブロインは熟蚕絹糸腺を 80°C で乾固したものである。

poly-L-alanine は野蚕フィブロインと比較のため用いた。セリシンは剥離セリシン、セリシン繭、熱湯抽出セリシンを用いた。剥離セリシンは風乾凝固絹糸腺を 24 時間水に浸したのち、水中で剥離し乾燥したものである。セリシン繭は 5 令 2 日目中部糸腺後区を切断し飼育

し営繭させた。熱湯抽出セリシンは生繭を 120°C オートクレープ中で 1 時間熱湯処理を行ない、溶解したセリシンを乾燥、粉末としたものである。

2.2 実験方法

示差熱分析は理学電機製卓上型示差熱分析装置を用いつぎのようにして行なった。

2.2.1 基準物質； α -アルミナをルツボに入れ約 1000°C で 1 時間灼熱したのち乳針で十分粉末にして用いた。

2.2.2 試料および充填法；繊維は試料ビンに入れ鉄を用いてできるだけ微細な粉末とした。測定試料重量は 300mg でこれを石英セルに α -アルミナでサンドイッチ状に充填し測定した。

2.2.3 測定条件；雰囲気は特にことわらないかぎり空気中で行なった。昇温速度はいずれも 5°C/min で感度はそれぞれ試料に応じて変化させた。測定領域は室温から 500°C までである。

Fig. 1. Thermograms of silk fibers measured in air.

Fig. 2. Thermograms of Tussah silk fiber. Dashed line shows the effect of preheating on the sample in a DTA cell up to 150°C.

3. 実験結果および考察

3.1 絹繊維の DTA 曲線の特徴

アミノ酸組成がつぎのように考えられる絹繊維を用い DTA の測定を行なった。家蚕糸 (-Gly-Ala-Gly-Ala-), アナフエ糸 (-Ala-X-Ala-X-), および柞蚕糸 (-Ala-Ala-Ala-Ala-) である (Gly=グリシン, Ala=アラニン, X=グリシン, アラニン以外のアミノ酸残基の略)。

これら絹繊維の DTA 曲線を第 1 図に掲げる。柞蚕糸とアナフエ糸は類似した曲線を示すが、家蚕糸の DTA 曲線はこれら野蚕糸とは異なる。しかしいずれの絹繊維にも 100°C 近辺にブロードな吸熱ピークが現われ、つぎに家蚕糸では 305°C, 野蚕糸では 340~350°C に繊維の炭化に伴う吸熱ピークが観測される。100°C 近辺の幅広い吸熱ピークは 150°C まで昇温し以後室温まで徐冷したのち、再び昇温すると第 2 図に示すように消失することから吸着されている水分の蒸発に起因するものと思われる。

なお、上記の熱的变化は白樫⁷⁾の熱処理に伴う絹の物性変化の実験によく対応している。すなわち家蚕糸を 175°C 20 時間乾熱処理を行なうと始めて重量は減少し、強力、伸度も減り始める。280°C, 5 時間処理では重量は 22% 減少し、強伸度は測定不能となる。色相の変化を調べると、175°C 位から淡黄白色を示し以後温度の上昇とともに淡褐色、黄褐色、黒褐色、黒色と変化する。280°C では黒色を示す。この場合処理時間はいずれも 30 分である。280°C という温度は DTA 曲線では絹フィブロイン β 型の分解開始温度に相当する。

3.2 フィブロインの α - β 転移

家蚕、野蚕 (柞蚕) について α -フィブロインと β -フィブロインの示差熱を測定した。 α -フィブロインはいずれも絹糸腺内液状絹を常温で風乾凝固させたものであ

Fig. 3. Thermograms of dried component (fibroin) of Bombyx silk gland.

Fig. 4. X-ray diffraction photographs of domestic silk fibroin showing the α - β transition caused by wet thermal treatment. a: 120°C, 1.5 hr; b: 130°C, 1.5 hr; c: 160°C, 1.5 hr; and d: 170°C, 5.25 hr. (dry thermal treatment)

る。なお β -フィブロインは液状絹を 80°C で乾燥し用いた。

家蚕フィブロインの場合を第 3 図に示す。 α 型、 β 型とも凝固フィブロインを粉末とし試料セルに充填し、感度 $\pm 100 \mu V$ で測定した。両者の間には顕著な相違は認められない。第 1, 第 2 の吸熱ピークとも絹繊維に比較し低温側に移動する。140°C 湿熱処理した凝固フィブロインでは α -フィブロインおよび 80°C 処理 β -フィブロインに比較し高温側に移り、第 2 の吸熱ピークは鋭い。これらの実験結果からは家蚕フィブロインの α - β 転移について示差熱分析では変化を見出すことができない。

つぎに α -フィブロインの湿熱処理による α - β 転移についての結果を X 線図によって示したものが第 4 図である。120°C, 1 時間処理により α 型結晶構造は崩れ始め、130°C ではほとんど β 化する。160°C にいたると完全に β 化し結晶性も向上する。これに反し乾熱処理を行なうと 170°C 5 時間でも α 型試料は結晶構造にほとんど変化が認められない。それゆえ α 型フィブロインは乾熱処理によっては相当高温まで安定なことがわかる。そこで乾熱処理によっては何度位から α - β 転移が起こるのか検討した。それによると β 化の傾向の生ずるのは 240°C 近辺

Fig. 5. Thermograms of the component (fibroin) of the posterior silk gland of Tussah silkworm No. 2 sample was preheated in a DTA cell up to 130°C.

からであり、265°CまでDTAセル中で昇温した試料では完全に黒化しβ型X線図を示した。したがって絹フィブロインのα-β転移に関しては水分の影響が非常に大きいことがわかる。

つぎに柞蚕フィブロインについての示差熱分析の結果を述べる。柞蚕フィブロイン液状絹⁹⁾はかなりのα-helix構造をとる polypeptide chain が球状構造をとり、疎水性基を内側に、親水性基を外側に向け水分子をかかえ濃縮させられている。この液状絹を56°C以下で乾燥するとα型結晶構造をとり、それ以上ではβ型結晶構造をとる⁹⁾。

第5図は柞蚕の熟蚕絹糸腺から後部糸腺を摘出し、蒸留水に入れ絹糸腺より水中にてくる濃縮された液状フィブロインを濾紙で水分を吸収したのちDTAセルに入れ示差熱を測定した結果である。54°Cに吸熱ピークが現われる。約90°Cで取り出し観察すると透明なゲル状のフ

Fig. 6. X-ray diffraction photographs of native Tussah silk fibroin from mature silkworm. a: at room temperature; b: measured at 80°C.

ィブロインは白濁していた。これがβフィブロインであることはX線回折写真から明らかである(第6図b)。なおこのX線図はガラスキャピラリーに絹糸腺内液状絹を入れ、80°Cまで昇温したのち白濁した溶液に、35kV、15mA、Ni フィルターで濾光したX線を5時間照射し撮影した。第6図aは絹糸腺内液状絹溶液を同様の条件で撮影したX線図であり、amorphousである。しかしα型に特有な7.4Åと3.7Åを中心をもつ幅広い干渉が見出されること⁹⁾は、絹糸腺内にすでにα型フィブロインの構造形成がなされているものと推察される。

第7図はα型凝固フィブロインの空気中および窒素中

Fig. 7. Thermograms of Tussah silk guts.

Fig. 8. X-ray diffraction photographs of Tussah silk guts heated in DTA cell at a: 163°C; b: 192°C; c: 268°C; and d: 296°C.

での示差熱測定結果である。雰囲気が異なっても第1 (100°C 近辺, 第2 (336°C) の吸熱ピークには変化がみられない。 α - β 転移が起こるとすれば, 第1, 第2の吸熱反応の間であろう。そこでこの転移を見出すため試料セル内に α 型フィブロインを入れ種々の温度に昇温しX線の検討を行なった結果が第8図である。163°C まで昇温すると α 型のままであるが, わずかながら β 転移も見られる。192°C に昇温すると色相はやや褐色がかり, β 型が優勢となる。しかしわずかながら α 型も残存している。第7図のDTA 曲線をこれらX線図と対応すると約200°C で完全に α 型から β 型に変化するものと思われる。つぎに酸化の影響を除くため雰囲気を窒素ガスにすると200°C 付近になだらかな吸熱ピークが現われる。水分の影響を除くと(点線), このピークはなお鋭くなる。この吸熱ピークが α - β 転移により生ずるものと思われ, X線的結果とも一致する。それゆえ絹フィブロインの熱解析を行なうに当っては酸化と水分の影響を十分考慮する必要がある。

以上の結果から, われわれは α 型柞蚕フィブロインの熱的挙動をつぎのように考える。

すなわち直径 240 Å の球状構造をとり水分子を含み結晶化しているフィブロイン分子¹⁰⁾は含有する水分のため54~56°C 近辺で一部 β 化する。ついで含有する水分を発散し160°C 付近から helix 構造はときほぐされ約 200°C で β 構造をとり安定化する。なお昇温すると, 約 270°C 近辺から β 構造は崩壊し始め 336°C で分解ピークを生じ, X線図は amorphous を示す。

3.3 poly-L-alanine の示差熱曲線

柞蚕糸, エリ蚕糸などの結晶領域は poly-L-alanine から構成されていることはX線解析から明らかにされている¹¹⁾。第9図に poly-L-alanine の α 型粉末の DTA 曲線を示す。柞蚕糸の DTA 曲線に非常によく類似している。雰囲気が空気中の場合には, 95°C に吸熱ピーク, 324°C に発熱ピーク 353°C に吸熱ピークが観測される。雰囲気を窒素ガスでおきかえると 324°C の発熱ピークが消失することから, これは酸化の影響によるものであろう。第2の吸熱ピーク (353°C) も高温側にシフトする。第10図aは α -poly-L-alanine のX線図であり, bは310°C まで DTA セル中で熱処理をおこない, ただちに取出して撮影したX線図である。 β 型特有の干渉環を示し結晶性も非常によい。

さらに詳しく poly-L-alanine の α - β 転移を調べたのが第11図である。第11図は DTA セル中に α -poly-L-alanine の粉末を入れ所定の温度に昇温したのち, ただちにとり出しX線デフラクトメータにより反射法で自記録させた回折強度曲線である。

Fig. 9. Thermograms of α -poly-L-alanine.

Fig. 10. X-ray diffraction photographs of poly-L-alanine powder. a: α -poly-L-alanine; b: β -poly-L-alanine. (This sample was obtained by heating at 310°C in a DTA cell)

Fig. 11. X-ray diffraction curves of poly-L-alanine dealt with dry thermal treatment.

α -poly-L-alanine に特有な 7.4 Å とブロードな 3.7 Å のピークは 250°C 位まで変化せず, 280°C 近辺より変わり始め, β 成分の発生が認められる。310°C では β -rich となり, 324°C に至ると完全に β となる。X線図も非晶性に近くなり, 350°C 位では分子鎖が破壊せられ炭化する。そのため吸熱現象を呈するものと考えられ

る。 α 型柞蚕フィブロインと比較し α - β 転移温度は高温側に移るが、明瞭な転移点は見出されない。

3.4 セリシンの示差熱分析

本実験に用いたセリシン試料はセリシン繭、剥離セリシンおよび熱湯抽出セリシンである。セリシン繭は五令2日目中部糸腺後区を切断摘出した蚕を飼育し営繭させたものであり、剥離セリシンは熟蚕絹糸腺を風乾したのち、24時間水に浸せきし剥離して乾燥させた。熱湯抽出セリシンは営繭し終った繭を切断し蛹を取り出したのちの繭層を 120°C、1 時間熱湯に浸せきし溶解したセリシンを乾固させたものである。いずれも粉末状にして試料セルに充填し、 $\pm 100 \mu\text{V}$ の感度で窒素ガス中で示差熱を測定した。

第12図に示すようにセリシン繭は 95°C、287°C に吸熱ピークが現われる。これは凝固フィブロインの DTA

Fig. 12. Thermograms of Bombyx sericin.

Fig. 13. Thermograms of sericin extracted with water at 120°C for 1 hr. The measurements were carried out in N_2 gas. Sample b was preheated in a DTA cell up to 150°C.

曲線に類似している。一方、剥離セリシンの DTA 曲線をみると水分の蒸発に伴う熱吸ピークが 117°C に現われる。さらに 196°C、223°C に吸熱ピークが生じ 250°C に至りセリシンは分解し、分解ガスの発生のため膨張し試料セル内からはみ出し黒化する。いずれのセリシンについてもこの分解現象は見出される。

第13図は熱湯抽出セリシンの DTA 曲線であるが、第2の吸熱ピークは 200°C に現われ、剥離セリシンで生じた 223°C より低温側に移動する。これら2つの吸熱ピークが結晶転移によるものかどうかX線回折を行ない検討したが変化は認められなかった。そこで DTA の場合と同様昇温速度 5°C/min で偏光顕微鏡下で複屈折の消失する温度を測定した。その結果剥離セリシンでは 228°C で、熱湯抽出セリシンでは 198°C で複屈折現象がみられなくなった。したがって、200°C は熱湯抽出セリシンの分解ピークであり、223°C は剥離セリシンの分解ピークであると推定される。X線デフラクトメータにより結晶化度を求めると、セリシン繭および剥離セリシンは 19% で等しいが、熱湯抽出セリシンは 37% と前者に比

Fig. 14. Thermogram of silk wax extracted with boiling ether.

Fig. 15. Thermograms of silk fibers dealt with wet thermal treatment.

軟しかなり結晶化している。偏光顕微鏡下での観察によると剥離セリシンが試料全体にわたり複屈折現象を呈するのに、熱湯抽出セリシンは複屈折現象が弱く一様に現われない。このことは剥離セリシンの方が結晶粒子の大きさが大きいいため分解点が高温側に移るものと思われる。剥離セリシンにおける分解点の移動がワックスによるものでないことはワックスの DTA 曲線から明らかであろう (第 14 図)。なおワックスの干渉が剥離セリシンに現われることから、セリシンの結晶とワックスは何らかの関係を持つと思われるが、いまだ検討はなされていない。

3.5 絹糸の熱湯処理

21 中生糸を 200cc 用ビーカーに巻き緊張固定し、オートクレーブ中で所定の温度で 1 時間熱湯処理を行なった。第 15 図は空気中で測定した DTA 曲線である。第 2 の吸熱ピークは処理温度の上昇につれ高温側に移動する。熱湯処理糸の重量減少率を測定すると 100°C では 8 % 位であるが、180°C で処理すると 40 % にも達する。このことは 180°C 処理ではセリシンのみでなくフィブロインも溶解・流失することを示す。また X 線回折強度曲線から結晶化度を算出すると 100°C では 52 % であるが 180°C になると 59 % と増加する。

したがって絹フィブロイン β 型結晶構造の崩壊に当たっては非晶領域がかなりの影響を与え、結晶性の向上によって分解温度も高温側に移り、ピークも鋭くなるものと考えられる。なお塩酸加水分解残留物でも同様の傾向が認められる。

4. ま と め

絹についての示差熱分析をおこない、つぎのようなことを明らかにした。

1. 絹繊維はいずれも 100°C 近辺にブロードな水分の発散に伴う吸熱ピークが現われ、つぎに家蚕糸では 305°C に、野蚕糸では 350°C 近辺に繊維の分解に伴う吸熱ピークが観測される。
2. α 型家蚕フィブロインを湿熱処理すると、120°C 近辺から β 型に変わり始め、130°C、1 時間処理ではほとんど β 化する。これに対し乾熱処理では 240°C 近辺から β 型に変わり始め、260°C で完全に β に転移する。しかし DTA ではこの転移温度をたしかめることはできなかった。
3. α 型柞蚕フィブロインについて示差熱分析を行なうと熱蚕絹糸腺内液状絹では 54°C に α - β 転移に伴う吸熱ピークが現われる。また、凝固フィブロインでは

100°C 近辺に水分の発散に伴う吸熱ピークを生じ、160°C 付近から helix 構造はときほぐされ、約 200°C に α - β 転移に伴う吸熱ピークが現われる。以後昇温すると、約 270°C 近辺から β 構造は崩壊し始め、336°C で分解ピークを生じ、X 線図も amorphous となる。

4. poly-L-alanine の DTA 曲線は野蚕糸に類似している。95°C および 353°C に吸熱ピークが、324°C に発熱ピークが現われる。X 線回折写真から検討すると、280°C 付近から β 化し始め 310°C では β -rich となり、324°C では完全に β に転位し、以後崩壊する。

5. セリシンの示差熱分析の結果によると、熱湯抽出セリシンでは結晶の分解ピークが 200°C 近辺に現われるのに対し、剥離セリシンでは 223°C に生ずる。その後両者とも 250°C でセリシンは膨潤し分解する。なお、この分解ピークの相違は X 線的に変化のないところから、結晶粒子の大きさに起因するものと思われる。

6. 絹糸を 1 時間熱湯処理すると、温度の上昇につれ第 2 の吸熱ピークは高温側に移動する。これは非晶領域の流失に伴い、結晶領域が増加したためにおきたものと思われる。

(付記) 本実験を行なうに当り助成金を交付された長野県科学振興会および貴重な実験試料を恵与された本学養蚕学教室竹田寛助教授に感謝するとともに、試料作成に当りご指導いただいた田中一行博士に謝意を表します。なおアナーフェ糸を提供された蚕糸試験場小松計一室長に感謝の意を表します。

本論文は 1968 年第 4 回熱分析討論会で発表したものである。

文 献

- 1) H. Morita; *Biopolymers*, 4, 215 (1966)
- 2) A. R. Haly and J. W. Snaith; *Text. Res. J.*, 37, 898 (1967)
- 3) D. Puett; *Biopolymers*, 5, 327 (1967)
- 4) F. Happey and B. M. Watson; *Biopolymers*, 5, 1029 (1967)
- 5) R. F. Schwenker and J. H. Dusenbury; *Text. Res. J.*, 30, 800 (1961)
- 6) 桐村二郎: 蛋白質化学 (共立出版) 346 (1957)
- 7) 白樫 侃, 田窪忠男, 高橋康己: 織工誌, 8, 119 (1942)
- 8) 近藤慶之, 平林潔, 飯塚英策, 呉祐吉; 織学誌, 23, 311 (1967)
- 9) 平林 潔, 近藤慶之, 呉 祐吉; 織学誌, 23, 199 (1967)
- 10) 石川博, 平林潔; 第 17 回高分子学会年次大会講演要旨集, 482 (1968)
- 11) R. E. Marsh, R. B. Corey and L. Pauling; *Acta Cryst.*, 8, 710 (1955)