(昭和52年8月22日受理)

絹繊維の応力緩和の湿度依存性について

東京農工大学工学部 萩原 應 至
東京工業大学工学部 宮坂 啓 象・石川 欣 造

THE EFFECT OF WATER
ON THE MECHANICAL STRESS RELAXATION OF SILK FIBER

By Masayoshi Hagiwara*, Keizo Miyasaka** and Kinzo Ishikawa**

* (Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture
and Technology, Koganei, Tokyo)

** (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo)

Mechanical stress relaxation was measured for raw and degummed silk in relation to the effects of sorbed water. The relation modulus of sericin was derived therefrom by assuming the additivity,

$$E(t)_{r-s} = E(t)_f (1 - V_s) + E(t)_s V_s$$

where $E(t)_{r-s}$, $E(t)_f$ and $E(t)_s$ are relaxation modulus of raw silk, degummed silk and sericin component, respectively. V_s is the volume fraction of sericin.

Time-humidity superposition was successfully applied to the stress-relaxation curves for raw silk, degummed silk and sericin. The obtained composite curve for sericin was similar to that for raw silk. Relaxation spectra were determined from these composite curves by means of the usual first approximation method. Both of the relaxation spectra for raw silk and sericin exhibited rather broad humps, while for degummed silk, a spectrum with a distinct maximum at ca. $10^{5.3}$ second was observed.

The relation between the shift factor a_c and water content was represented by Fujita-Kishimoto's equation. It was found that the increase of free volume is largely affected by the content of dissolved water, C_2 , which contributes fractionally to the total sorbed water. However, in case of degummed silk, the content of water of Langmuir type sorption, C_1 , could not be neglected in this respect. The value of the parameter, β , in the Fujita-Kishimoto's equation increased to another value over 55% R.H. for raw silk and sericin, whereas degummed silk gave three values for 0-55, 55-85 and 85- % R.H. regions. The equation was not applicable for raw silk and sericin, when R.H. was higher than 85%.

(Received August 22, 1977)

1. 緒 言

前報¹⁾において無定形フィブリン膜の種々の相対湿度における応力緩和曲線から「時間-湿度換算則」が適用され、その自由体積増加に寄与するのは溶解水のみで、相対湿度が55%をこえるとフィブリン分子鎖のセグメント運動が活発化することを明らかにした。

生糸の力学的性質に対する湿度の影響に関する研究は

古くから行われているが²⁻⁴⁾フィブリン繊維およびそれを被覆しているセリシンに関する研究は未だみられない。そこで本報では生糸とそれを精練してセリシンを除去した精練糸を材料とし、それらの等温吸湿曲線と種々の相対湿度における応力緩和挙動について実験し、それらの応力緩和の湿度依存性について検討するとともに、生糸はフィブリン繊維とセリシンが力学的に引張り方向に対して理想的な並列配置をとる単純な二相構造を有

するものと仮定し、セリシンの緩和弾性率を、実験で得られた生糸とフィブロイン繊維の緩和弾性率から計算によって求め、生糸の応力緩和の湿度依存性に対するセリシンの寄与について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 材料

平均繊度 20.8 d の生糸とそれを 9 本合糸した後、マルセル石ケンを用いて常法により精練して得たフィブロイン繊維(以下「精練糸」という)を材料とした。本実験に供した生糸の練減率(=セリシンの重量分率)は 19.5%で、密度勾配管法により求めた 30℃における生糸と精練糸の比重はそれぞれ 1.362 および 1.356 であった。

2.2 等温吸湿曲線

30℃で飽和塩類溶液を用いて相対湿度を調整したデシケーター中に約 2 g の試料を入れ、秤量瓶法により平衡吸湿量を求めた。各相対湿度における平衡吸着に要する時間は 48 時間とした。試料無水重量は 40℃で 48 時間真空乾燥して求めた。

2.3 応力緩和

種々の相対湿度における応力緩和の測定は前報¹⁾と同様の方法により 30℃で行った。予備実験の結果、生糸・精練糸ともに応力-歪曲線の線形性が伸長率 1%以内で成立した。そこで全ての実験は伸長率約 0.6%で行った。なお試料長は 10 cm とした。

3. 結果と考察

30℃における生糸と精練糸の等温吸湿曲線を図 1 に

示す。各相対湿度における生糸の吸湿量は精練糸より若干多く、フィブロインを被覆しているセリシンの吸湿性が強いことを示している。図 1 から生糸と精練糸の全吸着水 C を(1)式に示すように Langmuir 型吸着水 C_1 と高分子に溶解している水 C_2 に分離して²⁾図 2 を得た。

$$C = C_1 + C_2 \quad (1)$$

30℃で種々の相対湿度における生糸と精練糸の応力緩和曲線を図 3 に示す。生糸の応力緩和曲線は比較的単調であるが、精練糸では R. H. 80~90%付近に明確な変曲点がみられ、精練糸の緩和機構がこの湿度領域で変化

Fig. 1 Sorption isotherms of raw silk (open circles) and degummed silk (solid circles) at 30°C.

Fig. 2 Separation of sorption isotherms of raw silk and degummed silk into adsorption part C_1 and dissolution part C_2 at 30°C.

Fig. 3 Stress-relaxation curves of raw silk and degummed silk at various relative humidities and at 30°C.

Fig. 4 Stress-relaxation master curves of raw silk and degummed silk reduced to 0% R.H.

することを示唆している。

図4は相対湿度0%を基準として図3に示した各相対湿度における応力緩和曲線を時間の対数軸に沿って平行移動して得た生糸と精練糸のマスターカーブである。この結果フィブロン膜の場合¹⁾と同様に生糸および精練糸についても「時間-湿度換算則」がよく適合されることが明らかになった。

図5, 6は生糸および精練糸のマスターカーブを得る際に時間の対数軸に沿って平行移動した量, すなわちシストファクターを全吸着水濃度 C と溶解水濃度 C_2 に対してプロットしたものである。図4をみると生糸の緩和弾性率は精練糸のそれと比較して低・中湿度領域では著しく大きく, 相対湿度が増加すると生糸の緩和弾性率は精練糸と比較して急激な減少を示し, $10^{8.2}$ 秒付近では生

Fig. 5 Concentration shift factor a_c of raw silk as a function of total water C (solid circles) and dissolved water C_2 (open circles).

糸の緩和弾性率は精練糸より小さくなる。さらに $10^8 \sim 10^6$ 秒付近にみられる精練糸のマスターカーブの変曲点が生糸には認められない。したがって生糸の応力緩和挙動に対するセリシンの寄与は大きく, セリシンの緩和弾性率は吸着水量によって大きく左右されることが推察される。

そこで生糸の吸湿性と応力緩和について精練糸とセリシンの間に加成性が成立すると仮定し, セリシンの等温吸湿曲線と応力緩和曲線を求めた。まず生糸および精練

Fig. 6 Concentration shift factor a_c of degummed silk as a function of total water C (solid circles) and dissolved water C_2 (open circles).

Fig. 7 Separation of calculated sorption isotherm of sericin into adsorption part C_1 and dissolution part C_2 .

糸の等温吸湿曲線(図1)からセリシンの各相対湿度における吸湿量を(2)式により求め、その等温吸湿曲線を描き、これをLangmuir型吸着水 C_1 と溶解水 C_2 に分離した(図7)。

$$C_{r,s} = C_f(1-x) + C_s \cdot x \quad (2)$$

ここで $C_{r,s}$ 、 C_f および C_s はそれぞれ生糸、精練糸およびセリシンの吸着水濃度で x はセリシンの重量分率

Fig. 8 Calculated stress-relaxation curves of sericin at various relative humidities.

0.195である。この場合、生糸は完全精練され精練糸にはセリシンが全く残存せず、精練によるフィブロイン繊維(精練糸)の吸湿性は変化しないものと仮定した。次に精練前後の精練糸の力学的性質の差およびセリシンと精練糸との界面における相互作用も無視され、生糸は精練糸とセリシンが引張り方向に対して理想的な並列配置をとっているものと仮定し、(3)式を用いてセリシンの各相対湿度における応力緩和曲線を得た(図8)。

$$E(t)_{r,s} = E(t)_f(1-V_s) + E(t)_s \cdot V_s \quad (3)$$

ここで $E(t)_{r,s}$ 、 $E(t)_f$ および $E(t)_s$ はそれぞれ生糸、精練糸およびセリシンの緩和弾性率で V_s はセリシンの重量分率と生糸および精練糸の比重から求めたセリシンの容積分率0.193である。

この結果セリシンの吸湿量は精練糸に比し著しく多く、BET式を用いて図1, 7から求めた生糸、精練糸およびセリシンの単分子吸着量 V_m はそれぞれ5.04, 4.46および7.42%でありセリシンは非常に吸湿性に富んでいることを示している。これは主としてセリシンのアミノ酸組成がセリン、アスパラギン酸、グルタミン酸などの極性基を有するアミノ酸が全アミノ酸量に対して80.8%を占め、フィブロインの28.55%に比著しく多い⁽⁶⁾ことによるものと考えられる。

セリシンの各相対湿度における応力緩和曲線(図8)から得たマスターカーブを生糸および精練糸のそれと比較して図9に示す。また図10はセリシンのシフトファクターを全吸着水濃度 C および溶解水 C_2 に対してプロットしたものである。セリシンのマスターカーブの形は生糸と類似しているが精練糸のそれとは異なり、セリシンの緩和弾性率は低・中湿度領域では著しく大きく、高湿度領域では水の吸着量の増加とともに急激に減少する。換言すればセリシンは低湿度領域では生糸の弾性率を増

Fig. 9 Stress-relaxation master curves of raw silk, degummed silk and sericin reduced to 0% R.H.

Fig. 10 Concentration shift factor a_c of sericin as a function of total water C (solid circles) and dissolved water C_2 (open circles).

すように、高湿度領域ではそれを減少させるように作用している。また精練糸のマスターカーブで $10^5 \sim 10^6$ 秒付近にみられる転移域が生糸に認められない理由はセリシンの緩和弾性率が著しく大きいことによるものと考えられる。

図11は生糸、精練糸およびセリシンのマスターカーブ(図9)から一次近似法により求めたそれぞれの緩和スペクトルである。生糸とセリシンの緩和スペクトルは類似し、共に比較的平坦であるが精練糸の緩和スペクトルには $10^{5.3}$ 秒付近に極大点が存在した。よく知られているように無定形高分子の一般的な緩和スペクトルには短緩和時間領域にみられる「くさび型」スペクトルと長時間領域に「箱型」スペクトルがみられ、短緩和時間領域にみられるスペクトルの極大点はガラス転移点 T_g に相当するとされている。結晶性高分子の場合は無定形高分子ほど単純ではないが $10^{5.3}$ 秒付近にみられる極大点は水の可塑剤効果によりフィブロインの T_g が低温側にシフトして現われた可能性もあり、この点について今後詳細に検討を加える予定である。

Fig. 11 Relaxation spectrums of sericin, raw silk and degummed silk.

藤田・岸本⁷⁾は高分子の自由体積は吸着水濃度に比例し、(4)式で表わされ、また吸着水濃度とシフトファクターの関係は(5)式で表わされるとしている。

$$f(T, C) = f(T, 0) + \beta C \quad (4)$$

$$-\beta C = \frac{2.303 f(T, 0)^2 \log a_c}{1 + 2.303 f(T, 0) \log a_c} \quad (5)$$

ここで C は吸着水濃度、 β は吸着水濃度の自由体積におよぼすパラメーター、 $f(T, 0)$ および $f(T, C)$ は温度 T における吸着水濃度 C および $C = 0$ における自由体積分率である。等自由体積理論によれば T_g あるいは T_g 以下の温度における $f(T, 0)$ の値は0.025とされている。フィブロインおよびセリシンの T_g は未だ明らかではなく、フィブロインについて幾つかの転移温度が見出され

Fig. 12 Test of eq. (5) in terms of total water C (solid circles) and dissolved water C₂ (open circles) in raw silk and degummed silk.

ているが^{8~10)}、その帰属は未だ明確にされていない。本実験で用いた温度 (30℃) は T_g 以下であるとみなし、 $f(T, 0) = 0.025$ として図 5, 6 および 10 に示した生糸、精練糸およびセリシンのシフトファクターの値から (5) 式の右辺を計算し、全吸着水 C および溶解水 C₂ に対してプロットし図 12, 13 を得た。

図 12 から生糸の場合、吸着水濃度 $C = 0.093$ ($C_2 = 0.063$) 付近に屈曲点が存在し、R. H. = 90% 以上の高湿度領域において吸着水濃度と (5) 式の右辺の関係は線形性を示さず (5) 式は適合されない。一方精練糸の場合は $C = 0.078$ (R. H. 55%) 付近および $C = 0.153$ (R. H. 85%) 付近に二つの屈曲点が存在し、C₂ に対するプロットにもこの屈曲点は残存する。またセリシンの場合 (図 13) は $C = 0.047$ (R. H. 6%) および $C = 0.134$ (R. H. 55%) 付近の二つの屈曲点が存在し、C₂ に対するプロットでは R. H. 6% 付近の屈曲点が消滅し、生糸の場合と同様に R. H. 85% 以上の高湿度領域では (5) 式は成立しない。以上の結果から R. H. 0~55%, 55~85% および 85% 以上の 3 領域に分け図 12, 13 から求めた生糸、精練糸およびセリシンの (5) 式中のパラメーター β の値を表 1 に示す。低湿度域において精練糸の場合、内部表面に吸着している水の自由体積増加に対する寄与を無視することはできないが、セリシンの場合は自由体積増加に寄与するのは溶解水のみであると考えられる。中湿度域 (R. H. 55%) に共通して存在する屈曲点はコラーゲン・羊毛¹¹⁾に認められず、ゼラチン¹²⁾、フィブロイン膜¹⁾に認められ、再生蛋白質に特有のものではないかとの推論¹⁾は否定された。

Fig. 13 Test of eq. (5) in terms of total water C (solid circles) and dissolved water C₂ (open circles) in sericin.

Table 1 Value of β as a function of dissolved water C₂ for raw silk, degummed silk and sericin at various relative humidity regions and 30 °C.

R.H. (%)	0 - 55	55 - 85	85 -
Raw silk	0.023	0.088	*
Degummed silk	0.014	0.046	0.259
Sericin	0.029	0.104	*

* Equation (5) could not be applied to raw silk and sericin at high humidity region.

この R. H. 55% 付近の屈曲点は吸着水濃度に無関係に生糸、精練糸、セリシンおよびフィブロイン膜に共通しているが、絹蛋白に固有のものであるか、偶然一致したものであるか現在のところ不明である。また水分率 8~10% 付近に生糸の強力の大極点^{2, 3)}および切断伸度の変曲点³⁾が存在するが、これは R. H. 40~55% に相当し、本実験で得られた結果とほぼ一致し、相対湿度が 55% をこえるとフィブロインおよびセリシンの分子鎖のセグメント運動は急激に活発化し、力学的諸性質に変化をおよぼすものと考察される。また R. H. 85~90% 以上の高湿度領域において生糸およびセリシンに対して自由体積増加に寄与せずセリシンのマクロキャピラリーに多層吸着する自由水の吸着量が増すため、吸着水濃度の増加による自由体積増加率が減少し(5)式が適合されなくなると考えられる。一方精練糸では R. H. 85% 付近にもう一つの屈曲点が認められ自由体積増加率は更に増大し、分子鎖のセグメント運動はより活発化すると考えられる。以上のような生糸と精練糸の自由体積増加に対する低湿度領域および高湿度領域における挙動の差は主としてセリシンと精練糸の凝集構造の差に基くもので、生糸の力学的性質はセリシンによって大きく左右されるようである。

4. 総 括

フィブロインとセリシンの二相構造を有する生糸についてフィブロインとセリシンの加成性が成立すると仮定し、種々の相対湿度における生糸と精練糸の応力緩和を測定し吸着水濃度が生糸および精練糸の応力緩和におよぼす影響ならびに生糸の応力緩和に対するセリシンの寄与について検討し、次の結果を得た。

1. 「時間-湿度換算則」は生糸、精練糸およびセリシンについてよく適合され、それぞれのマスターカーブが得られた。生糸とセリシンのマスターカーブは類似し、

セリシンは低・中湿度領域において生糸の弾性率を増大させるように、高湿度領域ではそれを減少させるように作用する。一次近似法によりマスターカーブから得られた生糸およびセリシンの緩和スペクトルは共に平坦であるが、精練糸の緩和スペクトルには $10^{6.3}$ 秒付近に極大点が認められた。

2. 藤田・岸本の式からシフトファクターと吸着水濃度が自由体積変化におよぼすパラメーター β の値は生糸、精練糸およびセリシンに共通して R. H. 55% 付近で変化し、精練糸では R. H. 85% 付近にもう一つの変曲点が存在した。R. H. 85% 以上の高湿度領域では藤田・岸本の式は自由体積増加に寄与しない水の吸着が原因となり、生糸およびセリシンについては適合されない。

文 献

- 1) 萩原応至, 石川欣造; 織学誌, **32**, T-206 (1976)
- 2) 鈴木三郎; 日蚕雑, **18**, 244(1949)
- 3) 進士安治; 京都工芸繊維大学繊維学部学術報告, **3**, 631(1962)
- 4) 石川喜夫; 製糸絹研究発表抄録, **21**, 84(1971)
- 5) A. Takizawa; *J. Phys. Chem.*, **71**, 1611 (1967)
- 6) 小松計一; 日蚕雑, **35**, 125(1966)
- 7) H. Fujita, A. Kishimoto; *J. Polymer Sci.*, **28**, 547 (1958)
- 8) 北村愛夫; 日蚕雑, **36**, 113(1967)
- 9) 杉浦正昭, 新保外志夫; 農化, **48**, 627(1974)
- 10) J. Magoshi, Y. Magoshi; *J. Polymer Sci. Phys. Ed.*, **13**, 1347 (1975)
- 11) A. Tanioka, E. Jojima, K. Miyasaka, K. Ishikawa; *J. Polymer Sci. Phys. Ed.*, **11**, 1489 (1973)
- 12) A. Tanioka, T. Tazawa, K. Miyasaka, K. Ishikawa; *Biopolymers*, **13**, 753 (1974)