(昭和 52 年 12 月 26 日受理)

絹フィブロインの高圧示差熱分析

農 材 省 蚕 糸 試 験 場 塚 田 益 裕
東 京 農 工 大 学 工 学 部 平 林 潔
東 京 工 業 大 学 高 分 子 工 学 科 甲 本 忠 史 ・ 河 合 徹

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF SILK FIBROIN THREAD
UNDER HIGH PRESSURES OF NITROGEN

By Masuhiro Tukada*, Kiyoshi Hirabayashi**, Tadashi Kōmoto*** and Toru Kawai***

* (Sericultural Experiment Station, Wada, Suginami-ku, Tokyo, Japan)

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

*** (Tokyo Institute of Technology, Laboratory of Textile Physics,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The effect of the nitrogen pressure up to 61 kg/cm² on the thermal properties of silk fibroin was studied. Differential thermal analysis (DTA) run was taken at the heating rate of 10°C/min. The DTA curve of a silk fibroin thread showed a single endothermic peak at ca. 319°C under the pressure of 1.0 kg/cm². This peak is due to the thermal decomposition of the silk fibroin. The peak was splitted into two and the lower main peak temperature was shifted to lower temperature with the increasing pressure. Under the pressure of 61 kg/cm², the DTA curve of a silk fibroin showed an initial endothermic peak at 300°C and second endothermic peak at 326°C. The lower endothermic peak temperature agreed well with the single peak temperature obtained for the specimen contracted by immersing the original specimen in aqueous LiBr solution (70%) at 25°C. The birefringence of the specimen decreased down to 46% of the original silk fibroin. On the other hand, the silk fibroin hydrolyzed by aqueous HCl solution showed an endothermic peak at ca. 320°C. This temperature agreed with the higher endothermic peak temperature.

The temperature at which the decomposition began was shifted to lower temperature with increasing the pressure of nitrogen. It was also found that a drastic shrinkage of the silk fibroin thread occurred in a temperature range of 300 to 330°C, accompanying a conformational change from β to random coil. From these results, it may be concluded that the endothermic peak appeared at around 300°C is attributed to the thermal decomposition of the amorphous β structure of silk fibroin and that the endothermic peak at 326°C is due to the decomposition of silk fibroin with the crystalline β structure.

(Received December 26, 1977)

1. はじめに

高圧示差熱分析は測定雰囲気（圧力）を 1 気圧以上にし、物質の熱的挙動を調べることが目的としている。この測定では測定雰囲気の圧力を増加させることにより熱伝導率が上がるため、常圧では観察されない別の熱的挙動が期待で

きる¹⁾。われわれは絹フィブロインの熱分析を行い、絹の構造と物性について研究を進めてきた^{2,3)}。本報告は高圧示差熱分析により絹フィブロインの熱的挙動を調べ、約 320°C に現れる吸熱ピークが測定雰囲気（N₂ ガス）圧の増加により二つに分離することを見出し、その原因について考察したものである。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料(絹糸)の精練は繭糸を50倍量の0.1%マルセル石けん液にて97℃でおこない、セリシンを除去したのちベンゼン-メタノール(体積比2:1)の混液を溶媒とし、ソックスレー抽出器でワックス等を除去したものである。収縮絹糸は濃度と異なるLiBr水溶液で絹糸を24時間処理し、収縮後定長下で水洗乾燥させたものである。また収縮率は $(l_0 - l)/l_0$ で示した。ただし l_0 は原長、 l は収縮後の長さである。

2.2.1 高圧示差熱分析(高圧DTA)

理学電機製高圧DTA装置を用い、試料重量5mg、昇温速度10℃/min、DTA感度 $\pm 25 \mu V$ で実験を行った。雰囲気は高圧 N_2 ガス(150 kg/cm²)を用い、調整器を通して所定の圧力を保った。

2.2.2 熱重量分析(TG)-示差熱分析(DTA)同時測定装置

理学電機製装置を用い、試料10mg、昇温速度10℃/min、TGのフルスケール10mg、DTAの測定感度は $\pm 50 \mu V$ で実験を行った。

2.2.3 熱機械的分析(TMA)

理学電機製装置を用い糸長10mm、引張り荷重3mg、昇温速度10℃/min、フルスケール2000 μ で寸法変化を測定した。

2.2.4 屈折率の測定

20 $\pm 0.1^\circ C$ において、アツベの屈折計を用いつぎの方法で行った。浸液として屈折率を0.002とびに調整したブチルステアレート、トリクレジルホスフェートおよびトリクレジルホスフェート、ジフェールアミンの混合液を使用し、ベッケ法により $n_{//}$ 、 $n_{\perp}$ を個々に測定し複屈折を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 絹フィブロインの高圧DTA

高圧DTAの測定雰囲気(N_2 ガス)の圧力を変え、絹糸のDTA測定を行った結果を図1に示す。200℃位までのDTA曲線には顕著な変化はみられないが、それ以上の温度領域では、分解吸熱ピークの熱的挙動に興味のある現象がみられた。

図1(A)にみるように、加圧量1kg/cm²における吸熱ピークは319℃に現れるが、 N_2 ガス加圧範囲が1~6 kg/cm²においては圧力の増加により徐々にピーク温度が低温側に移行する。さらに21kg/cm²以上(図1, D, E, F)においてはそのピーク温度が約300℃となり、ほとんど一定の吸熱ピーク温度を示すようになる。なお

Fig. 1. DTA curves of silk fibroin threads under high pressures of nitrogen:

Nitrogen pressure	A	1 kg/cm ² ;
	B	3 kg/cm ² ;
	C	6 kg/cm ² ;
	D	21 kg/cm ² ;
	E	41 kg/cm ² ;
	F	61 kg/cm ²

Fig. 2. The relation between the pressure of nitrogen and the temperature, T_d , at which the endothermic process started.

図1, (B)のDTA曲線には第1ピークの高温側に小さな第2のピーク(326°Cの吸熱ピーク)が認められる。このピークは雰囲気圧力が増加すると次第に鋭いピークとなり、低温側(314°C)に移行する。

N_2 ガスの加圧による吸熱開始温度(T_d)の変化を図2に示す。測定雰囲気である N_2 ガスの雰囲気圧力が61 kg/cm²のとき T_d は213°Cとなる。これは1 kg/cm²の加圧時の263°Cに比べ50°C低下している。また加圧量の増大とともに T_d はほぼ直線的に減少する。

さて図1(A)の319°Cに現れる吸熱ピークは、これまでの研究から融解をとまなう絹フィブロインの熱分解によるものである²⁾。従って図1, 図2の結果から、絹フィブロインの熱分解は測定雰囲気圧力が増すにつれて、より低温度で起ることがわかる。すなわち、 N_2 圧の増大にともなう上記の熱的性質の変化は N_2 ガスによるフィブロインの何らかの構造変化を反映していると言えよう。

3.2 TGおよびTMA

つぎに測定雰囲気圧力の増加により吸熱ピークが二つに分離してゆく現象を説明するために絹フィブロインの熱重量分析(TG)および熱機械的分析(TMA)をおこない検討した。まず N_2 ガス加圧量が1 kg/cm²のときの絹フィブロインのTG-DTA曲線を図3に示す。DTAではフィブロインの熱分解反応に対応する温度は315°Cに現れ、図1(A)にみられた温度(319°C)とはほぼ一致する。これは加圧量が1 kg/cm²程度では絹フィブロインの構造変化は何ら起っていないことを意味している。

ところで図3においてDTA曲線の70°C近辺にみられる幅広い吸熱ピークは試料中に吸着していた水分の脱離によるものである²⁾。さらに熱重量減少は270°C近辺より徐々に起るが、急激な重量減少は290°C以上でみられ、吸熱ピーク(315°C)が現れる温度でのフィブロイン残量は約70%であり、その近辺で分解速度は最大になることがわかる。 N_2 加圧による絹フィブロインの熱的性質の

Fig. 3. TG and DTA curves measured simultaneously for a silk fibroin thread under nitrogen pressure of 1 kg/cm²

Fig. 4. DTA curves of silk fibroin threads contracted by immersing the specimen in aqueous LiBr solution at 25°C. Percent contractions are 0% (A), 10% (B), 30% (C), 40% (D), 50% (E), 60% (G) and 70% (H).

変化が構造変化に起因すると考え、フィブロインの化学的処理による構造変化するなか、LiBr水溶液によって収縮させた絹糸について常圧でのDTA測定を行った。図4に見るように、収縮率0%すなわち原糸に現れた吸熱ピークは収縮率の増大とともに二つに分れ、高温側の小さいピーク温度は収縮率0%の絹糸のそれと一致するが、低温側のピーク温度はほぼ300°Cである。絹糸の収縮率が増し60, 70%になると、ほとんど低温側ピークのみとなり、その温度は約300°Cである。この結果は原糸の N_2 を用いた高圧DTAの結果(図1)と類似していることから、LiBr水溶液による絹糸の収縮は N_2 による構造変化と類似していると考えられる。

一方収縮率の異なる絹糸の複屈折の測定結果(図5)によると、収縮率が60および70%のときは0%のときにくらべそれぞれ、58および46%まで複屈折が低下するのが認められる。このことから収縮率が増すと配向のよいβ鎖はランダム化し、その吸熱ピークは320°Cから300°Cに移行したと思われる。収縮率の構造を詳細に調べるために、TMA測定を行った。図6に原糸(B)および70%収縮糸(A)のTMA曲線を示す。原糸(B)

Fig. 5. Relationship between birefringence and percent contraction of silk fibroin threads.

Fig. 6. Thermomechanical analysis of silk fibroin threads contracted by aqueous LiBr solution at 25°C. Shrinkage and extension are shown in arbitrary units. Percent contractions of the used samples are 70% (A) and 0% (B).

は75°Cから僅かな収縮が、そして200°C近辺からわずかな伸びがみられるが、328°Cになると急激な収縮が観察される。試料A、Bとも60°Cおよび75°C近辺で僅かな収縮がおこるが後者の場合図3のTGの結果と一致し、両者とも試料中の吸着水分の脱離にともなう構造変化によるものであろう。200°C以上になると伸び始めるが、

これはTMA測定における荷重の効果であることは明らかである。しかし試料Aはかなり伸長し約295°Cになると急激に伸長する。これは原糸に近い構造の再発生による(多分局所的な結晶化(β 化)をとまなう)自然伸長であろう。しかし300°C近辺で原糸(B)と同じように収縮してしまう。この高温における収縮挙動を明らかにするため測定機中において原試料を N_2 雰囲気下117°C、275°C、300°Cおよび330°Cの各温度で30分熱処理したのちとり出し、X線回折によりその分子形態を調べた。その結果を表1に示す。すなわち急激な収縮がおこる前後(300~330°C)において、 β -ランダムコイル転移が起っていることがわかる。

Table 1. Conformation of silk fibroin in a thread at various temperatures.

Temperature(°C)	117	275	300	330
Conformation	β	β	β	Random Coil

以上のことから収縮率の異なるA、B試料の熱機械的性質を次のように考察することができる。

フィブリン分子鎖が繊維軸方向に比較的配向した原糸(B)は昇温過程で顕著な収縮、伸長の変化を示さないが、熱分解温度に達すると分子鎖のランダム化とともに急激な試料の収縮をきたす。一方70%収縮絹糸(A)は分子配向度が低いため(図5)、分子の熱運動が活発になる200°C近辺より荷重応力により乱れた分子鎖が次第に配向し、試料長が徐々に増加したものと考えられる。LiBr水溶液処理による絹糸の配向変化(図5)、および、絹糸フィブリンの粉末化試料^{5,6)}のDTAおよびX線回折測定の結果などから300°C近辺の吸熱ピーク(図1-F)は無配向 β 型の絹フィブリンの熱分解によりおこるものと考えられる。すなわち N_2 加圧下における300°C近辺のDTA曲線の熱挙動は、上記の無配向 β 型試料の結果と極めて類似している。従って N_2 加圧によって絹フィブリンは一部無配向 β 構造を形成し、これが300°C近辺で熱分解すると考えられる。一方塩酸加水分解による絹フィブリン残渣²⁾が結晶性の高い逆平行 β 鎖の絹フィブリンであり⁶⁾、その熱分解ピーク温度が326°Cであることを考えると、326°C近辺に観察される小さい吸熱ピーク(図1, D, E, F)は結晶性の高い逆平行 β 鎖の絹フィブリンのランダムコイルへの転移をとまなう熱分解に起因するものと結論づけられる。

従って高圧DTAにより常圧で現れる絹フィブリンの熱分解ピーク(319°C)を配向の乱れた成分と配向のよい β 鎖の成分の寄与に分離できたことになる。このように配向の異なる2成分に分離できるのは、加圧下における N_2 がポリマー固体中へ浸透あるいは溶解することに

より、無配向分子鎖の運動性が増すため、分解温度の低下をもたらしたと考えられよう。

4. 要 旨

絹フィブロインの熱分解におよぼす N_2 ガス雰囲気圧力の影響を調べた。圧力は一定に保ち、昇温速度 $10^\circ C/min$ で示差熱分析(DTA)をおこなった。絹フィブロインのDTA曲線は雰囲気圧力が $1 kg/cm^2$ のとき、 $319^\circ C$ に単一の吸熱ピークを示し、これは絹フィブロインの熱分解によるものである。雰囲気圧力が増すと、単一の吸熱ピークの形は変化し、主ピークの温度は低温側に移動する。圧力が $61 kg/cm^2$ となるとDTA曲線上 $300^\circ C$ および $314^\circ C$ に二つの吸熱ピークが現れる。低温ピーク温度はLiBr溶液中で70%収縮した絹フィブロインのピーク温度と一致した。この収縮絹フィブロイン絹糸の複屈折は原糸にくらべて46%も低下した。一方塩酸により絹フィブロインを加水分解した残渣は $326^\circ C$ 近辺に吸熱ピークを示した。この温度は第2の吸熱ピーク温度とほぼ一致した。DTAにおいてベースラインからシフトしはじめる温度、 T_d は雰囲気圧力の増加に従って低温側に移行した。絹フィブロインの熱機械的測定の結

果から試料の急激な収縮は、 $300^\circ C$ の近辺でおこり、 β 構造よりランダムコイルの分子形態変化をともなうことが明らかとなった。

これらの実験結果より測定雰囲気圧力の増加によって現れる低温側吸熱ピーク($300^\circ C$)は絹フィブロインの無配向 β 構造に、そして高温側吸熱ピーク($326^\circ C$)は結晶性 β 構造の熱分解によりおこるものと考えられた。

謝辞：高圧DTAの測定に際し、始終ご指導いただきました労働省産業安全研究所の駒宮功頼氏に深謝の意を示します。

文 献

- 1) 上田 成；熱測定，**3**，No. 2，55 (1976)
- 2) 石川 博，塚田益裕，土井詰功，近田淳雄，平林 潔；繊維誌，**28**，91 (1972)
- 3) 平林 潔，鈴木孝雄，奈倉正宜，石川 博；分析機器，**12**，No. 7，434 (1974)
- 4) 平林 潔，荒井三雄；日蚕雑，**45**，265 (1976)
- 5) 石黒善夫，塚田益裕；高分子論文集，**34**，No. 7，511 (1977)
- 6) 塚田益裕；未発表データ