(平成5年4月20日受理)

スズ増量処理による絹糸のボイド構造の解析

東京都立繊維工業試験場

河原 豊

Analysis for the Void Structure of Silk Fibers by Tin - weighting

Yutaka Kawahara

The Tokyo Metropolitan Textile Research Institute, 3-15-5, Honjo, Sumida-ku, Tokyo, 130 Japan

Abstract: The fiber structure of domestic (*Bombyx mori*) and wild (*Antheraea pernyi*, *Antheraea assama* and *Antheraea yamamai*) silk fibers was investigated by measuring X-ray diffraction of tin-treated specimens of these silk fibers. The wide angle X-ray diffraction analysis suggested that when the fraction of stannic acid gel ($\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in fiber exceeded 10%, crystallites in the fiber became destroyed. While the small angle X-ray scattering analysis suggested that more stannic acid gel was fixed in microvoids of the domestic fiber than in those of the wild silk fibers. It was also suggested that there were more gel particles which were unable to be detected by means of the small angle X-ray scattering in the wild silk fibers than in the domestic silk fiber. These particles were considered to be fixed in space surrounded by fibrils; the fibrils would be separated with more space in the former.

(Received April 20, 1993)

1. 緒 言

絹糸のボイド構造に関する報告はほとんどなく〔1〕, 主に染色性等から定性的な議論〔2-3〕が行われているに過ぎない。また小角X線測定によりボイド構造を測定する場合, これまでは等方性物質を前提とした理論〔4〕しかなく, 不完全な解析しかできなかった。本研究では繊維状物質に対して誘導された塩谷・高久〔5, 6〕のボイド解析理論を用いた。またボイド-固体間の電子密度差を強調するため, 絹糸にスズ増量処理を行った。絹糸のスズ増量処理はヨーロッパを中心に古くから行われており, 増量処理に用いられる塩化第二スズはスズゲルとして絹糸内部のボイドに定着すると考えられている〔7〕。本報文では, このような観点から家蚕糸, 野蚕糸をスズ増量処理して小角X線測定によりボイド構造を解析し, 両者の繊維構造の違いを検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試料

家蚕生糸(品種名「あけぼの」)はマルセルセッケン20%owf(浴比1:50)で2回精練処理(95℃, 60分間)した後, 炭酸ナトリウム0.1%owf(浴比1:50, 50℃)中で数回洗浄し, さらに温湯で充分洗浄した。

野蚕生糸(さく蚕, ムガ蚕, 天蚕)は酵素精練〔8〕した後, 温湯で充分に洗浄した。精練糸はエタノール・ベンゼン1:1混合液で6時間ソックスレー抽出処理し試料とした。練減率は, 家蚕糸22%, さく蚕糸11.6%, ムガ蚕糸7.4%, 天蚕糸16%であった。

2.2 スズ増量処理

試料を塩化第二スズ50%水溶液(比重1.286)に浸漬した(室温, 60分間, 浴比1:50)後, リン酸水素二ナトリウム6%水溶液(65℃, 60分間, 浴比1:50)で処理し, スズ塩を繊維内部に固定した。この処理を数回繰り返し, 所定のスズ増量糸を得た。増量糸はケイ酸ナトリウム4%水溶液(65℃, 30分間, 浴比1:50)で処理し, 高級アルコール硫酸エステルソーダ4%水溶液でソーピング(75℃, 60分間)し, 風乾した。増量処理による重量増加($\Delta W\%$)からスズゲル密度(3.95g/cm³〔7〕)を用いて求めたスズゲル体積と, 増量糸の密度(ρ_f)から求めた繊維体積との比率から繊維内のスズゲル体積分率を求めた。

$$\text{スズゲル体積分率 (vol. \%)} = 100 \times \frac{(\Delta W / 3.95)}{(100 + \Delta W) / \rho_f} \quad (1)$$

スズゲル体積分率の計算において増量処理による体積膨脹は無視した。

2.3 反射電子顕微鏡像の観察

増量糸内のスズの分布状態を調べるため、走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM5300)により、切断面の反射電子顕微鏡像を観察した。試料束を繊維軸に対し垂直な方向にカミソリで切断し、断面を上向きにして試料台に固定した。試料のコーティングは行わず、試料のチャージアップが生じる前にすばやく写真を撮影した。

2.4 密度

密度 $1.3\sim 1.6\text{ g/cm}^3$ の試料はnヘプタンと四塩化炭素の混合液、 1.6 g/cm^3 以上の試料は四塩化炭素とプロモホルムの混合液を用い、浮沈法によって 23°C における密度を測定した。

2.5 X線回折

理学電機製X線回折装置を使用し、Cu-K α 線を光源として、広角及び小角X線写真を撮影した。またディフラクトメータによる測定も行った。スズ増量糸、未処理糸のいずれについても一定の糸本数、糸束幅、厚さになるように試料を調整した。

結晶化度指数の測定は、本来ピーク面積で行うべきであるが、(201)面回折ピークの広角度側に表れるスズゲルによる散乱のため、ピークの裾を明確に決定できず、ピーク面積の定量化が難しい。しかし、スズ増量処理による赤道方向、方位角方向の半価幅の変化が少なかったことから、結晶化度指数を(201)面回折ピーク強度から式2により求めた。

$$\text{結晶化度指数} = I_p / r \quad (2)$$

ここで、 I_p は(201)面回折ピークの未処理糸に対する相対強度、 r は試料のX線透過率である。炭素繊維(002)面回折線にディフラクトメータをセットし、ディフラクトメータ前のピンホールに試料を張り付けたとき、試料を取り除いたときの強度比から r を求めた。

(201)面の方位角 ϕ 方向半価幅 W ($^\circ$)から、式3により結晶配向度を求めた。

$$\text{配向度}(\%) = 100 \times (180 - W) / 180 \quad (3)$$

(201)面の赤道方向半価幅 β (rad)からScherrerの式4により結晶サイズを求めた。

$$\text{結晶サイズ(nm)} = 0.94 \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (4)$$

ここでは λ はX線波長(nm)、 θ は(201)面回折角である。

小角X線散乱強度は、理学電機製PSPC(位置敏感型

比例計数管)により、ピンホールコリメーションしたCu-K α 線を光源とし、高さ制限スリットを装着しないで測定した。得られた小角X線散乱強度からボイド構造に関するパラメータ、即ち V_p :散乱体の体積分率、 S_3 :散乱体内部の任意の点を通り、繊維軸に垂直な断面の平均値、 n_3 :繊維軸に垂直な任意の繊維断面と交わる散乱体の単位面積当りの数をそれぞれ求めた[5, 6]。本研究では、未処理糸ではBabinetの可逆定理より繊維中のマイクロボイドが、増量糸では繊維中のスズゲルがそれぞれ散乱体とみなせる。入射X線の延長線が検出器の測定面と交わる点を原点とし、繊維軸および入射X線と垂直にx軸を定める。回折角 $0.1\sim 6^\circ$ において測定した散乱強度分布 $I(x)$ に対し、試料のX線吸収、空気散乱、及び空気の吸収の補正を行った。測定が困難な低角度側及び高角度側は、 $(x^2 - \ln I(x))$ のGuinierプロット、 $(x^2 - I(x))^{-2/3}$ のDebyeプロットにより外挿した。各ボイドパラメーター(V_p , S_3 , n_3)は、式5, 7, 8により決定される。

$$V_p = B \cdot \int_0^\infty I(x) \cdot x dx \quad (5)$$

$$B = (2 \pi m^2 c^4) / (e^4 \lambda^3 (\Delta \rho)^2 L t A_0) \quad (6)$$

$$S_3 = -C_0 \cdot x^2 + \ln S_3 + \ln [(2 \pi / \lambda^2 L^2) \int_0^\infty I(x) \cdot x dx] \quad (7)$$

$$n_3 = V_p / S_3 \quad (8)$$

$$t = -(\ln r) / (\rho_t \cdot \mu_t) \quad (9)$$

$$\mu_t = \mu_c (1 - W_{sn}) + \mu_{sn} W_{sn} \quad (10)$$

ただし、 m は電子質量、 c は光速、 e は電子の電荷、 $\Delta \rho$ は散乱体と周囲の密度差、 L は試料と検出器の距離、 C_0 は定数である。 t は試料の厚みで式9により求めた。 ρ_t は試料の密度、 μ_t は試料の質量吸収係数で、未処理糸では炭素の質量吸収係数とし、増量糸では式10により求めた。 μ_c は炭素の質量吸収係数、 μ_{sn} はスズの質量吸収係数、 W_{sn} は繊維内のスズゲル重量分率である。 A_0 は入射X線強度で、ボイド体積分率が既知である炭素繊維を標準試料として解析した結果から逆算した。

3. 結果及び考察

3.1 スズ増量糸の反射電子顕微鏡像

図1に増量処理した家蚕糸、さく蚕糸の反射電子顕微鏡像を示す。未処理糸では導電性が低く、繊維断面が不

Fig. 1 Reflecting electron microscopic images of tin-weighted silk fibers, *Bombyx mori* (a, non-treated; b, stannic acid gel 4.9 vol%; c, stannic acid gel 21.7 vol%), *Antheraea pernyi* (d, non-treated; e, stannic acid gel 9.4 vol%; f, stannic acid gel 23.4 vol%).

Fig. 2 Relation between stannic acid gel content and density (○, *Bombyx mori*; ●, *Antheraea pernyi*; △, *Antheraea assama*; ▲, *Antheraea yamamai*).

明瞭となるが、スズゲル体積分率（以下スズゲル率と略記する）の増加による導電性の増加のため、繊維断面が白く観察された。白色部分が断面の中央部でも観察されたことからスズゲルは繊維内部にまで浸入できていると考えられる。

3.2 スズ増量糸の密度

図2に密度の測定結果を示す。スズゲル率の増加に伴い増量糸の密度は増加した。高いスズゲル率において密度の増加がしだいに鈍化したことから、増量処理による繊維体積の膨脹が、スズゲル率が高い程著しくなつたと考えられる。

3.3 スズ増量処理による結晶領域への影響

図3にスズ増量処理により広角X線写真の変化を示す。

Fig. 3 Wide angle X-ray scattering patterns of tin-weighted silk fibers.

Bombyx mori (a, non-treated; b, stannic acid gel 4.9 vol%; c, stannic acid gel 21.7 vol%),

Antheraea pernyi (d, non-treated; e, stannic acid gel 9.4 vol%; f, stannic acid gel 23.4 vol%).

Fig. 4 Relation between stannic acid gel content and crystallite size (○, *Bombyx mori*; ●, *Antheraea pernyi*; △, *Antheraea assama*; ▲, *Antheraea yamamai*).

Fig. 5 Relation between stannic acid gel content and degree of orientation (○, *Bombyx mori*; ●, *Antheraea pernyi*; △, *Antheraea assama*; ▲, *Antheraea yamamai*).

スズゲルによりX線が吸収されたため、増量系の写真では回折ピークが弱められている。またスズゲル率が21.7%の家蚕糸では、スズによるリング状の反射(回折角 $2\theta = 23^\circ$ 以上)が観察された。

Fig. 6 Relation between stannic acid gel content and crystallinity index (○, *Bombyx mori*; ●, *Antheraea pernyi*; △, *Antheraea assama*; ▲, *Antheraea yamamai*).

スズ増量系の結晶サイズ、配向度、結晶化度指数を調べた結果を図4～6に示す。結晶サイズは増量処理によらずほぼ一定値を示し、家蚕糸に比べ野蚕糸の方が若干大きな値を示した。配向度は家蚕糸、野蚕糸とも同様な値となりスズ増量処理により若干減少した。低いスズゲル率では結晶化度指数に特に変化は認められなかったが、スズゲル率が約10%を境に家蚕糸、野蚕糸とも結晶化度指数が減少し、微結晶の破壊が生じたと考えられる。

3.4 スズ増量処理によるボイド構造の変化

ボイド構造を調べるため未処理の絹糸に対し室温で小角X線散乱強度を測定したとき、散乱強度が著しく弱くボイド構造の解析ができなかった。絹糸を構成するアミノ酸のうち極性アミノ酸は一般に非晶領域に存在することが知られており、また絹糸の公定水分率は12%と高いことから、非晶領域は高い親水性を示し、マイクロボイド中には水が存在すると考えられる。マイクロボイド内が水で満たされているとボイドと固体(繊維構造を考慮した場合、具体的にはマイクロフィブリルと考えられる)間の電子密度差が減少し、散乱強度の低下を生じる。さく蚕

Fig. 7 Small angle X-ray scattering patterns of tin-weighted silk fibers, *Bombyx mori* (a, non-treated; b, stannic acid gel 4.9 vol%; c, stannic acid gel 21.7 vol%), *Antheraea pernyi* (d, non-treated; e, stannic acid gel 9.4 vol%; f, stannic acid gel 23.4 vol%).

Fig. 8 Schematic representation of microfibril of tin-weighted silk fiber. The dark areas are the stannic acid gel in microvoids.

Fig. 9 Relation between stannic acid gel content and void volume fraction V_p (○, *Bombyx mori*; ●, *Antheraea pernyi*; △, *Antheraea assama*; ▲, *Antheraea yamamai*).

Fig. 10 Relation between stannic acid gel content and void size parameter S_3 (○, *Bombyx mori*; ●, *Antheraea pernyi*; △, *Antheraea assama*; ▲, *Antheraea yamamai*).

Fig. 11 Relation between stannic acid gel content and void parameter n_3 (○, *Bombyx mori*; ●, *Antheraea pernyi*; △, *Antheraea assama*; ▲, *Antheraea yamamai*).

糸を加熱乾燥 (105 °C) しながら小角 X 線散乱強度を測定すると散乱強度が増加する [9] ことも、マイクロボイド内が水で満たされていることを指示する。絹糸をスズ塩水溶液に浸漬すると、マイクロボイド内の水との浸透圧差のため、スズ塩がマイクロボイド内部に浸入し、リン酸処理によってスズゲルとして定着すると考えられる。スズゲルと固体間の電子密度差に比べ、水と固体間の電子密度差は小さい。従ってスズ増量系のマイクロボイド中に定着したスズゲルと固体 (マイクロフィブリル) との 2 相モデルを考え、小角 X 線散乱の結果を解析した。小角 X 線写真を図 7 に示す。いずれの試料も赤道方向にのみストリーク状の散乱が認められ、マイクロボイド及びスズゲルの形状が、図 8 に示す様な繊維軸方向に伸びた針状であることがわかる。

図 9 は小角 X 線散乱強度分布の解析より求めた家蚕糸、野蚕糸の散乱体の体積分率 V_p のスズゲル率に対する依存性を示す。図中、未処理糸 (スズゲル率 0 %) の V_p の値は、試料を加熱乾燥 (105 °C, 30 分) しながら測定した小角 X 線散乱強度分布をもとに求めたものである [9]。家蚕糸の V_p の増加は野蚕糸に比べて大きく、家蚕糸中に野蚕糸に比べて多くのマイクロボイドが存在することを示唆する。またスズゲル率が約 10 % を越えると V_p の増加率に鈍化が認められた。結晶化度指数の低下 (図 6) 及び増量糸密度の増加率変化 (図 2) も 10 % 程度のスズゲル率で生じたことから、これらの現象は関連していると考えられる。スズゲルの浸入によるマイクロボイドの拡大が分子鎖の変形による微結晶の破壊を引き起こしたのではなかろうか。

図 10 に散乱体の繊維軸に垂直な平均断面積 S_3 のスズ

ゲル率に対する依存性を示す。図9のときと同様、未処理糸の S_3 は加熱乾燥(105℃, 30分)しながら測定した小角X線散乱強度分布から求めた[9]。スズゲル率の増加により S_3 は減少し、野蚕糸ではスズゲル率10%程度を境に一定となった。 S_3 の減少は比較的小さなマイクロボイドにまでスズゲルが浸入するためと考えられる。家蚕糸で S_3 がいったん減少した後増加したのは、スズゲル率の増加に伴いスズゲル間が連絡されたためと考えられる。

図11にマイクロボイド数を表す n_3 を示す。野蚕糸に比べ家蚕糸は大きな値を示し、家蚕糸は数多くのマイクロボイドを含有していることがわかる。家蚕糸に比べて野蚕糸のマイクロボイド数が少なくなる原因としては、野蚕糸中に含まれるタンパク質とガミングしやすいタンニン等の色素成分が分子鎖間を連絡するため、マイクロボイドができにくいのであろう。

小角X線散乱で検出されるスズゲルの大きさは、数10 nm以下であり、フィブリル間隙に存在するようなボイド内に定着したスズゲルは測定できない。定着したスズゲルの全てが小角X線散乱で検出されたならば、図9に示すように V_p とスズゲル率は一致するはずである。 V_p のプロットが直線より下側に分布することから、小角X線散乱で測定されないスズゲルが存在する。家蚕糸と野蚕糸とを比較したとき、野蚕糸の方が差が大きく家蚕糸に比べてフィブリル間隙が広いことを示唆している。エタノール中でのクリープ伸び率から、野蚕糸のフィブリ

ルは家蚕糸に比べ、より屈曲した状態にある[10]。また鳴海、小林[11]は、走査型電子顕微鏡による詳細な野蚕糸の断面観察から、繭糸の段階で観察されるボイドが製糸過程で閉鎖されると報告している。これらの結果は上記の結果を裏付ける。

付記：本研究の一部は、第40回製糸絹研究発表会、平成4年12月(東京)で発表した。

文 献

1. 平林 潔, 石川 博, 角戸正夫, 織学誌, **25**, 440 (1969).
2. 皆川 基, 「絹の科学」関西衣生活研究会, p.114 (1980).
3. 加古 武, 片山 明, 日蚕雑, **55**, 118 (1986).
4. A. Guinier and G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-ray", Wiley, New York (1955).
5. M. Shioya and A. Takaku, *J. Appl. Phys.*, **58**, 4074 (1985).
6. 塩谷正俊, 高久 明, 炭素, **139**, 189 (1989).
7. 坂口育三, 「続絹糸の構造」(北條舒正編), 信州大学繊維学部, p.585 (1980).
8. 河原 豊, 中島 茂, 日蚕雑, **61**, 460 (1992).
9. 河原 豊, 日蚕雑, **62**, 234 (1993).
10. 河原 豊, 中島 茂, 織学誌, **48**, 671 (1992).
11. 鳴海多恵子, 小林正彦, 日本蚕糸学会第63回学術講演会講演要旨集, p.30 (1993).