

(様式第5号)

小角 X 線散乱法による絹糸の染色メカニズムの解明 Elucidation of Silk Dyeing Mechanism by Small Angle X-ray Scattering

山口峻英、篠塚雅子、中野睦子、星川晃範、高妻孝光
Takahide Yamaguchi, Masako Shinotsuka, Mutsuko Nakano, Akinori Hoshikawa,
Takamitsu Kohzuma

茨城大学、茨城県産業技術イノベーションセンター
Ibaraki University, Industrial Technology Innovation Center of Ibaraki Prefecture

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要

絹繊維はフィブロインの β 構造が規則正しく並んだ結晶相を有しており、染色過程において非結晶相の空隙に色素が定着すると考えられている。これまで絹の高分子繊維の構造変化に着目し、分子科学的に染色過程を調査した研究はない。小角 X 線散乱法によって内部構造の変化を調べた結果、乾燥状態では染色による変化はほとんどないが、水で膨潤させた絹糸では、染色により繊維の赤道方向の散乱の広がりに違いが観測された。このことから染色により膨潤時の構造が変化していることが明らかとなった。

(English)

Silk fiber has a crystalline phase in which the β -structure of fibroin protein is arranged periodically, and the dye molecule is considered to bind to the non-crystalline void region during the dyeing process. The dyeing process of silk has not been studied well based on the structural changes of silk polymer fibers. We performed the small-angle X-ray scattering experiments on silk fiber to clarify the structural changes due to the difference in the dyeing method. In the dry state, there was almost no change due to dyeing. In the moist state, the swollen silk fiber exhibited a broadening of the X-ray scattering intensity along the fiber equator. The spread of this scattering differed between dyeing treated and untreated. Therefore, it clarified that the dyeing changed the structure of the swollen silk fibers.

2. 背景と目的

絹は衣服をはじめとして有用な生活材料として、古来より活用されてきたタンパク質である。染色技術は、社会に提供される上で、絹のような生体高分子材料に彩りを与え、付加価値をつけるという重要な役割を有している。バリエーションに富む染色材料の提供は日本における繊維材料の高付加価値化につながるとともに、伝統産業の発展をも促すことが期待される。茨城県は、高級紬として名高い結城紬の産地であり、材料として撚りの無い無撚の生糸を100%使用し、世界的にも類をみない織物であるため、その生産技術はユネスコの無形文化遺産として登録されているものであるが、有効な染色技術の開発が必要とされている。そこで本課題では、染色における絹糸の繊維構造の変化を明らかにするために、小角 X 線散乱法による実験をおこなった。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

カイコ繭から得られた生糸を精練し、フィブロインを皮膜するセリシタンパク質を除去した絹糸

を様々な方法で染色した。さらに測定用の試料として、繊維方向を揃えた配向試料を作製した。これらの試料について繊維構造の変化を調べるため、BL-11（入射X線エネルギー8 keV、ビームサイズ0.5 mm × 0.5 mm、検出器はPILATUS 300 Kを試料から約1.5 mの位置に設置）でX線散乱実験を行い、試料ごとに300秒間データを収集した。また、乾燥状態でX線散乱実験を行った後に、試料を水に含浸することで湿潤状態試料を準備し、同様にX線散乱データを得た。

4. 実験結果と考察

収集した散乱強度の2次元イメージを図1に示す。試料の繊維方向は図に対して横向きであり、図の上下が繊維方向に対して垂直方向（繊維の赤道方向）の散乱に相当する。図1A、Bが未染色の絹糸、C、Dが銅による媒染処理の後、キハダ抽出液で染色を行った草木染め絹糸のデータである。また、左側のA、Cが乾燥状態に相当し、右側のB、Dが湿潤状態である。

未染色絹糸の乾燥状態と湿潤状態による違いとして、図の上方へ広がる散乱の様子が明らかに変化しているのがわかる。この現象は先行研究[1]ですでに知られており、水による繊維の膨潤でできたボイドによる影響と考えられる。今回、様々な方法で染色した絹糸においても繊維赤道方向への散乱の広がりが観測され、膨潤によるボイドの構造を反映しているものと考えられる。

染色による繊維への影響に関しては、乾燥状態のAとCを比較するとほとんど変化がないため、染色による繊維構造の違いはあまりないと考えられる。

一方、湿潤状態のBとDでは、染色を施すことで散乱の広がりが小さくなる結果が得られた。以上のことから染色により繊維中のボイドの生成状況に違いがあることが明らかになった。

5. 今後の課題

絹糸の吸湿性は絹織物の着心地などにも関係する。X線散乱イメージを比較し、絹糸の膨潤に伴う構造の変化と、染色の影響が認められたため、今後、散乱データをさらに詳しく解析する。また、膨潤時の含水率等のデータと合わせて解釈することも必要である。また、今回の実験では、X線散乱の測定前後で試料の質量を測り水の蒸発量を見積もったが、計測の間に30-60%程度が蒸発していたため、乾燥を防ぐ工夫も必要である。

6. 参考文献

[1] 河原 豊, 塩谷 正俊, 鞠谷 雄士, 高久 明, 「小角 X 線散乱による絹糸の膨潤挙動の解析」, 繊維学会誌, 1994 年, 50 巻, 5 号, 199-207 ページ

7. 論文発表・特許

なし

8. キーワード

絹、繊維、X線散乱

9. 研究成果公開について

トライアル利用

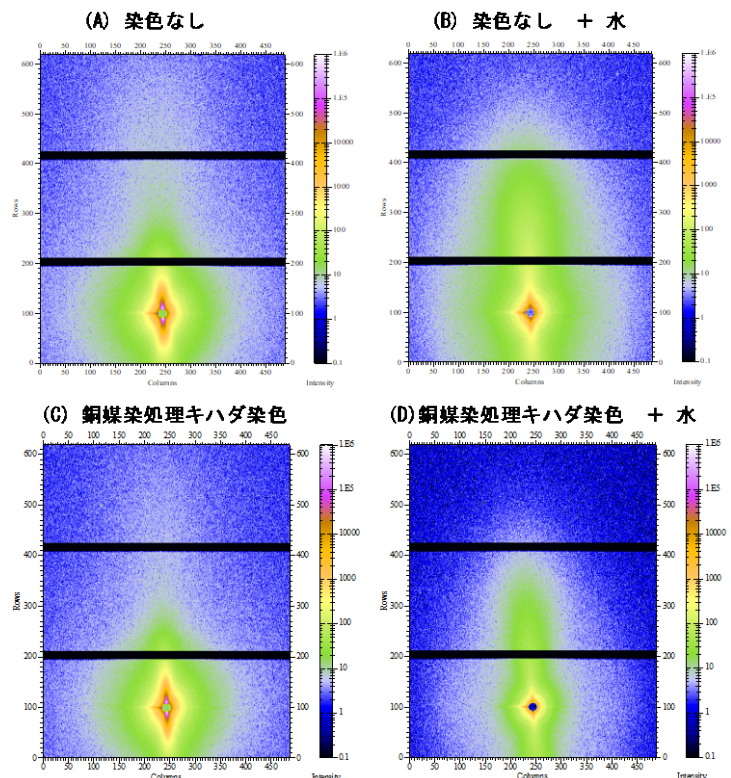


図1. 未染色絹糸(A, B)と草木染め染色を施した絹糸(C, D)のX線散乱データ。左側が乾燥状態、右側が湿潤状態。