

(昭和 61 年 9 月 1 日受理)

セリシンとポリビニルアルコールの
ブレンドフィルムの構造と物性^{*1}信州大学繊維学部 石川 博・奈倉正宣・土屋陽一郎^{*2}FINE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF BLEND FILM
COMPOSED OF SILK SERICIN AND POLY(VINYL ALCOHOL)

By Hiroshi Ishikawa*, Masanobu Nagura* and Yoichiro Tsuchiya**

* (Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
Ueda, Nagano 386, Japan)

** (Shimeo Seimitsu Company Ltd., Miyota, Nagano 389-02, Japan)

Investigations have been made on the fine structure and the physical properties of the blend film composed of silk sericin of *Bombyx mori* and poly(vinyl alcohol). The microphase separated structure was found in the blend film. The interfacial region between two phases may consist of PVA-sericin complex. The complex formation seems to yield the increase of fracture strain and the decrease of elongation at high temperature.

(Received September 1, 1986)

1. ま え が き

セリシンは、カイコが繭を作る際の繭層接着物質であり、フィブロインの周囲を被覆して存在する。そしてこのセリシンは製糸工程、精練工程を経る際に、製糸排水、精練排水として廃棄されている。繭層中には、約 30% ものセリシンが含まれており、これが何の利用も考えられず廃水除去されていることは、資源活用の面からも甚だ不経済なことと言わねばならない。

これまでのセリシンの研究は、主として生糸製造の際の熱水に対する溶解性に着目され、化学組成、分子形態と変性機構などかなり学問的に進んだ研究が行われている¹⁾。しかし、機械的性質との関係については、それが乾燥状態で極めて脆く、試料作製が困難なため、詳細には知られていない。特に、セリシンは水分や熱の影響をうけてその性質は敏感に変化するため²⁾、これを積極的

に利用しようとするためには、未だ多くの問題が残されている。

そこで本研究では、比較的構造や物性の明らかなポリビニルアルコール (以下 PVA と略記) とブレンドすることにより、PVA の助けをかりてセリシンの本質を追究するとともに、PVA の改質に、さらには新素材としての新分野への利用の可能性などについて検討する。特に、同じ水溶性ポリマー同士の簡単な混合により、新素材としての利用が可能であるとすれば、その作製の容易さゆえに、一層の有用性が期待される。

最近、以上と同様な目的から、これをビニルポリマー共重合物として利用する報告もなされ³⁾、その有用性が認められつつある。

2. 試 料

試料は、繭層を 30 分間蒸留水中で煮沸してえられたセリシン水溶液と、PVA (分子量 91,000) の 5% 水溶液を各種割合に混合し、ガラス板上に敷いたポリカーボネートフィルム上に流し、送風式オーブン中にて、室温で 24 時間風乾してえたフィルムである。このフィルムの

^{*1} この報文を「セリシンの有効利用に関する研究」(第 1 報), Studies on the Effective Utilization of Silk Sericin (Part 1) とする。

^{*2} 現在の所属: シメオ精密株式会社, 長野県御代田町

厚さは約 0.05 mm であった。

熱処理は、オープンにより 135℃、3 時間行った。これは、150℃ 以上では変色が著しく、構造破壊のおそれのあるためである。

風乾してえられた 100% セリシンフィルムは、脆く、そのフィルムの粘弾性測定は不可能である。そのため、ガラス繊維にセリシン溶液を含浸させ、ブレンドフィルムと同様の方法で風乾したものを動的粘弾性試料とした。

3. 実験方法

3.1 密度測定

密度勾配管法により、25℃ に設定した水浴中で *n*-ヘプタン-四塩化炭素系で測定した。

3.2 X線回折強度曲線と相対的結晶化度の測定

理学電機(株)製デフラクトメーター Geigerflex 2028 型を用い、40 kV、20 mA、Ni フィルター、Cu-K α 線を線源とし、Scan speed 1 (20/min) Time constant 2 (s) で測定した。

相対的結晶化度は $2\theta = 14.5 \sim 27.0$ 範囲の X 線回折強度曲線の結晶、非晶干渉強度曲線の面積比より、H. P. Hermans 法によって測定した。

3.3 熱測定

理学電機(株)製卓上型示差走査熱量計(DSC)を用い、感度 ± 1 (mcal/s)、昇温速度 20℃/min、N $_2$ ガス中で測定した。

3.4 動的力学損失正切 ($\tan \delta$) の測定

東洋ボールドウィン社製、Rheovibron DDV-II C 型を用い、昇温速度 1℃/min、周波数 110 Hz で温度依存性を測定した。試料片は 2×30 mm とした。

3.5 熱機械的測定

理学電機(株)製 TMA (Thermal Mechanical Analysis) 装置を用い、感度 2000 μ 、昇温速度 10℃/min で測定した。試料長は 10 mm、N $_2$ ガス中で行った。

3.6 強伸度曲線の測定

東洋ボールドウィン社製テンシロン(モデル-UTM-II 型)にて、試料長 30 mm、引張り速度 10 mm/min で測定した。1 試料につき 20 回測定の平均値で示した。

3.7 電子顕微鏡観察

エポキシ樹脂に包埋前に、室温にて 1% OsO $_4$ 水溶液上で OsO $_4$ 蒸気により染色したのち、超薄切片とし、これを再び OsO $_4$ 蒸気で染色して試料とした。(株)日立製作所 HU-12A 透過型電子顕微鏡にて撮影した。

4. 結果と考察

セリシンと PVA をブレンドしたときの微細組織への

複合効果を知るため、密度測定を行った。

図 1 はブレンドフィルムの熱処理前後の密度とそのセリシン含有率依存性を示したものである。未処理試料では、セリシンと PVA のブレンドフィルムに密度の加成性が成立つとして引いた点線よりやや下向きのずれを示している。この結果は、2 相内あるいは 2 相境界領域に何らかの密度低下の要因が存在することを示す。しかし、これは熱処理により直線関係の成立つことを示している。つぎにこのことを確かめるため、X 線図の変化を検討した。

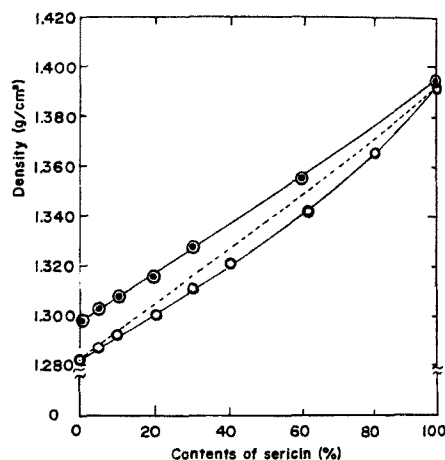


Fig. 1 Dependence of the density on sericin content for sericin-PVA blend films: —○—, untreated sample and —◐—, heat treated sample

図 2 の左側は未処理試料の X 線干渉強度曲線である。PVA の結晶による $2\theta = 19.1^\circ$ の回折ピークは、セリシン含有率の増加とともに減少し、セリシンの結晶による $2\theta = 23.0^\circ$ 付近のブロードなショルダーは、セリシン含有率の減少とともに不明瞭になる。このことは、セリシンと PVA の結晶が、これら一連のフィルム中で常に独立して存在することを示唆しており、マイクロ相分離を推定させる。

また、右側の熱処理試料についても全く同様な傾向にあり、干渉強度は大きくなるが、両ポリマーによる新しい結晶ピークは出現しない。

図 3 は結晶化度のセリシン含量依存性を示したものである。

未処理試料では、セリシン含有率の増加とともに結晶性は低下し、セリシン含有率 0% と 100% の測定値を結んだ直線は下に凸の形になっている。このことは 2 相内

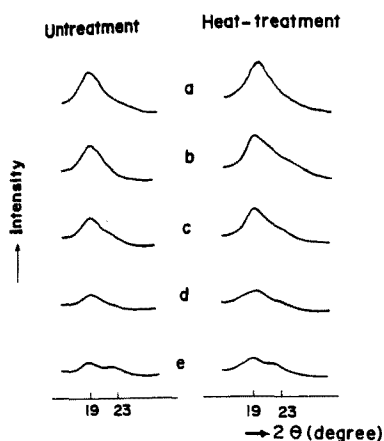


Fig. 2 X-ray diffraction intensity curves for sericin-PVA blend films with various contents of sericin: a, 0; b, 10; c, 35; d, 62 and e, 100 (in wt% of sericin).

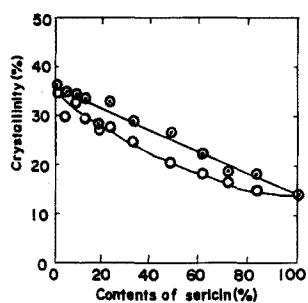


Fig. 3 Dependence of the crystallinity on sericin content for sericin-PVA blend films: $\circ$ —, untreated sample and $\odot$ —, heat treated sample.

および境界領域での結晶化が十分進んでいないことを示している。前項の密度低下の原因はここにあると思われる。

これを熱処理すると、結晶化は進行し、セリシン含有率と結晶化度との間には、ほぼ直線関係を示すようになる。これはブレンドにより新しい回折ピークが出現しないことから、熱処理による結晶化度の増大は、主として2相内の結晶化によると考えられ、図1の熱処理による密度増加率がPVAの方が大きいことから、セリシン含有率の少ない領域でやや結晶化しやすいと推定される。

つぎに熱分析により、境界領域の凝集状態について検討した。図4にブレンド物のDSC測定の結果を示す。PVAは200℃と350℃に明瞭な吸熱ピークを示し、前

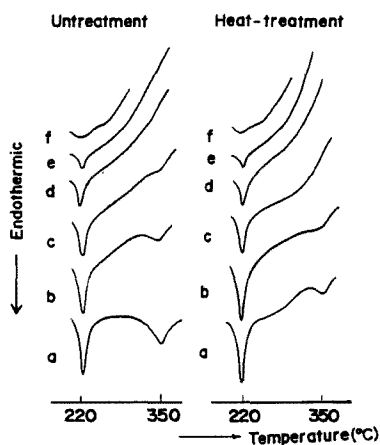


Fig. 4 DSC thermograms for sericin-PVA blend films with various content of sericin: a, 0; b, 4; c, 26; d, 38; e, 62 and f, 100 (in wt% of sericin).

者は結晶の融解、後者は熱分解によるものである。一方、セリシンは220℃と250℃付近に極めてブロードなピークを示すのみで熱処理によっても変化しない、この2つの吸熱ピークは結晶によるものでないことをわれわれは既に報告した⁴⁾。さて、これらをブレンドすることにより、PVAの結晶の融解による220℃の吸熱ピークは、セリシン含有率の増加とともに小さくなる。これは熱処理試料についても同様な傾向を示す。

以上のことから、セリシンとPVAのブレンドフィルムはマイクロ相分離構造を取ることが裏づけられ、しかも境界領域は非晶に近い凝集状態として存在するものと思われる。

つぎに境界領域に関する検討を行うため、動的粘弾性の測定を行った。図5は $\tan \delta$ の温度依存性を示したものである。これまでの研究によると、50～70℃付近と、120～130℃付近のピークの出現が知られている^{5,6)}。

本実験では、セリシン17%含有フィルム(●印)を用いたが、これと同様の傾向のほか、さらに150℃付近から急な立ち上がりがあり、190℃付近で頂点に達するという比較的大きな分散ピークが観測された。この分散ピークは、図7に示したように、PVAフィルムおよびフィラメントのいずれにも出現しておらず、セリシンを含むことによって生じた結果と思われる。

セリシン100%の試料(支持母体ガラス繊維)について、 $\tan \delta$ を測定したところ(図5の○印)、図より明らかに、150℃付近からやや急激な立ち上がりがあり、190℃付近で頂点に達するという大きな分散ピークが観測された。そこでブレンドフィルムに出現した150℃以

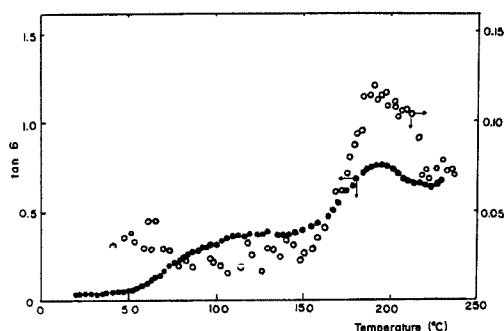


Fig. 5 Temperature dependence of $\tan \delta$ curves for sericin-PVA blend films: ●, 17 and ○, 100 (in wt% of sericin content).

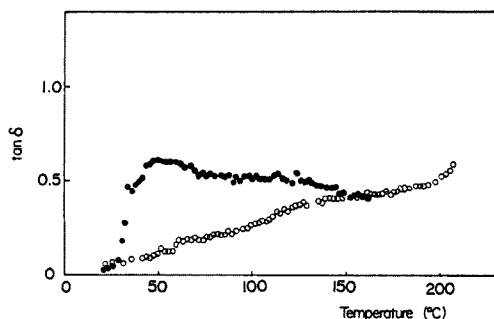


Fig. 6 Temperature dependence of $\tan \delta$ for PVA film and filament: ●, PVA film and ○, PVA filament.

上での分散はセリシンによるものであることが分かる。

一般に、2成分以上の高分子が相分離して存在する場合、 $\tan \delta$ はそれぞれの集合部分による分散ピークが単独に現われることが確認されている⁷⁾。このことから考えて、本実験に用いたブレンドフィルムがマイクロ相分離していることが裏づけられる。

また、図6に示すように、PVA 100% 試料（フィルム）では170°C 付近で $\tan \delta$ の測定は不能となった。平林らによると⁸⁾、セリシンの $\tan \delta$ の測定不能となる温度は190°C 付近とされており、一方本実験のように、ブレンドフィルムでは240°C 付近までも測定が可能であることは注目すべきことと考えられる。そしてこのことは、2相境界領域には何らかの分子間相互作用が存在し、これが $\tan \delta$ の測定可能領域の高温側への移行を可能にしていると推定される。

図7はTMAによる熱伸長-収縮曲線である。図中、点線は平林ら⁸⁾による測定値である。図から明らかなように、ブレンドフィルムは温度の上昇とともに60°C付

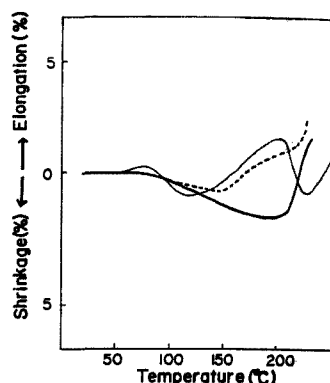


Fig. 7 TMA thermograms for sericin-PVA blend films, PVA film and sericin film: —, blend film; ---, PVA film and ----, sericin film.

近から収縮をはじめ、210°C 付近で伸長に転じ、240°C で切断する。セリシンは55°C 付近から収縮をはじめ、160°C 付近で伸長に転じ、230°C で切断する。また、PVA は50~70°C 付近から、わずかに伸長、収縮を生ずるが110°C 付近で伸長に転じ、再び200°C 付近で収縮したのち230°C で伸長、300°C で切断する。

ここで150°C~200°C 付近の熱挙動に注目すると、ブレンドフィルムはこの温度域で微少荷重に対し、収縮を続けるが、セリシンおよびPVAは逆に伸長を続けている。このことは、ブレンドフィルム内に、熱運動による分子鎖にスベリを生じさせないような、何らかの分子間力の作用する部分の存在を意味しており、 $\tan \delta$ の結果を裏づけている。

われわれは先に、ポリグルタミン酸(PGA)とPVAのブレンドフィルム中に、ポリマーコンプレックスの形成されることを報告した⁹⁾。ここでも類似の挙動が観測されることから類推して、境界領域内の分子間相互作用は、セリシンの極性基とPVAのOH基との間での水素結合であり、いわゆるポリマーコンプレックス¹⁰⁾が形成されているものと推察される。

また、このことは機械的性質にも影響をおよぼすことも考えられ、PVAおよび各種セリシン含有率ブレンドフィルムの強伸度曲線について検討した。その結果を図8に示した。

いずれの試料も、伸長率4%付近に降伏点をもつ未延伸試料型の曲線を示す。一般に、セリシンフィルムは極めて脆く、伸長不能のため図には示さなかったが、高含水状態では延伸が可能であることが知られている¹¹⁾。PVAフィルムは約200%の伸長を示すのに対し、10~30%セリシン含有率ブレンドフィルムは約300%も伸

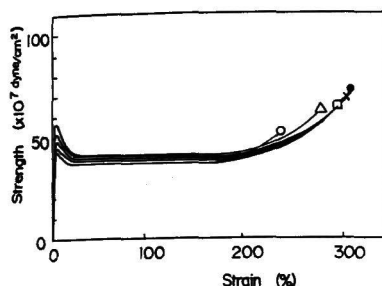


Fig. 8 Strength-strain diagrams for sericin-PVA blend films with various contents of sericin: ○, 0; □, 9.8; ×, 18.5; ●, 25.2 and △, 35.5 (in wt% of sericin content).

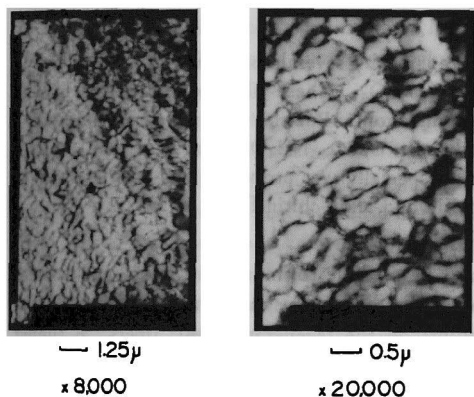


Fig. 9 Electron micrographs of sericin-PVA blend film with sericin content of 5 wt%.

長が可能である。このことも、2相の境界領域中に形成された相互作用をもつ領域(コンプレックス)が、この変形を支えているものと考えられ、セリシン含有率 10~30% 付近に最適形成量が存在するものと推定される。

以上の実験から予想されたマイクロ相分離の存在と、境界領域での相互作用域(コンプレックス)の形成を検討するため、電子顕微鏡によりそのブレンド状態を観察した。その結果を図9に示す。

PVA粒子(白色)を取り巻いて、OsO₄で染色された

セリシン相(黒色)がマトリックスを形成して存在し、2相の相分離している様子が観察される。この構造は以上の実験ときわめてよい対応を示している。

5. 結 び

要するに本実験は、家蚕セリシンを PVA に混合させて作ったブレンドフィルムの構造と物性の関係を検討した。その結果、2相がマイクロ相分離構造を形成して存在するとともに、その境界領域はポリマーコンプレックスを形成し、特に、セリシン含有率 10~30% のブレンドフィルムは、熱的性質および機械的性質についても優れた性能を示すことを明らかにした。

付 記：本研究の一部は第8回繊維連合研究発表会(昭和53年11月、東京)で発表した。実験に協力された三浦康宏、海老ヶ瀬隆両君に謝意を表する。なお本研究の一部は昭和61年度文部省科学研究費の援助をえた、当局に対し謝意を表する。

文 献

- 1) 小松計一;「続絹糸の構造」, p.379 (1980)
- 2) 石川 博, 平林 潔, 諸岡英雄; 繊維学誌, **30**, 96 (1974)
- 3) H. Yoshida, K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama; *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-332 (1984)
- 4) 塚田益裕, 奈倉正宣, 石川 博; 日蚕雑, **54**, 43 (1985)
- 5) A. Nagai, M. Takayanagi; Rep. prog. polym. phys. Japan, **VIII**, 249 (1974)
- 6) M. Nagura, H. Ishikawa; *Polymer*, **24**, 250 (1983)
- 7) 高分子学会編;「ポリマーアロイ」東京化学同人社, p.152 (1981)
- 8) 荒井三雄, 平林 潔, 宮本哲雄; 日蚕雑, **47**, 320 (1978)
- 9) 奈倉正宣, 土屋善裕, 山崎昭徳, 石川 博; 高分子論文集, **41**, 301 (1984)
- 10) 土田英俊, “機能性高分子”(神原 周編高分子実験学7), p.489, 共立出版(1974)
- 11) 平林 潔, 荒井三雄; 日蚕雑, **45**, 503 (1976)