

絹の劣化機構

平 林 潔・武 居 正 和・近 藤 幹 也

1. はじめに

昭和53年2月28日付上海紙「文匯報」は、湖北省江陵県で発掘された2,300年余り前の楚の国の墳墓から、これまでにない大量の絹織物が発見されたことを報じた。遺体はすでに腐乱していたが、出土された絹織物は馬王堆漢墓から発掘されたものより2,300年も古いうえ、点数も多く品質及び織物技術とも優れ、保存状態も良く考古学専門家たちは古代絹織物の宝庫として高く評価しているという。この出土した絹がどの程度劣化していたかは、文面から明らかではない。恐らく副葬品としての絹は劣化の原因と考えられる紫外線、水分、酸素、微生物などから十分遮断されていたため保存環境も良く、現代に至るまで数千年の寿命を保ってきたのであろう。

最近、著者らも絹の保存と修復に興味を持ち数年前から江戸時代の絹織物の劣化状態を調べてきた。しかし、いずれもかなりの劣化を示し、なかには手を触れただけで崩れてしまうものもあった。それにしても中国出土の絹に比べ劣化が進んでいるようである。おそらく自然のままに放置されていたため保存環境が適切でなかったからと思われる。

2. 絹の劣化^{1,2)}

繊維の劣化状態は機械的性質、特に強伸度を測定すれば解かる。これまでに収集してきた江戸時代以降の強伸度を調べた結果によると、古い絹ほど強伸度の低下が著しい。江戸時代の絹を当時飼育されていた「青白」という蚕品種の繭から繰製した生糸(21d)の伸度22%、強度3.8g/dと比較すると、平均して伸度は6%前後、強度は1g/dと相当糸質の低下を来たしていた。試料の中には測定不可能なものもあった。なお、多くの試料の強伸度の測定から、それらの値は時代をさかのぼると双曲線カーブに沿って減少し、100年位を境にしてゆるやかに低下していった。

それでは劣化は微細構造上どこで起るのかX線回折法を用い結晶化度と微結晶の大きさを調べた。結晶化度にはそれほど変化がみられなかったが、微結晶の大きさは小さくなる傾向を示し、それも水素結合で結びつけられているシート面(h00)の長さが減少していく。すなわち、劣化は微結晶内における水素結合の切断から、その大きさがだんだん小さくなる。これはとりもなおさず微結晶相互を結びつけている分子鎖の力を弱める故、強伸度の低下を来たすものと考えた。

3. 熱 分 析

昇温に伴う絹の熱的挙動を熱重量分析(TGA)で調べると(図1), 約 100°C に水分の発散によるわずかな減少, 続いて約 290°C より急激な重量減少が起り, その後 580°C 近辺に第3の重量減少があり, 以後数%の残渣を残す。

第2の重量減少開始温度は絹の分解の始まる温度とされているが,³⁾ この温度領域で微結晶は破壊される。江戸時代の絹をこの方法で調べると, いずれの絹も第2の重量減少開始温度には変化が見られない。これに対し, 第3の重量減少開始温度は劣化の順序に従い低温側にシフトする(図2)。測定に供した試料のうちで最も劣化の激しいものは 410°C で, 標準試料(現代)の 580°C に比べ 170°C も低温側へ移っている。この第3の温度域は分子鎖の切断に続くアミノ酸の崩壊が原因であるから, 絹の熱的挙動を調べれば劣化の状態を判定することができる。

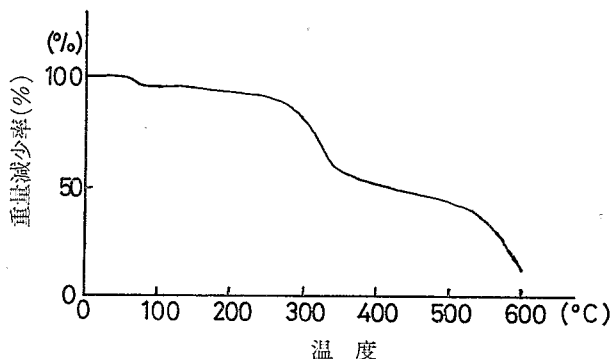
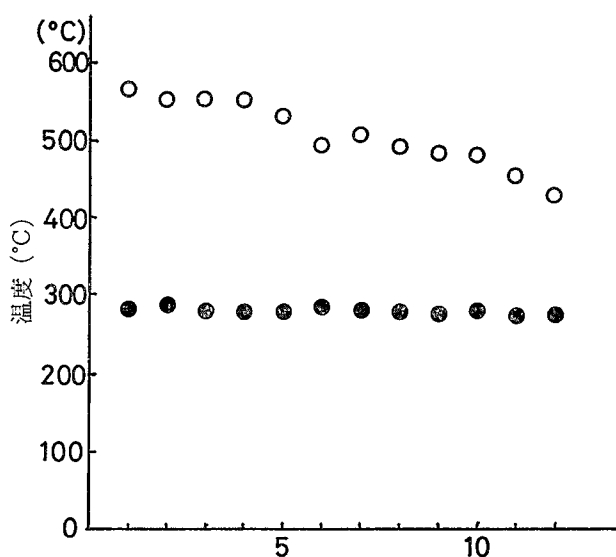


図1 絹フィブロインの TGA 曲線



試料番号(数字の大きい試料ほど劣化の激しいことを示す)

4. アミノ酸分析

劣化が進むと結晶が微細化し, それと同時に分子鎖の切断が起る。これは粘度の減少から推論された。¹⁾ それではフィブロイン分子鎖を構成しているどのアミノ酸が劣化に関係するのかアミノ酸分析を行い検討した。測定器は島津製アミノ酸分析装置を用い, 試料は現代, 江戸末期および江戸初期の絹織物の緯糸である。表1にその結果を示した。時代が経過すると, いずれのアミノ酸も減少していくが, 特に減少の著しいアミノ酸はチロシン, イソロイシン, ロイシン, フェニルアラニン等側鎖の長い, いわゆる非晶領域を構成しているアミノ酸である。側鎖の短い結晶領域を構成するグリシン, アラニン, セリンの減少は少なく, 劣化しやすいアミノ酸は非晶領域を構成するアミノ酸で, 特にチロシンの減少が目につく。

次にヒドラジン分解法⁴⁾を用いC末端アミノ酸を調べた(表2)。グリシン, アラニン, セリンが大

表 1. 江戸時代絹のアミノ酸分析

アミノ酸	現 代	江戸末期	江戸初期
グリシン	5235.8	4929.3(94.1)	4010.1(76.6)
アラニン	3872.4	3636.7(93.9)	2985.7(77.1)
セリン	1265.5	1160.9(91.7)	871.6(68.9)
チロシン	607.1	557.4(91.8)	222.4(36.6)
バリン	267.1	246.6(92.3)	186.0(69.6)
アスパラギン酸	198.3	176.5(89.0)	104.4(52.6)
グルタミン酸	137.9	123.7(89.7)	82.2(59.6)
スレオニン	102.4	90.6(88.5)	52.0(50.8)
イソロイシン	67.8	63.2(93.2)	28.9(42.6)
ロイシン	58.7	50.3(85.9)	28.9(49.2)
フェニルアラニン	70.2	63.5(90.5)	29.6(42.2)
プロリン	26.9	—	—

時代別絹のアミノ酸分析 () 内は現代のものを100とした値, 単位 $\mu\text{mol/w}$

部分を占め, その組成比はおよそ3:1.7:0.7である。この割合は絹フィブロインのアミノ酸組成比に近い値である。⁵⁾ このことは分子鎖の切断は特定のアミノ酸で起るのではなくランダムに切断されることを示している。この結果は, 次の実験事実とも一致し, ランダム切断を支持する。

いま絹糸腺内凝固フィブロインをヤスリでランダムに磨砕し微細化する。C末端をヒドラジン分解法で調べると表3のようになった。アラニン, グリシン, セリンの比率はほぼ3:2:1になっている。

表 2. 江戸時代絹のC末端アミノ酸

1gあたりのグラム数 ($\times 10^{-3}\text{g}$)

モル数 (mol %)

	現 代	江戸末期	江戸初期
Asp		111	98
Thr	32	93	88
Ser	446	1085	1166
Glu			
Gly	1617	3022	3400
Ala	864	1960	2264
Total	2959	6271	7016

	現 代	江戸末期	江戸初期
Asp		1.12	0.88
Thr	0.76	1.05	0.88
Ser	11.86	13.91	13.32
Glu			
Gly	60.26	54.27	54.40
Ala	27.13	29.65	30.50

表 3. 磨砕した絹のC末端
アミノ酸 ($\times 10^{-9}$ g)

	磨 砕 前	磨 砕 後
Asp	161	90
Thr	16	110
Ser	241	1270
Gly	1057	2850
Ala	612	1820
Total	2087	6140

以上の実験結果からここで構造上の劣化機構を要約する。時代が経過すると、絹フィブロインを構成している結晶領域の微結晶は割れ始め微細化すると同時にアミノ酸の崩壊が進む。非晶領域ではより多量のアミノ酸の崩壊が起る。分子鎖の切断は両領域においてランダムに生ずる。これらの現象が徐々に進み劣化をもたらすことが解かる。

それではこれらの劣化現象は何によって引き起されるのであろうか。以下二三の要因について述べる。

5. 紫外線の影響

時間を変えて波長 254 nm の紫外線を 20 cm の距離から絹布に照射し、照射時間に伴う絹の劣化状態を調べた。強・伸度は図 3 より紫外線の照射時間に伴い指数関数的に減少する。アミノ酸分析の結果も古い絹の測定結果と同様の傾向を示した。図 4 に照射時間に伴うアミノ酸の変化を掲げた。結晶領域を構成するグリシン、アラニン、セリンの減少と非晶領域を構成する側鎖の長いアミノ酸の減少の割合は、照射時間と共に徐々に開いて行き、特にチロシンの減少が顕著である。

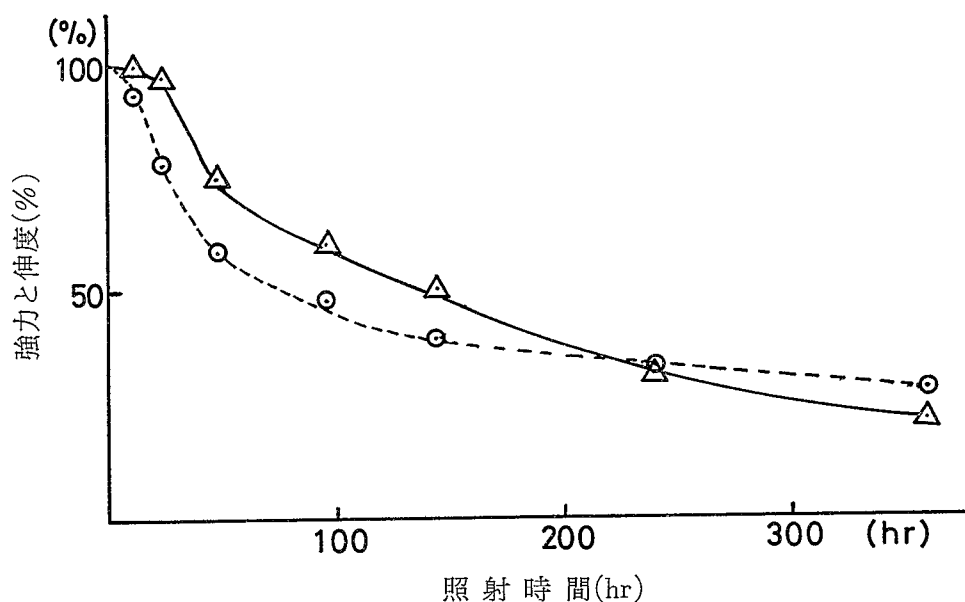


図 3 外紫線 (主波長 254nm) 照射絹の強力 (▲) と伸度 (○)

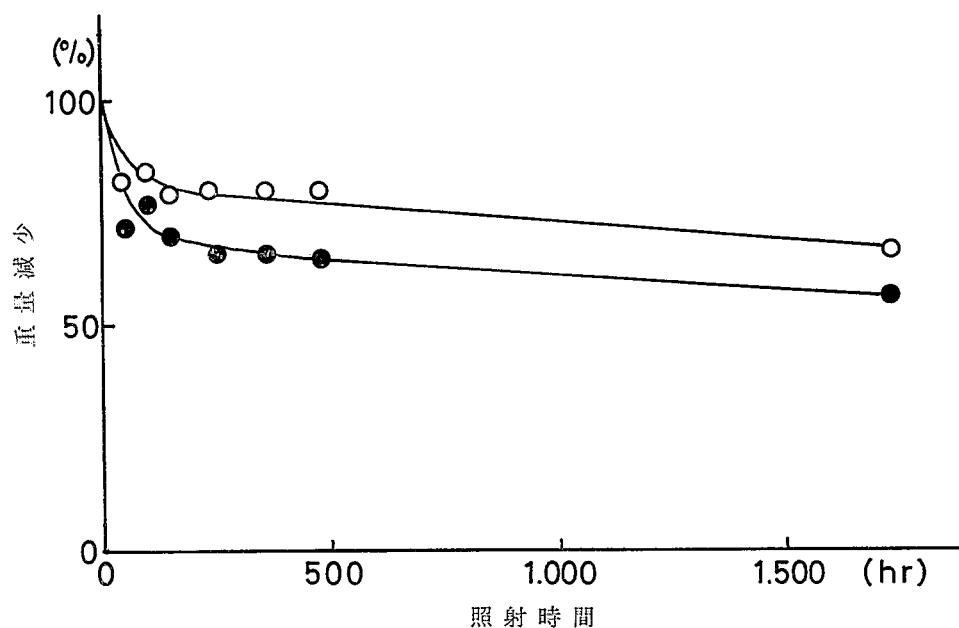


図4 照射時間に伴うアミノ酸の変化 (○; Tyr, ○; Gly, Ala, Ser)

C末端アミノ酸分析の結果(表4)からもグリシン:アラニン:セリン=3:2:1 となりランダム切断である。

表4. 紫外線照射網のC末端アミノ酸 ($\times 10^{-3}$ g)

照射時間	0	48	96	144	240	360	480	1728
Asp	161	69	99	197	97	190	151	231
Thr	16	51	+	51	51	69	23	75
Ser	241	547	528	526	754	826	514	979
Glu								84
Gly	1057	1651	1808	1672	1835	2780	1991	2681
Ala	612	874	1042	907	1204	1937	1164	2299
Total	2087	3192	3477	3353	3941	5802	3843	6349

また紫外線照射により重量減少がみられた(図5)。これは発生ガスの分析からアンモニアであった。アミノ酸が分解されると発生ガスの多くはアンモニア、二酸化炭素、水素等である。⁶⁾ アンモニアの発生は温度上昇により、その発生量は著しく増加し、200°C では 100°C の約70倍という実験データもある。⁷⁾

すなわち、紫外線照射による網への反応は、発生ガス等から考え、主鎖のアミド結合が切れアミノ

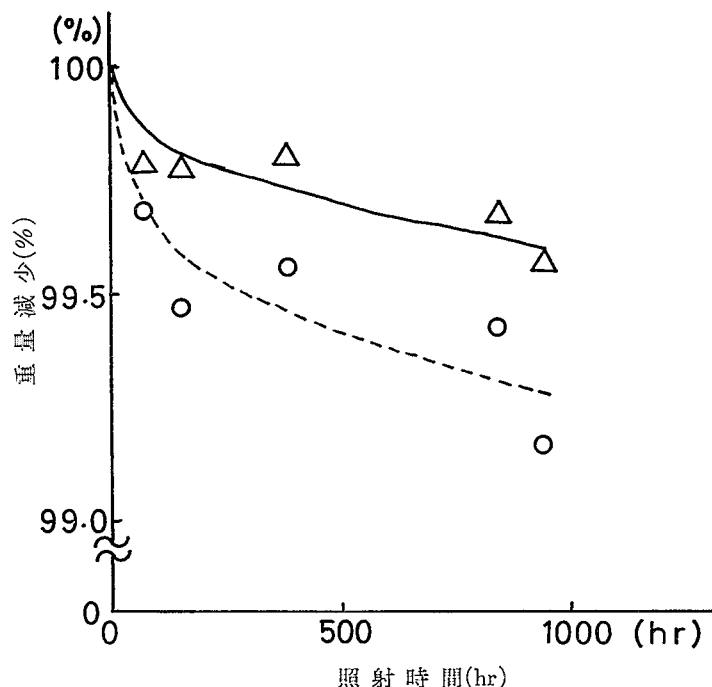


図5 紫外線照射にともなう重量変化 (—365 nm, ...254 nm)

酸が分解し、アンモニアガスを発生したものと考えられる。

6. 水分の影響

室温で湿度を調整したデシケーター中に27中生糸を放置し経時的に生糸の物性がどのように変化するかを調べた。短期間の結果についてはすでに報告¹⁾したが、ここではその後の実験結果を述べる。

経時に伴う強度・伸度・ヤング率の湿度依存性を図6、図7、図8に示した。強度、ヤング率は保存湿度が高くなるに従い徐々に減少する。関係湿度(RH)66%付近からは湿度が高い程減少が大きく、RH98%では急激に減少する。経時変化に注目すると、経過日数の増加に伴いRH0%~RH42%の低湿度域ではわずかな減少しか見られないが、RH66%付近から湿度が高くなるほど減少の落差が大きくなる。伸度はRH84%付近までは湿度が高くなるに伴い増加し、それ以上では急激に減少する。経過日数が増すと総体的にその値は低下する。

このことから生糸の水分率が増すと、強度・ヤング率は減少する。しかし低湿度領域(RH0%~RH42%)では変化が少なく、経日による減少も少ない。これに対し、伸度は水分率の増加により大きくなる。関係湿度98%以上になると、強度、伸度、ヤング率とも急激に減少する。これはフィブロインに吸着した水分子が水素結合をゆるめ、ついには切断するため、その結合力を弱めたものと考えられる。

これらの実験から絹の劣化（機械的性質）の少ない湿度領域は RH 0%~RH 40% であるといえる。

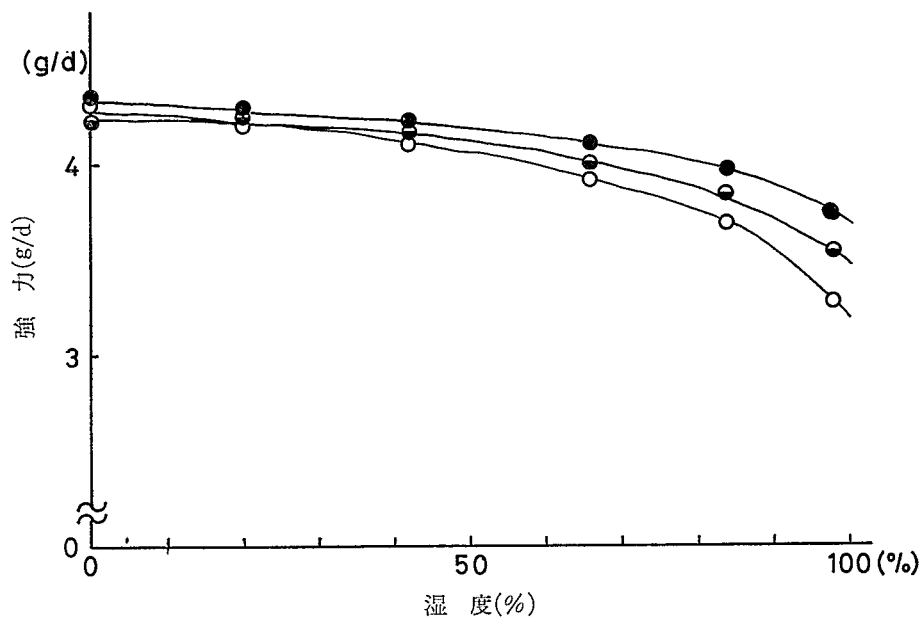


図6 湿度と経過日数を異にした生糸の強力 (●: 270日経過, ◐: 360日経過, ○: 450日経過)

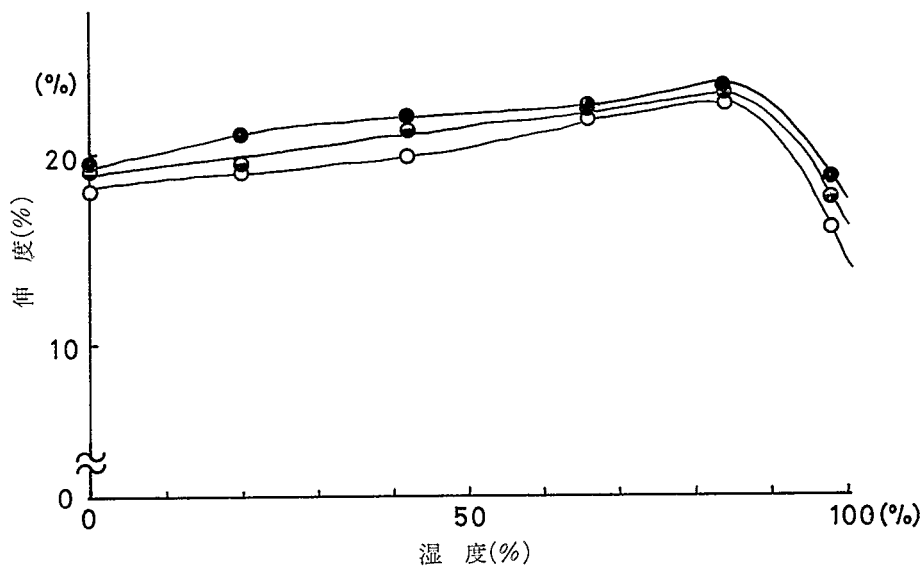


図7 湿度と経過日数を異にして生糸の伸度 (●: 270日, ◐: 360日, ○: 450日)

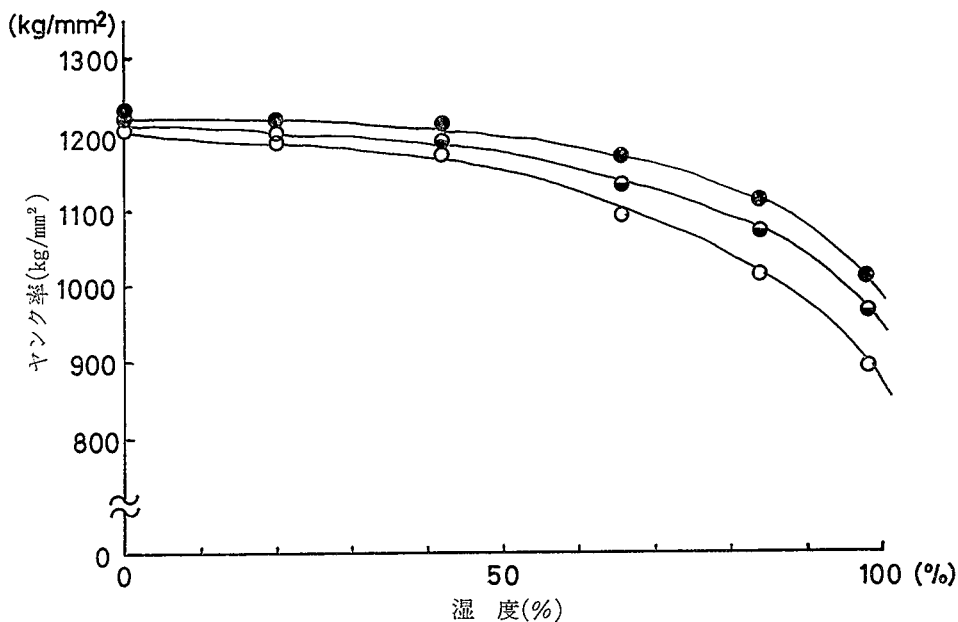
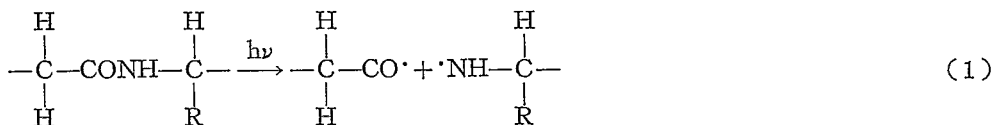


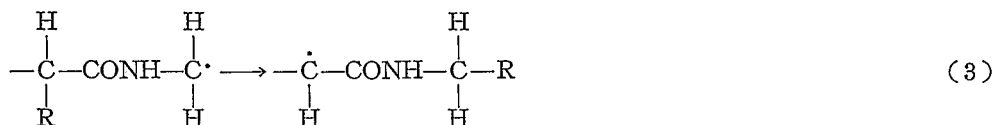
図8 湿度と経過日数を異にした生糸のヤング率 (●: 270日, ◐: 360日, ○: 450日)

7. 酸素の影響

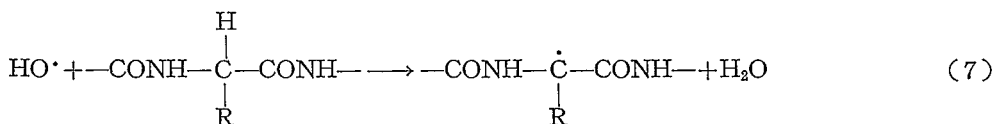
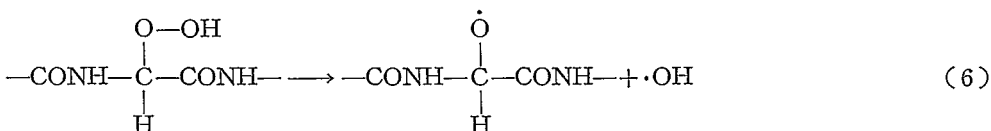
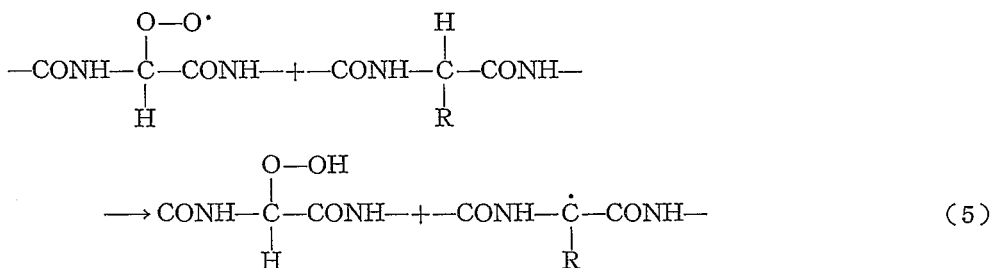
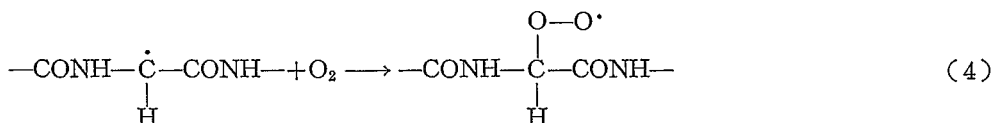
酸素が高分子の劣化に関係するのは、熱、光、放射線、機械的応力および電気的現象（コロナ放電、電気分解）等によりフリーラジカルが生成し、これが空気中の酸素と反応し連続的に伝播反応を起す場合である。⁸⁾

常温に絹を放置したとき影響を与える劣化因子は太陽光である。アミド結合の切断に要するエネルギーは約 330 kJ/mol で、その波長は約 360 nm である。ナイロンの場合アミド結合は 300 nm 以上の近紫外光によって切断されるといわれる。⁹⁾ 300 nm 以上の紫外線を含む太陽光にさらされるような環境では絹のアミド結合の切断も十分起り得る。いまアミド結合が切断されるものとして、絹の紫外線によるラジカル生成反応と酸化反応を推論する。ただし、紫外線照射により切断され易いアミノ酸はグリシンであったので、末端アミノ酸をグリシンとする。





以上のようにグリシンラジカルを生成し、空気中の酸素と反応し伝播反応を起す。次に加水分解に至る過程を示す。



このようにして酸化分解が自動的に促進される。

瀬戸山¹⁰⁾は(4)のように絹に生成した過酸化ラジカルの安定性は空気中では時間と共に減衰するのに対して、真空中ではほとんど減衰しないこと、および高湿度中に保存した試料ほど過酸化ラジカルのスペクトル強度の減衰が速いことを電子スピン共鳴装置(ESR)を用いて明らかにした。また紫外線照射絹のESRスペクトルから生成するラジカルはグリシンラジカルであることを証明した。これは著者らのC末端アミノ酸分析でグリシンが最も多いという結果と一致する。しかし瀬戸山が紫外線照射絹ではグリシンラジカルしか発生しないと述べていることから、主鎖の切断はグリシンである。これに対して、C末端アミノ酸分析の結果はグリシン：アラニン：セリン＝3：2：1であり、グリシン以外にアラニンやセリンでも切断が起きている。これらの点に関してはこれから検討しなければならない。

8. お わ り に

最近発掘された中国古代墳墓の副葬品から完全な形で絹製品が現われたとの新聞記事をみるにつけ、

いかに保存環境が大切であるかがわかる。

劣化の原因としては、化学的、熱的、生物的、機械的そして光的因子が考えられる。

中国で発掘された古代墳墓は地下何10mという深いところに本棺を埋め、まわりを吸湿剤でかためてあるため、劣化の原因と考えられるあらゆる因子からは遮断されている。したがってこのような場所に絹を保存しておけば、1万年近くまでは原形を保ったまま保存することができるであろう。

しかし現存している絹はこのような保存環境にはない。染色加工処理を受けている絹織物は、受けていないものより劣化しているし、光の当たる場所にあるものはより劣化が進んでいる。室温でなるべく永くその寿命を保つためには生物的原因である昆虫等の予防を万全にし、かびの発生を防ぐため低湿度とし、太陽光の当たらない場所に機械的応力のかからない状態で保存するのがよい。

これまでの研究では、江戸時代の絹と紫外線を照射した絹の劣化原因には差が認められず、いずれもランダムに主鎖切断が起こり、時代と共に側鎖の長いアミノ酸の崩壊が進むことが解った。

現在、絹の欠点の一つとして黄褐変がある。その原因についてはチロシンが関与しているとする説¹¹⁾があるが未だ十分解明されてはいない。しかしいずれにしても太陽光の中の紫外線が主犯人であることは疑いない事実である。そのため紫外線吸収剤を用いて黄褐変を抑制しようとする実験¹²⁾が行われている。おわりに、本研究は文部省科学研究費（絹の劣化と保存に関する研究、59560052）により行なわれたものである。当局に対し深く謝意を表する。

引用文献

- 1) 平林 潔(1981) 絹の劣化と保存. 古文化財の科学 26: 24—34.
- 2) 平林 潔(1984) 絹の劣化と保存. 古文化財に関する保存科学と人文・自然科学総括報告書 : 321—325.
- 3) 平林 潔(1980) 絹の変形と構造形成, 続絹糸の構造 (北条舒正編). 信大繊維, 上田 : 226—242.
- 4) S. Akabori, K. Ohno and K. Narita (1952) On the Hydrazinolysis of Proteins and Peptides. Bull. Chem. Soc. Japan 25: 214—218.
- 5) 志村憲助・片方陽太郎(1980) フィブロインの化学構造, 続絹糸の構造 (北条舒正編). 信大繊維, 上田 : 335—352.
- 6) W. Schnabel (1981) "Polymer Degradation." Macmillan Publishing Co. Inc., New York : 161—162.
- 7) 加藤康雄・萩原応至(1973) 熱処理絹のアミノ酸組成の変化. 日蚕雑 42: 224—229.
- 8) W. Schnabel (1981) "Polymer Degradation." Macmillan Publishing Co. Inc., New York : 192—193.
- 9) 矢野彰一郎(1982) ナイロン6の光劣化と動的粘弾性の変化. 織学誌 38: 89—95.

- 10) 瀬戸山幸一(1982) 紫外線照射絹に生成するラジカル. 日蚕雑 51: 271—278.
- 11) 西 寿己(1975) 絹の黄変とその機構. 日蚕雑 43: 119—128.
- 12) 桑原 昂・仲 道弘・広司八千代(1978) 絹のベンゾイル処理による黄褐変抑制効果について.
日蚕雑 47: 433—439.

The Deterioration Mechanism of Silk Fibrics

Kiyoshi HIRABAYASHI, Masakazu TAKEI and Mikiya KONDO

Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology,
Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo

Physical and chemical properties of old silk fabrics were studied by analysis of stress-strain curves, X-ray diffraction patterns, thermal gravimetry and amino acid compositions. The results showed that silk protein degradation is mainly caused by chemical bond scission reactions in inter- and intra-molecular chains. Various modes of initiation comprise thermal, mechanical, photochemical, biological and chemical degradation of silk protein. In many such cases, significant deterioration of silk protein strongly concerns the physical and chemical changes caused by irradiation with ultraviolet or visible light. It has to be more emphasized that successive propagation steps will be likely to proceed with oxidative chain reactions which are generated by free radical mechanisms.