

新繊維素材としての紫外線に強い蜘蛛糸の研究

島根大学 大崎 茂 芳

Effects of Ultraviolet Rays upon Spider Silks as New Materials for Textile

by

Shigeyoshi Osaki
Shimane University

ABSTRACT

Draglines out of *Nephila clavata* spiders were automatically wound around a rectangular frame of 5 cm × 10 cm, using an apparatus developed by the author. The reflectance in the visible rays below 450 nm for draglines out of mature spiders decreased with the irradiation of ultraviolet rays and especially the reflectance in the ultraviolet rays decreased markedly. However, the reflectance for draglines out of juvenile spiders did not change so much by irradiation of ultraviolet rays. The irradiation of ultraviolet rays decreased the mechanical breaking strength of draglines markedly.

The reflectance in the region of visible and ultraviolet rays was also studied for silks prepared from silkworm. The irradiation of ultraviolet rays decreased the reflectance near 300 nm ~ 450 nm markedly. It was shown that the intensity of radicals induced by the irradiation of ultraviolet rays was much higher for silks than for spider's draglines.

These findings suggest that the spider's draglines are more resistant to the irradiation of ultraviolet rays than the silks from silkworm and that the draglines will be useful as new materials for textile.

要 旨

ジョロウグモから牽引糸を採取することが可能な自動糸巻き器を製作し、それを用いて大量に採取した牽引糸の可視・紫外線領域における反射スペクトルを測定した。また、紫外線を照射した牽引糸の可視・紫外線領域における反射スペクトルを調べた結果、紫外線照射時間とともに450nm以下の可視領域および紫外線領域での反射率が大幅に低下することが判明した。さらに、紫外線を照射した牽引糸の力学強度の変化を調べた結果、紫外線照射時間と共に破断強度が低下することが判った。

一方、蚕からの絹糸をフレームで巻き取り、生糸として調製した後、紫外線照射によって可視・紫外線領域における反射スペクトルの変化を調べた。紫外線を照射した生糸では、300nm～450nm付近の反射率が大幅に低下することが判った。また、紫外線を照射した生糸で発生するラジカル強度は、牽引糸よりもはるかに大きいことが判った。

これらの結果から、蜘蛛の牽引糸は生糸よりも、紫外線に対して劣化しにくく、牽引糸が新しい繊維素材として有用である可能性が示唆される。

緒 言

近年、フロン排出の影響によって大気圏にオゾンホールが発生し、地球上への紫外線照射による人類への影響の問題がクローズアップされてきた。この問題に対する課題は、まず、地球上への紫外線を根本的に軽減することであり、次に、地球上に降り注ぐ紫外線から人類を防衛することである。前者は、フロンの生産規制などにより解決の道を探しているところであるが、世界的な課題であるために解決への道はかなり遠いと思われる。すなわち、解決を待っているほど人類には時間的な余裕はない。したがって、紫外線照射量の早期軽減が期待できない時代において、後者のように、人

類は紫外線から自らを守る努力が必要となる。そのために、紫外線に強い被服素材を開発することが防衛方策の一つとして挙げられる。とくに、環境問題との関係から、紫外線に強い天然繊維被服素材を探索することは重要なことである。

古くから、蜘蛛糸の採取は極めて困難であり、力学的にも極めて微細な測定を要するため、蜘蛛糸に関する研究は極めて少なかった¹⁻³⁾。そのような状況の中で、著者は、古くから蜘蛛糸の熱的、光学的、劣化に関する物理化学的な研究を行ってきた⁴⁻¹⁸⁾。

このような蜘蛛糸の研究を行う中で、屋外で、いつも紫外線に暴露されている蜘蛛の巣が、紫外線からどのような影響を受けているのであろうかという疑問が生まれてきた。もし、蜘蛛糸が耐紫外線性があれば、蜘蛛糸を紫外線に強い繊維素材として開発できる道が開けてくる。

本研究では、天然繊維である蜘蛛糸が紫外線照射に対して、どのような影響を受けるのかを物理化学的に調べ、耐紫外線新素材の可能性について検討することを目的とした。

1. 実験方法

1. 1 自動糸巻き器の製作

5cm×10cmの大きさの金属フレームを電動モーターに取り付け、モーターで回転させたフレームに糸を巻き取る機能を持つ自動糸巻き器を製作した。

1. 2 蜘蛛の生息場所の探索および採集

松江市と境港市近郊およびその他の地域で、蜘蛛の生息場所を探し、採集した多くのジョロウグモを実験室に持ち帰った。

1. 3 蜘蛛の腹から牽引糸を採取

自動糸巻き取り器で各成長過程にあるジョロウグモの腹から牽引糸を約10cm/secの速度で巻き取った。

1. 4 牽引糸の可視・紫外線領域での分光測定

プラスチックをコーティングした金属フレームに、多くのジョロウグモから巻き取り、牽引糸をサンプルとした。可視・紫外線反射スペクトルの測定は、島津製作所製の分光光度計UV-3100を用いて、190nmから800nmの波長で行った。

1. 5 紫外線照射実験

蜘蛛糸への紫外線照射は、キセノン放射光源を持つ島津製作所製の加速暴露試験機(サンテスタ)XF-180を用いて行った。キセノン放射光は、特殊UVガラスフィルターを取り付けることによって、UV-C域の紫外線を除くことが可能になる。すなわち、300nm以下の紫外線をカットしたUV-Bの紫外線を照射した。

このようにして、紫外線照射前および紫外線照射後における牽引糸の可視・紫外線領域における反射スペクトルを測定した。

1. 6 牽引糸の力学測定

蜘蛛の自重を利用して牽引糸を注意深く取り出した。この時、牽引糸に蜘蛛の体重以外の余分な力がかからないように、取り出した一本の牽引糸から力学測定用および電子顕微鏡観察用サンプルを調製した。

牽引糸の応力-歪曲線は、主として20mm/minの引張り速度で得た。

1. 7 電子顕微鏡による組織観察

日立X-650型の走査型電子顕微鏡で牽引糸の表面組織を観察した。

1. 8 蚕の絹糸の調製

家蚕を90℃以上の蒸留水で1時間加熱した後の繭から、金属フレームに自動糸巻き取り器で巻取った。家蚕の精練は、まず、蒸留水に石鹼と炭酸ナトリウムを加えた溶液に生糸を浸漬し、90℃以上の温度で2.5時間処理し、脱液した後、炭酸ナトリウム水溶液をさらに蒸留水で何度も洗浄した後、風乾して試料を調製した。

1. 9 ラジカル強度の測定

ラジカル強度は、JES-FEIX (JEOL) によって得たESRスペクトルから求めた。

2. 研究結果

2. 1 牽引糸の可視・紫外線領域における反射スペクトル

採取したジョロウグモの牽引糸は、生まれたての6月から8月の成長期までは、可視光領域においてほとんど吸収がなく、白色を呈する。しかし、蜘蛛が成熟期に入る9月頃から450nm付近に吸収が現われ^{4,10)}、その反射率は成熟とともに減少した。一方、どの成長時期の牽引糸でも紫外線領域の230nmおよび275nmに著しい吸収が観測された。

図1に示すように、700nmでの反射率は、成熟によってもほとんど減少しないが、255nmにおける反射率は蜘蛛の成熟とともに低下している。

2. 2 牽引糸への紫外線照射による反射スペクトル

メスジョロウグモ牽引糸(9月採取)に紫外線(UV-B)を照射した。図2に700nmにおける反射率の紫外線照射時間依存性を示す。700nmでの反射率は紫外線照射時間が増大しても、最初はあま

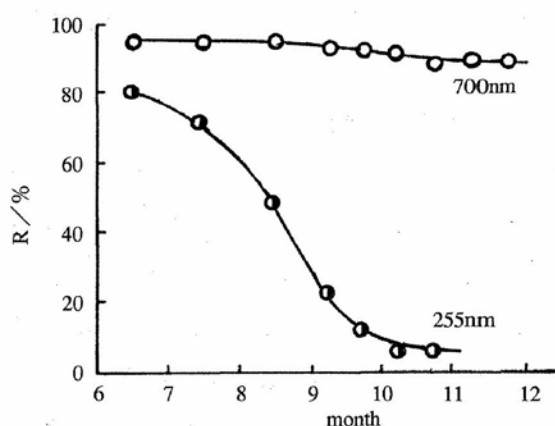


図1 ジョロウグモ牽引糸 255 nm および 700 nm における反射率Rの月毎変化

り減少しないが、30時間照射後には、10%程度減少している。一方、255nmにおける反射率は、紫外線照射時間とともに少しずつ低下している。

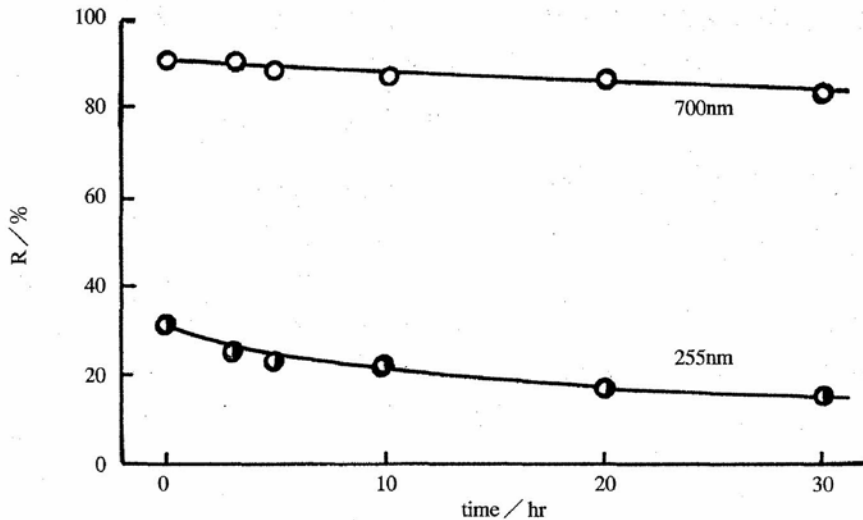


図2 ジョロウグモ牽引糸の紫外線 (UV-B) 照射による 255 nm および 700 nm での反射率 R の照射時間依存性

このように、成熟した蜘蛛から得られた牽引糸への紫外線照射では、紫外線領域における反射率は 10% ~ 20% 程度まで低下し、ほとんどフラットになった¹⁹⁾。

一方、未成熟の蜘蛛では、紫外線照射によっても紫外線領域における吸収は増大しなかった。これらのデータから、未成熟の蜘蛛からの牽引糸と比べて、成熟した蜘蛛からの牽引糸は紫外線照射によって反射スペクトルは著しく変化することが判った。

このことは、成熟期における牽引糸は紫外線照射によって非常に劣化しやすいことを示唆している。

2. 3 蜘蛛糸の紫外線劣化

紫外線を牽引糸に照射すると、時間とともにラジカル強度が増大し、飽和する傾向にある。図3に示すように、成熟した蜘蛛の牽引糸の方が、若い蜘蛛のそれよりもラジカルの生成量は大きいことがわかる。すなわち、成熟期にあるジョロウグモの牽引糸で観測されるラジカル強度の飽和値は、未成熟期の牽引糸でのラジカル強度の飽和値と比べてかなり大きかった¹⁴⁾。この傾向は、牽引糸の黄色化のそれとよく対応している¹⁰⁾。

このように、成熟後と比べて、未成熟の蜘蛛からの牽引糸は紫外線照射によって劣化しにくいこ

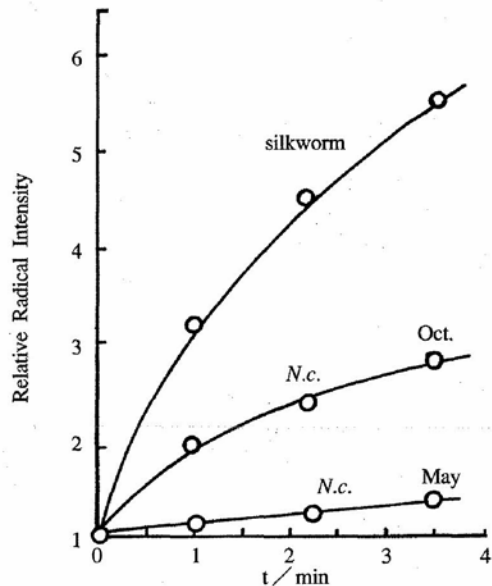


図3 ジョロウグモ牽引糸と生糸に紫外線を照射した時の相対的ラジカル強度の照射時間依存性

とがわかる。

また、生糸と蜘蛛の牽引糸に紫外線を照射した時の相対的ラジカル強度の照射時間依存性を図3に示す。牽引糸は生糸よりもはるかに劣化しにくいことがわかる。

2. 4 紫外線照射による力学特性への影響

牽引糸に紫外線を照射すると、牽引糸における応力-歪曲線に影響を与え、その結果、破断強度は、紫外線照射時間が増すと、ある時間帯から破断強度が低下した(図4参照)。また、破断伸び

に関しても、紫外線照射のある時間帯から急激に低下することが判った。

これらの結果は、紫外線照射は牽引糸の力学強度を低下させ、それが命綱としての安全性の低下につながり、その結果、蜘蛛が巣の張り替えをすることと関係あるものと考えられる。

なお、生糸への紫外線照射によって、その力学破断強度は蜘蛛糸よりも低下率は著しいことが判った。

2. 5 蚕からの生糸における反射スペクトル

生糸の可視領域 (360nm ~ 700nm) での反射スペクトルを図5に示す。紫外線照射前は、450nm以上の波長域ではほぼ90%以上の反射率を示すことから、生糸はほぼ白色を示すことがわかる。しかし、紫外線照射とともに450nm以下の低波長域における反射率が低下した (図5参照)。この低下は絹糸の劣化による黄色化と関係あることを意味している。紫外線を50時間照射した後は、反射率は380nmで60%程度まで低下した。

また、生糸における300nm以下の波長での紫外線領域の反射率は紫外線照射前でも低いが、紫外線照射によってほとんどフラットになってしまう²⁰⁾。

3. 考 察

ジョロウグモから採取した牽引糸は、生まれた直後から青年期に至る期間は、紫外線照射によ

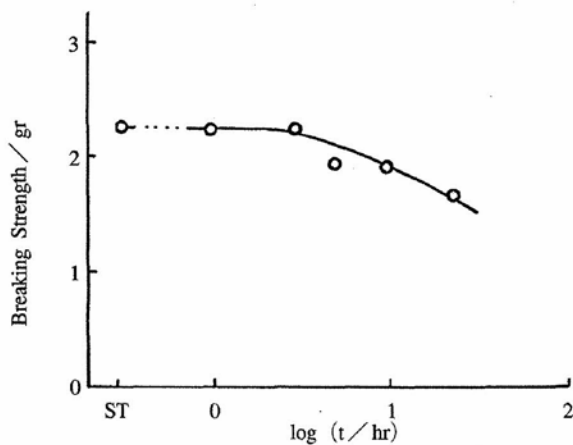


図4 牽引糸の破断強度に対する紫外線照射時間依存性

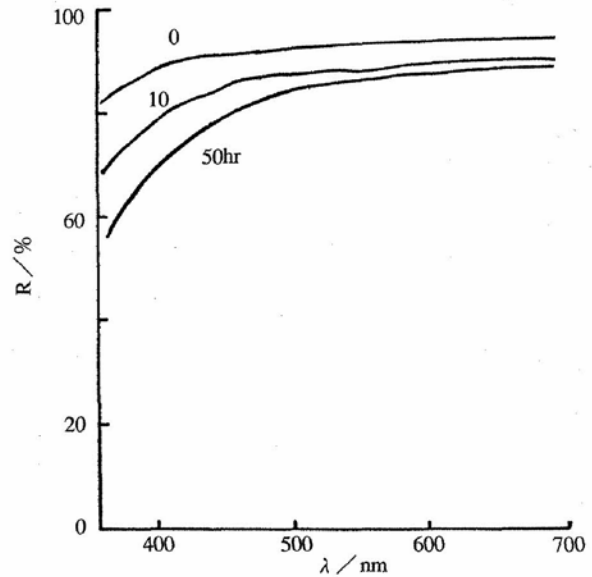


図5 紫外線照射による生糸の可視波長λ (360nm ~ 700nm) での反射スペクトル

ても劣化しにくい。一方、成熟時の牽引糸は劣化しやすくなることがわかる。しかも、成熟した蜘蛛の牽引糸に紫外線を照射すると、紫外線領域における反射率は大幅に低下した。このことは、紫外線照射により牽引糸が劣化し、二重結合が増えることを意味している。

紫外線照射前の生糸でも300nm以上の波長で、吸収は著しいが、紫外線照射とともに450nm以下の反射率は低下した。また、紫外線照射により力学的破断強度も大幅に低下した。このことは、生糸も紫外線照射によって化学結合が破壊され、劣化していることを意味している。とくに、力学的には、生糸は蜘蛛糸より劣化が著しいことが判った。

一方、紫外線照射によるラジカル発生量の差異は、蜘蛛糸は生糸よりも劣化しにくいことを示している。また、若い蜘蛛の牽引糸は紫外線で劣化しにくいことが判った。

現段階において、単純に考えると、生糸よりも蜘蛛糸の方が紫外線に強いと言える。したがって、蜘蛛糸が耐紫外線用繊維素材として使用できる可能性が考えられる。しかしながら、今後、多種のサンプルを採取し、両者の比較研究を詳細に展開

し、蜘蛛糸の紫外線に対する強さの原因を物理化学的に明らかにする必要がある。

4. まとめ

ジョロウグモの牽引糸を大量に採取することが可能な自動糸巻き器を製作した。採取した牽引糸は、紫外線照射時間とともに450nm以下の可視領域での反射率が低下し、とくに、紫外線域の反射率が大幅に低下することが判明した。牽引糸への紫外線照射では、紫外線照射時間と共に力学的破断強度が低下することが判った。また、ジョロウグモ牽引糸は、若い蜘蛛ほど紫外線に強いことが判った。

一方、蚕から調製した生糸に対して、紫外線照射を行ったところ、300nm～450nm付近の反射率が大幅に低下した。また、力学破断強度も大幅に低下した。

以上の実験結果から、蜘蛛糸は生糸より紫外線照射に対して劣化しにくいことが示唆される。

文 献

- 1) Work, R. W. & Morosoff, N. ; A physico-chemical study of the super contraction of spider major ampullate silk fibers, *Text. Res. J.*, 46, 349 (1982)
- 2) Gosline, J. M., Denny, M. W. & DeMond, M. E. ; Spider silk as rubber, *Nature*, 309, 551 (1984)
- 3) Hinman, M. B., Stauffer, S. L. & Lewis, R. V. ; Mechanical and Chemical Properties of Certain Spider Silks, *Silk Polymers* (Am. Chem. Soc., Washington DC), 222 (1995)
- 4) 大崎茂芳；蜘蛛の糸の秘密, 化学の領域, 35, 66 (1982)
- 5) 大崎茂芳；クモの糸の化学, 有機合成化学協会誌, 43, 828 (1985)
- 6) 大崎茂芳；クモの生態と糸 (2), 化学と生物, 25, 688 (1987)
- 7) 大崎茂芳；クモの生態と糸 (1), 化学と生物, 25, 750 (1987)
- 8) 大崎茂芳；クモの糸の光学, 力学的性質, 応用物理学会誌, 58, 406 (1989)
- 9) Osaki, S. ; Thermal Properties of Spiders' Thread, *Acta. Arachnologica*, 37, 69 (1989)
- 10) Osaki, S. ; Change in Color of Spiders' Thread with Season, *Acta. Arachnologica*, 38, 21 (1989)
- 11) 大崎茂芳；くもの糸の性質, 遺伝, 46, 24 (1990)
- 12) Osaki, S. ; Explanation of Orientation Pattern Determined for Sheet Materials by Means of Microwaves, *J. Appl. Phys.*, 67, 6513 (1990)
- 13) Osaki, S. ; Orientation test, *Nature*, 347, 132 (1990)
- 14) Osaki, S. ; Aging of Spider Silks, *Acta. Arachnologica*, 43, 1 (1994)
- 15) Osaki, S. ; Spider silk as mechanical lifeline, *Nature*, 384, 419 (1996)
- 16) Osaki, S. ; Effects of Ultraviolet Rays and Temperature on Spider Silks, *Acta. Arachnologica*, 46, 1 (1997)
- 17) 大崎茂芳, 蜘蛛の糸；その蛋白質科学, 蛋白質・核酸・酵素, 41, 2108 (1996)
- 18) Osaki, S. ; Is the Mechanical Strength of Spider's Drag-lines Reasonable as Lifeline ?, *Silk Symposium*, Virginia (USA) (1998)
- 19) Osaki, S. & Murata, M., to be published
- 20) Osaki, S. & Asano, K., to be published.