

# Structure and strength of spider silk and application to environmental by use of the degradation of its orb-web

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-12-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Kitagawa, Masayoshi メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00049339">https://doi.org/10.24517/00049339</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



KAKEN

1995

31

---

# くも糸の構造・強度と円網を利用した 環境評価への応用

---

(06650096)

平成6～7年度科学研究費補助金（一般研究C）

研究成果報告書

平成8年3月

研究代表者 北川正義

（金沢大学工学部機械システム工学科 教授）

KAKEN

1775

51

くも糸の構造・強度と円網を利用した  
環境評価への応用

(06650096)

平成6～7年度科学研究費補助金（一般研究C）

研 究 成 果 報 告 書

平 成 8 年 3 月

研究代表者 北川 正義

(金沢大学工学部機械システム工学科教授)



8000-45022-4

金沢大学附属図書館

研究課題 「くも糸の構造・強度と円網を利用した  
環境評価への適用」

( 課題番号 06650096 )

研究組織

研究代表者	北川 正義 (金沢大学工学部 教授)
研究分担者	米山 猛 (金沢大学工学部 助教授)
	香川 博之 (金沢大学工学部 助手)

研究経費

平成6年度	1,500 千円
平成7年度	300 千円
計	1,800 千円

研究発表

(1) 学会誌等

- ・北川, 笹川, 北山, クモ糸の機械的性質, 材料, 44-497, 1995
- ・北川, 笹川, 川越, クモ糸の強度に及ぼす, 材料, 44-507, 1995  
紫外線および酸性雨の  
影響

(2) 口頭発表

- ・ M.KITAGAWA, Structure and Strength, Int.Conf.of Deformation,  
H.SASAGAWA of Spider Silk Yield and Fracture of  
Polymers,Cambridge,1994
- ・ M.KITAGAWA, Effect of Environment 4th Pacific Polymer Conf.  
H.SASAGAWA on Strength of Spider Kauwahi, 1995  
Dragline Silk

# 研究成果

## 目次

1. はじめに	1
2. 材料および実験方法	1
2.1 試験片の製作	2
2.2 糸の観察	2
2.3 成分分析, FTIR 解析, 熱分析	2
2.4 動的粘弾性試験	2
2.5 酸性雨暴露と紫外線照射	2
2.6 引張試験	2
2.7 円網張り出し試験	3
3. 結果および考察	3
3.1 観察	3
3.2 成分分析, 熱分析	3
3.3 引張試験	4
a. 引き糸	4
b. 横糸	5
3.4 疑似酸性雨および紫外線の影響	5
a. 疑似酸性雨暴露	5
b. 紫外線照射	6
c. 複合環境	7
3.5 円網張り出し試験	7
4. むすび	7

## 1. はじめに

まゆから創り出される絹糸と類似に性質を持つ繊維を作るための努力が多年にわたってなされてきた。現在では、化学的に絹糸と類似の性質を持った繊維、さらにはいくつかの面でそれをしのぐ繊維が作られるようになってきている。

自然界で創られる糸は絹糸だけではない。いろいろな生物によって創られるが、その機械的性質についての研究は、絹糸ほど多くなされていない。その中で、クモ糸は昆虫などの捕獲を目的として使われるので、高強度繊維としてまた環境に優しい繊維として、興味深い材料の一つである。

一方、クモが編む円網は、生息場所によっては、紫外線、酸性雨、排気ガスなどに曝されているので、円網の強度はこれら周囲環境の影響を強く受けられる。したがって、円網の強度評価を行うことによって、クモの生息環境の評価に適用できる可能性がある。

クモは少なくとも7種の糸腺を持っており、用途に応じて使い分ける。例えば、ジョロウグモでは、円網を編むとき、瓶状腺から吐き出す糸を足場糸や縦糸として用い、鞭状腺からの糸に集合腺からの粘着液を水滴状に付けて横糸(capture thread)を作る。クモが歩くときやぶら下がる時に使う引き糸(dragline)は、瓶状腺から吐き出される。

本研究は、野山に張った円網を利用した生息環境の評価への応用を念頭に置き、その第一段階として、クモ糸の機械的性質に関する基礎的事項を調べることを目的としている。

## 2. 材料および実験方法

### 2.1 試験片の製作

金沢近郊の公園において7月から10月にかけて採取したジョロウグモ (*Nephila clavata*) を試験片を採取するまで、500x500x500mmの網を張った木製箱で飼育した。飼育したクモを取り出し、図1に示すような方法で引き糸(dragline)引張試験片を作った。手のひら⑤に乗せたクモを軽く振ってやると引き糸③を出して落下する。中央に15x15mmの窓枠を付けた薄紙製の台紙①に貼り付けた両面接着テープ②に引き糸を注意深く押し当て糸を固定し、引張試験片とした。横糸の採取は、飼育箱に張った円網を窓枠のあいた台紙(200x300mm)に固定し、それを再度10x15mmの窓枠付き台紙に移し換え、引張試験片を作成した。このような試験片を引き糸については数百本、横糸については数十本用意し、実験までの1週間から2ヶ月の間デシケーターに保存した。保存期間の違いが実験結果に与える影響は小さいと考えられた。

この他、試作した自動巻取り装置を用いて、20x30mmの矩形針金枠に引き糸を多数回巻き付けた金枠試料をも準備し、紫外線劣化を調べるためのFTIR分析、動的粘弾性測定に用いた。

さらに、アクリルパイプ(外径100mm, 内径90mm)に張り付けた円網試料をも準備し、円網の紫外線劣化挙動を調べた。

## 2.2 糸の観察

糸の構造を調べるため、光学顕微鏡(OM)および走査型電子顕微鏡(SEM)によって糸表面の観察を行った。続いて、糸断面の形状を調べるため、切欠きを付けた薄紙に多数本の引き糸を張り付け、液体窒素に浸け、薄紙を急速破断させ、得られた糸破断面をSEM観察した。

内部構造を調べるため、イオンスパッタリング装置を用い、真空度  $2 \times 10^{-2}$  Torr, 電力 10W, 放電時間 3 分および 20 分で、アルゴンガスによってイオンエッチングを行い、腐食模様をSEM観察した。イオンエッチングによって、結合力の強さによって、結晶部は腐食されにくく、非晶部は腐食されやすいと考えられるので、結晶の様子をある程度推定できる。

## 2.3 成分分析, FTIR解析, 熱分析

糸は、フーリエ赤外(FTIR)分析によって、アミノ酸を主成分とすることが推定されるので、詳細を調べるため、アミノ酸分析計によってアミノ酸成分の分析を行った。また、糸の紫外線劣化による分子鎖の切断箇所を推定するために、FTIR 分析を行った。さらに、熱分析計を用いて、糸の熱的安定性を調べた。

## 2.4 動的粘弾性試験

粘弾性試験装置を用いて、貯蔵弾性率  $E$  および損失正接  $\tan \delta$  の温度依存性を周波数 1 Hz, 昇温速度  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$  で測定した。

## 2.5 酸性雨暴露と紫外線照射

自然にある円網は酸性雨または酸性霧、紫外線、排気ガスの影響を少なからず受けると思われる。それら環境の影響を調べるため、硫酸または硝酸と蒸留水から作った pH 1~4 の溶液中に、引き糸試験片を任意時間浸した後、引張試験を行った。化石燃料の燃焼によって生ずる  $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{NO}_3^-$  が酸性雨の要因となることを考慮している。ただし、通常の酸性雨ではせいぜい pH4.5 程度のものであり、本実験で用いる pH1 や pH2 の強酸性雨は現状ではあり得ないが、水分の蒸発によっては強い酸性を示す可能性がある。酸性霧では、pH2.5 程度の報告がある。

紫外線発生装置(ピーク波長 302nm, 出力  $90\text{W}/\text{m}^2$  または  $50\text{W}/\text{m}^2$  の 2 種の切り換え可能)上に、引き糸試験片を 1 から 24 時間室温 ( $15 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) にて暴露した後、引張試験を行った。また、劣化による動的粘弾性量の変化をも測定した。また、金枠に巻き取った試験片にも UV 照射し、動的粘弾性試験に用いた。

## 2.6 引張試験

引張試験には、X 軸パルスステージに小荷重用の U ゲージとレーザー式変位計を組み込んだ試作引張試験装置を使用した。変位または荷重の制御、実験データの保存が可能である。実験は、ひずみ速度  $1.7 \times 10^{-2}/\text{sec}$ , 実験温度  $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  で行った。

引張応力は、負荷荷重を円形と仮定した糸断面積で除した値を用いた。しかし、糸直径測定の困難さ、試験片中の糸本数の幾分の曖昧さのため、応力値はかなりばらつく。そこで、紫外線や酸性雨劣化の結果は荷重・ひずみ曲線で行い、劣化の目安とし

て破壊までのひずみを採用した。また、採用したひずみはすべて公称ひずみである。

横系については、単純な引張試験の他に、円網から採取した横系を約半分の長さに縮め、再度引張しそのときの糸挙動をしらべる実験をも行った。

## 2.6 円網張り出し試験

採取した円網試料を図 2 に示すような張り出し試験を行い、紫外線照射前後の荷重・変位（張り出し変位）関係を測定した。押しつけ棒の先端は直径 10mm の球形とした。張り出し速度は、0.25mm/sec である。

## 3. 結果および考察

### 3.1 観察

円網から取った縦系、横系および両系の交差部の SEM 観察写真を図 3 に示す。縦系は特徴のないのっぺりしているのに対し、横系には細かな水滴状の粘着球がほぼ規則正しく並んでいる。クモが粘着球を作る方法については、(1)粘着球を 1 個ずつ作る、(2)全体に均一に粘着物質を塗るが、表面張力に起因する流体不安定が生じ均一に並ぶという 2 種の説があるが、よく分かっていない。横系と縦系との交差部は、粘着物質がついており、その中には横系が少し折り畳まれていると言われている。

縦系を拡大した SEM 写真を図 4 に示す。(a)はたまたまむしれが見られた部分、(b)は液体窒素中での破断面、(c)は空中で破断した箇所を示す。1 本の縦系はさらに細かな直径 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  のフィブリルが寄せ集まってできていることがわかる。(b)の破断面は脆性的であるのに対し、(c)では破断後のひずみ回復による膨れた延性的破断をしている。(b)の写真より、(1)糸の断面の形状はほぼ円形となっており、糸直径の測定によって、糸断面積をある程度正確に求めることができること、(2)全断面にわたって同じような脆性破面となっており、中心部と表面部で構造の違いがないことがわかる。フィブロインの回りをセリシンが取り巻き、三角形の断面を持つ絹糸とはかなり異なるといえる。

イオンエッチングした糸表面の SEM 観察写真を図 5 に示す。(a)、(b)はエッチング時間がそれぞれ 3 分および 20 分に対する写真である。(a)では、20~50nm 程度のマッチ棒の頭状をした粒が腐食されずに残っている。粒状部は結晶部に対応すると考えられ、結晶部の割合を大雑把に推定できるかもしれない。20 分腐食したものでは、繊維軸方向に垂直な粒状の層が多層に重なっているように見える。この模様は、強く延伸されたポリエステルなどの繊維に観察される模様と似ており、クモ糸が強く延伸されていることを示していると思われる。

### 3.2 成分分析、熱分析

アミノ酸分析計によって求めた 7~10 月に採取したジョロウグモの引き糸に対する分析結果を表 1 に示す。表には、大崎によるジョロウグモの分析結果、また比較のため絹糸の分析結果をも同時に示した。図 6 には、分かりやすいように、円グラフで表示した。グリシン(Gly)、アラニン(Ala)等のペプチド結合に付く側鎖の短い中性アミ



ノ酸がほぼ 70%を占める。10 月糸では、環状アミノ酸プロリン(Pro)の割合が多くなっているが、基本的には 7~9 月糸および絹糸の成分と同じと見なせるであろう。環状鎖などの剛直鎖をあまり多く含まないので、剛直鎖からなるアラミド繊維より柔らかいと推定できよう。斜方晶であるというX線解析の結果にイオンエッチングによる観察結果を参考に非晶部を考慮すると、糸を図 7 のように模式的に表すことができよう。図の側鎖Rに付くアミノ酸の種類によって、すなわちアミノ酸の並ぶ順序によって機械的性質が決まると考えられる。今後の課題の一つとなろう。また、機械的性質を理解するためには、結晶化度、配向度など今後調べる必要がああろう。

熱分析結果を図 8 に示す。ほぼ 250°Cまで熱的に安定であり、もし繊維材料として実用化されても十分な耐熱性を有するといえる。動的粘弾性結果については後で述べる。

### 3.3 引張試験

a. 引き糸 採取時期(体長; L)の異なるクモの引き糸に対する荷重・伸び曲線を図 9 に示す。10 月糸は、7 月糸の破断荷重よりも 10 倍も大きくなっており、獲物を捉える能力が増していることが分かる。初期の直線部の傾き K (荷重/伸び)は、体長とともに大きくなっている(図 10 参照)。一般に

$$K = \beta L^2 \quad (1)$$

と表される。ただし、 $\beta$ は定数である。

破断荷重 F と体長 L との関係を図 11 に示す。図 10 と同じようにばらつくが、

$$F = \eta L^2 \quad (2)$$

なる実線で示した関係がある。

応力・ひずみ曲線に書き直した結果を図 12 に示す。実験データのばらつき、糸直径の測定誤差、実験した時の糸本数の曖昧さのためかなりのばらつきを示すが、ほぼ同じ曲線と見なすことができよう。ひずみ 0.1 までを直線と見なして計算した弾性係数は平均 10Gpa となる。比較のため、人造の高強度繊維カーボン繊維、アラミド繊維、E ガラス繊維および髪の毛の応力・ひずみ曲線の結果を図 13 に示す。機械的性質の比較を表 2 に示す。クモ糸は、高強度人造繊維に比べて弾性係数、引張強度の面で数倍劣るが、破壊までのひずみは人造のものより数倍大きくなっている。また、破壊までのエネルギーも人造のものより高い値を示している。人造繊維は、マイクロバックリング発生のため、圧縮強度が極めて小さい。クモ糸に対して、糸直径程度に折り曲げても、すなわち 50%以上の圧縮ひずみを与えても、圧縮側のバックリングはみとめられず、圧縮に対しては強い材料といえる。これを考慮すると、工学材料として極めて魅力的と考えられる。

図 14 に破壊応力  $\sigma_f$ 、破壊までのひずみ  $\epsilon_f$  と体長 L の関係を示す。破壊応力は、最低の 500Mpa から 3000Mpa とかなりばらつく。また、破壊ひずみもかなりばらついた値となっている。しかし、実験誤差などを考えると、破壊応力、破壊ひずみとも体長に依らず一定と見なしてもよかろう。

糸直径  $d$  は体長  $L$  に比例することを考慮すると、式(2)は

$$F = \xi n d^2 \quad (3)$$

破壊応力は  $\sigma_f$  は

$$\sigma_f = F / (n\pi d^2/4) = (4/\pi)\xi \quad (4)$$

ただし、 $\xi$  は定数、 $n$  は試験片の糸本数。式(2)が有効であるとするれば、破壊応力はクモ体長に依存しないことになる。

**b. 横糸** 横糸の荷重  $P$ ・伸び比  $\lambda$  (そのときの長さ/元の長さ) 曲線を図 15 の実線で示す。曲線は J 型となっており、図 11 に示す形状と全く異なる。破壊荷重は、糸直径の違いのため、引き糸よりかなり低いこと (縦軸のスケールが約 1/10 になっている) に注意すべきである。しかし、元の長さより約 3 倍も伸びて破壊するという驚異的な性質を持っている。縦糸と横糸の挙動の違いの原因として、(1)成分、(2)膨潤程度 (粘着球が横糸を膨潤させる)、(3)結晶化度、(4)配向度が考えられるが、現在の所ははっきりとした理由は分かっていない。

横糸長さを約半分に縮めて、再度引張することを考えてみよう。そのときに起こる糸の挙動の観察結果とその模式図を図 16, 17 に示す。図 17 の模式図の順にしたがって説明する。基準状態(1)から、両端を半分の長さに近づけると、糸は撓み(2)、多分粘着球の表面張力によって糸はキンクし(3)、近づいた粘着球は合体する(4)。大きくなった粘着球に隣接の小粘着球がさらに合体し、大きな粘着球を作る(5)。この過程は、糸が再度ピンと張るまで繰り返される。粘着球による全反射のため、合体粘着球の内部を直接観察することはできない。プレパラートガラスに僅かに押しつけて観察した合体粘着球の内部の様子を図 18 に示す。合体粘着球内部では、横糸が幾重にも折り畳まれている。これより、横糸が時間経過とともに粘着球に折り畳まれていくので、横糸は次第にピンと張った状態になっていくことが理解できる。再度引張すると(6)、横糸は合体粘着球の折り畳み部からほどけていく(7)。このとき得られる変形曲線を図 15 の破線に示す。横糸の送り出しと同時に粘着球が変形するための表面張力の不釣り合い、粘性流体から糸を引き出すための抵抗という 2 種の抵抗を受けると考えられるが、いずれも小さいと思われる。再度の引張によって、元の長さ以上に引っ張ってやると、 $P-\lambda$  曲線は、元の曲線とほぼ同じ曲線を描くことになる。再度縮めると(8)、同じ粘着球が合体する(9)。この過程の繰り返しによって、横糸は常にピンと張った状態を保つことになる。クモにとっては有利な機構といえる。このような極めて興味ぶかい変形機構を Vollrath と Edmonds が最初に観察し、ウインドラスシステム(windlass system)と名付けた。

### 3. 4 疑似酸性雨および紫外線の影響

**a. 疑似酸性雨暴露** 硫酸および硝酸をベースとした疑似酸性雨に対してはほぼ同じような結果を示したので、ここでは硫酸ベースの疑似酸性雨に対する結果を述べる。pH1 の疑似酸性雨に任意時間浸しておいた後、引張試験を行って得られた荷重・のび曲線を図 19 に示す。いずれも 10 月に採取した糸に対する結果である。浸した時間が

長くなるほど、破断ひずみは小さくなっている。いろいろな濃度の疑似酸性雨に浸しておいた時間  $t$  と破壊ひずみの関係を図 20 に示す。図中の破線は、酸性雨に浸けなかった時の破断ひずみのばらつきの範囲を示す。pH4 の酸性雨では、1 週間浸した試料でも、未暴露試料の破断ひずみとほぼ同じとなっている。すなわち、現在問題とされている酸性雨(約 pH5)にクモ糸が曝されても、糸の変形能力はあまり低下しない。一方、pH2 より強い酸性雨では、約 2 時間浸されるだけで破壊までのひずみは幾分低下する。

**b. 紫外線照射**  $90\text{W/m}^2$  の強度の紫外線を、室温にて一定時間照射した 10 月糸の荷重・ひずみ曲線を図 21 に示す。紫外線を照射した時間  $t_u$  が長くなるにつれて、破壊までのひずみ  $\epsilon_f$  が減少する。 $\epsilon_f$  対  $t_u$  の関係を図 22 に示す。8, 9, 10 月糸の結果をまとめたものである。約 1 時間以内の UV 照射では、 $\epsilon_f$  は未照射試料とほとんど変わらないが、それ以上の照射時間では  $t_u$  とともに急激に減少していく。約 1 日照射すると、破壊ひずみは約 0.03~0.07 となる。 $\epsilon_f$  対  $t_u$  関係は、糸の採取時期にあまり依らないようである。 $50\text{W/m}^2$  強度の UV 照射に対する結果を図 23 に示す。 $90\text{W/m}^2$  の結果と同様な傾向を示しているが、重ね合わせると  $50\text{W/m}^2$  の結果の方が高めとなる。横軸を全照射エネルギー  $E_u$  (照射強度  $\times$  照射時間;  $\text{J/m}^2$ ) として、両者の結果を整理すると、図 24 のように両者の結果はほぼ同じ範囲となる。すなわち、紫外線による劣化程度を、全照射エネルギーによって評価できると結論できよう。

紫外線劣化して破断した糸の SEM 観察結果を図 25 に示す。図 4 の破面と比べると分かるように、室温における破断部近傍の膨れは全く見られず、液体窒素中での破断部に似て、脆性的な破面となっている。

紫外線照射および未照射試料に対する動的粘弾性の測定結果を図 26 に示す。数十本の試料を束ねた試験片を用いているので、弾性係数は正確でない。そこで、弾性係数として、室温の値によって基準化した値を用いた。図の上部には、試験中同時に記録したひずみ変化をも示した。損失正接  $\tan \delta$  のピーク温度は、紫外線照射によってあまり変わらないが、ひずみ変化に大きな違いが認められる。未照射試料については、約  $150^\circ\text{C}$  において一旦ひずみ減少を起こした後、再度ひずみ増加を示している。この傾向は、強く延伸配向した繊維材料に通常観察されるもので、温度とともに延伸鎖が安定な平衡位置に縮もうとするためと熱膨張の効果が同時に生ずる結果である。一方、照射試料では、温度上昇とともにひずみは増加し続け、急激な収縮の温度区間が認められない。紫外線照射によって、多くの分子鎖が切断されるために、分子鎖を延伸前の元の長さに戻すだけのゴム弾性による復元力を生み出さないためと考えられる。すなわち、紫外線照射が分子鎖を切断するという間接的な証拠であろう。

紫外線照射前後の FTIR スペクトル分析の結果を図 27 に示す。成分分析で示したように、アミノ酸を表すスペクトルとよく似た形状となっている。紫外線照射は、分子鎖の切断、フリーラジカルの生成、酸化の一連の過程の繰り返しによって、劣化を引き起こす。しかし、図 27 に示すスペクトルは、照射前後によってあまり違いが認

められないので、本報告の範囲では、分子鎖のどの部分が切断されたのかの正確な情報を得ることができなかつた。今後の研究が必要であろう。

1年間の太陽の照射エネルギーは  $4500\text{MJ/m}^2$  で、そのうち紫外部(波長  $300\sim 400\text{nm}$ )は約  $7\%$  の  $350\text{MJ/m}^2$  程度と見積もられているので、1日の紫外部の日射エネルギーはほぼ  $1\text{MJ/m}^2$  となる。この値は、本実験で使用した装置で3時間照射した値とほぼ同じとなる。夏では高温下という条件も重なるので、劣化はもっと促進されるであろう。これより判断すると、長時間張った円網では、大きな昆虫を捕らえ難くなると言えよう。すなわちクモにとっては、網の張り替えを規則的に行うことが必要となることを意味するであろう。

**c. 複合環境** 強さ  $90\text{W/m}^2$  の紫外線を6時間照射した後、 $\text{pH}2$  および  $\text{pH}4$  の疑似酸性雨に1時間、1日、1週間浸けた時の破壊までのひずみに変化を図28に示す。図中の×印は、紫外線照射しただけの破壊ひずみを示す。疑似酸性雨に1週間浸けた後、紫外線照射したときの破壊までのひずみ対UV照射エネルギーの関係を図29に示す。前節で述べた両者単独の結果と比較して分かるように、両者の複合によってより加速的に糸の劣化が進行するというような結果は見られず、劣化はそれぞれの影響を単独で受けたものの和として与えられそうである。実際、クモは1日でかなりの部分の網を張り替えると言われており、1週間などの長い間酸性雨に当たるような状況にはないと思われる。したがって、現実的には酸性雨の影響は極めて少ないと考えられる。

### 3.5 円網の張り出し試験

紫外線照射した円網の張り出し試験で得られた張り出しに必要な荷重  $P$  対変位  $\delta$  の関係を図30に示す。図11, 15を参考とすると、横糸が受け持つ強さは縦糸に比べて極めて小さいと考えられる。張り出し中の縦糸のひずみは  $\varepsilon$ 、大雑把に見積もって

$$\varepsilon = [1 + (\delta/R)^2]^{1/2} - 1 \quad (5)$$

と与えられる。 $R$ は試料台(アクリルパイプ)の半径である。張り出し荷重  $P$  は、 $\varepsilon$  に比例すると考えられる。 $(\delta/R) \ll 1$  の場合には、 $\xi$  を定数として

$$P = \xi(\delta/R)^2 \quad (6)$$

とあたえられ、 $P$  は  $\delta$  の二乗に比例する。図30の実験結果はほぼ下向きの突形状を示しており、前式と定性的に合っている。

明らかに紫外線照射時間が長くなると、円網の破断伸び  $\delta$  は小さくなる。24時間照射した円網では、押しつけ棒を僅か変位させるだけで、円網を突き破ってしまい、張り出し荷重はほとんど測定できなかつた。前節の結果と同様に、円網の紫外線による劣化が著しいことが分かる。

## 4. むすび

自然界が創り出す材料の構造と強度を調べる研究の一環として、ジョロウグモの引き糸、横糸の観察、物理・化学的性質、機械的性質および強度に及ぼす紫外線、酸性雨の影響について基礎的な事項を調べた。その結果以下のことが示された。

引き糸について、

- (1)糸表面は、平坦でのっぺりとした無特徴な模様をしている。
- (2)糸断面はほぼ円形をしている。
- (3)糸はさらに細い直径  $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$  のマイクロフィブリルからできている。
- (5)側鎖の短い中性アミノ酸グリシン、アラニンが糸構成成分の約 70% を占める。この傾向はクモの体長によってあまり依存しない。
- (6)約  $250^{\circ}\text{C}$  まで熱的に安定である。
- (7)弾性係数は約 15Gpa, 引張破壊応力は約 1500Mpa, 引張破壊ひずみは 0.3, 破壊までのエネルギーは  $3\times 10^8\text{J/m}^3$  と高強度繊維に匹敵する。
- (8)紫外線照射はクモ糸を劣化させる。破壊までのひずみは、紫外線を受けた総エネルギー量 (紫外線の照射強度  $\times$  照射時間) によって整理可能である。
- (9)現状程度の酸性雨 (pH5) では、糸の劣化はあまり起こらない。
- (10)紫外線, 酸性雨の複合環境下においても、劣化の程度は主に紫外線照射量によって決まり、酸性雨の影響は少ない。

横糸について

- (1)横糸は、規則正しく並んだ無数の粘着球を付けている。
- (2)破壊までのひずみは 200% 以上にも達し、縦糸の 30% と比べると驚異的である。
- (3)糸を元の長さの約半分に縮めると、粘着球は合体し大きな粘着球を作る。同時に、糸はその緩みが取れ、再度ピンと張るまで、合体した粘着球に織り畳まれる。再度引張すると、糸は折り畳まれた粘着球から送り出される。横糸の粘着球は、このような素晴らしい機構 (ウインドラスシステム) を持っている。

ことが示された。

クモの基礎的知識, 文献など多方面にわたって親切な教示をいただいた 立命館大学 吉田 真氏, 金沢在住 徳本 洋氏, 旧神崎製紙 大崎 茂芳氏, 実験に協力いただいた 本学 山田 良穂氏, 喜成 年泰氏に謝意を表す。

表 1 アミノ酸成分分析結果の比較

Amino acid	9/11	9/12	9/26	10/6	大崎 5/6	大崎 7M	大崎 9/1	大崎 10/11	Large Amp. Gland	Dlagline	Silk
GLY	45.73	56.29	54.38	70.23	38.50	40.73	40.57	40.05	40.3	37.1	46.09
ALA	27.07	19.07	23.74	-	27.46	28.25	28.17	29.88	28.4	21.1	29.72
VAL	0.70	0.90	0.911	-	1.31	1.08	1.11	1.15	1.5	1.8	1.87
LEU	3.71	3.38	3.59	3.38	2.97	3.18	3.16	3.02	4.5	3.8	0.42
ILE	0.48	0.59	0.76	2.43	0.74	0.56	0.54	0.56	-	0.9	0.5
SER	3.09	2.44	3.42	-	4.67	3.82	3.69	3.60	3.0	4.5	11.32
THR	0.59	0.62	0.82	-	1.04	0.86	0.91	0.97	1.0	1.7	1.1
ASP	0.97	-	-	-	2.33	1.74	1.52	1.45	1.9	2.5	1.5
GLU	8.52	3.60	2.07	3.51	10.06	9.95	9.72	9.24	10.1	9.2	1.11
LYS	0.36	0.26	0.19	-	0.44	0.32	0.29	0.28	0.8	0.5	0.19
ARG	2.00	1.70	2.36	2.88	1.79	1.65	1.62	1.73	2.0	7.6	0.4
HIS	-	0	0	-	0.40	0.09	-	0.08	0.2	-	0.13
CYS	-	0	-	-	0.60	0.30	0.28	0.22	-	0.1	
MET	-	-	0.25	-	0.16	0.08	0.27	0.17	0.3	0.4	
PHE	0.39	0.38	0.54	-	0.63	0.43	0.41	0.40	0.5	-	0.54
TYR	3.07	0.53	0.44	-	1.04	0.86	0.91	0.97	3.1	2.9	5.14
PRO	3.32	10.27	6.51	17.58	6.32	4.07	4.04	3.35	1.7	4.3	
ISO									0.6		

表2 色々な繊維の機械的性質の比較

	Dragline	Aramid	Carbon	Hair
弾性係数 (GPa)	5~15	60~80	50~100	1
破壊応力 (GPa)	2	5	3.5	0.1
破壊ひずみ	0.3	0.07	0.03	0.3
破壊エネルギー(J/m <sup>3</sup> )	0.35	0.2	0.1	0.03

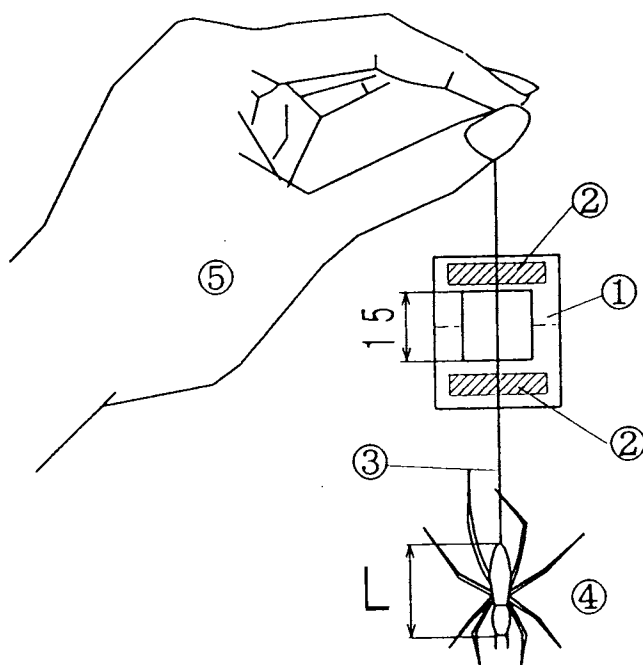
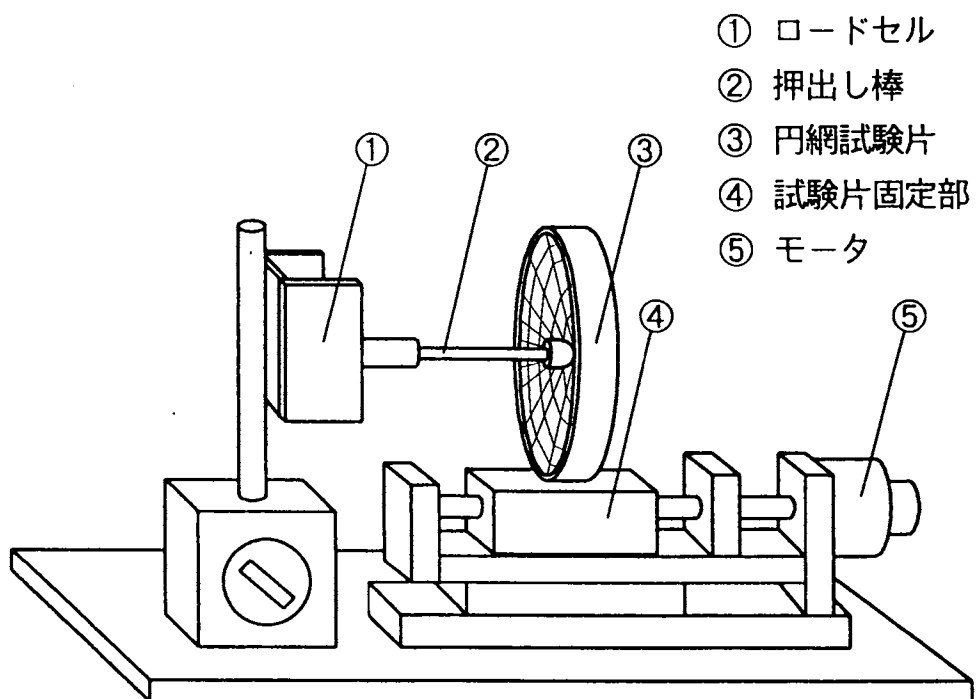


図1 引き糸試験片の作り方

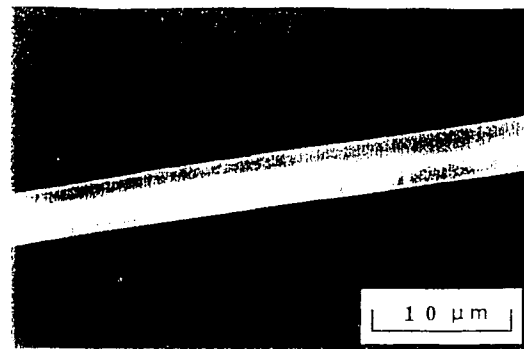
①薄紙台紙, ②両面接着テープ, ③引き糸, ④クモ, ⑤, 手



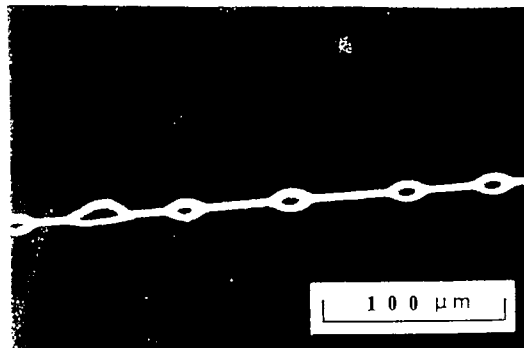
① ロードセル  
② 押し棒  
③ 円網試験片  
④ 試験片固定部  
⑤ モータ

図2 円網張り出し試験装置

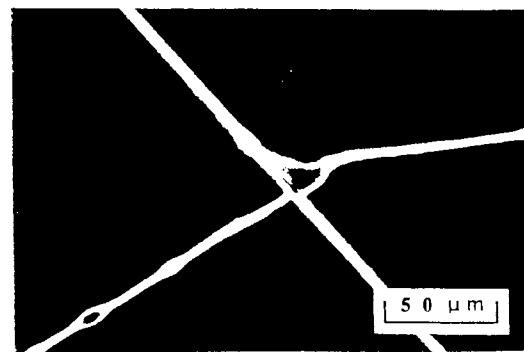




(a) 縦糸



(b) 横糸



(c) 接合部

図3 円網を構成する糸のSEM写真

a. 縦糸, b. 横糸, c. 縦糸と横糸の接合部

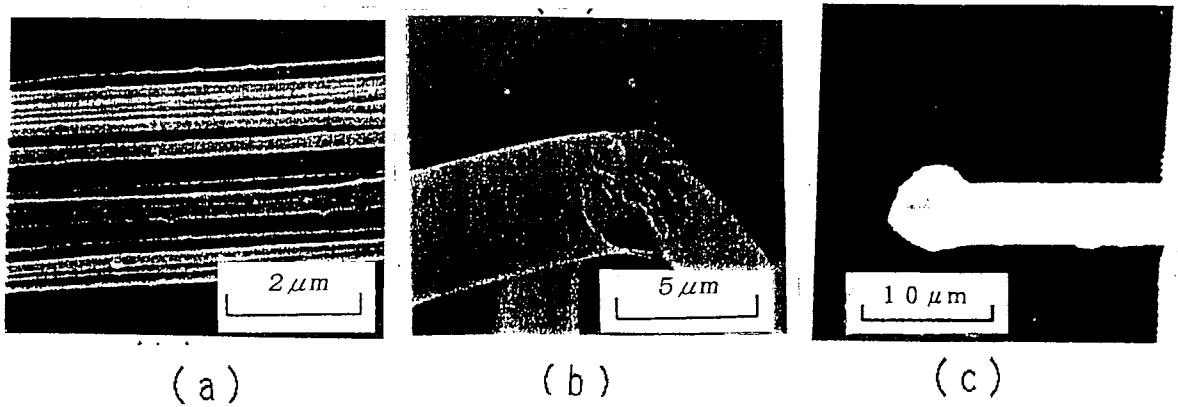


図4 引き糸のSEM写真

a. むしれた部分, b. 液体窒素中での破断面, c. 空中での破断面近傍

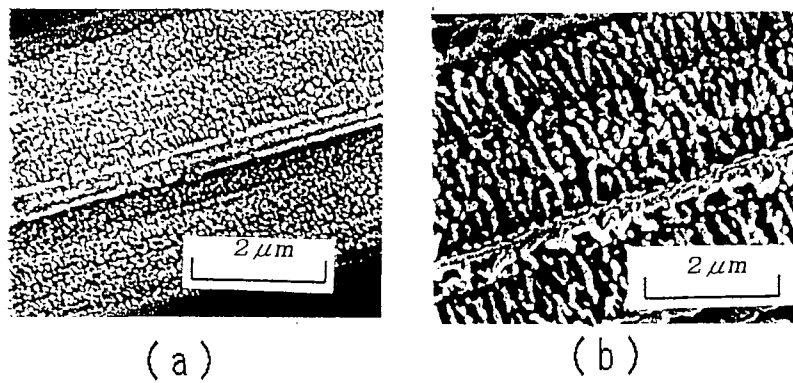
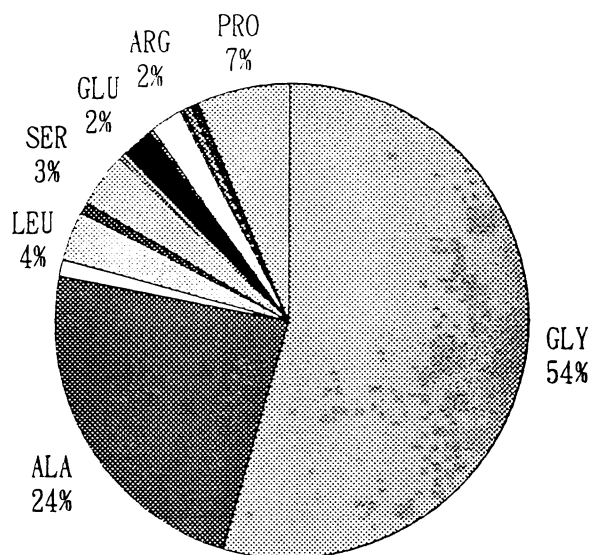


図5 イオンエッチングによる引き糸の腐食模様

a. エッチング時間3分, b. エッチング時間20分

クモの糸アミノ酸分析結果 (9 / 26)



クモの糸アミノ酸分析結果 (10 / 6)

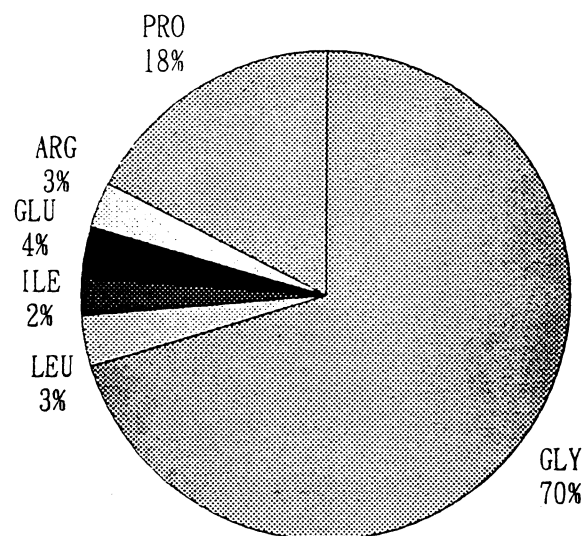


図6 引き糸の構成アミノ酸分析  
a. 9月採取糸, b. 10月採取糸

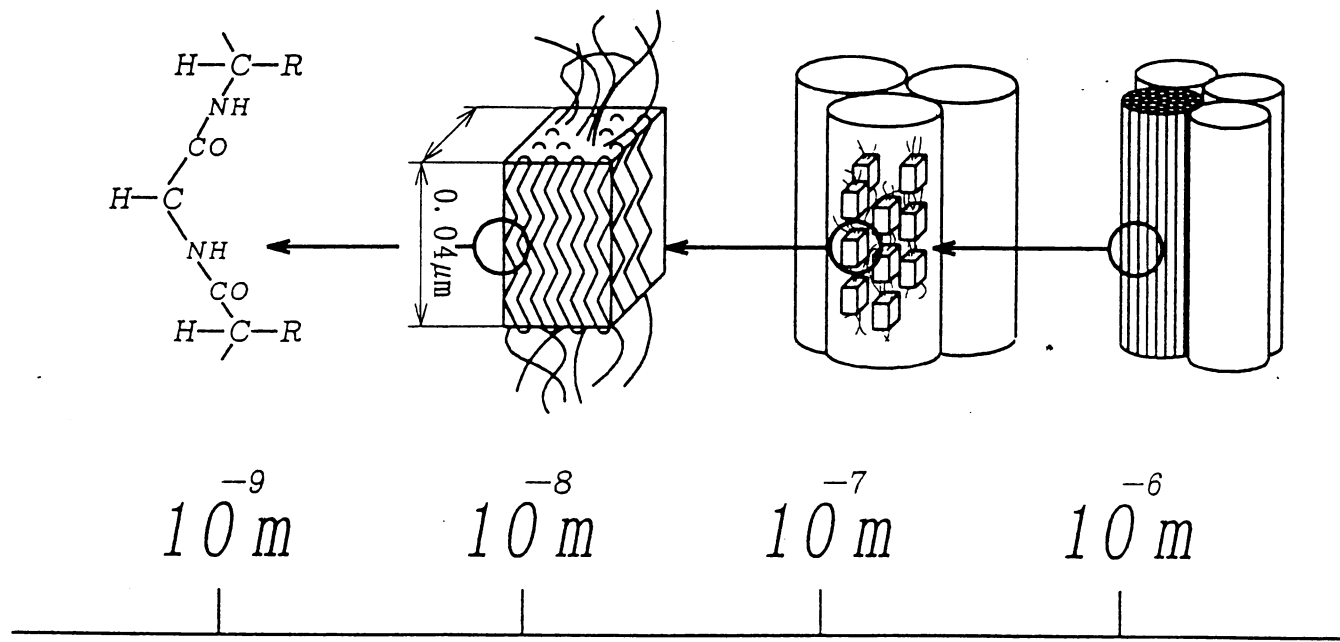


図7 引き糸のいろいろなスケールで見た形態

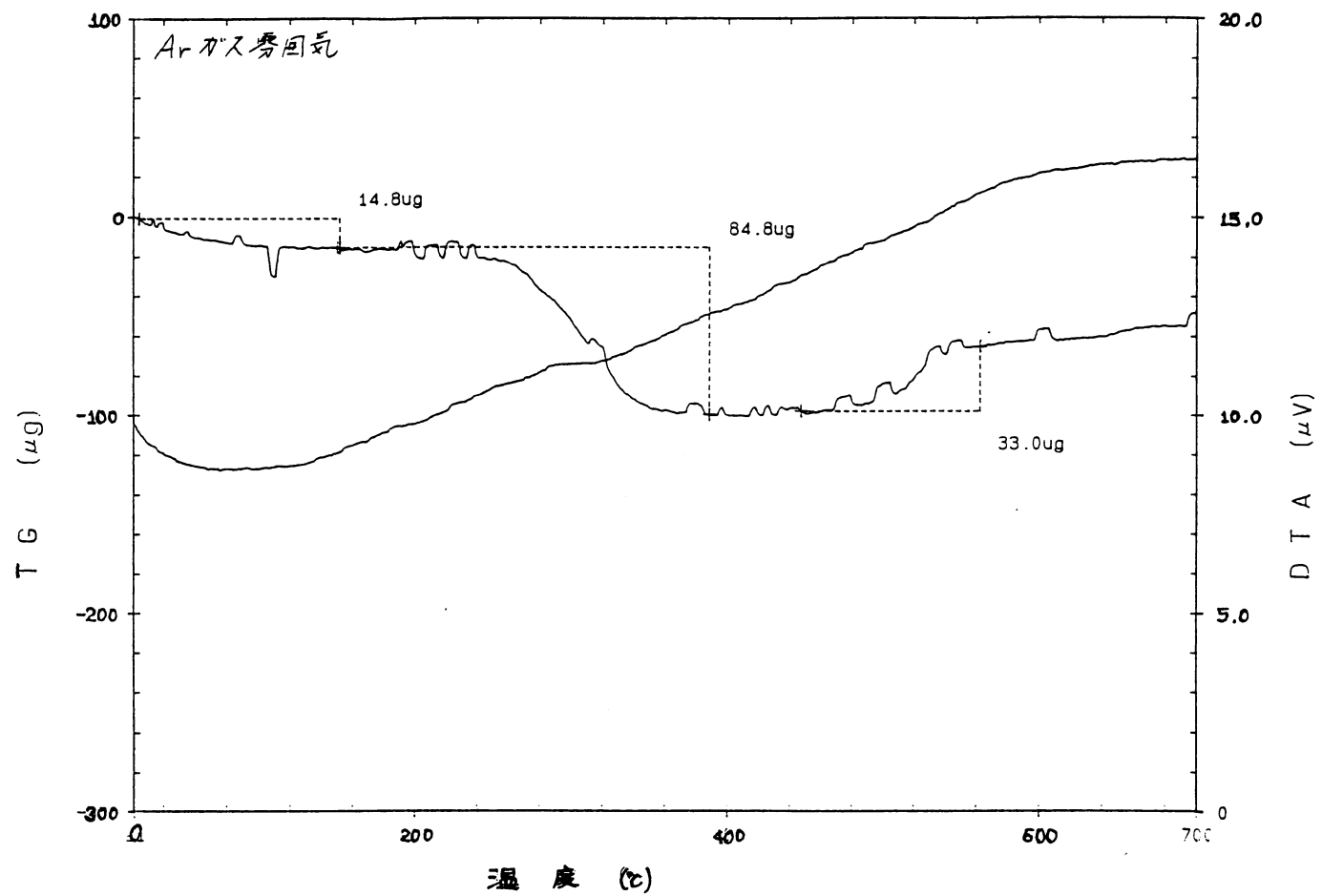


図8 熱分析結果

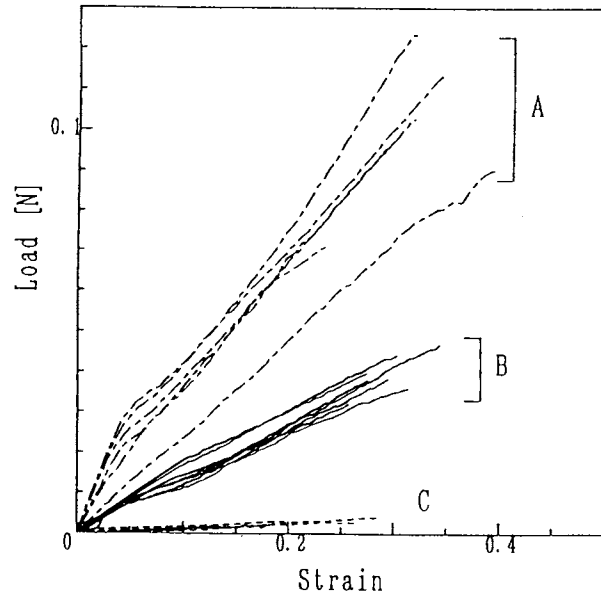


図9 いろいろな時期に採取した引き糸の荷重・ひずみ曲線

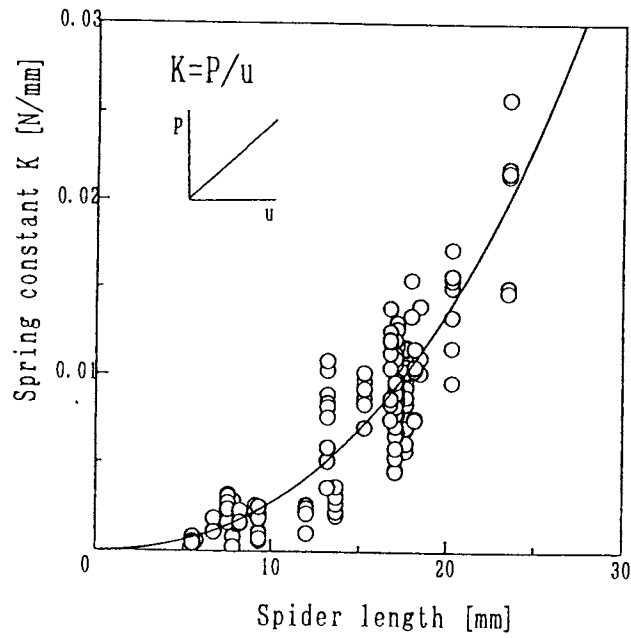


図10 引き糸の荷重・ひずみ曲線の初期傾きと体長の関係

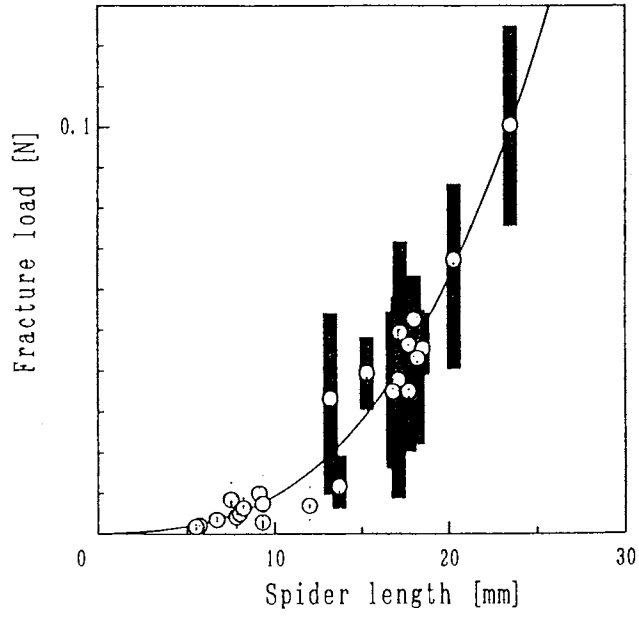


図11 引き糸の破断荷重と体長の関係

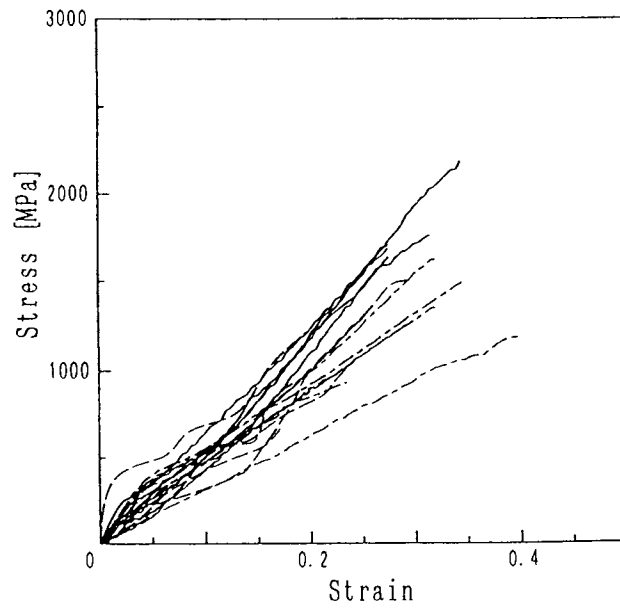


図12 引き糸の応力・ひずみ曲線 (図9を書き直した)

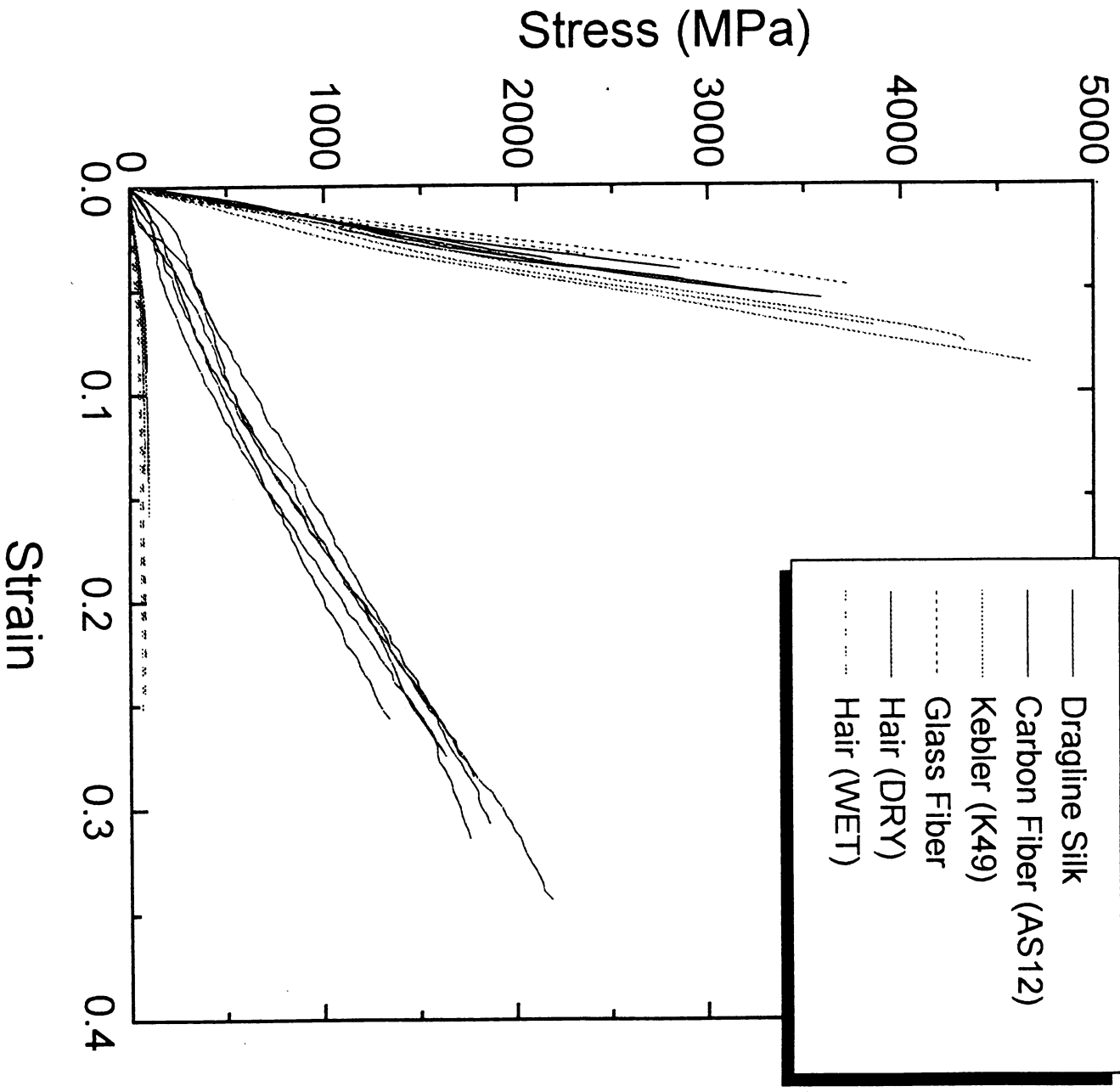


図13 いろいろな繊維の応力・ひずみ曲線



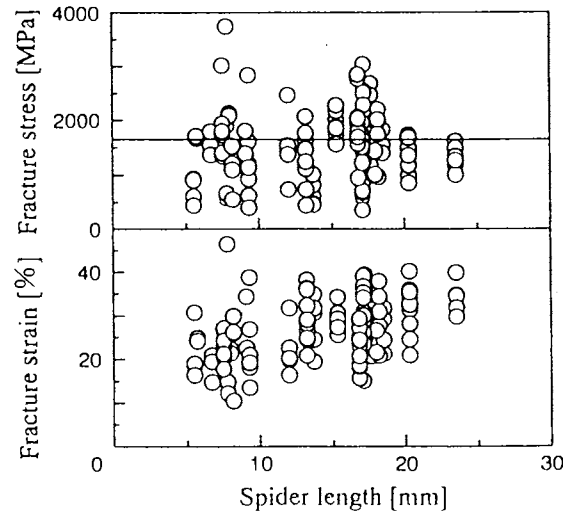


図 14 破壊応力および破壊ひずみのクモ体長依存性

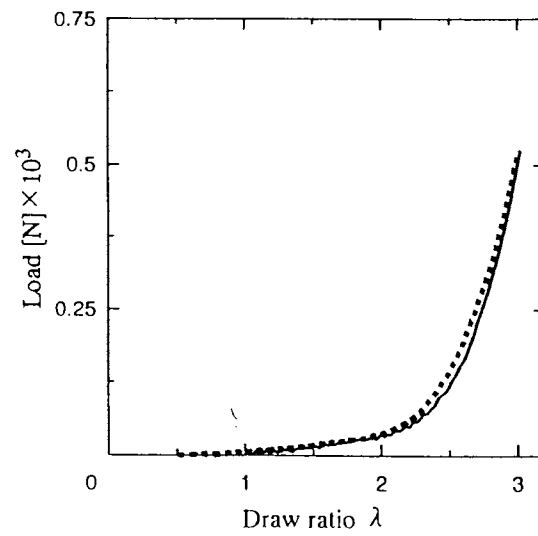


図 15 横系の荷重・伸び比関係  
 実線；採取したまま，破線；約半分縮めた後，再引張した

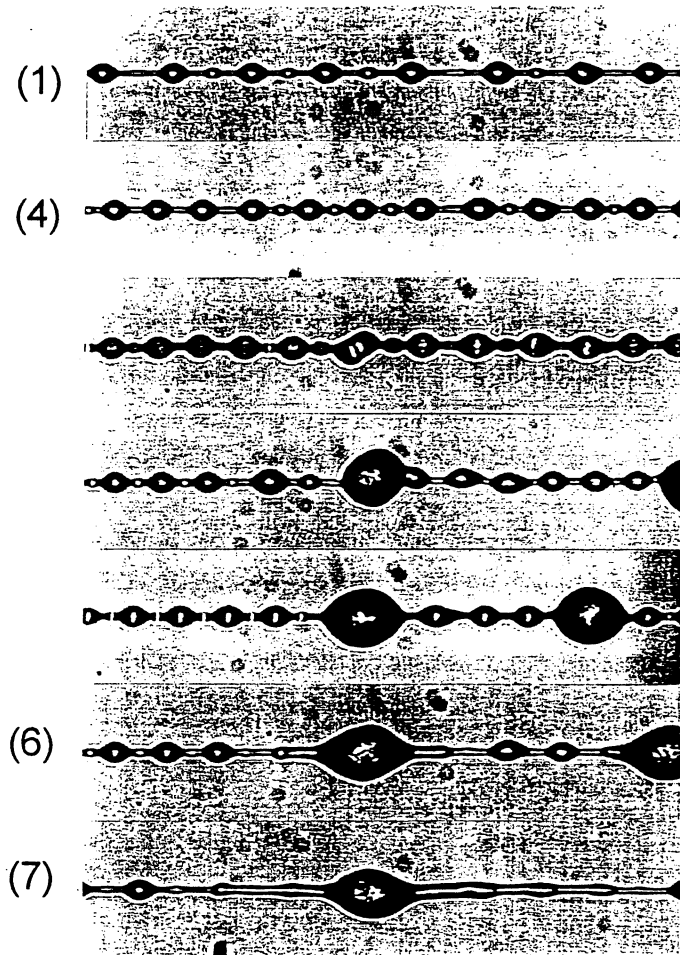


図16 横系のウインドラスシステムの観察

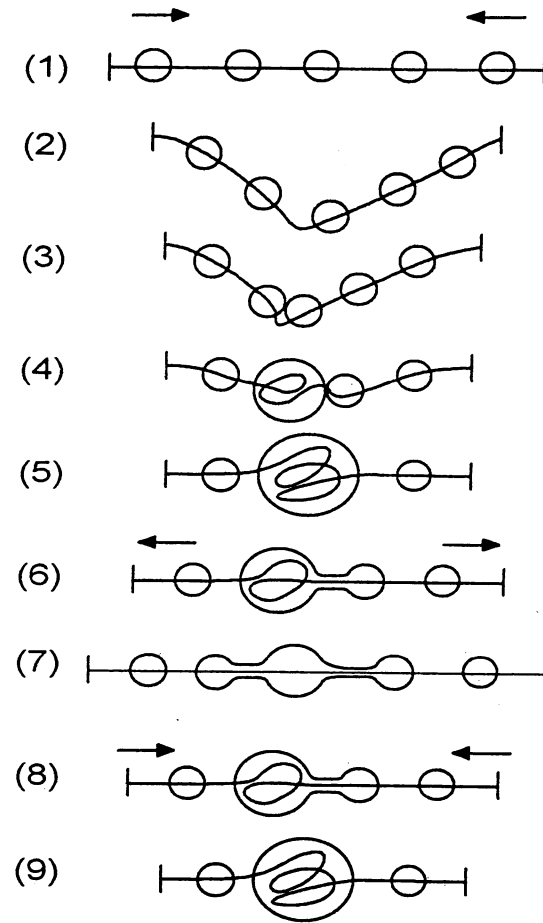


図17 横系のウインドラスシステム模式図

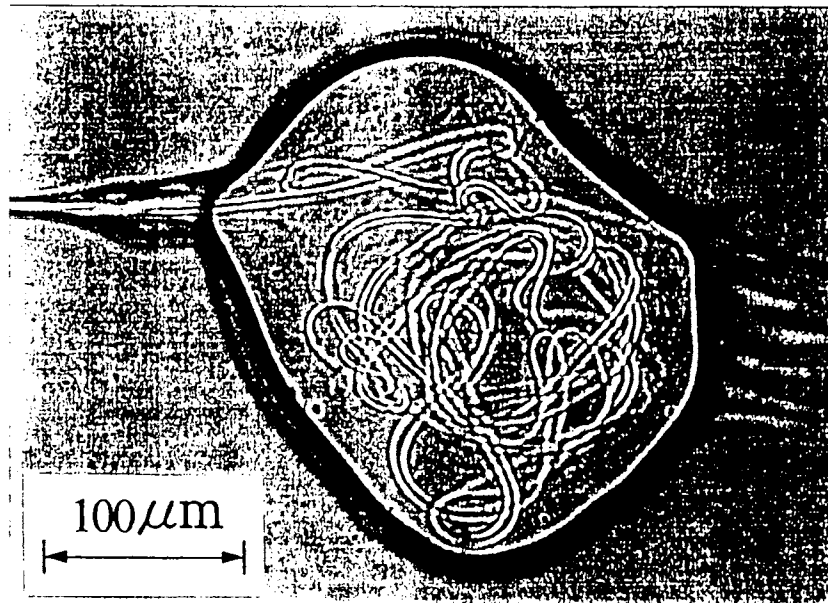


図18 合体した粘着球の内部の糸の様子

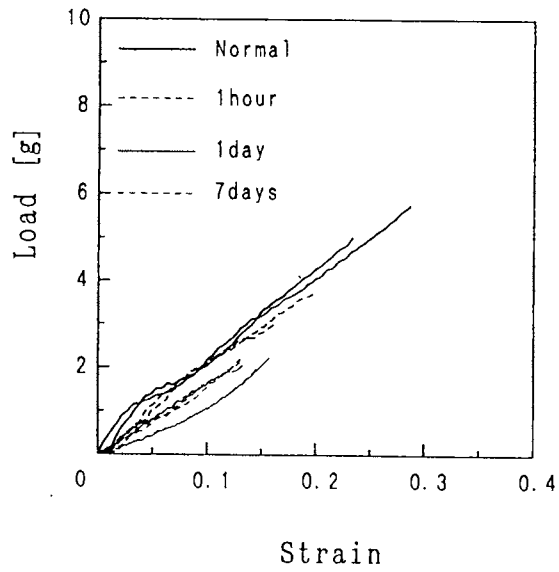


図19 pH1の疑似酸性雨に任意時間浸した後の荷重・伸び曲線

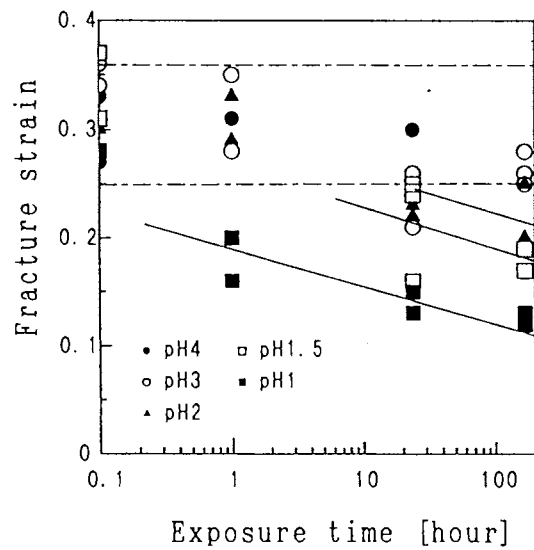


図20 色々な濃度の疑似酸性雨に浸けた時間と引張破壊ひずみとの関係

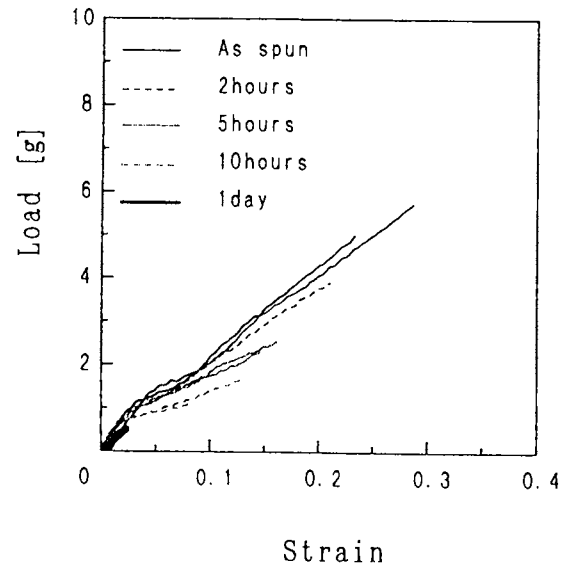


図2.1 90W/m<sup>2</sup>強さの紫外線を任意時間照射した引き糸の荷重・伸び曲線

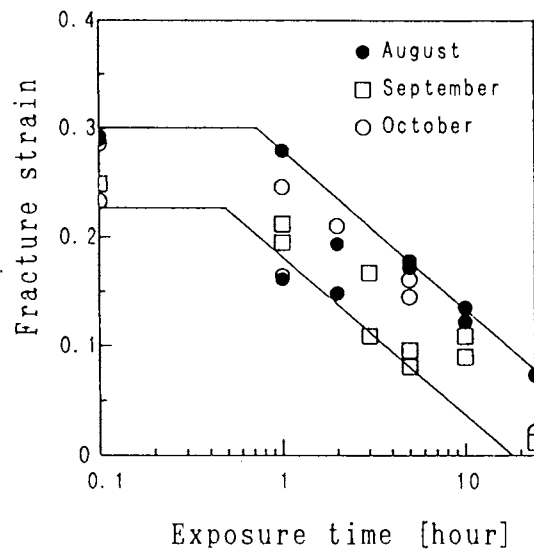


図2.2 紫外線照射時間と引張破壊ひずみの関係

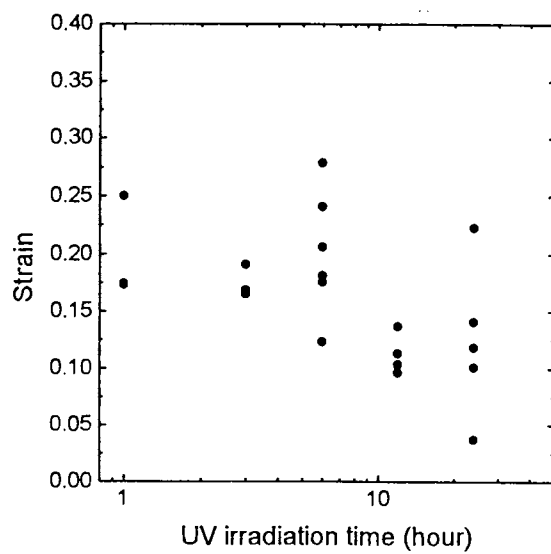


図23 50W/m<sup>2</sup>強さの紫外線を任意時間照射した引き糸の荷重・伸び曲線

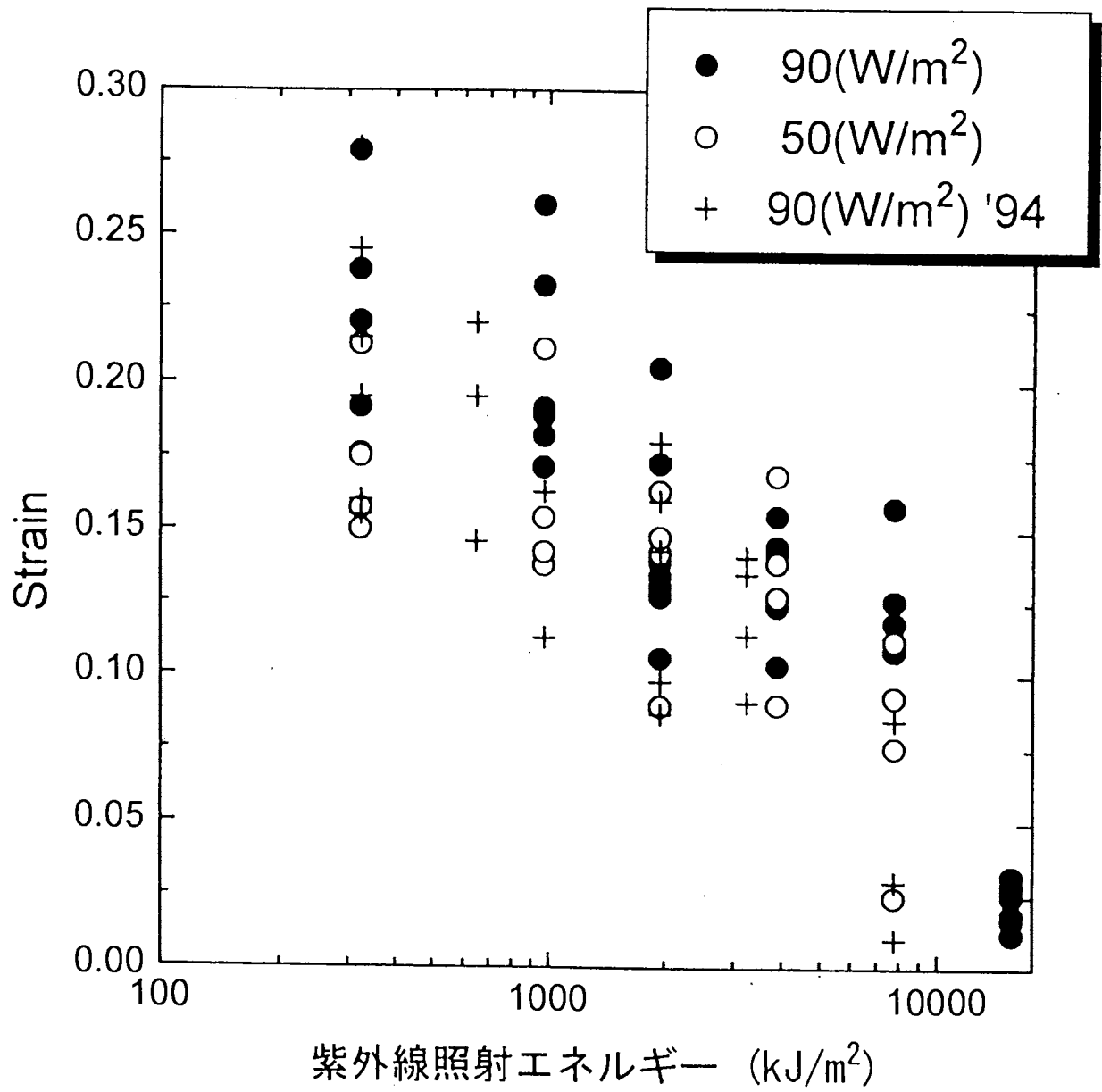


図2.4 破壊ひずみ対紫外線照射エネルギー

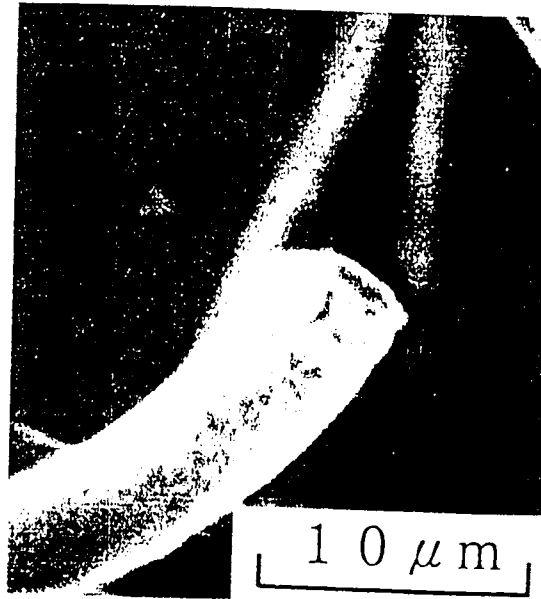


図25 紫外線照射した引き糸の破断形態



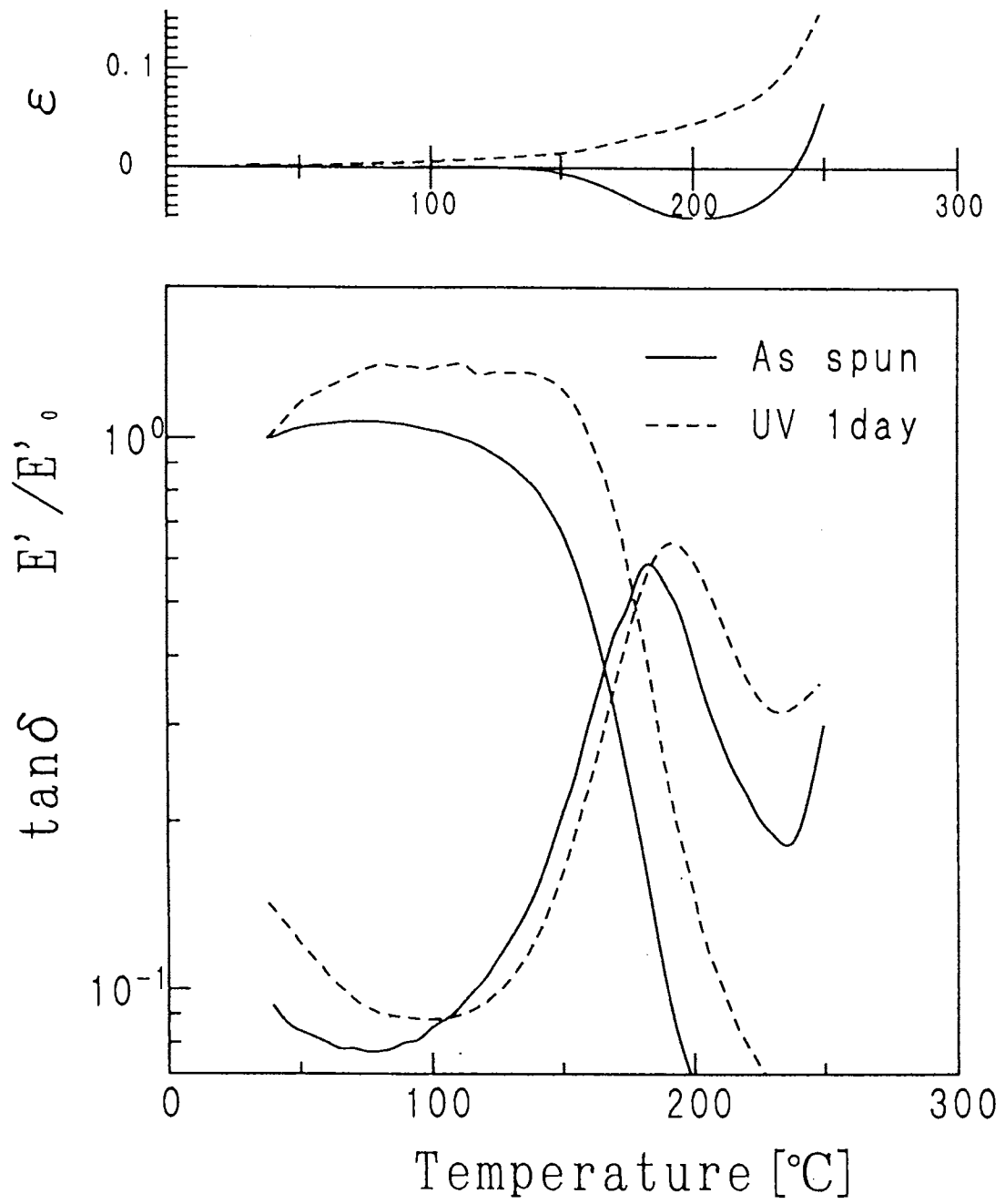


図26 紫外線照射および未照射引き糸の対する動的粘弾性試験結果

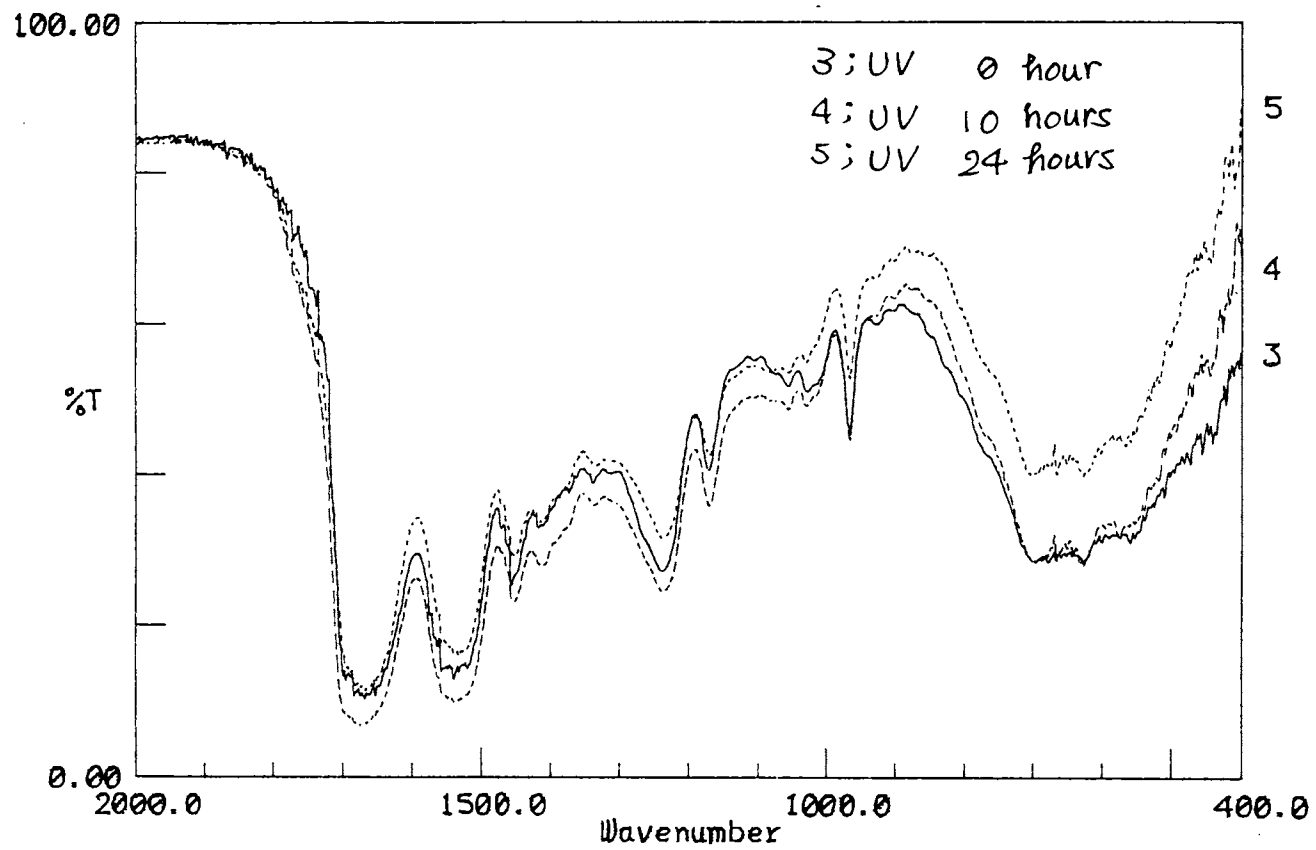


図27 紫外線照射前後のFTIR分析

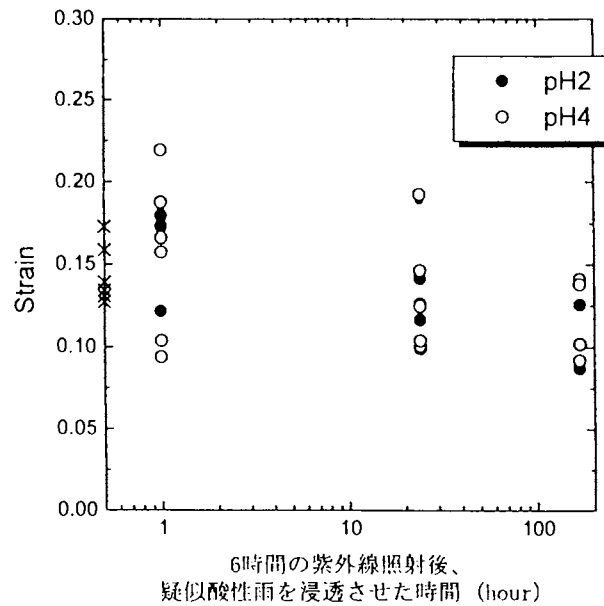


図28 強さ  $90\text{W}/\text{m}^2$  の紫外線を6時間照射した後、疑似酸性雨に浸けた時間と引張破壊ひずみの関係

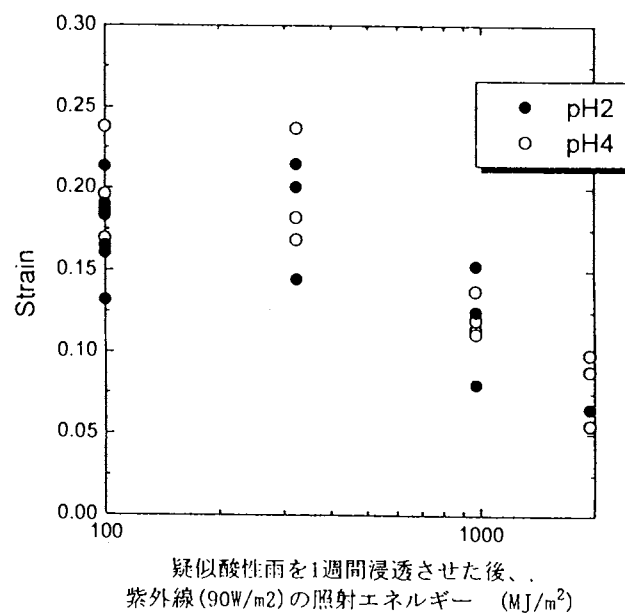


図29 pH2 および 4 の疑似酸性雨に1週間浸けた後、紫外線照射した時間と破壊ひずみの関係

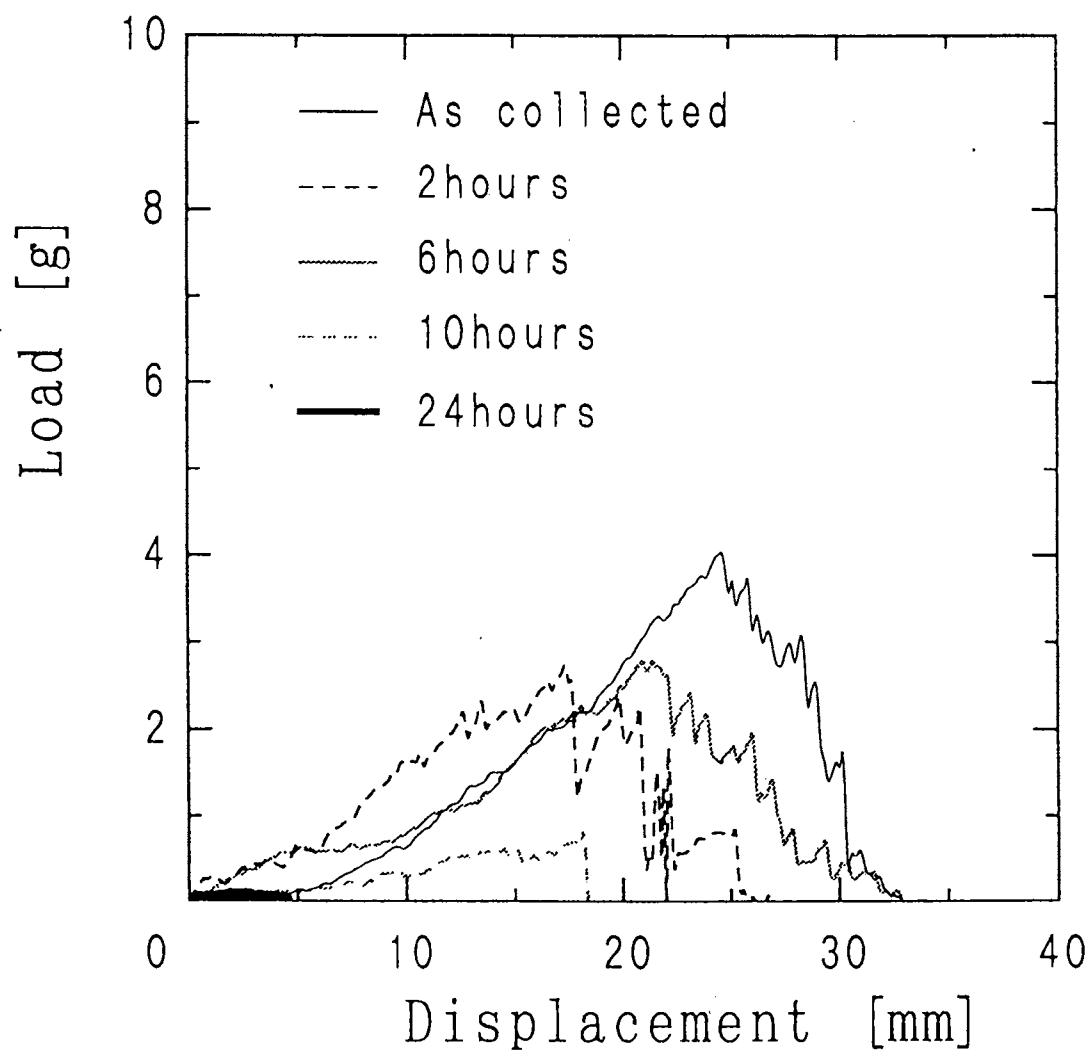


図30 張り出し試験における荷重・張り出し変位曲線