

# 天然繊維素材の化学的応用技術開発 絹タンパク質の化学的応用に関する研究

磯 智昭\* 中野 睦子\*

## 1. 緒言

繭から製糸した生糸は、繊維状のフィブロインとそのまわりを覆う水溶性タンパク質のセリシンからなり、繭の種類により差はあるが、生糸重量の20～30%はセリシンである。生糸は表面にセリシンがあるため固く光沢がないので、通常絹織物原料の糸はセリシンを取り除いている（精練）。しかし、セリシンを残しこれを定着させて、普通の絹織物とは手触りや外観が異なる織物（生絹（きぎぬ）と呼ばれる）も多数開発されており<sup>1)</sup>、セリシンは一概に不要なものとは言えない。最近ではセリシンの保湿性等が評価され、むしろ優れた素材として注目されている。一方のフィブロインは一般に言う絹糸で、主な用途は織物であるが、フィブロインを粉末にしたシルクパウダーは化粧品、食品、繊維加工材等用途が広く需要が拡大している。

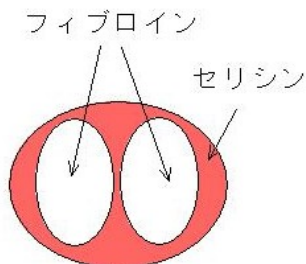


図1 生糸断面の概略図

結城紬の産地ではセリシンとフィブロインはなじみのある素材であるが、製糸する際は必ず精練を行い水に溶けたセリシンは捨てられ、また糸はほぼ100%製織されむだになる糸がないことから、フィブロインやセリシンを素材としてとらえ、これらを有効利用しようとする考えは少なかったように思われる。

本研究では、セリシンとフィブロインの抽出技術の検討、特性評価、これらを用いた製品試作・応用展開を図り、成果を結城紬産地を中心とした各業者に広く普及する計画である。平成15年度は研究初年度なので、研究の基礎となる抽出技術及び比較的容易な繊維加工技術について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 セリシン抽出

#### 2.1.1 材料

今回は、繭からの抽出、生糸からの抽出の2つを検討した。繭は「はくぎん」を用い、前処

理として繭を半分に切開してさなぎを取り出したものを用いた。生糸は織度160デニール、かせ状のものを用いた。

#### 2.1.2 方法

繭または生糸約100gを水3リットルに入れ（浴比1：30）これを家庭用ガスコンロで60分間煮沸した。pHを調整する場合には、炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）を用いた。

液からセリシンを固体として回収する方法については、各機関の研究報告<sup>2),3)</sup>の調査等をふまえ、冷蔵庫内で静置後沈殿をろ過、冷凍庫内で凍結後解凍して沈殿をろ過、の2つを検討した。液の冷蔵と冷凍は家庭用冷蔵庫で行った。

### 2.2 フィブロイン溶解・抽出

#### 2.2.1 材料

セリシン抽出実験で残った繭の糸を、アルカリ水溶液（pHは約10）で十分に精練して用いた。

#### 2.2.2 方法

フィブロイン（絹糸）を溶かす水溶液としては、水酸化銅/エチレンジアミン水溶液、濃厚な中性塩水溶液がよく知られているが、前者は強アルカリ性のためフィブロインを破壊する可能性がある<sup>4)</sup>。今回は温和な条件で行うため、中性塩の臭化リチウム水溶液を用いた。

フィブロインを臭化リチウム水溶液400mlに入れ、家庭用ガスコンロで加熱して完全に溶解したのを確認し、液を放置して冷却させた。この液を透析用セルロースチューブ（透析膜UC2-7-32-100、三光純薬(株)）に2～3本に分けて入れ、これらを水道水を満たしたステンレス製バットに入れ、水を何度か交換しながら24時間以上透析を行い、中性塩の除去を試みた。

### 2.3 セリシン加工・染色

#### 2.3.1 セリシン加工

抽出したセリシンを精練した糸・布の表面にコーティング加工する技術、及び経験的に言われてきたセリシンの染色への効果を調べることにした。加工には、繭から抽出したセリシンの希薄水溶液を用いた。布にはJIS染色堅ろう度試験用添付白布の絹を、糸には手紡糸や手紬糸を用いた。加工は布・糸ともセリシン水溶液に30分間浸漬した後、絞り率約300%になるように絞り、80℃で乾燥させた。なお糸の場合、そのまま乾燥させるとセリシンにより糸同士がくっついてしまうので、結城紬の糊付け後の糸さばきと同様な方法でさばいた。

### 2.3.2 染色実験

染料には酸性染料のイルガランブラックBGL200% (BLACJK107) (黒色), またはイルガランボルドーEL200% (RED251) (赤ワイン色) を用い, 染色濃度は 1% OWF (繊維重量に対する染料重量の百分率), 浴比 1: 50 (繊維重量: 液重量), 温度は 10 分から 90 に昇温させ, 30 分間 90 に保った。次いで試料を水洗い後に風乾させた。色の評価は, 色彩色度計 (ミノルタカメラ製 CR-200) による測色で行った。

## 3. 結果

### 3.1 セリシン抽出

繭からの抽出実験の結果を表 1 に示す。抽出による繭重量の変化を見ると, 初期 pH が大きいほど残った繭の重量は少なく, より多くのセリシンが取り除かれたと考えられる。条件  $\cdot$  で残った繭糸は固い手触りで, 触感からもセリシン残留がうかがえる。

予備実験として, 回収したセリシン水溶液を少量とり, 1N塩酸で pH を変えたときの沈殿の出方を調べた。その結果, 目視の判断であるが, pH4 付近

で沈殿が最も多かったので, 以後の回収時には液の pH を 4 に調整した。

回収液からセリシンを回収する方法として, A. 冷蔵静置 3 日, B. 凍結解凍 3 日, の 2 つを検討した。最初に A. の方法で試みたが, 放置時間がたつにつれ外観で沈殿が減少するようで, 繭の重量減少分が約 25 g に対し, 回収量は約 2.44 g にとどまった。これは沈殿したセリシンが水溶液中で一部分解し, 液層に溶解したためと考えられる。B. の方法では, 重量減少分約 20 g に対し, 回収量約 10 g と半分程度粉末として回収できた。得られたセリシン粉末はやや褐色を帯びた白色粉末であった。

生糸からの抽出実験の結果を表 2 に示す。繭と同様の手順で試みたが, 繭に比べて生糸はセリシンの割合が少ないため回収量はかなり少なかった ( a), a)。今回はセリシン抽出した生糸から, さらにアルカリ水溶液を使って抽出を試みた ( b), b)。各条件でセリシンが回収でき, その量は pH が大きいほど多かった。これらの実験から, 熱水処理後, 糸表面に残った水にやや溶けにくい成分についてはアルカリ処理により抽出でき, かつ固体で回収できることがわかった。

表 1 繭からのセリシン抽出実験結果

繭 (g)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	初期 pH	残留繭 (g) ・ 重量変化率	回収方法	セリシン (g)
100.08	3.0	10.85	75.06 75.0%	冷蔵静置 3 日	2.44
100.16	0.1	9.20	79.02 78.9%	凍結解凍 3 日	10.23
100.24	0	7.48	81.18 81.0%	凍結解凍 3 日	9.14

表 2 生糸からのセリシン抽出実験結果

生糸 (g)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	初期 pH	残留生糸 (g) ・ 重量変化率	回収方法	セリシン (g)
a) 92.53	0.1	9.20	87.32 94.4%	凍結解凍 3 日	2.98
b) 92.53	0.1	9.20	78.80 85.2%	凍結解凍 3 日	1.98
a) 93.49	0	7.50	88.70 94.9%	凍結解凍 3 日	2.21
b) 93.49	3.0	10.95	70.37 75.3%	凍結解凍 3 日	3.91

### 3.2 フィブロイン溶解・抽出

溶解実験の結果を表 3 に示す。今回は中性塩を溶かす前の水の体積を計量したが, 使用した臭化リチウムは一水和物で LiBr・H<sub>2</sub>O という形をとっているため, 実際の水溶液体積は計量値よりもやや多い。

実験の結果, 6.22 mol/l 以上の濃度でフィブロインが溶解した。文献では 9~10 mol/l の濃度で常温

付近で溶解させる例が多かったが, 加熱を併用することでより低濃度でも溶解させることが確認できた。次に約 24 時間透析した液を 400mm x 550mm のバットに入れ, 70℃ で加熱・乾燥させたところ, 透明なフィルムが成形できた。このフィルムは凹凸があり, 固くややもろいが, フィブロイン溶液から大面積のフィルムができることが確認できた。

図2にセリシン粉末，フィブロインフィルム，及び絹糸の赤外吸収スペクトルを示す。3つともほぼ同様なことから，セリシン・フィブロインが劣化することなく回収できたと考えられる。

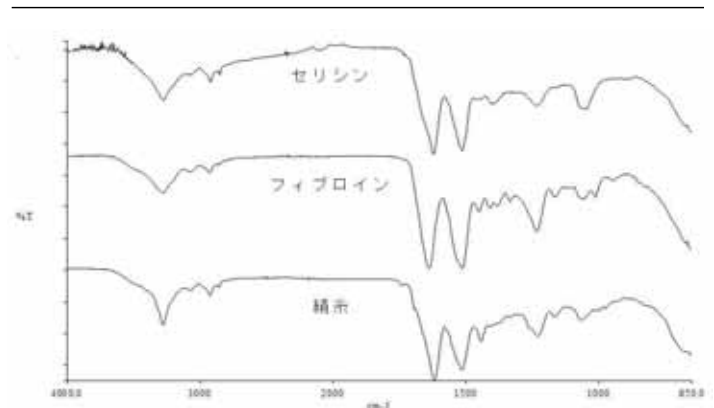


図2 赤外吸収スペクトル

表3 フィブロイン溶解実験結果

糸 (g)	水 (ml)	LiBr・H <sub>2</sub> O (g)	濃度 (mol/l)	加熱時間 (min)	溶 / 不溶
20.00	400	209.720	4.59	60	不溶
20.00	400	293.608	6.22	50	溶
20.00	400	335.552	6.99	40	溶

表4 セリシン加工・染色実験結果

試料	セリシン加工 / 未加工	セリシン溶液		染料	染色した試料の計測値			
		濃度 (%)	体積 (リットル)		L*	a*	b*	
布	0.62 g	加工	1	0.05	イルガランブラックBGL	36.42	2.84	-4.67
布	0.62 g	未加工	-	-	"	47.87	1.53	-4.05
手紡糸	3.9 g	加工	1	0.2	イルガランブラックBGL	29.88	3.41	-4.45
手紡糸	3.9 g	未加工	-	-	"	31.44	2.91	-4.82
手細糸	16.7 g	加工	1	1	イルガランホルト-EL	40.21	32.23	1.96
手細糸	16.7 g	未加工	-	-	"	43.78	36.72	1.27

### 3.3 セリシン加工・染色

#### 3.3.1 布への加工・染色

糸をセリシン水溶液に30分間浸して絞った後，1%タンニン酸水溶液に14時間以上浸してセリシン定着を試みた。加工布の触感は未加工布と同じであった。

黒色染料（イルガランブラックBGL）にて所定の条件で染色した結果，目視では加工布の方が未加工布よりも色が濃かった。布表面の色を測定し，これをL\*a\*b\*という表示単位で示したのが表4である。L\*は明度，a\*b\*は色度を示し，L\*が大きいほど白に近く明るいことを示す。セリシン加工した布のL\*は未加工布のそれよりもかなり小さく，測定値からも色が濃いことがわかる。

#### 3.3.2 手紡糸への加工・染色

布と同様の方法でセリシン定着させ，染色を行った。目視では色の濃淡にあまり差はなかったが，L\*の計測値は加工糸の方がやや小さかった。よって布の場合と同様，手紡糸も加工により濃く染まる傾向があることを確認した。

#### 3.3.3 手細糸への加工・染色

結城紬の原料である細糸を用い，セリシン加工と染色を行った。染料には赤色染料（イルガランホルド-EL）を用い，色の評価を行った。表4に実験条件と結果を示す。加工した糸の方がL\*が小さく，濃く染まっていることが確認できた。目視でも色の差は明確であった。

### 4.まとめ・今後の方針

セリシン抽出，フィブロイン粉末及びフィルム作成を実現した。抽出セリシンを絹布及び絹糸に加工する技術を検討し，加工試料が同条件の染色で濃く染まることを確認した。

セリシン加工した手細糸は，従来の手細糸と異なり固くシャリ感がある。この特性を活かして，新製品の企画等を行う予定である。

### 参考文献

- 1) 加藤，「絹繊維の加工技術とその応用」
- 2) 浜岡，京都府織物指導所研究報告（1997）
- 3) 吉村，京都市染織試験場研究報告（1999）
- 4) 北條，「続 絹糸の構造」