

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 (第2報) -

(シルクチーム)

仁平 敬治* 市毛 優二*

中野 睦子*

1.はじめに

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)。最近ではセリシンの保湿性等が評価され、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。

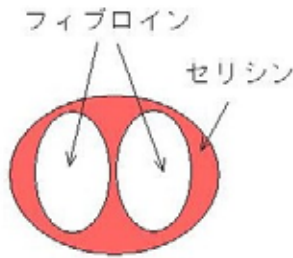


図1 生糸断面の概略図

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¹⁾。

本研究では、セリシンの抽出技術を検討し、これを用いた試作、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。

H15年度は研究初年度ということで、研究の基礎となる抽出技術と加工技術についての検討を行っている¹⁾。その概要は以下の通り。

(1)セリシンは生糸や繭から抽出した。またpH調整した抽出実験も行っている。またセリシンを固体として回収する方法について検討し、凍結解凍ろ過方法等を行った。実験の結果、精練によるセリシン抽出の効果を把握し、凍結解凍ろ過法でのセリシン回収を把握した。

(2)フィブロインの溶解・抽出として、臭化リチウム水溶液にてフィブロインを溶解し、フィルムを作成した。実験の結果、6.22mol/l以上の濃度でのフィブロイン溶解を確認した。

(3)セリシン加工として、手紡糸や手紬糸に対してセリシンの加工を行い、染色実験を行った。実験の結果、セリシン加工した糸が未加工のものと比較してより色濃く染まることを確認した。また、セリシン加工をした手紬糸は従来の手紬糸と異なり、固く、シャリ感があることが分かっている。

H16年度については目標を「セリシン加工により固くシャリ感のある特性を活かした絹織物の開発」とし、主としてセリシン加工技術を確認するべく実験を行った。実験・検討する項目として

(1)セリシン加工条件によるセリシン定着量

(2)セリシン定着方法(不溶化・固定化)

(3)セリシン加工糸を用いた試織

とした。

2.実験方法

2.1 材料

生糸は織度160デニールかせ状のもの、手紡糸は4刃かせ状のもの、セリシン定着の試薬は関東化学(株)製グルタルアルデヒドを用いた。

2.2 セリシン加工

手紡糸・手紬糸に対してセリシン加工を施した。その条件(温度、時間、濃度、回数)を変化させ、セリシン定着量の傾向を確認した。生糸からのセリシン抽出は、水浴比1:30とし家庭用コンロで60分間煮沸した。セリシンの手紡糸、手紬糸への加工方法は抽出したセリシン水溶液の濃度を調整した後、ステンレス製のボウルに入れウォーターバスにて温度調整を行いながら糸を浸漬した後、絞り率約300%になるように絞った。試料の重量は、試験の前後において105の乾燥機にて絶乾した重量もしくは標準状態での重量とした。

(1)加工温度の影響

セリシン水溶液濃度を2%とし、加工時間5分の条件において加工温度を30、50、70とし、その影響を確認した。

(2)加工時間の影響

セリシン水溶液濃度を2%とし、加工温度40

前後の条件において加工時間を 5 分 ,10 分 ,20 分 ,30 分とし、その影響を確認した。

(3)加工濃度の影響

加工温度 40 前後、加工時間 10 分の条件においてセリシン水溶液濃度を 1 % , 3 % , 5 %とし、その影響を確認した。

(4)加工回数の影響

セリシン水溶液濃度を 2 %とし、加工温度 40 前後、加工時間 10 分の条件において加工回数を 5 回まで行い、その影響を確認した。

2.3 セリシン定着

セリシンを定着する方法はグルタルアルデヒドを用いる方法²⁾で行い、濃度と時間を変えてその効果を確認した。条件として濃度を 0.05% , 0.2 %とし、時間を 1 時間及び 6 時間で行った。定着効果の把握方法としては、70 のお湯に 10 分浸すことによるセリシンの溶出量から判断した。

2.4 セリシン加工手紡系による試織

セリシン加工系を用いて試織を行った。経系として真綿手紡系生糸クロス 160 デニール、緯系として手紡系 160 デニールを用いた。セリシン加工率は、経系で 9.8% , 18.0% , 緯系で 12.5% , 25.8%であった。条件として筈密度 16 目/cm、経糸密度として総羽数 640 羽、一羽引込数 2 本、総本数 1280 本、緯糸打込数約 17 本/cmとした。

2.5 セリシン定着の耐久性

定着させたセリシンの耐久性を評価するため洗濯試験を行った。条件としては全自動洗濯機を用いて洗い 3 分、すすぎ 2 分× 2 回、脱水 1 分の条件とした。洗濯試験前後での重量差、定着後の電子顕微鏡画像にてセリシン定着の耐久性を確認した。

3.結果

3.1 セリシン加工

(1)温度の影響

(a)加工温度による定着量の変化

加工温度が下がるにつれ重量増加率は増加した(図 2)。ただし加工温度が 30 の場合、セリシン水溶液の粘度が高く糸がばらけないため、糸 1 本 1 本へのセリシン加工作業はやりにくい。電子顕微鏡でセリシン加工の状態をみると、温度が低く粘度が高い場合には、糸 1 本のコーティングのほか、糸を数本まとめる様子が多く見られた。

(b)加工温度でのセリシンの溶出

温度が高いほど、糸に加工したセリシンが溶け出す(図 3)。24 %のセリシン加工糸に対して、70 ではその 25 %が溶出した。このことから繰返しセリシン加工を行う際、加工温度が高い場合、既に加工済のセリシンが溶け出し、付着効率が低下することを示すので、加工温度は低いほど効率良

くセリシンを加工出来ることになる。

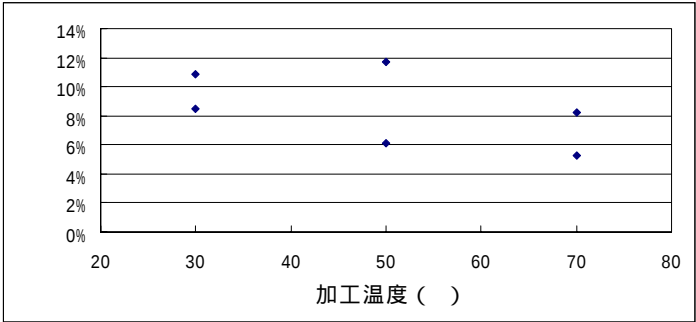


図 2 加工温度による影響

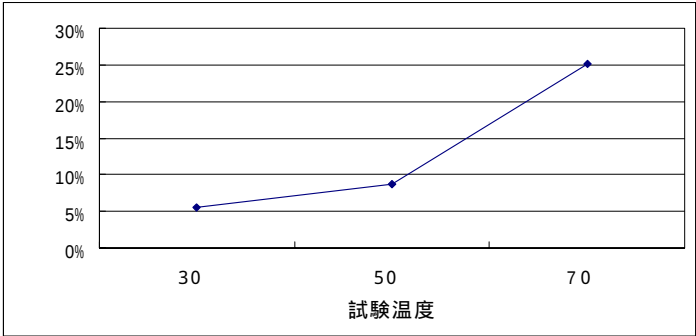


図 3 加工温度でのセリシンの溶出

(2)時間の影響

セリシンを定着させる時間を増加しても定着量は増加せず、定着量と時間は比例しない(図 4)。

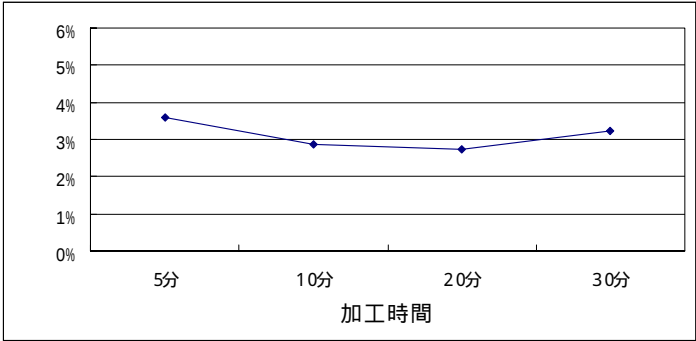


図 4 加工時間による影響

(3)濃度の影響

水溶液濃度が上がるにつれ、セリシンの付着量はほぼ直線的に増加した(図 5)。

(4)回数の影響

加工回数を重ねるにつれ、ほぼ直線的にセリシンの付着量は増加した(図 6)。

3.2 セリシン定着

薬品濃度に関わらず、定着時間を伸ばすことにより、加工セリシンの溶出量を減らすことができた。セリシンの定着濃度は文献により異なるが、今回の実験では 20 0.05 % 1 時間でも定着させることができた(図 7)。

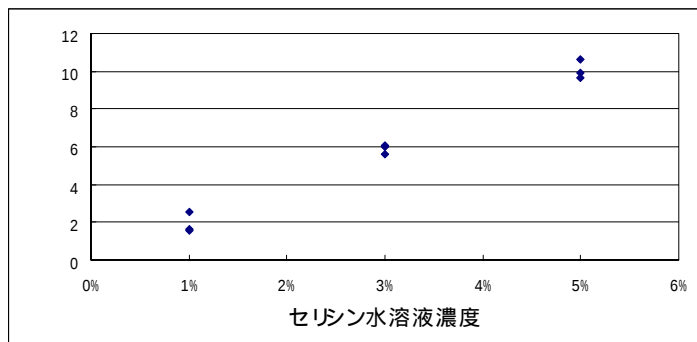


図 5 加工濃度による影響

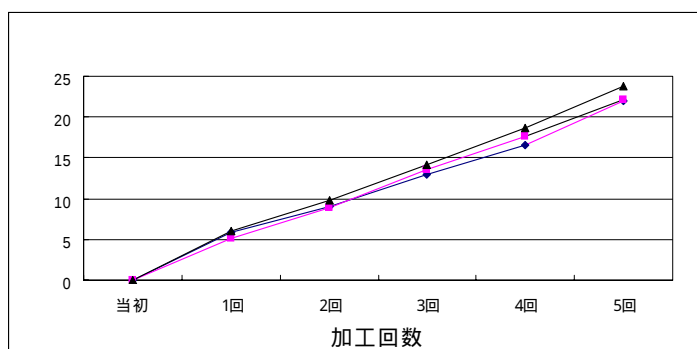


図 6 加工回数による影響

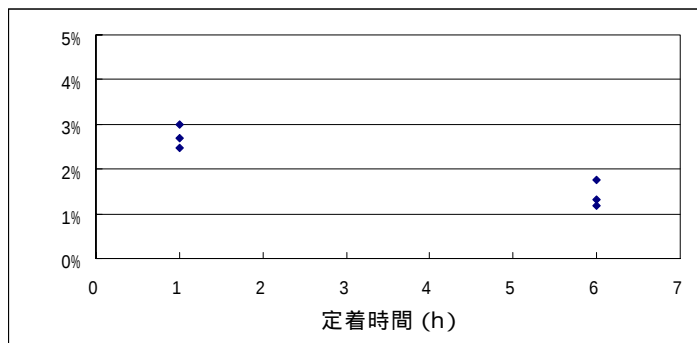


図 7 定着薬品条件による影響 (20 0.05 %)

セリシン定着系の電子顕微鏡観察を行った。未加工のものはつるつとした状態 (図 8) であるが、セリシン加工のものは表面に付着している様子 (図 9) が確認された。

3.3 セリシン加工手紡糸による試織

(1) 試織品の状況

試織品は固くシャリ感をもつ。洗い張りによりシャリ感はやや落ちたが、未加工に比べるとシャリ感を保持していた (図 10)。

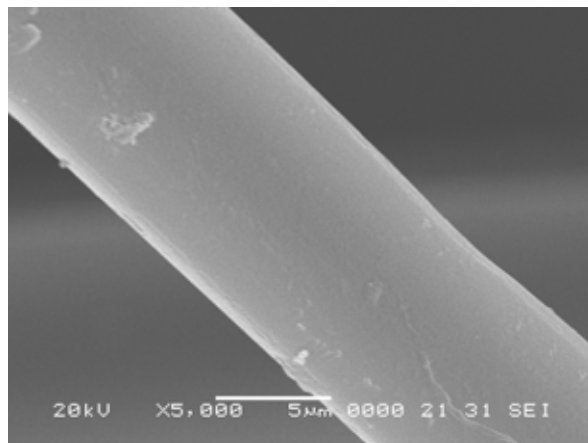


図 8 手紡糸 (セリシン未加工)

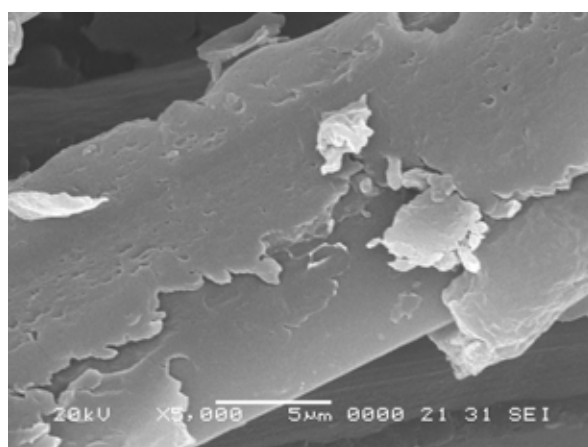


図 9 手紡糸 (セリシン 3.5 % 加工)



図 10 セリシン加工系を用いた試織品

(2) セリシン定着の耐久性

洗濯試験前後での重量変化は試験片の重量減少率で -0.16%, -0.07% とであり、減少率は低い値となった。電子顕微鏡で確認してもセリシンの付着状況が確認できた (図 11)。

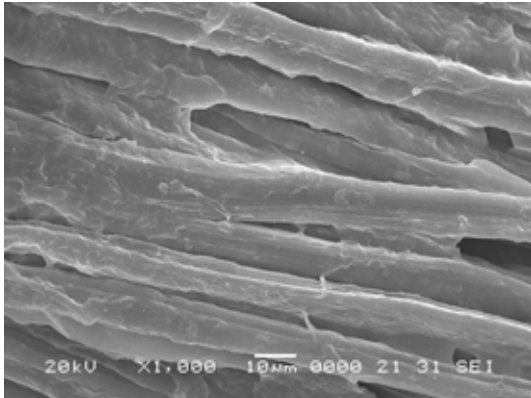


図 1 1 洗濯試験 1 回後の状況

4.まとめ・今後の課題

(1)セリシン加工条件

- ・加工回数，水溶液濃度を上げることで，糸への定着量を増加させることができる。
- ・加工時間は定着量とはあまり関係がない。
- ・加工温度は低いほど定着量を上げる傾向がある。
また，複数回の加工を繰り返す場合，前回定着させたセリシンが溶出するので高い温度での加工は定着効率が落ちる。ただし，低い温度で加工する場合，水溶液の粘度が増加し，糸を数本まとめて定着する状況が多く出てくる。

(2)セリシン定着

- ・グルタルアルデヒドを用いて，糸へ付着させたセリシンを不溶化し，定着させることができる。
- ・グルタルアルデヒドの濃度は 0.05%という低濃度でも定着が可能であった。
- ・定着時間を増やす，あるいは濃度をあげると黄色く変色する度合いが増す。できるだけ定着時間は短く，濃度は低いことが望ましい。

(3)セリシン加工糸を用いた試織

- ・セリシン加工糸を用いた織物は固くシャリ感を有する。
- ・洗濯試験の結果，セリシンの定着はある程度の耐久性を有する。

今後の課題

セリシンを付着させた糸を用いることによりシャリ感を出すことは可能だが，セリシン定着量や織り方により風合いが変化するため用途に合わせた最適な条件（セリシン定着量，織り方など）を設定することが課題と考える。

参考文献

- 1)磯，茨城県工業技術センター研究報告第 32 号 P31
- 2)特開昭 50-126909