

セリシン・フィブロイン混合フィルムの作製について

浜 岡 容 子^{*}
福 知 仁^{**}
井 澤 一 郎^{***}
片 山 哲 郎^{****}

種々の分子量のセリシン溶液に、フィブロイン溶液を混合することにより、セリシン・フィブロイン混合フィルムを作製し、その引張強度・吸湿性等を調べて、グリセリン添加セリシンフィルムと比較した。また、フィルム化の時間を短縮するために、フィルム作製時の加熱と分子量の関係についても調べた。その結果、セリシンの分子量が高いほどフィルムの強度は高いことがわかった。またセリシンとフィブロインを適当な割合で混合することにより、セリシン単独の場合よりも強度が高くて扱いやすいフィルムを得られることがわかった。更に、セリシン溶液を開放状態で加熱した場合は、密閉状態で加熱する場合のような低分子化は起こらないことがわかった。

1 はじめに

近年、絹セリシンの非繊維分野への応用が種々検討され、進められている。当センターにおいても、平成8年から、従来精練廃液として廃棄されていた絹セリシンを回収し、各種分野で有効利用するための研究を進めてきた¹⁾。セリシンを医療用素材として応用することを目指して、セリシンフィルムに関する研究も行い、単独では脆いセリシンフィルムの物性を向上させるために、グリセリン等を添加し、柔軟で扱いやすいフィルムを作製する方法を開発した²⁾。

一方、絹本体のフィブロインは、古くから手術用縫合糸にも使われるなど、安全で生体親和性に優れた医療用素材として用いられており、近年はフィブロイン水溶液を利用した各種分野での応用も進められている。セリシン及びフィブロイン水溶液は、いずれも水溶性で相溶性があると考えられる。

そこで本研究では、種々の分子量のセリシン水溶液とフィブロイン水溶液を種々の割合で混合することにより、他の添加剤を含まない100%絹素材のシルクフィルムを作製し、その強度や吸湿性等について調べた。また、フィルム作製の効率化のために、作製時の加熱による分子量の変化についても調べた。更にグリセリン添加セリシンフィルムについても、セリシン分

子量とグリセリン添加率による物性の変化を調べ、セリシン・フィブロイン混合フィルムと比較した。

2 材 料

2.1 試 料

生糸(平均繊度27デニール、日本産繭)

2.2 試 薬

塩化カルシウム、エタノール、グリセリンは、すべて和光純薬特級を用いた。

2.3 機 器

高圧蒸気処理装置(RCS-60/10SR、日阪製作所)、高速液体クロマトグラフ(HPLC)(LC-10A、島津製作所)、オートクレーブ(SP200F、ヤマト科学)、紫外分光光度計(UV-2200、島津製作所)、熱風定温乾燥器(STAC-S45M、島津製作所)、恒温恒湿器(IG-46M、ヤマト科学)、オートグラフ(AG-500B、島津製作所)

3 実験方法

3.1 セリシンの抽出

生糸約40gを耐熱瓶に入れ、浴比約1:15になる

* 織物室専門員 ** 織物室主任 *** 織物室技師 **** 織物室主任研究員

ように純水を加えて密閉し、高圧蒸気処理装置中に静置して、120℃又は130℃で30～120分間精練した。精練条件を変えることで、分子量の異なる4種類のセリシン水溶液を得た。

3.2 フィブロイン溶液の作製

生糸を120℃で120分間精練した後、湯洗・水洗を繰り返し行ってセリシンを除去した。このときの練減率は約24%であった。

溶媒組成がモル比で、塩化カルシウム:純水:エタノール=1:8:2の三成分溶媒³⁾を調製し、絹フィブロインが2W/w%になるように精練済の絹糸を加え、加温溶解した。得られた溶液をセロハンチューブ(分画分子量:14,000)に入れ、純水を10回以上交換又はオーバーフローさせながら約3日間透析し、塩化カルシウムを除いた。塩化カルシウムの残留は、透析外液を分取して0.01M硝酸銀溶液を滴下した時の白濁で判断し、目視で白濁が消失した後も更に1・2回透析を続けた。

透析終了後の液は、チューブのまま約半量になるまで風乾することにより濃縮し、吸引ろ過して浮遊物を除き、重量%で約1.5%の絹フィブロイン水溶液を得た。このフィブロイン水溶液の重量平均分子量¹⁾は、22kDaであった。

3.3 フィルムの作製

セリシン水溶液、フィブロイン水溶液、及びこれらを所定の混合割合で混合した液を直径100mmのテフロンシャーレに70ml注入し、105℃の乾燥器内で1時間、次いで20℃60～65%R.H.の恒温恒湿器内に静置して乾燥させた。

3.4 引張試験

島津製作所製オートグラフAG-500Bを用い、試料幅20mm、試料長さ40mm、引張速度10mm/minの条件で引張強度と伸び率を測定した。

3.5 水分率

作製後のフィルムを20℃65%R.H.下に24時間以上放置後の重量(W1)及び、105℃で48時間乾燥後の重量(W2)を測定し、式(1)により20℃65%R.H.における水分率を算出した。

$$\text{水分率(\%)} = \frac{W1 - W2}{W2} \times 100 \quad \cdots \text{式(1)}$$

3.6 吸湿率

フィルムを湿度の異なる環境に移動したとき、吸湿前の重量(W3)及び、吸湿後の重量(W4)を測定し、式(2)から吸湿率を算出した。

$$\text{吸湿率(\%)} = \frac{W4 - W3}{W3} \times 100 \quad \cdots \text{式(2)}$$

3.7 フィルムの厚さ測定

デジマチックマイクロメータ(MDC-25M、ミツトヨ)を用い、1つの測定片につき5点以上の測定を行い、平均値を求めた。

4 結果と考察

4.1 フィルム作製時の加熱による分子量の変化

従来、セリシンフィルムを作製する場合には、セリシン水溶液を40℃以下の温度で風乾していたが、セリシン溶液が乾燥してフィルム化するまでに長時間を要し、未乾燥のまま開放状態で30～40℃に放置するため細菌繁殖の恐れがあった。

そこで、乾燥時間を短縮し、細菌汚染を防止するために、乾燥・フィルム化の初期を105℃の乾燥器内で行うことを試みた。105℃で加熱する場合には、分子量の低下が問題となる。そこで、セリシン溶液(S)及びセリシン・フィブロイン(1:1)混合溶液(S+F)を注入したテフロンシャーレを105℃の乾燥器中に静置して一定時間ごとに分子量を測定し、同じセリシン溶液を密閉した試験管中で加熱した場合と比較した。分子量の変化を図1に示す。

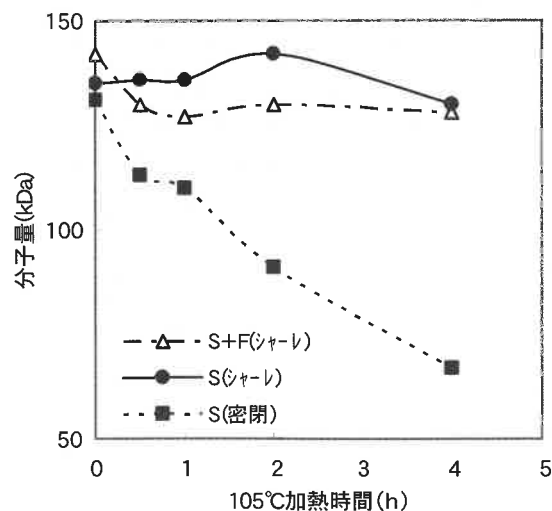


図1 加熱による分子量の変化(105℃)

セリシン溶液を密閉した状態で加熱した場合は、加熱時間が長くなるほど分子量は低下し、105℃4時間の加熱で分子量は加熱前の約半分の 70 kDa になった。一方、開放状態にあるシャーレ内の溶液の場合は、加熱 4 時間後もほとんど分子量の低下はみられなかった。

密閉した試験管内の溶液中では、セリシン分子も水分子も比較的自由に動き回ることができ、加熱によりセリシンは加水分解されて低分子化する。一方、水分がどんどん蒸発して濃縮されていくシャーレ内の場合は、分子運動は束縛され、加水分解に必要な水も失われるため、高分子の状態を保ったまま乾燥・フィルム化するのではないかと考えられる。

しかし105℃のままフィルムを完全に乾燥させると、作製したフィルムは乾燥しすぎて脆くなる。そこで今回は、乾燥の初期を 105℃で行い、後は 20℃で乾燥させる方法によりフィルムを作製した。

4.2 セリシン・フィブロイン混合フィルム

精練条件を、120℃30分・60分、130℃60分・120分に設定することにより、各々分子量が約 400、170、70、30 kDa の各セリシン水溶液（濃度約 1.5%）を作

製した。これに、前述の方法で作製したフィブロイン溶液を、0、25、50、75、100%になるように加えて混合し、前述の方法で乾燥させることにより、セリシン・フィブロイン混合フィルムを作製した。

作製したフィルムの20℃65% R.H. 及び 20℃95% R.H. における引張強度と伸び率を表1に示す。フィルムの水分率は 20℃65% R.H. 下ではいずれも約 15% 程度であった。

20℃65% R.H. における引張強度の結果から、セリシンの分子量が高いほどフィルムの強度は高いことがわかった。また、セリシンにフィブロインを 25% 混合したフィルムの強度は、セリシンのみの場合より低下するが、フィブロインの混合率を 50～75% とすると、セリシンのみの場合より強度は高くなった。

フィルムを 95% R.H. の高湿度下に置くとフィルムは柔軟になり、65% R.H. では脆くて測定不能であった低分子のフィルムも測定可能となった。特にフィブロインを 50～75% 混合したフィルムは、セリシン又はフィブロインのみのフィルムと比べてよく伸びるようになった。しかし、全体的に高湿度下では 65% R.H. の場合よりも引張強度は低下した。

表 1 セリシン・フィブロイン混合フィルムの引張強度と伸び率

セリシン分子量 (kDa)	フィブロイン 混合率 (%)	フィルム厚さ (μ m)	20℃65%R.H.		20℃95%R.H. (*2)	
			引張強度(kgf)	伸び率(%)	引張強度(kgf)	伸び率(%)
400	0	90	8.2	3.7	2.4	3.6
	25	100	7.0	3.7	3.2	6.4
	50	140	11.3	4.7	2.1	39.2
	75	110	10.4	3.9	2.7	39.9
170	0	110	5.5	3.8	2.6	6.0
	25	120	4.3	2.3	3.6	3.8
	50	110	9.1	3.9	2.5	38.3
	75	100	9.9	4.1	3.0	33.1
70	0	120	—(*1)	—	—	—
	25	120	—	—	1.2	11.0
	50	130	—	—	2.1	25.0
	75	100	9.0	3.8	2.5	27.7
30	0	130	—	—	—	—
	25	110	—	—	0.8	9.0
	50	120	—	—	1.7	36.0
	75	110	8.6	4.0	2.6	38.7
—	100	90	9.7	4.3	3.6	9.5

(*1) 空欄は、脆くて測定不能のフィルム

(*2) 20℃95% R.H. の恒温恒湿器内に 2 時間以上放置後、恒温恒湿室内 (20℃65% R.H.) に移動して直後に測定した値

4.3 グリセリン添加セリシンフィルム

次に、添加物がセリシンフィルムの物性変化に及ぼす影響を比べるため、グリセリン添加セリシンフィルムを作製し、セリシン・フィブロイン混合フィルムと比較した。4.2と同様の精練条件で生糸から抽出した4種類のセリシン水溶液に、グリセリンをセリシンに対して0、12.5、25、50重量%になるように添加して混合し、同様の方法で乾燥させることにより、グリセリン添加セリシンフィルムを作製した。これらのフィルムの20℃65%R.H.における引張強度、伸び率、水分率の測定結果を表2に示す。フィルムの引張試験は、フィルムの厚さの不均一や気泡の混入等の原因でバラツキの大きいものであり、1回の測定結果で判断するのは困難であるが、これらの結果から次のような傾向がみられた。

グリセリンを添加すると、添加率が高くなるほど水分率は高くなり、フィルムは厚くなる傾向がある。最も分

子量の高いセリシン(400kDa)にグリセリンを添加すると、グリセリンの添加率が増えるほどセリシンのみのフィルムよりも引張強度は低下し、反対に水分率の増加とともに伸び率は高くなる傾向にある。しかし強度が約3kgf以下になると、切断時までの伸び率の増加も抑えられることがわかった。また、分子量170kDaのセリシンでは、セリシンのみのフィルムは脆くて扱いにくい、グリセリンを添加することにより柔軟で扱いやすくなり、グリセリンを適量添加したものの方がセリシンのみのフィルムより強度は高くなった。セリシンが低分子になるほどフィルムの強度は低下し、分子量30kDaの場合は、グリセリンを添加しても強度の弱いフィルムしか得られなかった。

グリセリンを添加すると、セリシンフィルムの水分率が高くなり、水分がセリシン分子間の結合を緩和するためフィルムの強度が低下し、伸びが増加するものと考えられる。

表2 グリセリン添加セリシン混合フィルムの引張強度と伸び率

セリシン分子量(kDa)	グリセリン添加率(%)	フィルム厚さ(μm)	水分率(%)(*3)	引張強度(kgf)	伸び率(%)
400	—	90	12.8	8.2	3.7
	12.5	110	15.6	8.1	4.2
	25.0	110	21.8	4.3	38.2
	50.0	170	46.9	2.5	22.5
170	—	110	12.8	5.5	3.8
	12.5	120	15.2	8.0	5.1
	25.0	140	18.6	3.3	27.3
	50.0	160	31.4	2.1	14.6
70	—	100	11.9	—	—
	12.5	110	14.0	3.9	3.0
	25.0	120	19.5	2.5	9.5
	50.0	150	32.4	1.4	5.7
30	—	150	12.2	—	—
	12.5	130	14.6	—	—
	25.0	130	19.2	1.4	12.1
	50.0	190	33.2	0.8	0.8

(*3) 水分率は作製後のフィルムを一旦105℃で4時間乾燥し、デシケーター中に7日間保存後、再度20℃65%R.H.に5日間放置した時の水分率である。

4.4 フィルムの吸放湿性

次に、各フィルムを20℃65%R.H.から95%R.H.の高湿度状態に移動したときの吸湿性について調べた。

分子量400kDaのセリシンに、フィブロイン(F)又はグリセリン(G)を混合したフィルムの吸湿率の時間変化を図2に示す。

これらの結果から、セリシン・フィブロイン混合フィルムでは、フィブロインの混合率が高いほど、高湿度状態での吸湿率は低くなることがわかった。一方、グリセリン添加セリシンフィルムでは、グリセリンの添加率が高いほど吸湿率は高くなることがわかった。

このことより、セリシンは、フィブロインよりも高湿度状態で吸湿しやすいことがわかった。また、セリシンにグ

リセリンを添加することにより、更に吸湿しやすくなることがわかった。

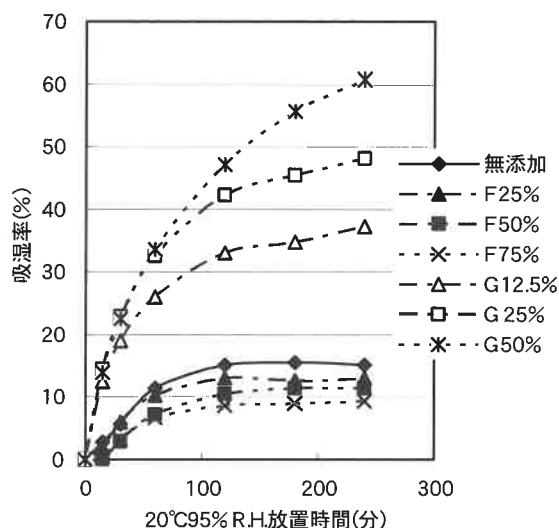


図 2 セリシン(400kDa)に F 又は G を混合したフィルムの 20℃65% R.H. から 95% R.H. への吸湿

次に各フィルムを 20℃65% R.H. から 105℃の乾燥器内に移動したときの放湿性について調べた。

その結果、セリシン・フィブロイン混合フィルムの場合は、フィブロイン混合率による放湿性の差はほとんど見られなかった。一方、グリセリン添加セリシンフィルムの場合は、グリセリンの添加率が高いほど放湿しやすいことがわかった。この場合、105℃4時間の乾

燥では絶乾重量に至らないことから、105℃48 時間乾燥後の重量を絶乾重量として水分率の算出に用いた。

5 まとめ

セリシン・フィブロイン混合フィルムを作製し、その物性について調べたところ、次のことがわかった。

- (1) セリシンの分子量が高いほどフィルムの強度は高い。
- (2) フィブロインの混合率が 50～75%のセリシン・フィブロイン混合フィルムは、セリシンのみのフィルムより強度は高い。
- (3) フィルム作製時に開放状態で加熱しても密閉状態で加熱する場合のような低分子化は起こらない。

本研究において適切な御指導をいただいた京都工芸繊維大学名誉教授 林良之先生に深く感謝します。

6 参考文献

- 1) 浜岡容子ら：平成 8 年度技術開発研究補助事業成果普及講習会用テキスト Ⅲ (1997)
- 2) 田中裕美ら：京都府織物・機械金属振興センター研究報告, 36, (2002)
- 3) 梁傳信、平林 潔：繊維学会誌, 46, 181-185 (1990)