

シルクフィルムに関する研究

濱 岡 容 子*
大 瀧 仁*
河 本 浩 明**

生糸を原料とした新規なシルクフィルムを作製するため、生糸を溶解させる溶媒の組成について調べた結果、生糸が溶解しやすい溶媒組成を見出した。生糸の溶解温度等の条件を変化させて調べた結果、生糸を溶解、透析、濃縮後のシルク溶液の分子量は、高温で長時間溶解処理するほど低下することがわかった。更に、作製したフィルムの強伸度等の物性も溶解温度等の条件により変化することがわかった。

1 はじめに

シルク(絹)は、近年、衣料用の繊維としてのみでなく、食品、化粧品、バイオ素材等多様な分野への応用研究が進められ、実用化されているものも多い。

シルクを構成するタンパク質には、絹繊維の本体であるフィブロインとその周囲を覆っているセリシンがあり、各々のタンパク質溶液からフィルムを作製することが可能である。

当センターで以前に実施した「セリシン・フィブロイン混合フィルムの作製について」の研究¹⁾では、フィブロイン混合率が 50～75%の場合に、強度の高い良質のフィルムが得られた。このフィブロイン 75%・セリシン 25%という組成は、生糸の組成と同じである。

セリシン溶液とフィブロイン溶液は、いずれも水溶性で相溶性があるが、実際にはセリシンのゲル化や混合時の気泡の混入等の恐れがあり、均等に混合するのはかなり困難である。

そこで、原料にセリシンを含有している生糸を用い、生糸をそのまま溶解してフィルム化することで、セリシンとフィブロインの両方のタンパク質を含有する新規なシルクフィルムを作製する方法について検討を行った。

本報では、まず、生糸を溶解させる溶媒の組成について検討を行い、最適な溶媒組成を見出した。

次に生糸の溶解温度、時間等の条件を変化させて調製したシルク溶液の分子量及び作製したフィルムの引張強度等を測定し、溶解条件との関係について検討した。

2 材料

2.1 試料

生糸 27 中(平均繊度 27 デニール、日本産繭)

2.2 試薬

塩化カルシウム(無水)、エタノールは、いずれも和光純薬製試薬特級を用いた。

2.3 機器

高速液体クロマトグラフ(HPLC)(島津製作所製 LC-20A)、オートグラフ(島津製作所製 AG-500B、AG-I/R)、紫外可視分光光度計(島津製作所製 UV-2450)恒温恒湿器(東京理化学器械製 KCL-2000W)、熱風定温乾燥器(島津理化学器械製 STAC-S45M)、ザルトリウス電子分析天秤(ザルトリウス社製 1712MP3)、純水製造装置(メルクミリポア社製 Elix Essential UV)を用いた。

3 方法

3.1 シルクフィルムの作製

3.1.1 生糸の溶解

溶媒組成がモル比で、塩化カルシウム:純水:エタノール=1:9.5:1.2 の混合溶媒を作製した。試料絶乾重量の 50 倍の溶媒を耐熱瓶に入れ、溶媒を室温まで冷却後に試料を加え、約 10 分間ガラス棒を用いて液中に浸漬させた後密閉し、所定温度の乾燥器内に所定時間静置することにより生糸を溶解させて、生糸溶解液を得た。溶解を判断する指標とするため、紫外可視分光光度計を用い、生糸溶解液の 600nm

* 企画連携課 主任研究員 ** 企画連携課 副主査

における吸光度を測定した。

3. 1. 2 溶解液の透析・濃縮

生糸溶解液をポリエステル製濾過紙(孔径 40~50 μm)でろ過後、透析膜(分画分子量: 14,000)に入れ、純水を 15 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 2・3 回透析を続けた。

透析終了後の液は、透析膜内に入った状態で風乾することにより濃縮し、前述の濾過紙でろ過して浮遊物を除き、シルク溶液を得た。

3. 1. 3 フィルム化

シルク溶液を直径 100mm のテフロンシャーレに注入し、105℃の乾燥器内で 1 時間、次いで 65℃の乾燥器内で 1 時間、更に 25℃40%R.H.の恒温恒湿器内に静置して乾燥させ、フィルムを作製した。

3. 2 分子量の測定

シルク溶液を煮沸水浴中で 1 分間加熱後、流水により約 40℃まで急冷し、孔径 0.45 μm のフィルタでろ過したものを試料とし、高速液体クロマトグラフ(HPLC)で、GPC カラム(Asahipak・GS-520HQ)を用い、カラム温度 40℃、流速 0.6ml/min、移動相は 50mM リン酸緩衝液+0.3MNaCl(pH7)とし、検出器には測定波長 210nm とした紫外分光光度計 SPD-10AVi を用いて測定した。検量線は、5 種類のタンパク質の混合物(オリエンタル MW-Marker(HPLC))を用いて作成し、分子量分布の計算は、LCsolution GPC により行った。

3. 3 引張試験

作製したシルクフィルムの試料を 24 時間以上 20℃65%R.H.の標準状態に静置した後、オートグラフを用いて、試料幅 20mm、試料長さ 40 mm、引張速度 10 mm/min の条件で、引張強度(最大点応力; kgf/mm²)と伸度(最大点ひずみ; %)を測定し、3 回測定の平均値を算出した。

3. 4 水分率

作製後のフィルムを 20℃65%R.H.の標準状態に 24 時間以上静置後の重量(W_1)及び、105℃で 48 時

間乾燥後の重量(W_2)を測定し、次式(1)により 20℃65%R.H.における水分率を算出した。

$$\text{水分率(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \cdots (1)$$

W_1 : 標準状態における試料の質量(g)

W_2 : 試料の絶乾質量(g)

4 結果と考察

4. 1 溶媒組成の検討

まず、フィブロインの溶解に用いたのと同様に、溶媒組成がモル比で、塩化カルシウム(CaCl_2): 純水(H_2O): エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) = 1:8:2 の混合溶媒(以下、単に「1:8:2」と略す。)を用い、約 2%の生糸の溶解を試みたが、溶解は困難であった。

そこで、生糸に含有されるセリシンが水溶性であることを考慮し、水の割合を増やして「1:9:2」にすると、生糸は煮沸 20 分でかなり溶解したが、未溶の残留物が残った。水の割合を増やして「1:10:2」にすると、生糸は煮沸 15 分でほぼ溶解した。更に水の量を増やして「1:11:2」にすると、煮沸約 30 秒で生糸は丸まり、溶解は無理であった。

そこで、この「1:10:2」付近の組成を詳細に調べるため、 CaCl_2 を 1 モル、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を 2 モルに固定し、 H_2O のみ 7.5~12 モルの範囲を 0.5 モルずつ変化させ、これらの溶媒に約 2%の生糸を浸漬させた試験管を煮沸水浴中で同時に加熱することにより生糸の溶解性を調べたところ、「1:9.5:2」の組成の場合が最も早く溶解し、次いで「1:9:2」及び「1:10:2」の場合がほぼ同時に溶解した。

次に、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の最適な組成割合を調べるため、 CaCl_2 を 1 モル、 H_2O を 9.5 モルに固定し、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ のみ 0~5 モルの範囲を 0.5 モルずつ変化させて調べたところ、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ が 1~1.5 モルの場合に溶解しやすいことがわかった。更に詳細に調べるため、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の 0.8~2 モルの範囲を 0.1 モルずつ変化させて調べた結果、生糸が最も溶解しやすい溶媒組成は、「1:9.5:1.2」であることがわかった。

4. 2 溶解温度変化

溶解温度がフィルムの性状に与える影響を調べるため、溶解時間を 20 時間に固定し、溶解温度を 55℃、65℃、75℃、85℃、95℃に変化させてフィルムを作製した。実際には、生糸 1.2g を 60g の溶媒

($\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:9.5:1.2$)に加え、約 10 分間ガラス棒で糸を液中に沈めて気泡を追い出し浸漬させた後密閉し、各温度に調整した乾燥器内に 20 時間静置後、振り混ぜて溶解させた。

20 時間溶解後の生糸溶解液の 600nm における吸

光度、透析・濃縮後のシルク溶液の重量平均分子量、作製したフィルムを 20℃65%R.H.の標準状態に 24 時間以上静置後に測定したフィルム厚さ、水分率及び引張試験の結果を表 1 に示す。

表 1 溶解温度変化(溶解時間:20 時間)

溶解条件		吸光度 (600nm)	分子量 (kDa)	フィルム				
温度(℃)	時間(h)			厚さ(μm)	引張強度(kgf/mm ²)	伸度(%)	水分率(%)	切断可否
55	20	0.29	310	103	4.7	3.9	18.6	○
65	20	0.11	220	98	5.7	4.1	18.5	○
75	20	0.09	120	92	5.0	3.4	17.8	△
85	20	0.08	46	92	4.9	3.3	18.3	×
95	20	0.08	33	97	3.9	3.1	18.2	×

生糸溶解の判断の指標として測定した 600nm における吸光度の値が約 0.1 以下となった場合に、目視でほぼ透明に溶解した状態と一致した。

各温度で 20 時間溶解した後の生糸溶解液の状態は、溶解温度が 55℃の場合は、不溶物が多くかなり濁っている状態であった。65℃の場合は、ほぼ透明だが少し濁りが見られた。75℃以上の場合は、吸光度も 0.1 未満となり、目視でもほぼ透明に溶解した状態であった。

生糸溶解液をろ過後、透析・濃縮し、ろ過して浮遊物を除き、シルク溶液を得た。溶解温度とシルク溶液の重量平均分子量の関係を図 1 に示す。

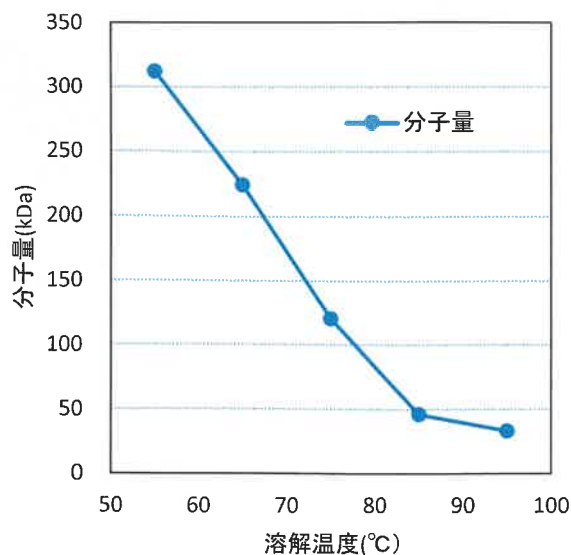


図 1 溶解温度と分子量

この結果から、溶解温度が高くなるほど、分子量は低下することがわかった。

シルク溶液を乾燥させて作製したフィルムを 20℃65%R.H.の標準状態に 24 時間以上静置後に測定した引張試験の結果を図 2 に示す。

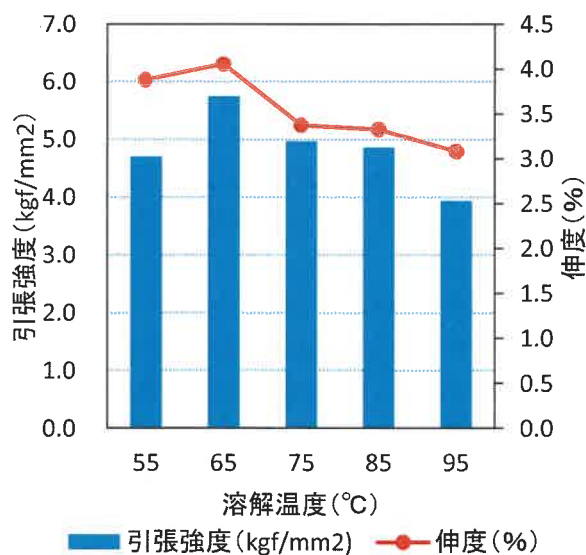


図 2 溶解温度とフィルムの強伸度

その結果、溶解温度 65℃の場合が引張強度・伸度ともに最も高い値となり、次いで 75℃の場合が強度の高い結果となった。

溶解温度 65℃のフィルムは、不溶物が少し残るが柔軟で、引張試験用切片を作製する際のフィルムの切断がスムーズにできた(表 1 の切断可否:○)。

75℃溶解のフィルムは、不溶物はほとんどなかったが、65℃のフィルムよりも硬くて柔軟性はなく、フィルム切断は少し困難であったが、何とか切断できた(表1の切断可否:△)。85℃及び95℃のフィルムは、フィルム切断時にひび割れが生じたため標準状態での切断を断念し(表1の切断可否:×)、一旦20℃80%R.H.に調整した恒温恒湿器内にフィルムを静置し、約30分後に再度20℃65%R.H.の標準状態に移動した後、フィルムを切断した。このように一旦80%R.H.の環境内で加湿することで、硬くて柔軟性のないフィルムも柔軟となり、ひび割れせずに切断することが可能となった。

以上の結果から、溶解時間を20時間とした場合には、65～75℃にフィルム作製の最適条件があると推測される。

4.3 溶解時間変化

次に、溶解温度を70℃とし、溶解時間を変化させてフィルムを作製した。実際には、4.2の場合と同様に、生糸1.25gを62.5gの溶媒中に浸漬後密閉し、70℃に調整した乾燥器内に静置し、所定時間経過後に乾燥器から取り出して振り混ぜ、生糸溶解液とした。

70℃で5～63時間溶解後の生糸溶解液の600nmにおける吸光度、透析・濃縮後のシルク溶液の重量平均分子量、作製したフィルムを20℃65%R.H.の標準状態に24時間以上静置後に測定したフィルム厚さ、水分率及び引張試験の結果を表2に示す。

表2 溶解時間変化(溶解温度:70℃)

溶解条件		吸光度 (600nm)	分子量 (kDa)	フィルム				
温度(°C)	時間(h)			厚さ(μm)	引張強度(kgf/mm ²)	伸度(%)	水分率(%)	切断可否
70	5	0.19	340	110	4.8	4.1	15.4	○
70	15	0.14	210	98	4.8	3.5	14.6	○
70	20	0.11	170	113	4.7	3.8	14.6	△
70	25	0.10	150	104	5.9	4.5	14.7	×
70	30	0.07	130	117	4.4	3.7	14.3	×
70	40	0.07	100	97	4.9	3.5	14.7	×
70	50	0.07	80	103	4.7	3.4	14.8	×
70	63	0.09	62	103	4.9	3.6	15.1	×

生糸溶解液の状態は、溶解時間5時間の場合は不溶物が多く残存し、液は濁った状態であった。15時間の場合は、生糸はかなり溶解していたが、少し不溶物が残る状態であった。20時間・25時間の場合は、ほぼ透明に近い状態であった。30時間以降は透明に溶解した状態であった。

生糸溶解液をろ過後、透析・濃縮し、ろ過して浮遊物を除き、シルク溶液を得た。溶解時間とシルク溶液の重量平均分子量の関係を図3に示す。

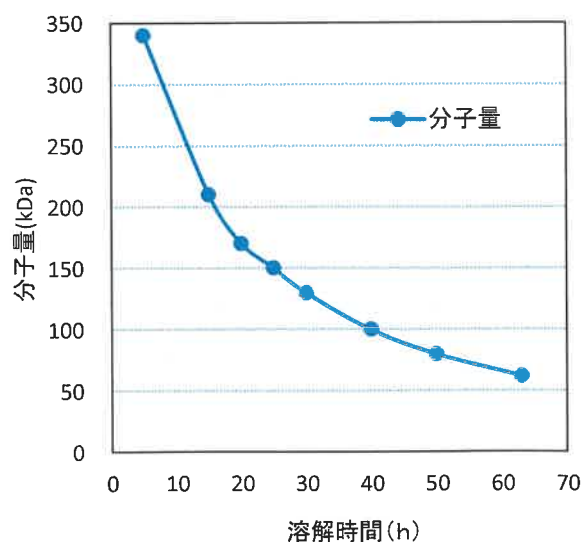


図3 溶解時間と分子量

この結果から、溶解時間が長くなるほど、分子量は低下することがわかった。

高温状態ではフィブロイン分子鎖の運動が激しく、溶媒である水分子及び Ca^{2+} 、 Cl^- は、徐々にフィブロインの非結晶領域、中間領域及び結晶領域へと侵入し、水素結合を切断する。この状態が長く続けば加水分解によりフィブロインの側鎖ばかりでなく、主鎖の切断も起こり、分子量が小さくなるため、高温で長時間処理するほど低分子化すると考えられる²⁾。

以上のことから、今後シルクフィルムを応用する場合には、溶解条件を制御することにより、用途に応じた分子量のフィルムを作製し提供できる可能性が示された。

シルク溶液を乾燥させて作製したフィルムは、溶解時間が 5 時間及び 15 時間の場合は、柔軟なフィルムで、 20°C 65%R.H.の標準状態でのフィルム切断がスムーズにできた(表 2 の切断可否:○)。 20°C 時間溶解のフィルムは、不溶物はほとんどなかったが、15 時間溶解のフィルムよりも硬くて柔軟性はなく、フィルム切断は困難であったが、何とか切断できた(表 2 の切断可否:△)。溶解時間が 25 時間以上のフィルムは、フィルム切断時にひび割れが生じた(表 2 の切断可否:×)ため、一旦 20°C 80%R.H.に調整した恒温恒湿器内にフィルムを静置し、約 30 分後に再度 20°C 65%R.H.の標準状態に移動した後、フィルムを切断した。**4. 2**の場合と同様に、一旦 80%R.H.の環境内で加湿することで、硬くて切断不能の状態であったフィルムも柔軟となり、ひび割れせずに切断することが可能となった。 20°C 65%R.H.の標準状態においてフィルム切断不能のフィルム(表 1 及び表 2 の×印)は、本来なら引張試験結果は「欠測」とするべきところであるが、参考のため実測値を掲載した。

このように、一旦 80%R.H.の環境内で加湿することで、かなり強伸度の高い結果が得られた。

70°C で 20 時間溶解したフィルムの強伸度が予想よりも低かった理由としては、 20°C 65%R.H.の標準状態でのフィルム切断が極めて困難であったことから、フィルム切断面に微細な亀裂が生じていた可能性も考えられる。これらの結果から、硬くて脆いシルクフィルムであっても、一旦吸湿させることで、強伸度が回復する可能性が示された。

以上の結果から、シルクフィルムの引張試験は環境湿度条件の影響を受けやすいことがわかったので、シルクフィルムの乾燥、調湿条件、及び水分率と強伸度の関係等については、今後の検討課題である。また、シルクフィルムの性能を調べる方法として引張試験以外の試験方法についても検討する必要があると考えられる。

5 まとめ

生糸を原料とした新規なシルクフィルムの開発を目的として研究を行った結果、次の知見が得られた。

- (1) 生糸を溶解させる溶媒の組成について検討した結果、 $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ のモル比が 1:9.5:1.2 の溶媒組成の場合に、生糸は最も溶解しやすいことがわかった。
- (2) 生糸を溶解、透析、濃縮した後のシルク溶液の分子量を測定した結果、高温で長時間溶解するほど分子量は低下することがわかった。
- (3) 生糸の溶解条件について検討した結果、溶解温度により作製したフィルムの引張強度等の物性が変化することがわかった。

参考文献

- 1) 浜岡 容子ら;京都府織物・機械金属振興センター研究報告, No.39(2005), p.1
- 2) 梁 傳信、平林 潔;繊維学会誌, Vol.46, No.5 (1990), p.181