

シルクフィルムの機能性向上に関する研究

河 本 浩 明*
大 瀧 仁**
齋 藤 遼***
濱 岡 容 子*

生糸を原料としたシルクフィルムにセルロースナノファイバー(CNF)を添加し、物性の変化を検討した結果、CNFの添加量によりフィルムの強度及び伸度が特徴的に変化することを見出した。また、シルクタンパク質の分子量の違いによってもCNF・シルク混合フィルムの物性が変化することが示唆された。

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。

セリシン溶液とフィブロイン溶液の混合フィルムを作製すると、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ったが、当センターで昨年度に実施した「シルクフィルムに関する研究¹⁾」において、生糸を原料としたフィルムを作製することに成功した。

本報では、この生糸を原料としたシルクフィルムを用い、主に強度を中心とした物性の改善を実現させる添加剤として、セルロースナノファイバー(以下、CNF)に着目し、これらを用いて検討を行った。CNFは、木材等を原料として物理的または化学的処理によって数nm～数百nmまで解繊されたセルロース繊維の総称であり、優れた強度、分散安定性及びガスバリアー性等を有しており、近年樹脂等の物性改善に用いられている。

2 材料

2.1 試料

生糸 27 中(平均繊度 27 デニール、日本産繭)

CNF(第一工業製薬株式会社製レオクリスタ C-2SP)

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)、熱風定温乾燥器(島津理化製 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。溶媒が熱いうちに試料と試料絶乾重量の50倍(重量比)の溶媒を耐熱瓶に入れ、約2分間ガラス棒を用いて液中に浸漬させた後密閉し、90℃の乾燥器内に約4時間静置し、生糸溶解液を得た。なお、溶解条件は、紫外可視分光光度計を用いた生糸溶解液の600nmにおける吸光度が0.1以下であることとした。

3.1.2 溶解液の透析・濃縮

生糸溶解液を定量濾紙 No.5A(アドバンテック東洋社製)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

* 企画連携課 副主査

** 企画連携課 主任研究員

*** 企画連携課 技師

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3回以上透析を続けた。

透析終了後の液は、透析膜内に入った状態で吊るし、扇風機で送風しながら室温で約20時間風乾することにより重量比約25%まで濃縮し、前述の濾紙でろ過して浮遊物を除き、約2.7%のシルク溶液を得た。

3.1.3 フィルム化

シルク溶液と所定量の CNF 溶液を三角フラスコに入れ、気泡が入らないように穏やかに混合し、直径100mm のテフロンシャーレに注入し、水平に調整した40℃の乾燥器内に約20時間静置して乾燥させ、フィルムを作製した。なお、CNF 溶液については、2%水分散液を純水で0.3%に薄め、約10分間激しく攪拌し均一に分散させた後、気泡をできるだけ取り除いたものを使用した。これは今回用いた CNF 溶液は0.3%以下の濃度でなければ粘度が高く、均一に計量、混合できないためである。

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 μ m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))を用いて作製し、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40mm、引張速度10mm/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。

4 結果と考察

4.1 CNF 添加とフィルムの強度

CNF 濃度がフィルムの性状に与える影響を調べるため、フィルム中の CNF 濃度(固形分)が0%、1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%となるようにフィルムを作製した。実際には、生糸を50倍量の溶媒(CaCl₂:H₂O:C₂H₅OH=1:9.5:1.2)で溶解し、透析・濃縮後のシルク溶液に所定量の0.3%CNF溶液を加え、三角フラスコ内で穏やかにふりまぜ完全に混合させた溶液をテフロンシャーレに注入し、水平に保たれた40℃の乾燥機内で乾燥させることによりフィルムを作製した。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及び引張試験の結果を表1及び図1に示す。

表1 CNF 濃度とフィルムの強伸度

CNF濃度(%)	0	1	5	10	20	30	40	50	100
厚さ(μ m)	121	218	149	116	62	49	41	27	—
引張強度(kgf/mm ²)	5.48	2.80	1.75	1.81	1.42	1.52	5.62	8.37	—
伸度(%)	5.01	3.96	2.35	1.74	1.54	1.49	3.56	6.31	—

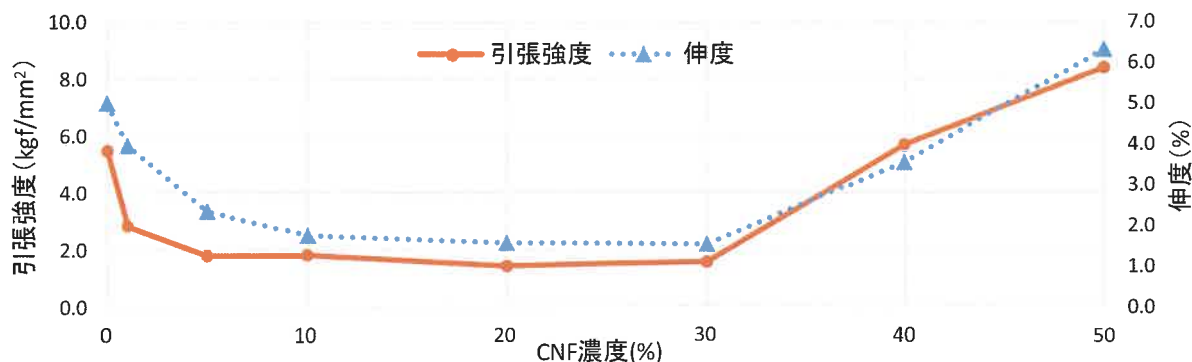


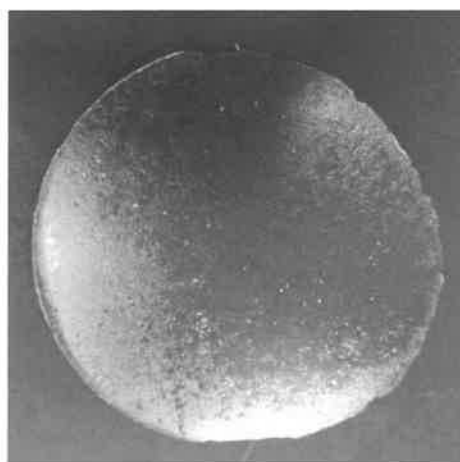
図1 CNF 濃度とフィルムの強伸度

各濃度とも溶液の状態では完全に混合できている状態であったが、乾燥後のフィルムではシルクのみ
のフィルムは透明であるが、CNF 濃度が 40%までは
濃度が上がるにつれて透明度が下がっていき、不溶
物のような凹凸が目視にて確認できた。さらに CNF
濃度に比例してひび割れ等が確認され、明らかに柔

軟性が欠け脆い状態であり、シャーレからの剥離、引
張試験用サンプルの作製のための切断等も困難で
あった。CNF 濃度が 50%になるとフィルムの凹凸は
目視にてほぼ確認できなかった。また、比較のため
に同様の方法で CNF 単独のフィルム作製を試みた
が、フィルムの作製はできなかった。



CNF 濃度 0%



CNF 濃度 1%
(濁り及び表面に凹凸が確認できる)



CNF 濃度 50%
(白く見える点は気泡)



CNF 濃度 100%
(フィルムの形を形成できなかった)

図2 CNF・シルク混合フィルム

以上のことから、今回の条件ではCNF濃度が50%、
すなわちシルク:CNF の乾燥重量が1:1の時に強度、
伸度ともに最も優れたフィルムができることがわかっ
た。また、CNF 単独では同様のフィルムが作製できな
かった理由として、乾燥中に CNF 溶液の水分が少な

くなっていくにつれ、CNF 同士が強力的に結合していく
ことにより過度に凝集し、フィルムの形を維持できなく
なるためと考えられる。これらのことから、シルクタンパ
ク質が CNF フィルムの物性を改善させる可能性が示
唆された。CNF 同士が凝集する原因としては、分子

間相互作用が考えられるが、シルクタンパク質の存在下ではシルクを構成するアミノ酸(グリシン、アラニン、チロシン等)とCNFが相互作用を生じることにより、主に水素結合を主体としたCNF-シルク複合体を生じることによりCNF同士での結合が抑制され、フィルムの形を維持しているものと推測される。また、CNF濃度が50%のフィルムでは、フィルム内部に多数の気泡の存在が確認され、フィルム強度等に影響を及ぼすものと考えられる。どのように高濃度CNF溶液から完全に気泡を取り除くかは今後の課題である。

4.2 シルクの分子量とCNF添加効果

様々な濃度のCNF・シルク混合フィルムの物性を

検討していると、CNF濃度が0.1%までの間にフィルム強度が向上する現象が一部で確認できた。その原因についてはシルク溶液の分子量にあるのではないかと考え、生糸の溶解時間を4h、17h、24hと変化させることにより、230kDa、48kDa、39kDaの異なる分子量のシルク溶液を作製した。これを所定量の0.3%CNF溶液と混合することにより作製したフィルムを20℃65%R.H.の標準状態に24時間以上静置後に引張試験を行い引張強度の検討を行った。表2及び図3にその結果を示す。なお、分子量39kDaのフィルムは非常に脆く、CNF濃度が5%においては試料の作製が不可能であったため欠測としている。

表2 分子量とフィルムの強伸度

CNF濃度 (%)	分子量(MW): 230kDa			分子量(MW): 48kDa			分子量(MW): 39kDa		
	厚さ(μm)	引張強度 (kgf/mm ²)	伸度(%)	厚さ(μm)	引張強度 (kgf/mm ²)	伸度(%)	厚さ(μm)	引張強度 (kgf/mm ²)	伸度(%)
0	121	4.86	5.02	136	5.07	4.94	136	4.16	4.23
0.05	108	6.18	5.42	120	3.67	3.18	145	2.93	3.65
0.1	110	5.66	5.14	105	3.23	3.05	143	2.35	2.99
1	145	3.34	3.67	145	1.31	1.53	192	0.55	1.47
2.5	180	2.30	3.34	163	0.41	1.12	227	0.52	1.65
5	248	1.20	2.50	145	0.60	1.94	—	—	—

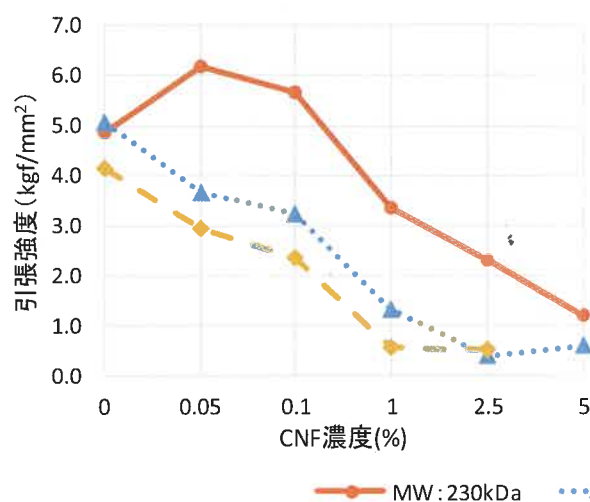


図3-1 分子量とフィルムの引張強度

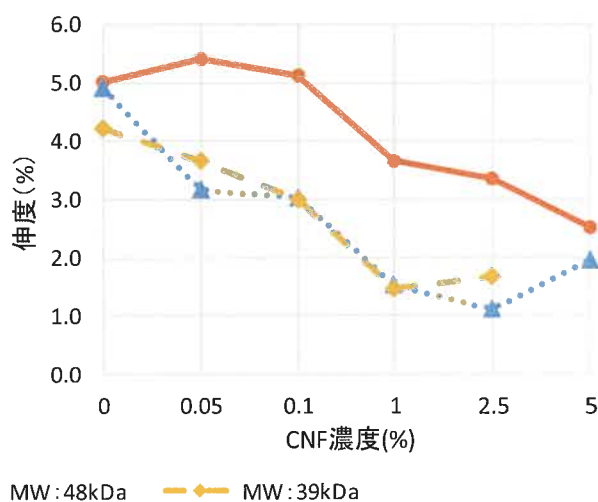


図3-2 分子量とフィルムの伸度

分子量が230kDaの試料ではCNF濃度が0.1%までは引張強度・伸度ともにわずかに増加する傾向が見られた。また、分子量が48kDaと39kDaの試料ではCNF濃度が低いほど引張強度・伸度が減少する結果となった。これにより、シルクタンパク質の分子量

によりCNF添加の挙動が異なることが示唆された。強度等を増加しようとするならば、高分子量の試料でフィルム作製を行うことが良い結果を得られる可能性が高いことが推測される。

シルクタンパク質とCNFはともに親水性であり、水

溶液中では良好に分散・混合するが、今回作製したフィルムにおいては CNF の添加量によっては、強度等を低下させる現象が見られた。これは水分量が少なくなるとシルクタンパク質と CNF が分離しようとするためと考えられ、乾燥状態でも両者の混合状態を保つことが可能であれば、より物性のコントロールが容易になると考えられ、乾燥状態においても分散・混合等を維持できる添加剤や加工方法等の検討が必要であると考えられる。

5 まとめ

シルクフィルムへの CNF 添加の効果について検討した結果、次の知見が得られた。

- (1) フィルムにおける CNF 濃度が 0.1% 以下の場合、フィルムの強度はほぼ同程度であるが、0.1%～30% の濃度でフィルム強度が低下し、40% 以上の濃度で再び強度が増すことがわかった。
- (2) CNF 溶液を 100mm のテフロンシャーレに注入し、40℃ で乾燥させる方法では CNF 単独のフィル

ム作製は困難であったが、シルク溶液の添加によりフィルム作製が可能であることから、シルク溶液が CNF フィルムの物性を改善させることが示唆された。

- (3) シルクタンパク質の分子量の違いによって、CNF 添加の効果が異なることが示唆された。

参考文献

- 1) 濱岡 容子ら; 京都府織物・機械金属振興センター研究報告, No.51(2017), pp.1
- 2) 大川 淳也; 繊維機械学会誌, Vol.70, No.2(2017), pp.98
- 3) 高木 康雄; 名古屋市工業研究所研究報告, No.101(2016), pp.16
- 4) 村井 まどから; 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第 11 号(2016), pp.104
- 5) 玉田 靖; 繊維トレンド, 11・12 月号(2016), pp.25
- 6) 山田 和志; Netsu Sokutei; 36 (5)(2009), pp.271