

# セリシentanパク質誘導体の合成に関する研究

## —その物理化学的特性に関する検討—

小林 哲\*

浅田 聡\*

浜岡 容子\*\*

山崎 正夫\*\*\*

絹を精練する際に廃棄されているセリシンの有効利用法のひとつとして、セリシンをヘキサメチレンジアミン、セバコイルクロリドと共重合させてセリシentanパク質誘導体の合成を試みた。

その結果セリシentanパク質誘導体ナイロンの吸湿性が向上し、セリシンの繊維加工剤としての有用性が示唆された。

### 1 はじめに

セリシンはフィブロインとともに絹を構成するタンパク質であるが、その優れた有機素材としての可能性が期待されているにもかかわらず、精練の際に廃棄されているのが現状である。

フィブロインについてはコーティング剤、化粧品、機能性材料など様々な応用されている<sup>(1)(2)</sup>。一方、セリシンの化学的特性についての研究に関しては未だ十分に蓄積されておらず、しかもその応用例についてはほとんど報告がない。

しかし近年、セリシンの繊維加工剤としての利用法が見出され始めており、繊維の吸湿性の向上や帯電性の改善などに有効であることが示唆されている<sup>(3)(4)(5)</sup>。また、浅井らにより幾つかのセリシentanパク質誘導体(SPD)の合成が手掛けられている<sup>(6)</sup>。

本研究では、6,10-ナイロンを合成する際、水相にセリシンを溶解して共重合させた、セリシentanパク質誘導体の吸水率とその特性について検討を加えた。

### 2 材料

#### 2.1 試料

生糸（平均繊度：30.39 デニール、日本産繭）

#### 2.2 試薬

*n*-ヘキサン（和光純薬・試薬特級）、ヘキサメチレンジアミン（和光純薬・試薬一級）、セバコイルクロリド（和光純薬・試薬一級）、カヤステインQ（日本化薬）

### 3 装置

高圧蒸気処理装置（RCS-60/10SR, 日阪製作所）、冷却機（ECS-80, 東京理化工械）、凍結乾燥機（FDU-810, 東京理化工械）、フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR-8200 PC, 島津製作所）、示差走査熱量計（DSC-6200, セイコー電子工業）

### 4 方法

#### 4.1 セリシentanパク質誘導体の合成

生糸の精練は浜岡らの方法<sup>(7)</sup>により 120°C、30 分の条件で行った。さらに抽出したセリシン溶液を凍結乾燥し、得られた粉末を用いた。

また、SPD の合成は次のように行った<sup>(7)</sup>。所定量の、凍結乾燥によって得られたセリシン粉末とヘキサメチレンジアミン 0.58 g に蒸留水 10 ml を加えて溶解し、これを溶液 1 とした。また、セバコイルクロリド 0.9 g に 10 ml の *n*-ヘキサンを加えて溶解し、これを溶液 2 とした。そこで溶液 1 の界面が乱れないように溶液 2 を壁面を伝わせながら加え、界面に生じた膜をピン

\* 技術課 技師

\*\* 技術課 主査

\*\*\* 技術課 主任研究員

セットでつまみ出し、樹脂製の棒で巻きとった。さらに *n*-ヘキサンで十分洗浄してマングルで絞って脱水した後、乾燥させた。乾燥後、さらに熱水で約 1 時間洗浄したものをマングルで絞って脱水し、十分に乾燥させた後分析に供した。

## 4.2 セリシタンパク質誘導体の分析

### 4.2.1 吸湿率の測定

吸湿率の測定は、乾燥した試料を 20 °C, 65 % R.H. の環境で保管し、重量の経時的な変化を測定することで行った。なお、吸湿率(%)は次の式で表した値である。

$$\frac{(\text{ある時刻の重量} - \text{絶乾重量}) \times 100}{\text{絶乾重量}}$$

### 4.2.2 セリシタンパク質誘導体の赤外吸収特性の分析

IR スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計を用いて、KBr 錠剤法によって作成した分析用試料を、4,000  $\text{cm}^{-1}$  から 400  $\text{cm}^{-1}$  の範囲で測定した。

### 4.2.3 セリシタンパク質誘導体の熱分析

アロジン処理済アルミニウム製密封容器に、20 °C, 65% R.H. の環境で水分率がほぼ定常状態となった試料を約 3 mg を封入し、示差走査型熱量計を用いて昇温速度 2 °C/min. で 20 °C から 400 °C の範囲で DSC 測定した。

## 5 結果と考察

上記の方法で合成した SPD は、 $\text{H}-[\text{HN}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8\text{CO}]_n\text{-OH}$  の分子鎖のアミド結合間にセリシン分子を導入することを目的としたものである。この合成によって得られた SPD に導入されているセリシン分子はランダムに分子鎖に入り込んでいるか、または枝分かれしてアミド結合を形成しているものと考えられる。なお、セリシンの濃度を 0.5 % に調整して得られた SPD は合成した 6,10-ナイロンと比べると強度が低く引っぱりに対して脆かった。

また、合成した SPD の染色性について調べるために、繊維鑑別用染料・カヤステイン Q の 1 % 溶液を用いて

染色し対照の濃さを基準として目視判定により濃さを + で表わした (表 1)。溶液 1 に含まれるセリシンの濃度によって染色性が異なった。

また、セリシンを導入することによって吸湿性能にどのような影響を及ぼすか、経時的な吸水率の変化を

表 1 溶液 1 中に溶解させたセリシンの濃度と合成した SPD を染色した後の色の濃さの関係。

| 濃度(%) | 0  | 0.25 | 0.50 | 1.0 | 2.0 |
|-------|----|------|------|-----|-----|
| 色の濃さ  | +- | ---  | --   | +   | +   |

調べるために、上記のようにして合成した 6,10-ナイロン(std.) とセリシンの濃度を 0.5 % に調整して得られた SPD の吸湿率を比較した (図 1)。

測定開始直後から 24 時間経過後までの吸湿速度 (吸湿率曲線の接線の傾き) は、SPD が std. に比べてはるかに大きく、3 倍の速さで最大吸湿率に達し、約 120 時間後にほぼ定常状態に達した。

セリシンを共重合することによって、セリシンを構成しているアミノ酸の約 30 % を占めるセリンには、極性基である  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  が存在し、その中の酸素原子によって水分子との静電的な相互作用が起こすことが、吸湿性の増大の要因となっているものと思われる。

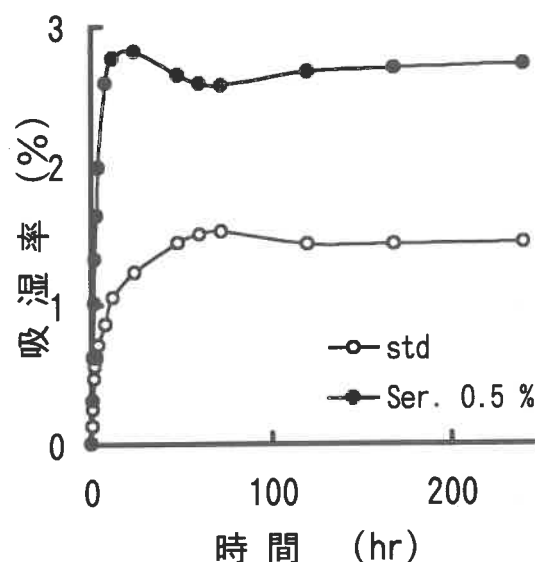


図 1 20 °C, 65% R.H. の環境における吸湿率の経時変化の平均値。

○:標準試料(16例)、●:セリシンの濃度を0.5%に調整して得られた試料(8例)。

SPDを合成する際のセリシン濃度が吸湿性に及ぼす影響について調べた(図2)。溶液1に加えるセリシンの濃度を变化させて合成した試料を20℃, 65% R.H.の環境に保管し、10日後のそれぞれの吸湿率を比較し、各8例の対照と試料の吸湿率について、Student's t-testによって統計処理を行った。図2において、\*\*は1%の危険率で対照に対して有意な差があることを示している。

セリシン濃度が0.5%の時、吸湿率は約1.9倍に、1.0%の時、吸湿率は約1.6倍に増加した。しかしながら、吸湿率の増加のセリシン濃度に対する依存性はみられなかった。

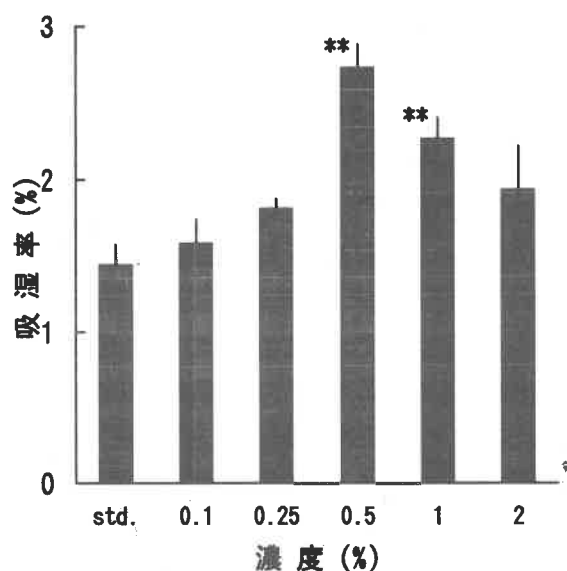


図2 SPDの合成に用いたセリシン濃度と吸湿率の関係。

また、6,10-ナイロンとSPDの熱特性を比較するため、示差走査熱量を測定した(図3)。試料は絶乾後、20℃, 65% R.H.の環境で10日以上保管し、水分率がほぼ定常状態に達したものをを用いた。

対照とセリシンの濃度を1%に調整して合成したSPDのDSC曲線は、128℃付近と164℃付近に吸熱反応のピークが観察された。前者は6,10-ナイロンの

融点を表し、後者は分解温度を表しているものと考えられる。しかし、セリシンの濃度が0.10%、0.25%、0.5%のときは128℃付近には吸熱反応のピークは現れなかったが、211℃付近に吸熱反応のピークが現れた。しかも150℃まで加熱した後の試料を比較したところ、128℃付近に吸熱反応のピークが現れなかった試料には溶解した形跡が認められなかった。またいずれにも、40℃付近に浅田らの報告<sup>9)</sup>に見られるようなセリシンに特異的なピークは観察されなかった。

表2 セリシンの濃度とSPDの融点。

| 濃度(%) | 0     | 0.1   | 0.25 | 0.5 | 1     | 2     |
|-------|-------|-------|------|-----|-------|-------|
| 融点(℃) | 127.8 | 121.9 | ND   | ND  | 127.2 | 128.8 |

(ただしNDは検出されなかったことを示す。)

セリシンと6,10-ナイロンが層分離しているならば、セリシンは重合反応に関与できないため、6,10-ナイロン由来の吸熱反応のピークが観察されるものと考えられる。このことはセリシンが高濃度で存在する場合はセリシンは分子間で会合しやすい状態で存在していることから推測される<sup>9)</sup>。この場合は、セリシンとヘキサメチレンジアミンの混合液(溶液1)が均一に混合できなかった、つまりセリシン分子が会合することによって、大幅に分子量が増大して二層分離が起こるものと考え、6,10-ナイロンのDSCに見られるような吸熱反応が存在している結果から、高濃度のセリシン存在下ではSPDの合成が困難となることが考えられ、ヘキサメチレンジアミンとセバコイルクロリドが直接界面重合している可能性が考えられる。

逆に低濃度のセリシン存在下では、溶液1中でセリシン分子とヘキサメチレンジアミンが均一に混合しやすい状態で存在し、そのため塩基性溶液中にあるヘキサメチレンジアミンと陰イオンとして存在しているセリシンが均一に存在しやすく、さらにそれがセバコイルクロリドと界面重合してSPDが合成されるものと考えられる。その結果、セリシンを低濃度で混合した溶液1を用いた場合は、対照および高濃度のセリシンを用いて合成したものに現れたピークが消失したものと考えられる。またこの結果は表1で得られた、溶液1

に混合させるセリシンの濃度による染色性の違いと関連していることを示唆している。

以上の結果から、高濃度のセリシンを用いた場合はセリシン分子が適切に重合できない可能性が考えられ

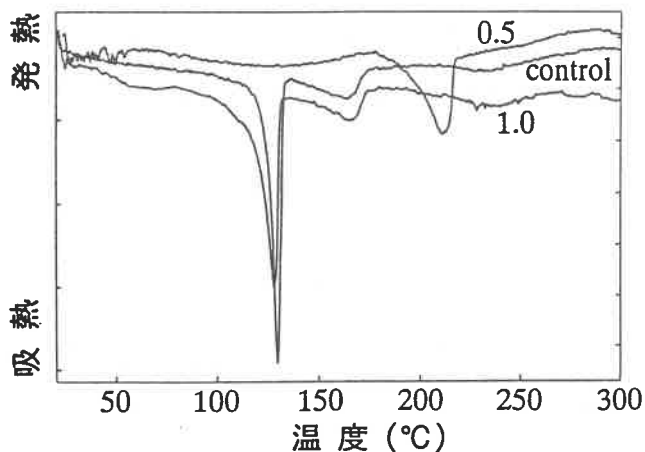


図3 セリシンの濃度を変化させて合成した SPD の DSC 曲線。

表3 セリシンの濃度と SPD の分解温度。

| 濃度(%)    | 0     | 0.5   | 1     |
|----------|-------|-------|-------|
| 分解温度(°C) | 163.5 | 210.7 | 164.1 |

る。逆に低濃度の条件下、つまりセリシン分子が会合しにくい場合にはセリシンは重合に関与できるものと思われる。しかし、セリシンを高濃度用いた試料を作成した時の残液を分析したところ、残液にはセリシンが存在しなかったことから、この場合セリシンは反応には直接関与せず、表面に付着しており洗浄によって取り除かれたものと思われる。

また、セリシンの導入による分子形態の変化を検討するために赤外吸収スペクトルの測定を行った（図4）。

図4に示すように、(A)と(C)は吸収の特徴が非常に似通っており、(B)のそれとは異なっていることが分かる。特に(B)では  $1530\text{ cm}^{-1}$  から  $1200\text{ cm}^{-1}$  にかけて幅広いピークが観察され、特に  $1500\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはセリシンの結晶の  $\beta$  構造に由来するものと考えられ、セリシンが反応に関与することによって SPD の分子の形態に変化を来す可能性が考えられる。従って DSC の結果とあわせると、セリシンが 6,10-ナイロンを化学修

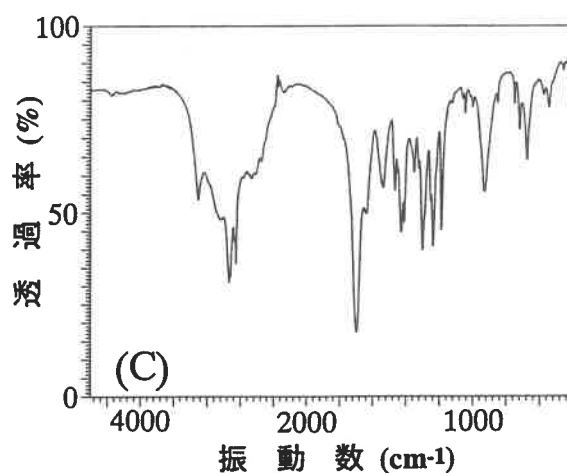
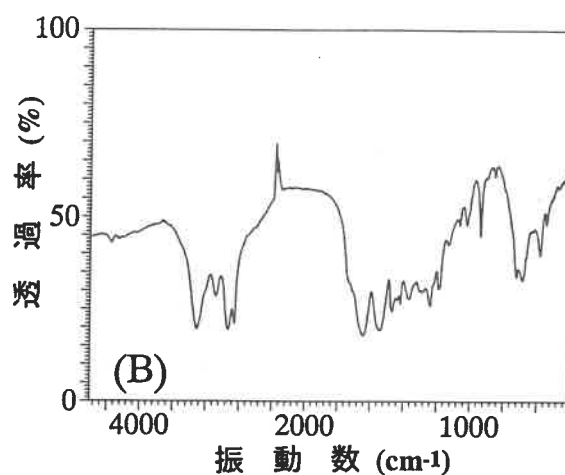
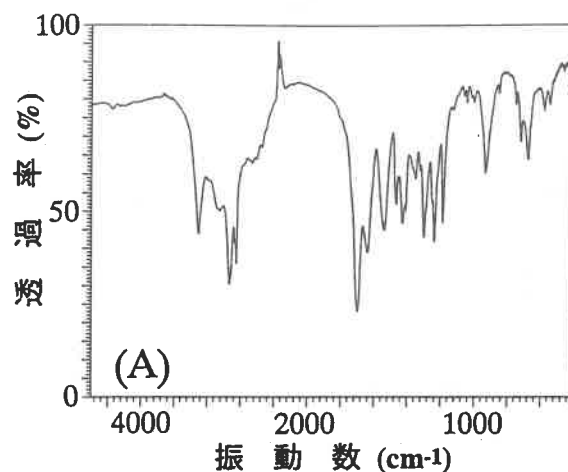


図4 SPD の IR スペクトル。

(A) standard、(B) 溶液1のセリシン濃度を 0.5 % にしたもの、(C) 溶液1中のセリシン濃度を 1 % にしたもの。

飾することによって熱的な特性が変化しているものと思われる。

## 6 まとめ

セリシントンバク質誘導体 (SPD) のひとつとして、セリシン、ヘキサメチレンジアミン、セバコイルクロリドの共重合を試みた。その結果次の知見を得た。

- (1) SPD の吸湿性はセリシンの濃度に依存せず、セリシンの濃度が 0.5 % において最大となる。
- (2) 得られた SPD の熱特性は 6,10-ナイロンのそれと大きく異なり、熔融せず約 220 °C で分解する。
- (3) セリシンを高濃度で用いた場合、セリシンは分子間で会合が起こり共重合に関与できなり、SPD が合成される際にセリシンが取り込まれにくくなっている可能性が考えられる。

以上の結果から、セリシンは吸湿補助剤としての効果が期待できるが、繊維等への付与方法については今後一層の検討が必要である。

## 7 参考文献

- (1) 中山博：繊維誌, 2, 258 (1989)
- (2) 朝倉哲郎ら：繊維誌, 2, 252 (1989)
- (3) 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)
- (4) 秋山大二郎ら：日蚕雑, 62, 392 (1993)
- (5) 浅井紀夫ら：京織指研報, 28, 9 (1994)
- (6) 浜岡容子ら：京織指研報, 31, 13 (1997)
- (7) 佐藤智典：現代化学, 317, 51 (1997)
- (8) 浅田聡ら：京織指研報, 31, 1 (1997)
- (9) 小林哲ら：京織指研報, 31, 8 (1997)