

シルクフィルムの機能性向上に関する研究(第2報)

河本 浩明*
齋藤 遼**
川端 久之**
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、グリセリン等の添加によるCNF・シルク混合フィルムの物性改善についても知見を得られた。

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。

本報では、2017年度に引き続き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CNF・シルク混合フィルム(以下、混合フィルム)を作製し、物性の検討を行った。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(株式会社スギノマシン製 BiNFis AFo-10002)

2.2 試薬

塩化カルシウム(無水)、エタノール、グリセリン、尿素及びクエン酸(無水)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)、フーリエ変換赤外分光装置(Thermo Fisher Scientific 製 Nicolet iZ10)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

* 企画連携課 副主査 ** 企画連携課 技師

ろ過して浮遊物を除き、分子量約 20 kDa、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 100 mm のテフロンシャーレに注入し、水平に調整した 40 °C 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、気泡をできる限り取り除いたものを使用した。

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 °C 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 °C、流速 0.6 ml/min、移動相は 50 mM リン酸緩衝液+0.3 M NaCl (pH7) とし、検出器には測定波長 210 nm 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 °C 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 20 mm、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。

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 %、5 %、10 %、20 %、30 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、100 % となるようにフィルムを作製した。これらのフィルムを、20 °C 65 % R.H. の標準状態に 24 時間以上静置した後、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	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
厚さ(μm)	133	153	174	107	51	45	42	42	42	43	41	40
引張強度(kgf/mm ²)	5.25	2.58	1.75	1.47	1.10	5.05	6.26	7.08	6.81	6.89	6.50	4.50
伸度(%)	4.83	3.93	2.35	2.07	1.80	1.74	3.20	3.17	2.92	3.02	3.69	4.02

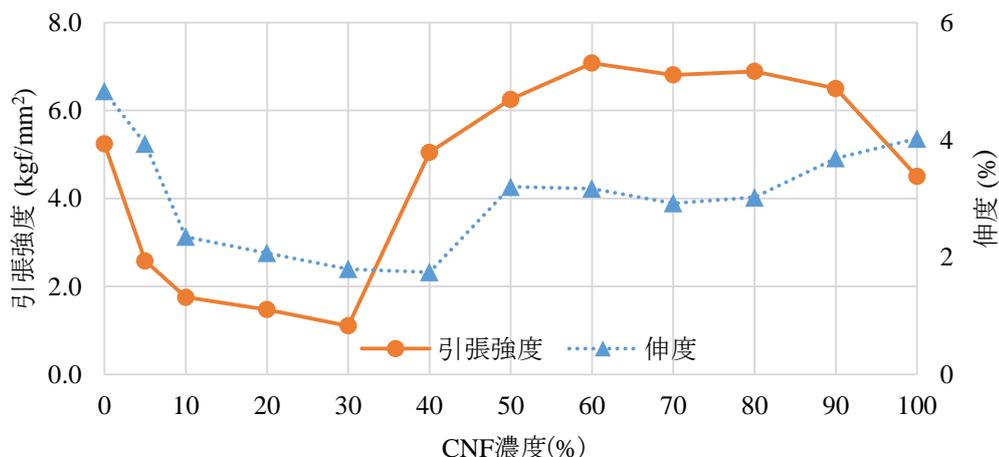


図 1 CNF 濃度とフィルムの強伸度

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で確認できた。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 50 % 以上のフィルムについては、凹凸は減少し、シャーレからの剥離や引張試験用サンプル作製なども支障なかったが、CNF100 % のフィルムに関しては今回の作製方法ではやや湾曲したフィルムとなり、フィルムとして良好な形状を得られなかった。

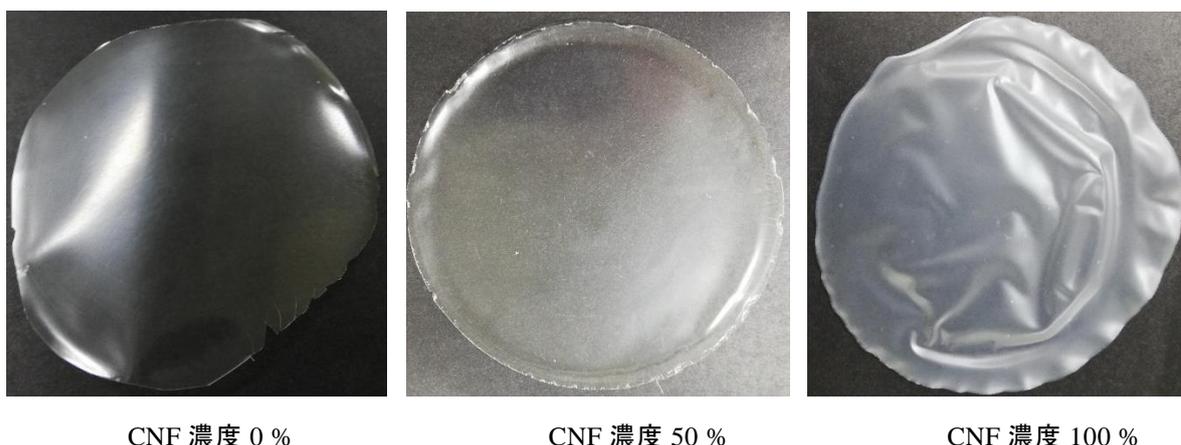


図 2 CNF・シルク混合フィルム

以上のことから、今回の条件では CNF 濃度が 60 %、すなわちシルク:CNF の乾燥重量が 2:3 の時に最も強度の高いフィルムができることがわかった。

また、CNF フィルムについてはシルクを 10~50 % ほど添加したフィルムの強度が高く、フィルムの形状としても良好なことから、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も示唆された。

適度な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、強度を高めているものと推測される。

4.2 混合フィルムに対する添加剤の効果

混合フィルムの物性を改善するべく、さらなる添加剤による効果の検討を行った。添加剤としては食品や医薬品に用いられ、樹脂の可塑剤にも使用されているグリセリン及び尿素、また、セルロースの架橋剤として知られているクエン酸を使用した。クエン酸については架橋反応後の物性を検討するため併せて熱処理(160 °C、120 sec)を行った。架橋反応の確認については架橋処理前後の赤外吸収スペクトル(IR)によって確認を行った(図 3)。

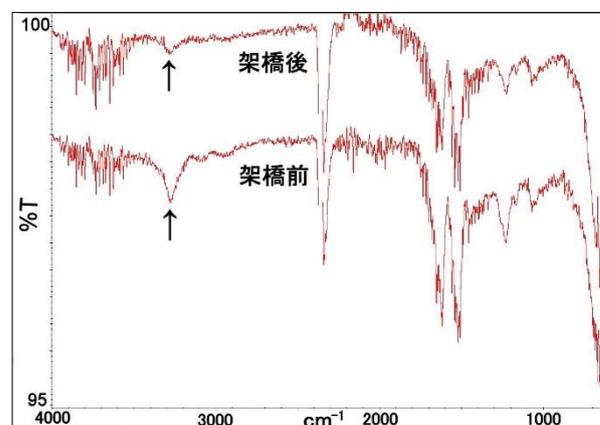


図 3 架橋前後の混合フィルムの IR スペクトル

3250 cm^{-1} 付近(図 3 の \uparrow)の O-H 結合のピークが減少していることから、この熱処理条件下においてクエン酸とシルクタンパク質及び CNF との架橋反応が進行したことが示唆される。

CNF を 10 % 添加したシルク溶液にこれらの添加剤を加えた結果は以下のとおりとなった。グリセリン添加については添加量が 40 % 以下で、尿素については添加量が 20 % 以下でフィルムの作製が可能であった。また、クエン酸については 5~30 % の添加量でフィルムの作製が可能であった。

表2 グリセリン及び尿素添加によるフィルムの強伸度

グリセリン濃度(%)	厚さ(μm)	引張強度(kgf/mm ²)	伸度(%)	尿素濃度(%)	厚さ(μm)	引張強度(kgf/mm ²)	伸度(%)
0	168	1.40	2.30	0	168	1.40	2.30
3	152	1.46	3.01	3	157	1.57	2.28
6	168	1.55	3.11	6	163	2.09	3.33
10	186	2.61	5.48	10	183	2.46	5.55
20	186	1.56	33.09	20	195	1.06	36.24
40	226	0.47	39.87	—	—	—	—

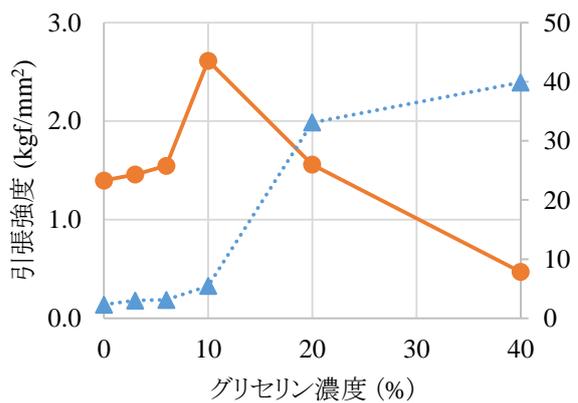


図 4-1 グリセリン濃度と混合フィルムの強伸度

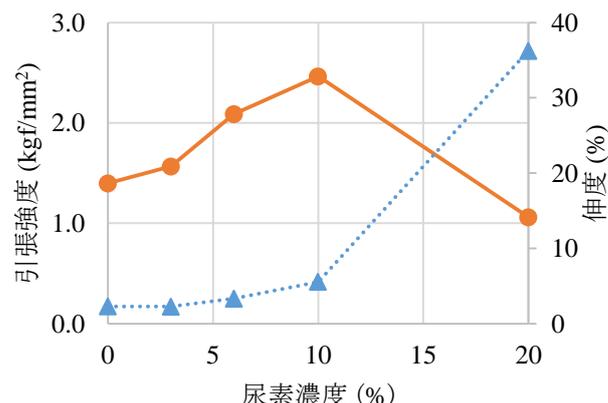


図 4-2 尿素濃度と混合フィルムの強伸度

表3 クエン酸添加によるフィルムの強伸度

クエン酸濃度(%)	架橋前			架橋後		
	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	168	1.43	2.37	168	0.61	1.27
5	160	0.47	1.80	144	0.47	1.01
10	144	1.81	2.38	151	0.91	1.43
20	151	1.38	3.02	157	1.25	1.94
30	193	0.74	27.87	187	1.03	17.02

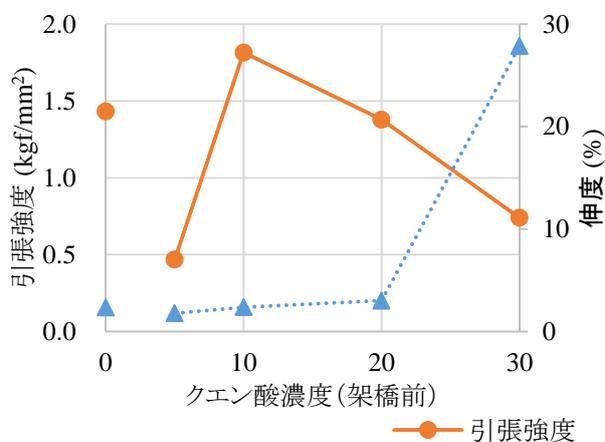


図 5-1 架橋前の混合フィルムの強伸度

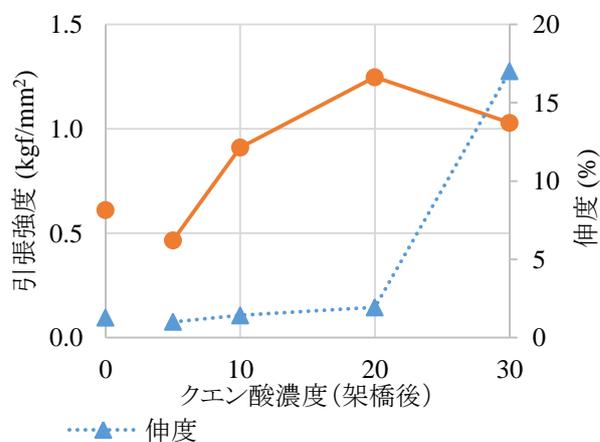


図 5-2 架橋後の混合フィルムの強伸度

グリセリン、尿素、クエン酸(架橋前)添加は全て10%の添加量で強度が最も高くなり、特にグリセリンと尿素を添加した場合の強度の向上が著しい。伸度に関してはグリセリン、尿素は20%以上の添加で、クエン酸については30%の添加量で急伸している。また、架橋処理したクエン酸添加フィルムについては、強度・伸度ともに架橋前のクエン酸添加フィルムより著しく低下しており、強度のピークがクエン酸添加量20%となっていることから熱により混合フィルムの物性が変化しやすいことが示唆される。これらのことから、混合フィルムに関してはグリセリンまたは尿素を添加することがフィルムの物性を改善させることに有効であることが示唆された。

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、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現象が確認されている。グリセリン等の伸度を向上させる物質を少量添加することにより、乾燥状態でも両者の混合状態を保つことが可能になり、物性の改善に寄与したと考えられる。今後は乾燥状態においてもより効率的に分散・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50%以上の濃度

で強度が増し、また、シルク溶液の少量の添加がCNFフィルムの強度を改善させることがわかった。

(2) グリセリン、尿素及びクエン酸を添加したところ、10%の添加量で混合フィルムの強度が増すことがわかった。また、20%以上の添加量で伸度が著しく向上することがわかった。

(3) クエン酸存在下で160℃、120秒の架橋反応処理を行ったところ、強度・伸度共に著しく低下した。このことから熱により混合フィルムの物性が変化す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
- 7) 田中 裕美ら;京都府織物・機械金属振興センター研究報告, No.35(2001), pp.1
- 8) 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.35(2001), pp.12