

シルクパウダーを用いた機能性材料に関する技術

ーセリシン粉末をエポキシ化合物で加工して作製した弾性を有する成形物に関する研究ー

鈴木 卓也*

四方 慎一郎**

北川 順一***

セリシン粉末をエポキシ化合物で加工する方法を用いることによって弾性のある成形物を作製することができた。その成形物は、紫外線を透過しにくく、水に溶け、高温及び高压の蒸気中で形状を維持でき、尿素など粉末を保持でき、弾性を失っても回復できることが分かった。

1 はじめに

丹後地域では、古来より、シルクを使った織物産業が発展した歴史がある。現在、地域企業は、シルクを織物にするだけでなく、シルクを構成するタンパク質を使って食品、美容品や化粧品を製造し、シルクの用途展開を行っている。

京都府織物・機械金属振興センターは、これまで、地域企業を技術支援するために、シルク製品の薬剤加工に関する研究や特許取得、また、シルクを構成するタンパク質であるセリシンやフィブロインに関する研究を行ってきた。また、これらの研究の成果により、スレや収縮を起こしにくいハイパーシルク繊維製品、粉末化したセリシンやフィブロイン等のシルク素材製品、シルク素材を使ったボディソープ・シャンプーやフェイスパウダー等の美容品や化粧品の、地域企業による商品化が実現し、今なお技術支援を続けている。

現在、地域企業においても、工業や医療業の分野へのシルクの用途展開や、シルクパウダーの新たな使用方法について、調査や研究が行われている。

この度、このような調査などの動きがあることから、地域企業をさらに技術支援するため、シルク製品の薬剤加工に関する特許の情報¹⁾を踏まえて、セリシン粉末をエポキシ化合物で加工した材料を試作し、その物性を確認することによって、セリシン粉末の使用方法を開発するための研究を行った。

2 機器

精密天秤 Cubis MCE125S-2S01-U (Sartorius)、純水製造装置 Elix Essential UV3 (Merck)、熱風定温乾燥機 STAC-45M (島津理化器械(株))、紫外・可視分光光度計 UV-2450 (島津製作所(株))、オートクレーブ SP200F (ヤマト科学(株))、恒温恒湿室 ((株)奥野技術研究所)

3 試薬等

分子量約 1 万のセリシン粉末 (ながすな繭(株))、ポリエチレングリコール 400 (和光純薬工業(株))、グリセリン (和光純薬工業(株))、エチレングリコールジグリシジルエーテル (和光純薬工業(株))、尿素 (富士フイルム和光純薬(株))、塩化ナトリウム (ナカライテスク(株))、硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物 (和光純薬工業(株))、白砂糖 (日新製糖(株))、ケロリン (富士めぐみ製薬(株))

4 方法

4.1 成形物の作製

セリシン粉末 2 g に対して、20 %ポリエチレングリコール水溶液 2 g と 20 %グリセリン水溶液 2 g を含ませて、続いて、20 %エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 2 g を含ませ、混合した後、20 分間 120 °C で加熱し、その後、20 分間 105 °C で加熱した。

* 企画連携課 副主査 ** 企画連携課 技師 *** 企画連携課 主任研究員

4.2 光の透過率

4.1 の方法で作製した厚さ 0.05-0.2 mm の成形物について、紫外・可視分光光度計を用いて、光の透過率を測定した。

光の透過率を測定する波長の範囲については、190-900 nm とした。

4.3 水への溶解性

4.1 の方法で作製した成形物を、ガラスビーカー内の純水に沈めて、温度・湿度を制御していない室内に静置して溶解性を観察した。また、ガラスシャーレ上で、水面から成形物表面が出る程度の深さの純水に浸して観察した。

4.4 オートクレーブ処理

4.1 の方法で作製した成形物をバイアル瓶に入れて、オートクレーブを用いて滅菌処理し、処理後の外観を観察するとともにピンセットによる触感を確認した。処理の時間、温度及び圧力については、日本薬局方³⁾を参考にし、15 分間、121 °C 及び 0.104 MPa とした。

4.5 粉末の保持

4.1 の方法で作製した成形物について、目的の場所に粉末薬剤を運んで作用させる用途を検討するために、粉末を挟んだ 2 枚の成形物を、スライドガラスで挟んで、クリップで固定し、粉末を保持できるか確認した(図 1)。

粉末には、尿素、塩化ナトリウム、硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物、白砂糖又はケロリンを用いた。



図 1 粉末を成形物で挟んでいる様子

4.6 失った弾性の回復

4.1 の方法で作製した成形物について、105 °C に設定した乾燥機中で、弾性を失うまで放置した成形物を、温度 20 °C 湿度 65 % の室内に置いておき、弾性が回復するか人の手で曲げて確認した。

5 結果と考察

5.1 成形物の作製

成形物は、弾性を有し、褐色、透明であった(図 2)。

成形物は、弾性を有することから、凹凸ある表面を覆うための被覆材や、空隙を埋めるための充填材に使える可能性があると言える。なお、使用用途に対して適した成形物を作製するために、各試薬の量、加熱の時間や温度を変更して物性を調べ、成形物の作製方法を検討しなければならないと考えられる。

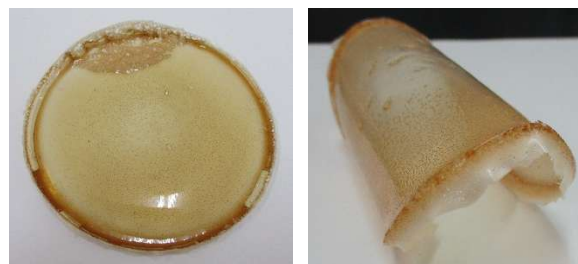


図 2 作製した成形物

5.2 光の透過率

成形物の光の透過率は、紫外線の波長範囲⁴⁾の 190-380 nm では低く、その波長より長くなるにともない上昇した(図 3)。

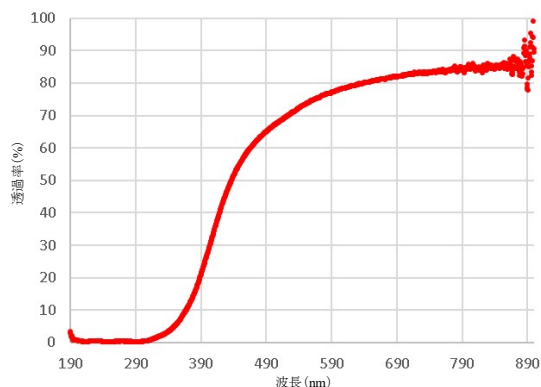


図 3 成形物の光の透過率と波長の関係

5.3 水への溶解性

成形物を純水に沈めて静置したところ、4 日経過後には、白色の物質を残して溶解した。また、純水に浸したところ、5 日経過以後、溶解して残った白色の物質や純水の表面にカビのようなものが発生したことを目視で確認した(図 4)。

このことから、成形物の溶解速度を管理でき、それが粉末を保持できれば、成形物は、溶解するとともに有効成分を含む粉末状の薬や肥料を徐放することができるため、徐放材に利用できる可能性があると考えられる。

また、カビのようなものの発生や増殖を妨げないと言える。

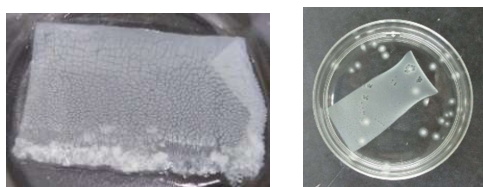


図 4 純水に沈めた(左)及び浸した成形物(右)

5.4 オートクレーブ処理

成形物をオートクレーブを用いて滅菌処理しても、成形物の形状に変化が生じないことを外観から確認した(図 5)。また、オートクレーブ処理直後は、ピンセットで触れると柔らかく感じた。

このことから、成形物は、滅菌の必要な用途に使うことができると言える。また、セリシンが美容品や化粧品に広く使われている現状を踏まえ、皮膚など人体組織の一部に対して被覆するために使える可能性があると言える。なお、セリシンは、細胞増殖を促進する効能があるという先行研究の情報⁵⁾があることを踏まえ、人体組織の一部欠損などによって発生した空隙に対してその成形物を充填し、細胞増殖によって空隙部分を再生させ、また、成形物に薬剤を保持させて空隙部分で薬剤を作用させるための充填材に使える可能性があると考えられる。そのためには、人体への安全性の確認方法を検討しなければならないと考えられる。

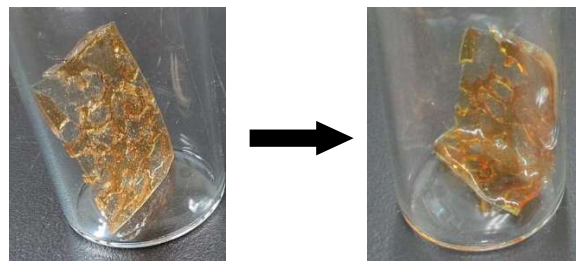


図 5 オートクレーブで処理した後の成形物

5.5 粉末の保持

尿素、塩化ナトリウム、硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物、白砂糖又はケロリンの粉末が、挟んだ圧力によって成形物を変形させて、取り込まれるかたちで保持された(図 6)。

なお、セリシンは親水性のアミノ酸残基を持つセリシン含有量が高い⁶⁾ことから、成形物中のアミノ酸残基に対して化学的に薬剤を反応させることができるかもしれないと考えられる。また、成形物には水分がある可能性から、水に溶ける薬剤を成形物に保持させることができるかもしれないと考えられる。

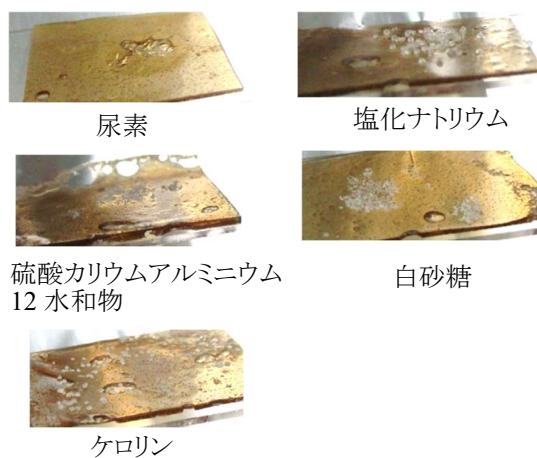


図 6 粉末保持後の成形物

5.6 失った弾性の回復

弾性を失った成形物を温度 20℃湿度 65%の室内に一夜置いておくと、人の手で曲げても割れない程度に柔らかくなった(図 7)。

このことから、成形物の弾性は可逆性があると言える。

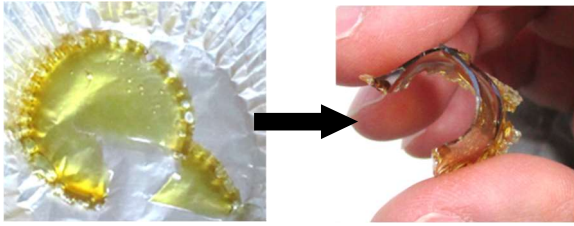


図 7 弾性の回復

7 まとめ

本研究の結果から、セリシン粉末、20 %ポリエチレングリコール水溶液、20 %グリセリン水溶液、20 %エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液から、弾性のある、褐色、透明な成形物を作製することができた。また、次の性質を持つことが分かった。

- (1) 紫外線を透過しにくい。
- (2) 水に溶ける。
- (3) 15 分間、121 °C及び 0.104 MPa の蒸気中で形状に変化が生じないため、オートクレーブによる滅菌処理をすることができる。
- (4) 尿素、塩化ナトリウム、硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物、白砂糖又はケロリンの粉末を、取り込むかたちで保持することができる。
- (5) 弾性を失っても、回復することができる。

8 謝辞

セリシン粉末の提供と御助言をいただきましたがすな繭(株)の堀井和輝代表取締役、永砂修取締役、樋野華希様、また、専門的な御助言をいただきました国立大学法人信州大学の玉田靖特任教授、さらに、シルク製品の薬剤加工に関する研究からハイパーシルクの発明を行った元京都府職員の浅井紀夫様に感謝とお礼を申し上げます。

9 参考文献

- 1) 京都府;浅井紀夫,三島有二,特許2958497号,絹繊維を含む繊維製品の改質加工法(1999.7.30)
- 2) 京都府;浅井紀夫,特許 1926491 号,絹繊維製品の樹脂加工法(1995.4.25)
- 3) 厚生労働省, 第十九改正日本薬局方, 通則及び

一般試験法, 厚生労働省告示第 139 号(令和 8 年 4 月 10 日)

- 4) JIS B 7079, 工学及びフォトニクススペクトル帯域(2015)
- 5) Terada, S., Nishimura, T., Sasaki, M., Yamada, H. and Miki, M. ; Sericin, a protein derived from silkworms, accelerates the proliferation of several mammalian cell lines including a hybridoma, *Cytotechnology*, Vol.40, 2002, pp.3-12
- 6) 堀照夫;天然・生体高分子材料の新展開,普通版・第1刷,株式会社シーエムシー出版(島健太郎), (2003),pp.280-281