

製造方法の異なるセリシン粉末の特徴と綿布への固定性

誌名	大日本蚕糸会研究報告
ISSN	
著者名	栗岡,富士江 栗岡,聡 塩崎,英樹
発行元	大日本蚕糸会
巻/号	54号
掲載ページ	p. 21-26
発行年月	2006年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



製造方法の異なるセリシン粉末の特徴と綿布への固定性

栗岡富士江・栗岡 聡・塩崎英樹

蚕糸科学研究所

FUJIE KURIOKA, AKIRA KURIOKA and HIDEKI SHIOZAKI: Characteristics of variously prepared sericin powders and their fixation on cotton fabric

緒 言

セリシンの保湿性や抗酸化性等の有用な機能を活用するため、セリシンの回収技術とその利用研究が進められており、セリシンが食品や化粧品、ヘアケア用品、繊維加工分野等の多岐にわたり利用されるようになってきた。これらの用途に利用されるセリシンは、生糸や絹織物の精練処理あるいは高温高压処理によって回収する方法が一般的に知られている¹⁻³⁾。より純度の高いセリシンを得るために、繭から熱水で抽出する方法も行われている。また、セリシンの多くは粉末あるいは水溶液の状態で行われており、それらの製法は多様である。著者らはセリシンを繊維加工剤として活用する視点から、製法の異なるセリシン粉末の性質を把握するため、その外観形状や溶解性、さらにセリシンの綿布への固定性を調べた。

材料と方法

セリシン粉末

供試したセリシン粉末は、国内の製造業者から入手した6種類(試料A~F)で、それぞれのセリシン粉末の抽出・乾燥方法を表1に示す。

セリシン粉末の外観形状の観察

セリシン粉末の色や粒子の細かさを目視観察し、さらに粉末の手触り、嗅覚による臭いを調べた。また、セリシン粉末の色を客観的に評価するため、チャック付ポリ袋に一定量のセリシン粉末を入れ、その上から分光測色計(CM-508i, ミノルタ)を使用して粉末の色を測定した。測定条件は2度視野・標準光C, XYZ表色系に準拠し、3カ所測定した平均の三刺激値、色度xyを求め、これらの値をもとにASTM E313に基づきセリシン粉末の黄色度を求めた。さらにJIS Z8721三属性による表示に準じ、色相(H)、明度(V)、彩度(C)を示すとともに、セリシン粉末の色を系統色名で表した。

表1. 各種セリシンの抽出・乾燥方法

試料	セリシンの抽出方法	セリシンの乾燥方法	平均分子量 (Da)
A	繭から熱水抽出		1~2万
B	繭から高温高压水抽出	熱風乾燥	
C	繭から高温高压水抽出	凍結乾燥	20万
D	生糸から抽出		10万
E	生糸の精練廃液	凍結乾燥	
F	絹織物から高温高压抽出	凍結乾燥	21~28万

試料A, Dの乾燥方法およびB, Eの平均分子量は不明

セリシン粉末の溶解性と凝固性

3%のセリシン水溶液を調製し、セリシン粉末と水との親和性やこの調製液の常温および加熱時の溶解性を調べた。初めに、ビーカーにセリシン粉末と常温の蒸留水をそれぞれ注入、攪拌し、室温下で5分間放置後にセリシンの水との親和性と溶解性を目視観察した。次に、これらのセリシン水溶液をオートクレーブ装置(AS-23D, アルプ)で105℃、5分間の加熱処理を行い、加熱後の液色を目視観察するとともに加熱溶液3 mLを直ちに試験管に採取し、室温放冷の時間経過に伴う水溶液の凝固変化を観察した。

織物へのセリシン固定加工方法

クエン酸を架橋剤とするセリシン固定加工方法⁴⁾により、綿布に各種セリシンの固定加工を行い、各セリシンの固定量について検討した。

綿布は、標準白布(JIS L0803, 100 g/m²)を用い、非イオン界面活性剤(ノイゲン HC, 第一工業製薬, 1.5 g/L)で浴比1:40, 90℃, 30分間の糊抜き処理後、水洗、風乾し、供した。

前項で加熱処理したセリシン水溶液に、液量に対し3%のクエン酸(和光純薬)と、反応触媒として1%の次亜リン酸ナトリウムを加えて綿布の加工処理液を調製し、約80℃に加温してから用いた。

これらの各加工処理液に浸した綿布をマングルローラー(NM-450, 大栄科学精機製作所)で約100%に絞液し、ベーキング試験機(DK5E, 大栄科学精機製作所)で80℃, 5分間の予備乾燥後、150℃, 5分間の熱処理を行った。次に、処理綿布を浴比1:40, 1g/Lのノイゲン HCで80℃, 30分間の洗浄処理を行い、水洗、風乾し、セリシン固定加工綿布を作製し、これらを試験区とした。対照区には、セリシンの固定加工条件に基づいて水に浸漬後、絞液、予備乾燥、熱処理を行った綿布をブランクとして用いた。

加工綿布のセリシンの固定率および白色度の測定

綿布の加工前の重量に対する加工前後の重量差の百分率から、加工綿布のセリシンの固定率を求めた。また、各加工綿布はJIS L1916 繊維製品の白色度測定方法に準じ、分光測色計(CM-508i, ミノルタ)を使用、5カ所測定した平均値から白色度を求めた。

加工綿布の染色および染色布の測色

各加工綿布のセリシンの固定量を、繊維鑑別染料(ライオン鑑別染料, ライオン家庭科学研究所)による染色方法で検討した。ブランクと加工綿布を0.5%繊維鑑別染液中で浴比1:30, 96℃で5分間染色した後、水洗、風乾した。

各染色区の色は、JIS Z8721 三属性による表示に準じ、分光測色計(CM-508i, ミノルタ)を用いて5カ所測定した平均値を求め、色相、明度、彩度で表した。

加工綿布の曲げ特性の測定

KESFB2-AUTO-A 純曲げ試験機(カトーテック)を用いてブランクと各加工綿布の経、緯方向について曲げ特性を測定し、曲げ剛さおよび曲げに対するヒステリシス値を求めた。

結果と考察

セリシン粉末の形状と色彩

目視、手触り、臭いによるセリシン粉末6試料の観察結果を表2に示す。試料A, B, Dは、目視観察ではいずれも粒子のきめが細かく、触感においてもサラサラとした手触りであった。これに対し試料E, Fは、試料A, B, Dよりもやや粒子のきめが粗く、手触り感も湿り気とざらつきを感じた。また、試料Cは他試料とは異なり不均一な形で、指で挟み擦ると容易に砕け、乳鉢でするあるいはビニール袋の上から揉む等の物理的な力を加えることにより試料A, Bと同様に細かな粉末になった。

これら6種類の試料について嗅覚による粉末臭を比較すると、繭から調製した試料A, B, Cおよび生糸から調製した試料Dはいずれも繭臭がするのに対し、試料E, Fは油臭を感じた。この後者2試料は外

表2. 目視, 手触りおよび臭いによるセリシン粉末の観察結果

試料	粉末の粒子の形状	粉末の触感	粉末臭
A	きめ細かな粉末	サラサラ感	繭の臭い
B	きめ細かな粉末	サラサラ感	繭の臭い
C	扁平状	カサカサ感、指で擦ると砕ける	繭の臭い
D	きめ細かな粉末	サラサラ感	繭の臭い
E	やや細かな粉末	ザラつき感、しっとり感	油臭
F	やや細かな粉末	ザラつき感、ややしっとり感	油臭

表3. セリシン粉末の三属性による色表示と系統色名

試料	三属性による色の表示 (HV/C)	系統色名
A	3.73Y 8.85 / 2.52	ごくうすい黄
B	4.16Y 8.23 / 0.98	明るい黄みの灰色 (アイボリー)
C	1.35Y 7.84 / 2.03	明るい灰黄 (ベージュ)
D	2.82Y 8.83 / 1.25	黄みの白
E	1.77Y 7.83 / 1.92	明るい灰黄 (ベージュ)
F	1.99Y 8.25 / 1.55	黄みの白

観形状も類似しており、セリシン抽出方法は異なるものの生糸と絹織物から調製されたことから、試料の油臭は、撚糸や製織等の過程で使用された油剤がセリシン粉末調製時に混入したことによるものと推察される。

三属性による各粉末の色と系統色名を表3に示す。6種の試料は、いずれも色相は黄色系統で、明度は7.8~8.9と高く、彩度は2.5以下と低いことを示している。さらに、試料の色を系統色名で表すと、いずれの試料も薄い黄色を基調とし、試料B, C, Eは灰色がかっているのが特徴である。

セリシン粉末の溶解性

各セリシン粉末の水との親和性や溶解性および凝固性を表4に示す。試料Aは水との親和性が良く、常温ではほぼ溶解した。試料C, E, Fは常温では比較的親和性がみられるものの水に溶けることなく分散し、そのまま放置すると不溶の粉末が沈殿した。これらに対し、試料Bはほとんど親和性がなく、攪拌しても水と粉末とが二層に分離した。

このような常温で調製した各試料を加熱処理すると、試料A, Dは完全に溶解し、これらの水溶液は透明な黄色であった。試料B, Cは一部不溶物がみられたがほぼ溶解し、水溶液は半透明なベージュ色であった。試料E, Fは一部溶解したが白い粒状の浮遊物が多くみられ、さらに105°C, 30分の加熱処理を行っても、5分加熱処理区と同様の傾向を示し、放置すると白い粒状の沈殿物が観察された。

試料の溶解度には、加熱温度やその時間が影響を及ぼすと考えられ、特に試料E, Fのように溶解しにくい試料を完全に溶解するためには、加熱温度を高温にする、加熱時間を長くする等の加熱条件を検討する必要がある。しかし、水溶液の加熱条件が高温、長時間になるほどセリシンの低分子化や変色等のセリシンの変質を生じる恐れがあることを留意しなければならない。

表 4. セリシン粉末の水との親和性、溶解性および凝固性

試料	水との親和性	水への溶解性		加熱後の水溶液の色	水溶液の凝固性
		室温 5 分	加熱 105°C、5 分		
A	◎	ほぼ溶解	完全溶解	透明な黄色	×
B	×	不溶	半溶解	半透明なグレー系のベージュ色	○
C	○	不溶、分散状態	半溶解	半透明なベージュ色	△
D	△	半溶解	完全溶解	透明な黄色	×
E	○	不溶、分散状態	一部溶解、分散状態	白濁色	◎
F	○	不溶、分散状態	一部溶解、分散状態	白濁色	◎

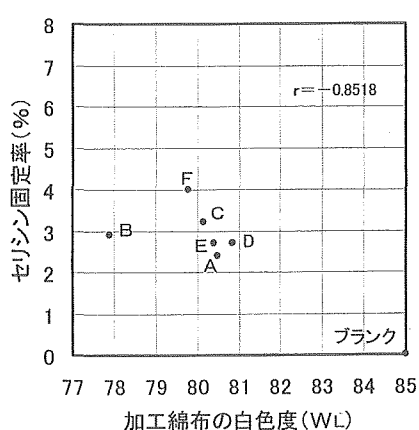


図 1. 加工綿布の白色度とセリシン固定率

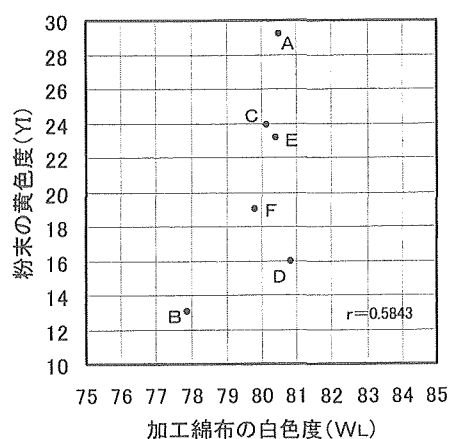


図 2. 加工綿布の白色度とセリシン粉末の黄色度

加熱セリシン溶液の凝固性

加熱処理したセリシン水溶液の一部を試験管に採取し、室温放冷の時間経過に伴う水溶液の凝固変化を観察した結果、試料 A, D は、室温下はもちろんのこと、約 3°C で 2 週間以上保存しても凝固することなく溶液状のままであった。また、試料 C は室温放冷後 40 時間以上になると一部凝固が認められたが、その後完全に凝固することなく、試験管をやや傾けただけで崩れるような脆弱なゲルを形成した。これに対し試料 B, E, F は室温下で完全に凝固し、試料 E, F は室温放冷後約 60 分、試料 B は 19 時間で完全に凝固し、試験管を 180 度傾斜しても崩壊しない強固なゲルを形成した。

これらのことから、本試験で用いたセリシン粉末は水への溶解性とその凝固特性とに関連性が認められ、常温や加熱処理により溶解性の高い試料は、その水溶液が凝固しにくく、難溶性の試料は水溶液が凝固しやすく、強固なゲルを形成することがわかった。繊維加工剤として利用する場合には、溶解性が良く低温でも凝固しにくい性質を持った粉末が使いやすいと考えられる。

加工綿布のセリシン固定率と白色度

各加工綿布の白色度とセリシン固定率の関係を図 1、各加工綿布の白色度とセリシン粉末の黄色度の関係を図 2 に示す。

各加工綿布のセリシン固定率は 2.4~4.0% の範囲にあり、加工綿布間の比較では F のセリシン固定率が最も高く、最も低いのは A であった。また、加工綿布とセリシン粉末試料の分子量との関係では、分子量が高い試料は加工綿布の中でセリシン固定率が高い傾向を示した。

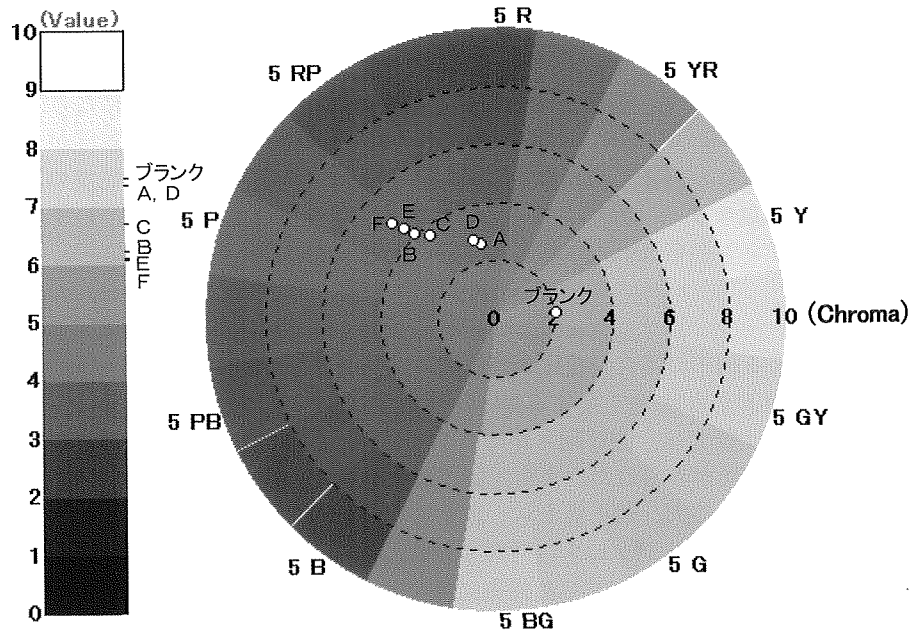


図3. 染色したblankおよび各加工綿布の三属性による色

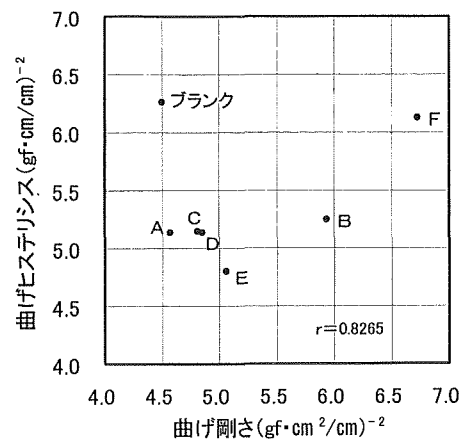


図4. 加工綿布の曲げ剛さと曲げヒステリシス

各加工綿布の白色度をblankと比較すると、加工綿布の中で白色度が最も高いDと最も低いBは、blankの白色度85に対してそれぞれ-4.7%、-8.2%の低下を示したが、目視観察においても僅かに感じる程度の色の变化であり、黄変は認められなかった。また、各セリシン粉末試料の黄色度の比較において、いずれの試料も黄みがかっていることを示し、試料の中で最も黄色度が高いAと最も低いBの間には黄色度の顕著な差がみられたが、加工綿布の白色度とセリシン粉末の黄色度には相関性は認められず、セリシン固定率や粉末の色彩が加工綿布の白度に影響を及ぼさないことがわかった。

加工綿布の染色性

繊維鑑別染料で染色したblankおよび各加工綿布の測色結果を図3に示す。

繊維鑑別染料は繊維の定性鑑別に用いられ、繊維の種類によって特有の色を呈し、綿繊維は明るい灰黄

色に、タンパク質繊維は灰赤紫色に染色されるのが特徴である。

ブランクと各加工綿布の染色区を比較すると、ブランクでは綿の特徴である明るい灰黄色に染まったのに対し、加工綿布では明るい灰赤色からくすんだ赤紫色を示した。加工綿布間の比較では、セリシン固定率の低い A, D の色相は赤系統で、明度が比較的高く彩度が低めの明るい灰赤色になり、これらよりもセリシン固定率の高い C, B, E, F は赤紫系統の色相で、A, D よりも明度が低く彩度がやや高めのくすんだ赤紫色に染色された。これらの加工綿布の中で F, A は、セリシン固定率と染色度の濃淡の傾向が一致し、その他の加工綿布にはセリシン固定率と染色度に関連性はみられなかったが、いずれの加工綿布もブランクとの比較からセリシンが布に固定されていることを示している。

加工綿布の曲げ特性

セリシン固定加工による綿布の風合い変化を客観的に評価するため曲げ特性を調べた結果を図 4 に示す。セリシン加工綿布はブランクと比べて異なる曲げ特性を示し、いずれも曲げ剛さが大きく、曲げ回復性が高かった。加工綿布間の比較では、曲げ剛さが増大するに伴い回復性は低下する傾向を示し、曲げ剛さとヒステリシスには高い相関性がみられた。また、曲げ剛さが最大、最小値を示したのはそれぞれ F, A で、この両者はセリシン固定率の最大、最小値とも一致する傾向を示した。

以上の結果から、6 種類のセリシン粉末は外観の形状、色彩、水との親和性や溶解性等、個々に特徴がみられ、これらの粉末を用いて固定加工した綿布にはいずれもセリシンが固定され、ブランクよりも曲げ剛さが大きくなることが明らかになった。このように、流通しているセリシンを利用する場合には、その特徴を把握し、使用用途に応じてセリシンを選択、調製することが望ましい。

摘 要

セリシンを繊維加工剤として活用する視点から、抽出・乾燥方法の異なるセリシン粉末 6 種類の性質を把握するため、その外観形状、色彩、水との親和性や溶解性およびセリシンの綿布への固定量と加工綿布の曲げ特性を調べた。

その結果、いずれの粉末も薄い黄色を帯びており、常温や加熱処理により水への溶解性が高いセリシン粉末はその水溶液が凝固しにくく、難溶性の粉末は水溶液が凝固しやすいことがわかった。また、これらのセリシン粉末を用いて固定加工した綿布にはセリシンが固定され、セリシンの固定率や色彩が加工綿布の白度に影響を及ぼさず、さらに加工綿布はブランクよりも曲げ剛さが増大し、曲げ回復性が高いことが明らかになった。

引用文献

- 1) 塩崎英樹・青木 昭・栗岡富士江・勝野盛夫 (2001) 生糸の酸練りとセリシン廃液の利用. 蚕糸会研報, 49, 41-42.
- 2) 山崎正夫 (2004) 絹セリシンの回収について. セリシンシンポジウム予稿集, 10-14.
- 3) 大津晋三 (2004) 高分子量「Hi-セリシン」の回収技術. セリシンシンポジウム予稿集, 15-17.
- 4) 栗岡富士江・栗岡 聡・青木 昭・塩崎英樹 (2004) セリシン・クエン酸による綿布の加工. 日蚕雑, 73, 83-88.