ミルクホエー共存下におけるセリシンの改質と そのコーティングポリエステル布帛の特性

石川県工業試験場繊維生活部 神谷 淳・山本 孝・森 大介
イタリアシルク研究所 C. ペルッツォ・G. M. コロンナ
福井大学大学院工学研究科 堀 照夫

Modification of Sericin with Milk Whey and Properties of the Coated-polyester Fabric

Jun Kamitani^{*1}, Takashi Yamamoto^{*1}, Daisuke Mori^{*1}, Carlo Peruzzo^{*2}, G.M. Colonna^{*2}, and Teruo Hori^{*3}

^{*1}Industrial Research Institute of Ishikawa Textile/Life Department, 2-1, Kuratsuki, Kanazawa, Ishikawa 920-8203, Japan

^{*2}La Stazione Sperimentale per la Seta Ufficio di Como, Via Valleggio, 3-22100, Como, Italy

^{*3}University of Fukui, 3-9-1, Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

Abstract: Sericin and milk whey were modified with diisocyanate, toluene-2,4-diisocyanate or hexamethylene diisocyanate as a crosslinking agent, in order to apply for a coating agent of polyester fabrics. The influence of addition of the milk whey was studied. The moisture regain was improved as the ratio of the milk whey to sericin increased at 20°C and 65 %RH. Furthermore, we prepared modified sericin/whey coated-polyester fabrics and studied their washing fastness. After 20 times washing, more than half of the modified sericin/whey remained on the coated fabrics.

(Received 3 September, 2004; Accepted 7 February, 2005)

1. 緒 言

絹の有する独特の風合いや優雅な光沢等を再現するため、その感触などを模倣した各種合繊が開発されている。しかしながら、近年の衣料素材開発がヘルスケア重視の傾向となる中で、絹の持つ特性の中でも特に注目されている吸湿性や肌への優しさ(生体への適合性)等を合繊に付与する技術については未だ十分に達成されていない。また一方で、イタリアなどの絹織物産地ではその製造工程で大量に発生する絹廃棄物(セリシン)の処理が大きな問題となっている。

これまでもセリシンをポリエステルなど合繊へのコーティング材料へ応用する試みがいくつかなされている。例えば、エチレングリコール [1]、ポリウレタン [2] 等の水溶性樹脂と混合する、あるいはポリエステル織物をあらかじめアミン処理してアミノ基を導入し、セリシンを反応させる [3]、繊維表面をアルカリ処理して粗面化した後にセリシンをコーティングする [4]、セリシンとキトサンの複合体を用いる [5] などが挙げられる。これらの方法では、セリシンの持つ吸水性等の性質を付与することはできるが、洗濯堅ろう度が低い場合も多く、さらにコーティングの際に樹脂を用いる場合にはその有害性も懸念され

る。

一方で、堀らは食品等に利用されている牛乳から得られる天然タンパクの 1 種であるミルクホエーなどをジイソシアネートと反応させることで疎水性を与え、分子量を増大させることで有機溶媒(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド)に溶解させることに成功している [6-8]。

そこで我々はセリシンをジイソシアネートで架橋することで疎水性を付与し、高分子量化することでポリエステルへのコーティング剤として利用することを検討してきた [9-12]。

本報告では、セリシンを架橋する際により親水性の高いミルクホエーを添加し、同時に反応させて得られる改質セリシンへのミルクホエーが及ぼす影響を検討した。さらに、改質セリシン/ホエーをポリエステル布帛へコーティングし、布帛の水分率、耐洗濯性等を調べた。

2. 実験方法

2.1 試薬

セリシンはイタリア Pecco & Malinverno 社から購入した。このセリシンは助剤を用いずに高温の水のみで絹を精

練して得たもので、界面活性剤等の不純物を含まない。ミルクホエーは明治乳業株式会社から購入し、その組成はタンパク質（89%以上），炭水化物（2%以下），脂質（1%以下），灰分（2%以下），水分（6%以下）であった。架橋剤である TDI（toluene-2,4-diisocyanate）と HDI（hexamethylene diisocyanate）は東京化成工業株式会社から購入した。ポリエステル布帛は財団法人日本規格協会が販売している染色堅ろう度試験用添付白布を用いた。他の試薬は市販されているものを精製せず用いた。

2.2 セリシンの改質反応

セリシンのジイソシアネートによる改質は堀らの方法に従った [6]。ジイソシアネートに TDI と HDI の 2 種類を用いた。その分子構造を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Structures of diisocyanates.

ミルクホエーはセリシン重量に対して、33 または 50% の割合で添加し、反応させた。典型的な反応例を以下に示す。

水 35L にセリシン 800g とミルクホエー 800g を加え、この溶液の pH を 6N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 12 に調整した。さらに TDI 430g を含むクロロホルム 4kg を加え、45℃で 2 時間反応させた。反応中、溶液の pH は低下するので、6N 水酸化ナトリウム水溶液を加えることで pH を 12 に保った。反応後、室温で一晩放置した後、クロロホルム層と沈殿を除去した。さらに、遠心分離（9000rpm）を 2 時間行い、完全にクロロホルム層と沈殿を取り除いた。残った水層の pH を 2M クエン酸水溶液で 3.2 に調整した。遠心分離（9000rpm）とデカンテーションで余分な水分を除去し、生成した改質セリシン/ホエーを水を含むペースト状で得た。収量等を Table 1 内の entry 3 に示す。

Table 1 The conditions and yield of modification of sericin/whey.

entry	diisocyanate	sericin (g)	whey (g)	yield (g)
1	TDI	1200	0 (0) ^a	730 (61) ^b
2	TDI	1000	500 (33) ^a	1370 (91) ^b
3	TDI	800	800 (50) ^a	1220 (76) ^b
4	HDI	1500	0 (0) ^a	1120 (75) ^b
5	HDI	1000	500 (33) ^a	1140 (76) ^b
6	HDI	800	800 (50) ^a	1220 (76) ^b

a) percentage of whey of total protein weight,

b) percentage of recovery protein after modification.

また、他のセリシンの改質条件を同様に Table 1 に示す。ミルクホエーを添加すると得られる改質セリシンの収率は向上した。特に entry 2 におけるミルクホエーを 33%含む反応系では、90%以上のタンパク質が回収された。

2.3 改質セリシン/ホエーの溶解性測定

水またはジメチルホルムアミド（DMF）に対して 0.025wt%の改質セリシン/ホエーを含むように懸濁液を調製し、600nm における吸光度を測定することで濁度とした [7-8]。水懸濁液の pH は塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整した。測定装置には紫外可視分光光度計（日本分光工業株式会社 Ubest-55）を用いた。

2.4 改質セリシンの表面疎水性測定

TDI で改質したセリシン、または未改質のセリシンを水酸化ナトリウム水溶液（0.05N）に溶解し、3wt%とした後、リン酸緩衝液（0.1M, pH7）で 100 倍に希釈した。この溶液 2mL に 1-anilino-8-naphthalene sulfonate (ANS) 溶液（8mM/0.1M リン酸緩衝液, pH7）10μL を加え、室温で 2 時間放置し、測定試料とした。測定試料の蛍光強度は蛍光分光光度計（Jobin Yvon Horiba SPEX Fluorolog-2 model FL111）を使用し、励起波長 λ_{ex} = 390nm, 測定波長 λ_{em} = 470nm として測定した。

2.5 改質セリシン/ホエーをコーティングしたポリエステル布帛の調製

3wt%の改質セリシン/ホエー水溶液（pH7）及び DMF 溶液を調製した。この溶液にポリエステル布帛（約 30 X 30cm）を 5 分間浸せし、120℃で 3 分間キュアリングすることによりコーティング布帛を得た。コーティングで布帛に固着した改質セリシン/ホエーの量は、105℃で乾燥させたコーティング前後の布帛重量の比較から求めた。

3. 結果と考察

3.1 改質セリシン/ホエーの水分率

ペースト状で得られた改質セリシン/ホエーを 105℃で乾燥した後、20℃, 65%RH の雰囲気下に 8 時間以上放置し、重量増加率から求めた水分率を Fig. 2 に示す。

すべての改質セリシン/ホエーの水分率は、反応前と比較して減少した。この結果は、セリシンに含まれる末端の親水性基（水酸基及びアミノ基）がジイソシアネートと反応して減少したことを示唆している。また、HDI より TDI を用いた方が水分率が小さい理由は、主にベンゼン環を有する TDI の方が、メチレン鎖を持つ HDI より疎水性が高いためと考えられる。

さらに、20℃, 65%RH の条件では、ミルクホエーの添加量が増えるに従い、水分率は増加した。

Fig. 2 Moisture regain of modified sericin/whey; (a) TDI + sericin, (b) TDI + sericin (67%) + whey (33%), (c) TDI + sericin (50%) + whey (50%), (d) HDI + sericin, (e) HDI + sericin (67%) + whey (33%), (f) HDI + sericin (50%) + whey (50%), (g) sericin.

3.2 改質によるセリシンの溶解性及び表面疎水性の変化

Fig. 3にTDIで改質したセリシン (Table 1:entry 1) の水懸濁液 (0.025wt%) のpHを種々変化させた時の600nmにおける吸光度を測定した結果を示す. 酸性条件下では水に対する溶解性が低く, 特にpHが3以下ではほとんど不溶であった. しかしながら, pH 3-4を越え, 中性に近づくにつれて溶液の濁度は急激に減少し, 水溶性を示した. これは改質セリシンの等電点が3-4付近にあることを反映していると考えられる.

Fig. 3 Turbidity of aqueous dispersion of modified sericin under various pH.

さらにミルクホエーが及ぼす改質セリシンの水溶性への影響について調べるために, 同様に濁度を測定した. Fig. 4は改質セリシン/ホエー水懸濁液 (0.6wt%, pH7) の600nmにおける吸光度を測定した結果である. ジイソシアネートとしてTDI, HDIのいずれを用いた場合でも, ミルクホエー

の添加量が増えるに従い, 水への溶解性は向上した. さらに, 酸性条件下で沈殿させた, 水に不溶の改質セリシン/ホエーについてもDMF懸濁液を作成し, 同様に吸光度を測定した (Fig. 5). この場合も水に対する場合と同じ傾向で, ミルクホエーの添加量が増えるに従い, DMFへの溶解性は上昇した.

Fig. 4 Turbidity of aqueous dispersion of modified sericin/whey; (a) TDI + sericin, (b) TDI + sericin (67%) + whey (33%), (c) TDI + sericin (50%) + whey (50%), (d) HDI + sericin, (e) HDI + sericin (67%) + whey (33%), (f) HDI + sericin (50%) + whey (50%), (g) sericin.

Fig. 5 Turbidity of DMF dispersion of modified sericin/whey; (a) TDI + sericin, (b) TDI + sericin (67%) + whey (33%), (c) TDI + sericin (50%) + whey (50%), (d) HDI + sericin, (e) HDI + sericin (67%) + whey (33%), (f) HDI + sericin (50%) + whey (50%), (g) sericin.

また、改質セリシン (Table 1:entry 1) の表面疎水性を蛍光プローブとして ANS を用いて測定した [8, 13, 14]. ANS は水溶液中ではほとんど蛍光を示さないが、タンパク質の疎水部分など周囲が疎水性の環境になると強い蛍光性を示す物質である. 結果は Fig. 6 に示すとおり、セリシンは TDI との反応によって、表面疎水性が上昇していた. これはセリシン内の親水基であるアミノ基や水酸基が TDI との反応により変化したこと、また、TDI 自体が有する疎水性がセリシンに付与されたことを示唆しており、水溶性の結果と一致した.

Fig. 6 Surface hydrophobisity of sericin and modified sericin.

3.3 改質セリシン/ホエーをコーティングしたポリエステル布帛の表面状態

改質セリシン/ホエー (Table 1:entry 3) をコーティングしたポリエステル布帛の表面を走査型電子顕微鏡 (Hitachi 製 S-3000N) で観察した結果を Fig. 7 に示す. コーティング前はフィラメント間の隙間が確認できるのに対して、コーティング後は改質セリシンで覆われていた.

Fig. 7 SEM photographs of polyester fabrics; (a) untreated polyester fabric (100X), (b) untreated polyester fabric (1000X), (c) modified sericin/whey coated polyester fabric (100X), (d) modified sericin/whey coated polyester fabric (1000X).

3.4 改質セリシン/ホエーをコーティングしたポリエステル布帛の水分率

改質セリシン/ホエーの布帛への固着量は、コーティングに用いる溶媒が水の場合で約 4~5wt%だったのに対して、DMF の場合は 2.1~9.5wt%と差が見られた (Table 2).

さらに、各コーティング布帛の吸湿率を 20℃, 65%RH で測定した (Table 2). ブランクとして同時に測定した通常のポリエステル布帛の吸湿率は 0.17%であり、いずれの改質セリシン/ホエーをコーティングした場合も、吸湿率は改善された. 最も大きな吸湿率をもった布帛は、ミルクホエーを 33%含んだ改質セリシンをコーティングした布帛であり、約 1%の吸湿率だった.

また、改質セリシン/ホエー粉末はミルクホエーの割合が増加するに従い、水分率は向上したが、コーティング布帛ではこの傾向が見られなかった. この主な原因として改質セリシン/ホエーの布帛への固着量が影響していると考えられる.

Table 2 Increase in weight and moisture regain of the modified sericin/whey-coated fabrics.

entry ^b	weight gain (%)		moisture regain ^a (%)	
	water ^c	DMF ^d	water ^c	DMF ^d
1	5.0	5.5	0.77	0.79
2	4.4	9.5	0.70	0.95
3	4.3	4.2	0.33	0.57
4	4.5	3.0	0.83	0.47
5	4.3	2.1	0.75	0.43
6	4.0	3.4	0.44	0.36

a) Moisture regain of untreated fabric was 0.17%, b) see Table 1, c) modified sericin/whey-coated fabrics made from aqueous solution, d) modified sericin/whey-coated fabrics made from DMF solution.

3.5 改質セリシン/ホエーをコーティングしたポリエステル布帛の洗濯堅ろう度

改質セリシン/ホエーをコーティングした布帛について市販の中性液体洗剤を用いて、家庭用洗濯機による洗濯試験 (JIS L0217-103) を行った. また、洗濯前後の重量減少率から洗濯堅ろう度を評価した.

水溶液から調製したコーティング布帛は、一度の洗濯でその大部分が脱落した (Fig. 8). この中では TDI を架橋材に用い、ミルクホエーを含まない改質セリシンをコーティングした布帛が、耐洗濯性能が最も良かった. しかしこの系でも洗濯 20 回後では、95%以上の改質セリシンが脱落した.

一方で、DMF 溶液から調製したコーティング布帛は水溶液から作成したコーティング布帛と比較して、耐洗濯性は良かった. 特に TDI を架橋材に用い、ミルクホエーを 33%含む改質セリシンをコーティングした布帛は、洗濯 20 回後でも、半分以上残存していた (Fig. 9).

DMF 溶液内の改質セリシン/ホエーは、Fig. 3 における水溶性が低い状態 (pH3) であり、一方で pH7 の水溶液内の改質セリシン/ホエーは高い水溶性を示している状態である。このため、DMF 溶液から調製したコーティング布帛におけるセリシン/ホエーは、(1) 水への溶解性が小さいこと、(2) DMF 中では改質セリシン/ホエーの疎水基が分子外部に配向し、結果として疎水性であるポリエステルへの親和性が増加したこと、などが理由で耐洗濯性が良かったと考えられる。

Fig.8 Fastness to washing of modified sericin/whey-coated fabrics made from aqueous solution; (○) TDI + sericin, (□) TDI + sericin (67%) + whey (33%), (△) TDI + sericin (50%) + whey (50%), (●) HDI + sericin, (■) HDI + sericin (67%) + whey (33%), (▲) HDI + sericin (50%) + whey (50%), (◆) sericin. The inset shows a magnified view.

Fig.9 Fastness to washing of modified sericin/whey-coated fabrics made from DMF solution; (○) TDI + sericin, (□) TDI + sericin (67%) + whey (33%), (△) TDI + sericin (50%) + whey (50%), (●) HDI + sericin, (■) HDI + sericin (67%) + whey (33%), (▲) HDI + sericin (50%) + whey (50%).

4. 結 論

セリシンをジイソシアネートで架橋反応させる際にミルクホエーを共存させると、収量が最大で 30% 向上した。また、ミルクホエーの反応割合を増加させると、水にも DMF にも溶解しやすくなることがわかった。

改質セリシン/ホエーをポリエステル布帛にコーティングすると、標準状態で水分率は最大で約 1% に向上した。

さらに、改質セリシン/ホエーをコーティングする際のコーティング液の溶媒は、水よりも DMF を用いた方が、洗濯堅ろう度は良かった。最も良い洗濯堅ろう度を示したのは、ジイソシアネートとして TDI を用い、さらにミルクホエーを 33% 添加した改質セリシンを DMF 溶液からコーティングした布帛であり、洗濯 20 回後でも半分以上の改質セリシン/ホエーが残存していた。

謝 辞

セリシン/ホエーの改質反応に関して協力して頂いた、大塚化学株式会社に深く感謝いたします。

文 献

1. Y. Hamaoka, S. Kobayashi, S. Asada, T. Shimizu, and M. Yamasaki, *Kyotofu Orimonoshidousyo Kenkyuhokoku*, **32**, 53, (1998).
2. K. Hayashi, S. Kondo, K. Ejiri, and T. Morisaka, *Sen'i Kakou*, **45-9**, 13 (1993).
3. P-Z. Ji, T. Igarashi, and T. Hori, *Sen'ikogyo Kenkyu -kyoukai Hokoku*, **3**, 44 (1993).
4. M. Nomura et al, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 305 (1992).
5. A. Nogata, H. Yamada, and M. Nomura, Japan. Pat. H9-031847, Seiren Co.
6. H. Otomo, and K. Shigematsu, *J. Food Sci.*, **1989-7**, 42 (1989).
7. K. Yamakoshi, J. Park, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **51**, 544 (1995).
8. J. Park, K. Yamakoshi, and T. Hori, *Sen'ikogyo Kenkyukyoukai Hokoku*, **6**, 39 (1996).
9. T. Yamamoto, Y. Shimbo, G. M. Colonna, B. Marcandalli, and T. Hori, *Fiber Preprints, Japan*, **55**, 127 (2000).
10. J. Kamitani, T. Yamamoto, D. Mori, and T. Hori, *Fiber Preprints, Japan*, **56**, 59 (2001).
11. D. Mori, T. Yamamoto, J. Kamitani, and T. Hori, *Fiber Preprints, Japan*, **56**, 60 (2001).
12. T. Yamamoto, J. Kamitani, D. Mori, and T. Hori, *15th Sen'i Rengo Kenkyu Happyokai*, **15**, 100 (2002).
13. A. Kato, and S. Nakai, *Biochem. Biophys. Acta.*, **13**, 624 (1980).
14. L. Stryer, *J. Mol. Biol.*, **13**, 482 (1965).