ノート

(平成8年5月21日受理)

水溶性絹フィブロインを用いた綿の加工

東京都立繊維工業試験場 河原 豊・古田博一
東京工業大学工学部 塩谷正俊

Modification of Cotton Fabrics with Water Soluble Silk Fibroin

Yutaka Kawahara, Hirokazu Furuta, and Masatoshi Shioya*[†]

Tokyo Metropolitan Textile Research Institute, 3-15-5 Honjo, Sumida-ku, Tokyo, 130 Japan

*[†] Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan

Abstract : Cotton fabrics were treated with a mixture of water soluble silk fibroin and 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and a mixture of water soluble silk fibroin and urethane resin. The crease recoverability, water absorption and photoyellowing behavior due to ultraviolet irradiation were investigated for treated fabrics. The crease recovery of the fabrics was enhanced and the water absorption was reduced by the treatment with the mixture of water soluble silk fibroin and 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid suggesting the occurrence of crosslinking between the cotton fibrils. The photoyellowing of silk fibroin was suppressed by the urethane resin.

(Received May 21, 1996)

1. 緒言

綿に防しわ性及び防縮性を付与するための改質加工は、工業的には主としてグリオキザール系樹脂を用いて行われている。しかし、この加工では有害なホルマリンが発生する欠点があり[1]、より安全な加工方法の開発が求められている。

水溶性タンパク質を用いる繊維の加工はこれまで絹[2]及び羊毛[3]等に試みられているが、綿に応用された報告はない。また、この加工に用いられる水溶性タンパク質としてはコラーゲン、ケラチン由来のものが多く、絹フィブロイン由来のものは殆ど用いられていない。さらに、水溶性タンパク質を繊維に固定するためのバインダー樹脂についても十分な検討がなされていない。

ここでは、水溶性タンパク質として絹フィブロインを用い、バインダー樹脂としてホルマリンを遊離しないブタンテトラカルボン酸及びウレタン樹脂を用い、綿の改質加工を試みた。

2. 実験

2.1 試料

綿布(かなさん3号, JIS L 0803)を温湯で洗浄したのち実験に供した。水溶性絹フィブロインは市販品(アイエス興産製, ミクロシルクA-32S, 分子量50,000-70,000)を用いた。バインダー樹脂は、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸(東京化成製, 試薬)及び市販の熱反応型ウレタン樹脂(第一工業製薬製, エラストロンMF9, 有効成分31%, イソプロパノール(安定剤)19%)を用いた。ブタンテトラカルボン酸の触媒として次亜リン酸ナトリウム, ウレタン樹脂の触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ(IV)(第一工業製薬製, Cat. 64, 有効成分14%)(以下ラウリルスズ)を用いた。

2.2 化学加工

1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸10% / NaH_2PO_4 5.5%の水溶液とウレタン樹脂10% / ラウリルスズ0.5%の水溶液に各々0-5%絹フィブロインを溶解して加工浴を調製した。綿布を加工浴に浸漬(室温)した後、溶液による重量増加率が100%になるように搾液して、予備乾燥(80℃, 20分間)した後、ブタンテトラカルボン

酸を用いたときは170℃、ウレタン樹脂のときは150℃において熱処理（各5分間）した。さらに、蒸留水で煮沸（15分間）して未反応物を除去し、付着率を加工前後の乾燥重量の変化から求めた。

2.3 X線回折

ロータ式X線回折装置（RINT2400，理学電機製）及びイメージングプレート（R-AXIS DS3，理学電機製）を用いて、グラファイトで単色化したCuK α 線による広角X線回折測定を行った。回折強度分布から結晶化度をピーク分離法によって求めた。

2.4 黄変性試験

綿布にカーボンアーク灯光（スガ試験機製，フェードメーターFAL-AUHB型）による紫外線を155時間照射した後、分光反射率を測定して（Kollmogen社製，マクベスCE7000），JIS Z 8715により白色度指数を求めた。分光反射率の測定は，JIS-D₆₅光源，10°視野で行った。

2.5 しわ回復性試験

JIS L 1059モンサント法によって標準（20℃，65% RH）及び湿潤状態での加工布のたて糸及びよこ糸方向のしわ角を測定し，その合計値からしわ回復性を評価した。

2.6 吸水性試験

JIS L 1096によって測定した。

3. 結果と考察

図1に付着率の加工浴中の絹フィブロイン濃度に対する依存性を示す。いずれのバインダー樹脂（ブタンテトラカルボン酸（以下BTCA），ウレタン樹脂（以下

Fig. 1 Plots of add-ons against silk fibroin concentrations: (○) BTCA; (●) MF9.

MF9))を用いても絹フィブロイン濃度の増加とともに付着率が増加した。BTCAの方が付着率が高くバインダー樹脂としての効果が優れている。図2に加工布の走査型電子顕微鏡写真を示す。絹フィブロイン濃度が高くなると，MF9の方がBTCAに比べて加工剤が繊維表面に析出しやすいことがわかる（図2f）。

絹を有機溶媒に浸漬すると溶媒結晶化を生じる[4]。MF9には安定剤としてイソプロパノールが含まれている。絹フィブロインをイソプロパノール20%水溶液に溶解させ10%の溶液とし，20時間室温に放置したところゲルが生じた。ゲルを乾燥させた後，広角X線回折強度分布を測定した結果，絹フィブロインの非晶性の散乱強度曲線（図3a）がゲル化によって結晶性のピークに変化したことから（図3b），絹フィブロインが溶媒結晶化したことがわかる。ピーク分離法によってゲル化した絹フィブロインの結晶化度を求めたところ22.9%であった。MF9を用いた場合の加工剤の析出は，絹フィブロインがイソプロパノールによって溶媒結晶化し，繊維表面で凝固するためと考えられる。

絹は紫外線によって黄変する性質を有する。絹フィブロインの付着は加工布の紫外線による黄変を促進する恐れがある。加工布に155時間紫外線を照射したのち，白色度指数を測定した（表1）。BTCAでは絹フィブロイン濃度が高くなると白色度指数が著しく低下した。一方，MF9では絹フィブロイン濃度が高いときにおいても白色度指数は未加工と同程度であった。絹フィブロインの黄変が抑えられたのはウレタン樹脂が絹の黄変の原因とな

Table 1 Characteristics of Treated Cotton Fabrics

Resin	Silk conc. (%)	Whiteness index	Crease angle (°)		Water absorption (%)
			Standard	Wet	
Untreated	0	75.3	174	159	74.4
BTCA	0	72.0	285	275	60.7
	1	69.7	292	290	59.0
	2	65.0	297	296	57.5
	3	61.7	274	284	55.6
	4	59.3	271	282	59.1
MF9	5	56.5	250	288	60.7
	0	77.6	219	249	62.6
	1	77.5	216	236	63.7
	2	77.4	222	248	65.2
	3	75.4	213	243	62.6
	4	75.7	205	246	65.0
	5	74.5	194	257	64.0

Fig. 2 Scanning electron micrographs of cotton fabrics treated with a mixture of BTCA and (a) 1, (b) 3, and (c) 5% silk fibroin, and a mixture of MF9 and (d) 1, (e) 3, and (f) 5% silk fibroin. Scales correspond to $10\mu\text{m}$.

るトリプトファンなどに反応して[5-7], 紫外線の照射によるラジカルなどの発生を抑えたためと考えられる。

加工布のしわ回復性の測定結果も表1に示した。標準及び湿潤のいずれの状態においてもしわ回復角度が未加工に比べて増加し, その増加の程度はBTCAを用いたときの方が顕著である。絹フィブロイン濃度依存性については, BTCAでは絹フィブロイン2%においてしわ回復角度が最大値を示したが, MF9では絹フィブロインの濃度を増加しても, しわ回復角度はMF9単独で加工し

たときと同程度であった。

加工布の吸水率の測定結果も表1に示した。いずれのバインダー樹脂で加工を行っても吸水率が未処理に比べて減少し, その減少の程度はBTCAの方が著しい。また, BTCAでは吸水率が絹フィブロイン濃度3%において最小となるが, MF9では絹フィブロイン濃度が増加しても吸水率はMF9単独で加工したときと同程度であった。

しわ回復性能の向上と吸水性の低下は, 繊維のフィブ

Fig. 3 Wide-angle X-ray scattering intensity distributions of silk fibroin: (a) silk fibroin, (b) silk fibroin treated with isopropanol.

リル間に加工剤による架橋結合が生成したことを示唆する[8]。BTCAではMF9に比べてそれらの値の変化が大きく、BTCAはMF9に比べて架橋作用が強いと考えられる。また、BTCAではそれらの値の変化が絹フィブロイン濃度に依存したことから、絹フィブロインはBTCAによる架橋結合の生成を促進すると考えられる。

BTCAで綿の加工を行うと、引裂強さが低下しやすいことが報告されている[9]。また、BTCAには絹フィブロインの黄変を抑制する効果がない。しかし、MF9には黄変防止作用と繊維間の摩擦を低下させ引裂先端部への

応力集中を緩和して引裂強さを向上させる効果がある[9,10]。MF9をBTCAと併用して加工を行うことで、黄変を防止し、引裂強さの低下を補うことが可能と考えられる。

文献

1. J. D. Reid, R. M. H. Kullman, and R. M. Reinhardt, *Text. Chem. Color.*, **3**, 72 (1971).
2. 水島繁三郎, 小杉 宏, 特開昭 54-30955 (1979).
3. 北野道雄, 染色工業, **43**, 180 (1995).
4. 河原 豊, 繊維学誌, **50**, 43 (1994).
5. 岡本 奨, 今井其枝, 繊維学誌, **13**, 139 (1957).
6. 岡本 奨, 永井 忠, 山谷恒夫, 繊維学誌, **15**, 800 (1959).
7. Y. Kawahara, M. Shioya, T. Kikutani, and A. Takaku, *Am. Dyest. Rep.*, **83** (10), 28 (1994).
8. Y. Kawahara, H. Furuta, M. Shioya, T. Kikutani, and A. Takaku, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 505 (1994).
9. 細谷千明, 古田博一, 杉山満雄, 繊維加工, **45**, 451 (1993).
10. Y. Kawahara, M. Shioya, and A. Takaku, *Am. Dyest. Rep.*, **84** (8), 36 (1995).