

金勝 廉介・木口 憲爾

目的別テーマ：新規バイオファイバーの産生

研究テーマ

15-2-2：シルクフィブロイン — セルロース複合再生繊維の実用性能

ABSTRACT

We have been trying to prepare micro silk powder that would be utilized as a coating material of cotton fiber. Sphere silk powder with diameter smaller than 1um is desirable.

First, we tried to grind raw silk filaments without physical/chemical pretreatments. Almost all the silk materials were pulverized by wet grinding with ball mill if the raw silk had been chopped as short pieces. The silk powder prepared in this way was further processed by "Air-Jet Mill" into spherical fine powder, 1-3micrometers in size.

Application of actinomyces origin protease, "Pronase", on the raw silk markedly weakened the mechanical strength of the silk, i.e. the tensile strength of the silk filament decreased up to 40%. The Pronase-pretreated silk gave the needle-shaped powders, around 30 micrometers long by the ball-mill grinding. This powder is applied readily to the next fine pulverization step.

Next, we tried to make a powder from aqueous fibroin solution. Raw silk was dissolved with concentrated neutral salt solution and added drop-wise to vigorously stirring organic solvent. Irregular shaped silk particles with around 4um in diameter were obtained using acetone as a solvent. However, we could not find an appropriate condition to make "sphere, sub-micron sized fibroin particles" declared by Zhang (2005).

It is well known that concentrated aqueous solution of fibroin forms large amount of aggregation while standing refrigerated. These protein clots were lyophilized to break up into granules around 10um. Especially, the "non-broken fibroins" that had experienced little heat treatment forms such kind of protein clots efficiently. These "non-broken fibroins" are expected to have some good biological activities.

We made a test piece of cotton fiber covered with fine silk powder. Aqueous silk solution was utilized as a binder. Coating went on most effectively in the presence of Mg^{++} ion, especially under acidic (pH 4-5) conditions. Pieces of gauze thus treated were well stained with acidic dyes that never dye plain cellulose fibers, showing that they were actually covered with fibroin protein.

研究目的

我々は、セルロース繊維等の他種繊維とシルクタンパク質の複合化をめざして研究を行っている。サブミクロンレベルまで細かく粉砕したシルク微粉末（シルク・パウダー）を繊維にコーティングすることは、最も現実性の高い繊維のシルク改質法と思われる。

しかし丈夫なシルクを粉末に加工することは、想像以上に多くのエネルギーと時間を要する。たとえば繭糸に放射線照射をしてゼイ化させ、それを機械粉砕することは容易なことであるが、これでは絹の特性を犠牲にすることになる。高い生理活性を保った繭糸の微粉末化が目標である。

家蚕繭は、乾繭・繰糸・精練など多くのステップで水分と高熱にさらされる機会が多い。これによりフィブロイン分子が分解し、生理活性の多くが失われる。加熱過程を極力少なくした「未変性フィブロイン」から微粉末を作ることが目標である。

5年間の研究内容と成果

● 研究目標

- ・ 繭糸の微細粉化
- ・ 溶液化したフィブロインからの微細粉化
- ・ シルク微粉末による他種繊維のコーティング

● 研究内容及び研究範囲

1. ボールミルは試料を最も大量に扱うことができる粉砕法である。この方法で繭糸をある程度の粒径

まで粉碎できれば、エアー・ジェットミルを用いた微細粉末化が可能となる。

- ・ 効率的な物理的前処理法を探索する。
 - ・ 最終的なシルクパウダーは粒径 $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ 、できれば $1\text{ }\mu\text{m}$ を下回るものとする。
 - ・ パウダーの形態は球状であることを要する。
2. 生糸の化学的前処理法としてプロテアーゼ処理条件を探索する。
 - ・ 用いるプロテアーゼの種類と効果の検定法
 - ・ 前処理生糸を粉碎する条件検討
 3. 水溶液態フィブロインを出発材料とする方法
 - ・ Zhang (2005) により提案された親水性有機溶媒処理
 - ・ 加熱程度の少ない「未変性フィブロイン」の溶液化・有機溶媒処理による細粉化
 - ・ フィブロインの自然析出作用に基づく細粉化
 4. 微細粉末化シルクを活用した他種繊維のコーティング
 - ・ バインダーの種類と補助的環境条件
 - ・ 検定法

● 研究成果

1. 生糸や繭糸は優れたクッション性を有するため、これをいきなりボールミルにかけても、ボールの衝撃を柔らかく受けとめるだけで粉碎効果が上がらない。
 - ・ 生糸をあらかじめ 5mm 程度の針状に裁断しておく、ボールミルによる粉碎が可能になる。湿式粉碎では 100% の細粉化が達成された。
 - ・ こうして得られた細粉末をエアー・ジェットミルで処理したところ、粒径 $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ の球状微細粉末が得られた。
2. 生糸もしくは精練繭糸に対してプロテアーゼ処理をすることは、材料の機械的強度を弱めるに有効であることがわかった。
 - ・ 放線菌由来プロテアーゼ（プロナーゼ）は繭糸の引っ張り強度を約 40% まで低下させる効果を示した。
 - ・ プロナーゼ前処理を施した繭糸はボールミルによる湿式粉碎が可能で、長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 前後の針状に細粉化された。これは次の微細粉碎化ステップに直ちに適用する。
3. 濃厚中性塩溶液法で調製した繭糸フィブロイン水溶液を親水性有機溶媒に滴下することで微細粉末化すると報告がある。
 - ・ しかしこの有機溶媒処理だけでサブミクロンレベルの真球状フィブロイン粉末ができるという、Zhang (2005) の主張は全く再現されなかった。
 - ・ とりわけ分子損傷が少なく、生理活性を有すると期待される未加熱繭糸を材料にした場合には、生じたフィブロイン沈殿が大きな塊になり、分散することはなかった。
 - ・ 繭糸フィブロイン水溶液を冷蔵保存することで、ほぼ全量のフィブロインが析出する。これを凍結乾燥すると $10\text{ }\mu\text{m}$ 前後の結晶粉末が容易に得られた。これは次の微細粉碎化ステップに直ちに適用する。
 - ・ とくに、未加熱繭糸からの析出効率がよく、今後高機能シルク粉末の微細粉末化が期待される。この研究は現在も進行中である。
4. 微細粉末化シルクを木綿繊維にコーティングすることを試みた。
 - ・ 0.1M MgCl_2 , $\text{pH}4.0$ の環境下、溶液体フィブロイン液中で木綿ガーゼにコーティングしたシルク粉末は洗濯で脱落することがなかった。
 - ・ 酸性染料による染色性や、走査型電子顕微鏡観察の結果から、フィブロイン微粉末がたしかに木綿繊維表面に定着していることが確認された。
 - ・ より均一なコーティングを可能にすることが改善すべき課題である。