



References :

1. Hata T, Katoh H, Fibrillation of silk fibers, its treatment method and producing of silk paper. *J. Seric. Sci. Japan*, 1997, 66, 132.
2. Katoh H, Properties of the hand-sheets made from beated silk fibers to fibriate and regenerated cellulose span fibers, *J. Seric. Sci. Japan*. 1998, 67, 347.

d'hydrogène de différentes protéines. Les fils de laine de même que les fils de laine greffés à l'Ag-MMA et au Cu-MMA absorbent ces gaz malodorants efficacement. Le résultat le plus important qui émerge du tableau 1 est que les fils de laine greffés à l'Ag-MMA (B) et au Cu-MMA (C) ont une plus grande affinité pour le sulfure d'hydrogène que le fil de laine de contrôle (A).

Références :

1. Hata T, Katoh H, Fibrillation of silk fibers, its treatment method and producing of silk paper. *J. Seric. Sci. Japan*, 1997, 66, 132.
2. Katoh H, Properties of the hand-sheets made from beated silk fibers to fibriate and regenerated cellulose span fibers, *J. Seric. Sci. Japan*. 1998, 67, 347.

**TABLE 1** Absorption efficiency of various malodorous gases towards protein substrates

MALODOROUS GASES	Protein Substrates		
	A	B	C
Formaldehyde	100	100	100
Ammonia	70	70	72
Hydrogen sulfide	5	23	12

A : Wool yarn; B : Wool yarn grafted with Ag-MMA and C : Wool yarn grafted with Cu-MMA.

**TABLEAU 1** Taux d'efficacité d'absorption de différents gaz malodorants des substrats de protéines

GAZ MALODORANTS	Substrats de protéines		
	A	B	C
Aldéhyde formique	100	100	100
Ammoniaque	70	70	72
Sulfure d'hydrogène	5	23	12

A : Fil de laine; B : Fil de laine greffé à l'Ag-MMA et C : Fil de laine greffé au Cu-MMA.

Figure 1

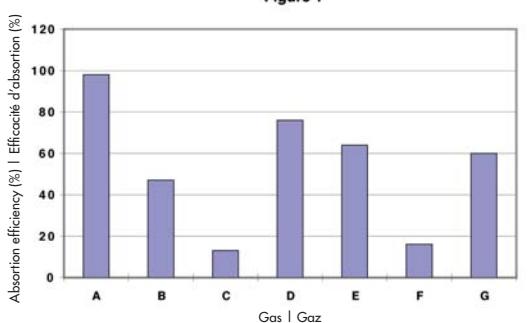
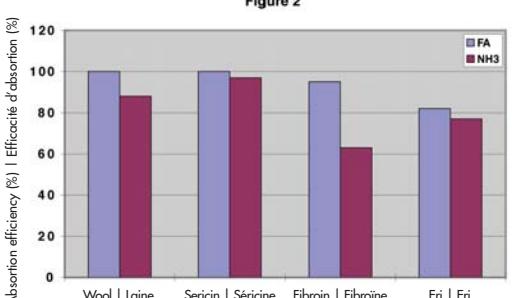


Figure 2



# textile

The Textile Journal Founded / Fondée 1883 La Revue du textile

WHAT'S NEXT IN  
**2005?**

Niche Markets in Textiles  
The Textile Recycling Industry  
Cordage, Ropes & Braiding

QUE NOUS RÉSERVE  
**2005 ?**

Marchés sectoriels dans le domaine du textile  
L'industrie du recyclage du textile  
Cordons, cordages et tressages

Groupe CTT Group

Vol. 121 No 6 November :: December | Novembre :: Décembre 2004



## ENHANCING SORPTION PROPERTIES OF NATURAL FIBROUS PROTEIN SUBSTRATES

### Part I: Absorption of malodorous gases

By Masuhiro Tsukada, National Institute of Agrobiological Sciences, Japan; Hiroshi Katoh, National Institute of Agrobiological Sciences, Japan; Shafiu Islam, TexTek Solutions, Canada; and Nobutami Kasai, Kobe Women's University, Japan

#### 1. INTRODUCTION

Recently, Katoh<sup>1,2</sup> produced nonwoven paper sheets made of fine microfibrils of 0.2-0.5 m, separated from Bombyx mori silk fibers. These materials were isolated from silk fibers after swelling them with alkali solution at an elevated temperature and then separating the microfibrils by ultrasonic treatment. The relatively large surface area in the microfibrillar sheets produced in this way seemed an effective absorbent substrate for gas. As the "safe and healthy" lifestyle continues to evolve, especially among the young, demand for consumer products aimed at this target audience increases. Malodorous chemicals, including sulfur compounds, contaminate the atmosphere due to emission of sulfate oxides, nitrogen oxides, aldehydes and automobile exhaust gases.

This research reveals sorption studies of low molecular compounds, such as malodorous gases towards various natural and modified protein substrates. The substrates tested were derived from silk and wool fibrous protein, which were further graft copolymerized with vinyl monomers.

#### 2. EXPERIMENTAL

##### 2.1 Materials and Sample Preparation

Silk fibroin fibers from Bombyx mori and Antheraea pernyi silkworm were used as malodorous gas sorption substrates. 'S' twisted wool yarns (2 ply, 48 TPI) were also used as gas sorption substrate.

##### 2.2 Silk grafting

Grafting onto fibrous materials was conducted after routine procedure with Methylmethacrylate having silver and copper (Ag-MMA and Cu-MMA) in the side chain from Mitsubishi Rayon Ltd.

##### 2.3 Nonwoven silk fabric

The cocoon fibers were treated in a solution of boiling water for 40 minutes with 0.2% sodium carbonate Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at pH 10-11. The fibrous materials obtained by filtering the resultant solution, were immersed in a 1.4% sodium hydroxide NaOH

## AMÉLIORER LES PROPRIÉTÉS DE SORPTION DES SUBSTRATS DE FIBRES NATURELLES

### Partie I : Sorption des gaz malodorants

Par Masuhiro Tsukada, du National Institute of Agrobiological Sciences, Japon; Hiroshi Katoh, du National Institute of Agrobiological Sciences, Japon; Shafiu Islam, de TexTek Solutions, Canada et Nobutami Kasai, Kobe de la Women's University, Japon

#### 1. INTRODUCTION

Récemment, Katoh<sup>1,2</sup> a produit des feuilles de papier non tissées fabriquées à partir de microfibrilles de 0,2-0,5 m, séparées à partir de fibres de soie Bombyx mori. Ces matières ont été isolées à partir de fibres de soie après les avoir fait gonfler à température élevée dans une solution alcali pour ensuite séparer les microfibrilles par traitement ultrasonique. L'aire de la surface relativement grande des feuilles de microfibrilles produites de cette façon ont semblé donner un substrat capable d'absorber les gaz efficacement. À mesure que le style de vie « sécuritaire et sain » continue d'évoluer, en particulier chez les jeunes, la demande de produits de consommation destinés à ce type de clientèle augmente. Les produits chimiques malodorants, notamment les composés à base de soufre, contaminent l'atmosphère à cause de l'émission des oxydes de sulfate, des oxydes d'azote, des aldéhydes et des gaz d'échappement des automobiles. Cette recherche porte sur l'étude de la sorption de composés de faible poids moléculaire comme les gaz malodorants destinés aux différents substrats de protéine modifiés et naturels. Les substrats testés étaient dérivés de la soie et de la protéine de la fibre de protéine de laine et de soie, qu'on a par la suite copolymérisés avec des monomères de vinyle.

#### 2. EXPÉRIENCE

##### 2.1 Matériel et préparation d'échantillon

On a utilisé des fibres de fibroïnes de soie provenant du ver à soie Bombyx mori et Antheraea pernyi comme substrats de sorption de gaz malodorant. On s'est également servi de fils de laine que l'on a enroulé en « S » (2 plis, 48 TPI) comme substrat de sorption de gaz.

##### 2.2 Greffage de soie

Après la procédure de routine, on a effectué le greffage sur les matières fibreuses avec du méthacrylate de méthyle à base d'argent et de cuivre (Ag-MMA et Cu MMA) dans le côté de la chaîne à partir de Mitsubishi Rayon Itée.

solution at 40°C over night. About 35g fibrous materials, were beaten with a beater-testing machine and dispersed into 25L water. An ordinary paper manufacturing machine was used to produce nonwoven silk fabrics<sup>1,2</sup> with an average weight of 80-100 g/m<sup>2</sup>.

#### 2.4 Silk fibroin and sericin powder

Silk fibroin powder was obtained by freeze-drying the 0.3% dialyzed silk fibroin solution against water. Sericin in powder form was obtained by freeze-drying the silk sericin solution, extracted from raw silk fiber from Bombyx mori silkworm at 98°C for 45 minutes.

#### 3. MEASUREMENTS

##### 3.1 Gas Absorption

The test for malodorous gas absorption was conducted in Tedra-pack® (Teijin Co. Ltd, Japan) bags. First, a known amount of a gas was filled in the Tedra pack® (volume 20L) bag. For absorption testing, 600mL of the test gas was placed into 5L Tedra pack®. The fibrous protein fibres were allowed to stand at room temperature for 3 hrs. Then, the residual amount of gas was removed to detect the gas concentration. The detector tubes (Gastech Corporation, Japan) were used to measure this concentration, except for ammonia. The adsorption rate was expressed according to the following equation:

$$\text{Desorption rate (\%)} = [(A-B)/A] \times 100$$

where, A and B are the initial and final concentrations of gas in ppm respectively.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSIONS

**Figure 1** shows the absorption efficiency of various malodorous gases towards nonwoven silk fabrics from Bombyx mori silkworm. Nonwoven silk substrates easily absorb various gases with high efficiency, such as formaldehyde (A), trimethyl amine (D), isovaleric acid (B), ammonia (E), and nitrogen oxide (G). The absorbency of methyl mercaptan (C) and acetaldehyde (F) is however as low as 15%.

**Figure 2** displays the absorption efficiency of various malodorous gases to natural fiber proteins, such as wool yarn, silk sericin and silk fibroin powders and silk fibers from the Eri silkworm. Wool yarn, sericin powder and fibroin powder effectively absorb formaldehyde with a high efficiency above 90%. Wool yarn and silk sericin powder also absorb ammonia quite well above 90% efficiency.

**Table 1** shows the absorption efficiency of various malodorous gases such as formaldehyde, ammonia, and hydrogen sulfide to various proteins. Wool yarns as well as grafted wool yarns with Ag-MMA and Cu-MMA absorb these malodorous gases effectively. The most important result emerging from Table 1 is that the wool yarns grafted with Ag-MMA (B) and Cu-MMA (C) have relatively high affinity of hydrogen sulfide than the control wool yarn (A).

#### 2.3 Soie non tissée

On a traité le cocon de fibres dans une solution à ébullition pendant 40 minutes à base de 0,2 % de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> au pH 10-11. On a immergé les matières fibreuses ainsi obtenues en filtrant la résultante de la solution dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 1,4 % à 40°C toute la nuit. On a battu environ 35 g de matières fibreuses dans une machine test batteuse pour ensuite les disperser dans 25 L d'eau. On s'est servi d'une machine à fabriquer du papier ordinaire pour produire les soies non tissées<sup>1,2</sup> pesant en moyenne 80-100 g/m<sup>2</sup>.

#### 2.4 fibroïne de soie et poudre de séricine

On a obtenu la fibroïne de soie en lyophilisant la solution de fibroïne de soie dialysée à 0,3 % contre l'eau. On a obtenu la poudre de séricine en lyophilisant à 98°C pendant 45 minutes la solution de séricine de soie, extraite à partir de la fibre de soie brute provenant du vers à soie Bombyx mori.

#### 3. MESURES

##### 3.1 Absorption des gaz

On a mené le test d'absorption de gaz malodorants dans des sacs Tedra-pack<sup>MD</sup> (Teijin Co. Ltd, Japon). D'abord, on a rempli le sac Tedra pack<sup>MD</sup> (volume 20 L). Pour le test d'absorption, on a mis 600 mL de gaz test dans un sac Tedra pack<sup>MD</sup> de 5 L. On a laissé reposé les protéines fibreuses pendant 3 h à température de la pièce. Ensuite, on a enlevé la quantité de gaz restante pour en mesurer la concentration à l'aide de tubes indicateurs (Gastech Corporation, Japon), sauf pour l'ammoniaque. On a exprimé le taux d'absorption selon l'équation suivante :

$$\text{Taux de désorption (\%)} = [(A-B)/A] \times 100$$

où, A et B représentent respectivement les concentrations initiales et finales de gaz en ppm.

#### 4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La **figure 1** montre le taux d'efficacité d'absorption de différents gaz malodorants des soies non tissées extraites à partir du ver à soie Bombyx mori. Les substrats de soie non tissés absorbent facilement différents gaz avec une haute efficacité comme l'aldéhyde formique (A), la triméthylamine (D), l'acide isovalérique (B), l'ammoniaque (E) et l'oxyde d'azote (G). Cependant, l'absorption du méthanol (C) et de l'acétaldehyde (F) est aussi bas que 15%.

La **figure 2** montre l'efficacité d'absorption de différents gaz malodorants de protéines de fibres naturelles comme le fil de laine, la séricine de soie et les poudres de fibroïne de soie extraite à partir du ver à soie Eri. Le fil de laine, la poudre de séricine et la poudre de fibroïne absorbent efficacement l'aldéhyde formique avec un taux d'efficacité supérieur à 90 %. Le fil de laine et la poudre de séricine de soie absorbent également assez bien l'ammoniaque avec un taux d'efficacité supérieur à 90 %. Le **tableau 1** montre l'efficacité d'absorption de différents gaz comme l'aldéhyde formique, l'ammoniaque, le sulfure