天然高分子由来の生分解性繊維の開発

Development of Biodegradable Fibers derived from Natural Polymer

田 村 裕

1. はじめに

天然高分子由来の繊維、特にセルロース系繊維は明治以来日本の国力増強に大きな貢献をした重要産業であったにも係わらず、多くの日本企業がその分野から撤退していく現状は寂しい限りである。これは進境著しい新興工業国がその第一段階として繊維産業からステップアップしていくため致し方ないことかもしれない。21世紀は「経済性」を追求する合成高分子から環境負荷、人体への安全性等の側面から天然高分子由来材料が主流となっていく、いやならなくてはならないとかなり以前から主張されていた。にもかかわらずその兆しが見えないのは「経済性」という大きな障壁に対して我々大学研究者が半ば諦めに似た状態にあったからかもしれない。地球規模で資源の循環を考えると、地下埋蔵資源を徒に消費する現状から、地球内でのクローズドシステムの構築という循環型システムへの移行を一刻も早く確立していく必要がある。その意味で、天然高分子を利用した化学が社会システムに「経済性」を伴って組み込まれていかななくてはならない。我々基礎研究に携わる者の使命はここにある。

このような観点から、私共の研究室では様々な天然化合物、中でも多糖類の繊維化を多く行ってきた。例えば、キトサン繊維¹⁾、キトサンコーティングアルギン酸繊維^{2,4)}、キトサン・アルギン酸ハイブリット型繊維⁵⁾、リン酸化キチン・アルギン酸ハイブリット型繊維⁶⁾、ゼラチンコーティングアルギン酸繊維⁷⁾などを湿式紡糸し、浄水器のフィルター、軟骨再生用基材としての応用に取り組んでいる。

本稿ではキトサン、キチン及びゼラチンの繊維化に関してその概略を述べる(図1)。

2. キトサン系繊維

2.1 キトサン繊維

キトサンは弱酸に溶けるので、これをドープ液としアル

図1 本研究で用いた多糖類の化学構造

カリ・アルコール系凝固浴や銅・アンモニア系凝固浴を用いる方法で繊維化されてきた⁸⁾。しかし、繊維からの脱アルカリや脱銅に手間がかかり、しかも凝固浴は強アルカリであるため、作業の安全性や廃液処理に問題点を有していた。我々はキチンの穏和な溶媒を探索する過程で塩化カルシウム2水和物飽和メタノール(以下、Ca-MeOHと略す)がキチンの良溶媒であるが、一方キトサンの貧溶媒であることを見出した。Ca-MeOHがキトサンの繊維化における凝固液として有効であるならば、非常に穏和な条件で繊維化が可能な低環境負荷型方法となることが期待できる。

3・5%のキトサン酢酸溶液を40・60v/v%メタノール、エタノール、イソプロパノール等と水の混合溶液に塩化カルシウムを飽和させた凝固浴を使うと、キトサン塩は簡単に紡糸ができる¹¹⁾。得られたキトサン繊維は、カルシウム含量が多く、水と接触すると膨潤し溶解し、凝集能が部分的に残っている。カルシウムフリーな繊維は0.4%程度の水酸化ナトリウム50%アルコール水溶液で処理すると簡単に調製できる。繊維のSEM観察結果を図2に示す。繊維直径は約20μmで表面は滑らかである。また、これら繊維の応力・歪み曲線を図3に示す。未処理のキトサン繊維(Original)は最大伸度は13%とよく伸びるものの繊維強度は0.4cN/dTexと弱いものであったが、カルシウムを含んだままであることが原因であると思われる。それに対して、

HIROSHI TAMURA
関西大学工学部教養化学教室 工学博士
〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35
Tel: 06-6368-0871 Fax: 06-6330-3770
E-mail: tamura@ipcku.kansai-u.ac.jp
専門 多糖化学
趣味 野球、ゴルフ

図2 キトサン繊維のSEM写真

図3 キトサン繊維のS-sカーブ

水酸化ナトリウムで処理してカルシウムを完全に除去した繊維は伸びは低下したものの強度は1.2cN/dTexと未処理ものに比べて約3倍の向上が認められた。それに伴い、ヤング率も1.4GPaと未架橋のものに比べて約3倍向上した。カルシウムフリーの繊維は水に不溶になるため0.6cN/dTex程度の湿強度を示した。このことからカルシウムイオンによる部分的な架橋がキトサン繊維の補強に有効であることが示唆される。

2.2 キトサンコーティングアルギン酸繊維

キトサンはアミノ基を有するのでカチオン性多糖であり、一方、海藻多糖のアルギン酸はカルボキシル基を有するのでアニオン性多糖であることから、両者はイオン性相互作用により高分子複合体を形成することが予想される。アルギン酸は塩化カルシウム水溶液中で容易に凝固するので、これを凝固液としてビーズ、フィルム、繊維などが作製されている。さらに、キトサンはCa-MeOHによって凝固することを2.1に示したが、低濃度であればキトサンは溶解する。以上の点を考慮すると、キトサンを低濃度含んだ塩化カルシウム水溶液中にアルギン酸ドープを押し出せばアルギン酸が凝固すると同時にその繊維表面にキトサンがコーティングされると予想される。この原理によれば、キトサンの繊維表面へのコーティングは両者間のイオン相互作用によって起こるので非常に強固であり、凝固液中のキトサン濃度も低いので膜厚も非常に薄くなると考えられる。

一例として、3%塩化カルシウム水溶液にキトサンを0.014-0.067w/v%含む凝固液を用い4%アルギン酸水溶液をステンレス製ノズル(0.1mmφ×50holes)で押し出して作製した繊維のSEM写真を図4に示す。アルギン酸のみの繊維の表面は平滑であるが、キトサンを含む凝固液で作製した繊維表面は繊維軸方向に筋状に組織が存在しているこ

図4 キトサンコートアルギン酸繊維のSEM写真

とがわかる。これは、凝固速度が凝固液中のキトサン濃度に依存しているからであると思われる。また、繊維直径は凝固液にキトサンを加えると増大した。例えば、凝固液にキトサンを0.067%含有した場合は19μmとなり、3%塩化カルシウム水溶液のみの場合に比べて約4μm太くなった。キトサンコーティング繊維をニンヒドリン染色したところ、繊維表面に発色が認められたことから、繊維表面にキトサンがコーティングされていることが確認された。

図5に引っ張り、結節強度を乾燥、湿潤状態で測定した

図5 キトサンコートアルギン酸繊維の繊維特性

結果を示す。乾燥状態における引っ張り強度は1.0-1.5cN/dTexとなりキトサン濃度に依存したが、湿強度はいずれも0.4cN/dTexとなった。一方、結節強度は乾燥状態(0.2-0.4cN/dTex)よりも湿潤状態(0.4-0.5cN/dTex)の方が高くなるという特異な性質を示した。これはキトサンがアルギン酸繊維の表面にイオン性相互作用によってタイトに結合していることに起因するものと思われる。

このように作製したキトサン繊維やキトサンコーティングアルギン酸繊維はイオン交換能もあるので重金属イオン除去や抗菌効果持続にも応用可能であろう。

3. キチン繊維

甲殻類の外皮由来キチンは生体適合性や生体親和性を有し、医用材料など多方面での利用研究が行われている。しかし、キチンは強固な結晶構造をしているためほとんどの有機溶媒に対して不溶で、成形性に欠ける上、化学反応による官能基導入も困難であった。以前にギ酸などの強酸を用いたキチン溶液でキチン繊維の紡糸が行われているが¹²⁾、分子量の低下や安全性の欠陥など様々な問題が伴う。先に示したように、Ca-MeOHはキチンの温和な溶媒であるこ

とことから、上述の問題を改善することができると期待される。

α ・キチン繊維の紡糸は尿素を含む α ・キチンのCa-MeOH溶液をドープ液とし、アセトン/メタノール混合溶媒を凝固液として行った。凝固浴にV字管を使用することで、自然落下を利用し、糸に他の力を加えることなく凝固させることができた。一方、イカ背骨由来の β ・キチンCa-MeOH溶液は、 α ・キチンとは全く違った粘性を示す。この特異な粘性を生かして ϕ 0.5mmの1ホールのノズルを用いて約50cmのエアギャップを設け、 α ・キチン繊維と同様の凝固液を用いて紡糸した。この紡糸の大きな特徴は1%程度の極低濃度ドープ液を用いながらも繊維を紡糸することができた点にある。得られた繊維は白色で、繊維は α ・及び β ・キチン繊維でそれぞれ8.33及び15.62dTexでいずれも光沢に富みしなやかな繊維であった。これらの繊維のFE-SEM写真を図6に示す。 α ・キチン繊維の直径は27 μ mであった。また、乾燥及び湿潤状態での引張り試験結果を表1に示す。乾燥状態での引張強さは α ・及び β ・キチン繊維それぞれ2.67、1.13を示し、ギ酸を用いた繊維(引張強さ：1-1.5cN/dtex，伸度：3-8%)よりはるかに強度も伸度も優れており、綿に匹敵するほどの強い繊維が得られた。

図6 α および β ・キチン繊維のSEM写真

4. ゼラチン繊維

コラーゲンは、動物の皮膚や骨に含まれる結合組織を構成する繊維性蛋白質で、分子量30,000から80,000の3重らせん分子である。これを熱などで部分加水分解して一本鎖にしたものがゼラチンである。その構成はGly-X-Yトリプレットの繰り返しからなるため、グリシンが1/3、プロリンおよびヒドロキシプロリンが約1/4を占める。ゼラチンは冷水には溶けないが、水を自量の6~8倍吸収して急速に膨潤する。膨潤したゲルの粒子は、40~45の融点以上に温められたとき、溶けて粘着性のある溶液になる⁽¹³⁾。

ゼラチンの最大の特徴はゾル-ゲル変換能にある。ゼラ

チン溶液を冷却すると、系全体に広がる架橋構造をとることで巨視的にゲルを形成する。このゲルは加熱により可逆的にゾルへ移行する。また、ゼラチンは生体内に入れた場合に抗原性が低く、且つ従来の生体吸収性医用材料(例えばポリグリコール酸、ポリ乳酸、コラーゲン等)に比べ生体吸収性が各段に早いと、安全性が高いという、生体吸収性材料として極めて優れた性質を有している。従来ゼラチンは、スポンジやフィルムなどに利用されているに過ぎない。これは水と接触するとすぐに形態を失う耐水性の悪いものであるが、それにもかかわらずゼラチンがスポンジ状の止血材として長い間好ましく使用されているのは、上述したような性質を備えているからである。しかし、近年のBSE問題やデジカメの普及による印画紙・フィルムの需要減少などのため、ゼラチンの需給関係は大きく崩れている。牛骨由来が主体であったものに代わり、豚皮や魚由来のゼラチンも市場に流通しつつある。それらの安全性の確保や新たな用途が求められている。その中で、物質を繊維化することにより従来にはない用途が明かとなる場合もあることから、ゼラチンを繊維化することは興味あることである。

4.1 ゼラチンの湿式紡糸⁽¹⁴⁾

我々はジメチルアセトアミド・塩化リチウムをゼラチンの溶媒とすると、室温においてもゲル化しないことを見出した。この新規な溶媒系にゼラチンを溶かした粘性のある溶液をノズルから押し出し、エアギャップを経て、メタノールを凝固浴とした湿式紡糸によるゼラチンの繊維化に初めて成功した。得られたゼラチン繊維は水に速やかに溶解するので、グルタルアルデヒドを架橋剤として用いてゼラチン繊維の不溶化を試みた。グルタルアルデヒドの濃度は紡糸性に非常に敏感で、その濃度が高すぎると紡糸原液がゲル化して紡糸できなかった。紡糸原液の最適濃度はゼラチン25%，グルタルアルデヒド0.085%であった。メタノールで処理して繊維中のジメチルアセトアミドと塩化リチウムを除去した後、この繊維を用いて不織布を作成し、耐水性について検討したところ、不織布の耐水性は紡糸原液の組成や不織布の作成方法に依存した。したがって、本方法によって作成されたゼラチン繊維は様々な繊維集合体などの形状に成形すれば、治療時に丈夫で、患部への装着性がよく、役目が終わった後は急速に吸収されてかつ安全性の高い性能が要求される生体吸収性医療品への応用が期待される。

しかし、本紡糸方法はドープ液作成及び凝固液に有機溶媒を使用すること、紡糸後の繊維からジメチルアセトアミ

表1 キチン繊維の繊維強度

サンプル	繊維(dTex)	乾燥			湿潤		
		力(cN)	引張強さ(cN/dTex)	伸び(%)	力(cN)	引張強さ(cN/dTex)	伸び(%)
α -chitin	8.33	23.57	2.67	11.44	12.38	1.40	9.22
β -chitin	15.62	17.65	1.13	4.25	48.27	3.09	10.91

ド等の生体適合性を損ねる恐れのある物質を完全に取り除くことに多大の労力を要した上に、得られた繊維強度も十分ではなかったなど、多くの問題を抱えたものであった。

4.2 ゼラチンの新しい紡糸法¹⁵⁾

高濃度のゼラチン水溶液は加温すると非常に粘調な水溶液であり、延糸性を有することに着目しガラス棒を引き上げるとシルク様の光沢に富む繊維を得ることが出来た。そこでこの溶液をノズルから押し出して巻き取る装置作成して、ゼラチン繊維を得た。

本方法の大きな特長は有機溶媒を全く用いず、水だけでゼラチンの繊維化ができた点にある。また、水を用いるだけなので、低環境負荷型な製造プロセスといえる。

高濃度ゼラチン水溶液がノズルから押し出されると瞬間的に糸になっており、冷却に伴うゾル・ゲル転移を利用した一種のゲル紡糸法とみなせる。本紡糸法は蚕や蜘蛛が体内に蓄えたタンパク質水溶液を吐出口から空气中に吐き出して糸を作っていることと類似している。

図7にゼラチン糸の表面及び断面のSEM写真を示す。本研究で得た繊維の直径は40~50 μ mであり、表面が滑ら

図7 ゼラチン繊維の表面(左)および断面(右)のSEM写真

かで、かつ断面はほぼ真円で、内部構造も均一であった。なお、本繊維は水溶性であるため架橋剤及び架橋方法についても検討したところ、耐水性及び繊維強度をコントロールすることがわかった。未架橋及び架橋ゼラチン繊維の応力・歪み曲線を図8に示す。4.1で述べた湿式紡糸で得た繊維の最大点応力が20MPa程度であったのに対して、乾式紡糸で得た繊維は未架橋のものでも80MPaを示した。GAを用いた外部架橋について検討したところ、GA濃度が0.01%のときが最も高い最大点応力(180MPa)及びヤング率(9.4GPa)を示した。また、架橋剤としてジエポキシ化合物を用いて架橋した場合、最大点応力(370MPa)及びヤング率(17.7GPa)と極めて大きな値を示した。これは架橋反応が繊維内部においても円滑に進行したためであると考えられる。また、GAを用いると90~120%の伸度を示したが、ジエポキシの場合は5%であった。

耐水性は繊維を水に浸漬してその形態の変化で評価した。未架橋の繊維は浸水直後瞬時にその形態を失って膨潤してしまうのに対して、ジエポキシで架橋した繊維は水中で2~5日間、0.01%GAで架橋した繊維においては水中で14日間程度その形態を保持することができた。

以上のように、ゼラチン水溶液を用いる紡糸法は

1. 水溶液からの紡糸という常識はずれな紡糸法でありな

図8 ゼラチン繊維のS-sカーブ

がら、

2. 低環境負荷で簡単な方法で、
3. 架橋剤とその方法を選ぶことにより繊維特性をコントロールすることができた。

架橋剤の選択はゼラチン繊維の用途にも依存するので、もっと幅広く選択できるように検討していく必要がある。

ゼラチン繊維は繊維、食品、医用材料、接着剤関連分野への応用が考えられるが、それぞれの分野において繊維の特性を生かした用途開発が必要である。中でも食品関係に用いるにはBSE問題を考慮する必要がある、牛以外の由来のゼラチンを検討する必要がある。

参考文献

- 1) H. Tamura, Y. Tsuruta, K. Itoyama, W. Worakitkanchanakul, R. Rujiravanit and S. Tokura, *Carbohydrate Polymer*, 56, 205(2004)
- 2) H. Tamura and S. Tokura, *Mat. Sci. Eng. C20*, 143 (2002)
- 3) 戸倉清一、田村 裕、特開 2002-291461
- 4) N. Iwasaki, S. Yamane, T. Majima, A. Minami, K. Harada, S. Nonaka, N. Maekawa, H. Tamura, S. Tokura, K. Monde and S. Nishimura, *Biomacromolecules*, 5, 828 (2004)
- 5) 戸倉清一、田村 裕、特開 2002-128958
- 6) S. Tokura and H. Tamura, *Macromol. Chem. Symp.*, 14, 189(2001)
- 7) 戸倉清一、田村 裕、特願 2003-318710
- 8) S. Tokura, S. -I. Nishimura, N. Nishi, K. Nakamura, O. Hasegawa, H. Sashiwa and H. Seo, *Sen-i Gakkaishi*, 43, 288(1987)
- 9) A. Shirai, K. Takahashi, R. Rujiravant, N. Nishi and S. Tokura, *Chitin and Chitosan*. Eds. B.Zakaria et al., *The Versatile Environmentally Friendly Modern Materials*, pp

- 53-60, Penerbit Univ. Kebangsaan Malaysia(1995)
- 10) H. Tamura, S. Okazaki and S. Tokura, "Advances in Chitin Science" 5, Eds., K. Suchiva, S. Chandkrachang, P. Methacanon and M. G. Peter, *Proceedings of the 5th Asian Pacific Chitin and Chitosan Symposium & Exhibition*, pp1158-160(2002)
- 11) H. Tamura, Y. Tsuruta, K. Itoyama, W. Worakitkanachanakul, R. Rujiravanit and S. Tokura, *Carbohydrate Polymer*, 56, 205(2004)
- 12) S. Tokura, N. Nishi and J. Noguchi, *Polymer J.*, 11, 718(1979)
- 13) J. Feijen, J. Demeester and J. Dankert, *Macromolecules* 32, 3325(1999)
- 14) 戸倉清一、田村 裕、特許第 3086822 号
- 15) 戸倉清一、田村 裕、伊藤 昇、特願 2003-401583

第 42 回アイソトープ・放射線研究発表会発表論文の募集

主 催：日本アイソトープ協会 共 催：(社)繊維学会ほか 会 期：平成 17 年 7 月 6 日(水)～7 月 8 日(金)
 会 場：日本青年館 (東京都新宿区霞ヶ丘町 7 番 1 号) 発表申込締切：平成 17 年 2 月 28 日(月)
 連絡・問合せ先：アイソトープ・放射線研究発表会運営委員会事務局 〒113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45
 日本アイソトープ協会学術部学術課 西島 仁
 TEL：03-5395-8081 FAX：03-5395-8053 E-mail：gakujutsu@jrias.or.jp URL：http://www.jrias.or.jp/

「第 1 回有機テクノロジー国際会議」オルガテクノ 2005 開催案内・発表公募・出展募集

有機・高分子材料関連の「素材開発」とデバイスに至る「製品開発」の間をつなぐ最先端の議論を行うことを目的に、種々の学会・研究会に分散していた関連分野を年に一度一堂に会し、併設される展示会の「有機テクノロジー展」と合わせて、「基礎から応用まで」の「現状と将来の展望」の全体像を把握出来る国際会議を目指します。

主 催：有機テクノロジー実行委員会 後 援：経済産業省、総務省、環境省、文部科学省、ほか
 協 賛：(社)繊維学会ほか 会 期：平成 17 年 7 月 4 日(月)～5 日(火)(展示会は 6 日(水)まで)
 会 場：東京ビックサイト、国際会議場(招待講演)及び会議室(公募発表)
 公募〆切り：平成 17 年 2 月 28 日(月) 郵送、Fax、E-mail 又は Web 上で事務局必着
 出展申込み〆切り：平成 17 年 3 月 18 日(金)
 事務局：オルガテクノ 2005 事務局(E. J. クラウス & アソシエーツ日本支社内)
 〒102-0074 東京都千代田区九段南 2-2-5 九段ビル 6F、担当：田平利恵
 TEL：03-5212-7071、FAX：03-5212-6091、E-mail：tahira@ejk-japan.co.jp Web：http://www.orga-techno.com

2005 年度(第 43 回)日本接着学会年次大会講演募集

主 催：日本接着学会 協 賛：(社)繊維学会ほか 会 期：平成 17 年 6 月 23 日(木)・24 日(金)
 会 場：関西大学 100 周年記念会館(吹田市山手町 3-3-35) 申込締切：平成 17 年 3 月 10 日(木)必着
 申込先：日本接着学会 〒556-0005 大阪市浪速区日本橋 4 丁目 2 番 20 号(コア日本橋ビル 2 階)
 TEL：06-6634-7561 FAX：06-6634-7563 E-mail：adhesion@mist.ocn.ne.jp

第 53 回年次大会(平成 17 年度)工学・工業教育研究講演会講演募集 メインテーマ：未来を拓く工学教育 - 社会連携と継続教育を考える -

主 催：社団法人日本工学教育協会 協 賛：(社)繊維学会ほか 日 時：平成 17 年 9 月 9 日(金)～9 月 11 日(日)
 会 場：広島大学工学部 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 TEL：082-424-7510
 講演申込：①当協会 HP(<http://www.soc.nii.ac.jp/jsee/>)にて 1 月 17 日(月)より受付を開始します。講演者の資格・講演時間等の詳細は事務局までお問い合わせください。②申込締切：平成 17 年 3 月 4 日(金) ③申込者には、平成 17 年 4 月 8 日(金)までに採否をご通知します。
 問合せ先：(社)日本工学教育協会 事務局 川上 kawakami@jsee.or.jp 〒108-0014 東京都港区芝 5-26-20 建築会館 4 階
 TEL：03-5442-1021 FAX：03-5442-0241