

天然高分子系フィラメントの多機能化に関する研究

加藤一徳^{*1} 上原政美^{*2} 森 彬子^{*1}

Multi-Functionalization of Fiber Made of Natural Polymer

Kazunori KATO, Masami UEHARA, Yoshiko MORI

Owari Textile Research Center, AITEC^{*1}

Planning and Coordination Division, AITEC^{*2}

羊毛から抽出したケラチンタンパク質とポリビニルアルコール（PVA）の混合水溶液を湿式紡糸法により繊維化した天然高分子系フィラメントを機能化するために、オイゲノールおよび銀系抗菌剤を練り込み式紡糸により繊維内部に固定化した。そして、抗菌剤の固定化による繊維物性の影響を調べるとともに、抗菌剤の徐放性を調べた。その結果、オイゲノールおよび銀系抗菌剤ともに1～3%程度の含有濃度において、繊維の強度低下は認められなかった。また、繊維からのオイゲノール放出は比較的速く進行し、1時間以内で放出が完了するものの、銀系抗菌剤は24時間以上経過しても繊維化からの放出が認められた。また、黄色ブドウ球菌を用いた抗菌試験において、オイゲノール、銀系抗菌剤を固定化した繊維は、ブランク繊維と比較して著しい抗菌性が認められた。

1. はじめに

最近、廃棄物処理の際のダイオキシン発生などに代表される環境問題が叫ばれる中、リサイクルなど資源の再利用並びに有効利用が注目されている。また、環境に負荷を与えないために土壌中の微生物により分解する生分解性プラスチックが多数開発されている。このような状況の中で、我々は、羊毛製品のリサイクルおよび有効利用を目指して、羊毛の主成分タンパク質であるケラチンに注目し、まず羊毛からケラチンを抽出することから試みた。

羊毛はケラチンタンパク質がジスルフィド（S-S）結合で3次的に架橋することにより構成されるため、還元剤などにより架橋結合を切断すればケラチンを抽出することができる。しかしながら、還元剤で切断するとS-S結合から不安定なSH基が生成するため、空気酸化などによる再結合の結果、ケラチンが水溶液中で沈殿してしまう。したがって、従来、不安定なSH基をアルキル基などでマスクングすることによりケラチンの抽出を行っていた。この抽出法では工程が複雑で、かつ、コスト高なため、工業化への大きな障害となっていた。近年、山内ら¹⁾は、還元剤と界面活性剤を併用することによりSH基をマスクングすることなく安定にケラチンを

抽出できることを報告した。我々²⁾は、還元剤・界面活性剤併用法を改良し、100℃の高温で行うことによりケラチンを熱劣化させることなく短時間で抽出することに成功した。また、ケラチン水溶液をスプレードライヤーで微粉末化することにより再生繊維化へのケラチン粉末原料を得ることができた。この粉末は水溶性であるため、湿式紡糸に適した濃度の水溶液を容易に調製することができる。

ミルクカゼインや絹フィブロインに代表されるタンパク質再生繊維は一般的に強度が低いため、実用化にはほど遠い。したがって、合成樹脂と複合化することが考えられ、ポリアクリロニトリルやポリビニルアルコール（PVA）複合繊維が研究並びに商業化されている。ケラチンの場合にも同様にPVAとの複合化を試みた結果、ケラチン成分を30%含む複合繊維が得られた。ケラチン-PVA繊維は、羊毛単繊維の2倍の強度を持っている。また、ケラチン成分の高吸着性のため、ホルマリンや重金属イオンに対する高い吸着性能を有している。これらの性能により、フィルターなど産業用資材への応用が有力であるが、幅広い用途展開へ向けて昨今注目されている抗菌性を付与することにより天然高分子系フィラメントの高性能化を試みた。

本研究で用いた抗菌剤は常緑樹の精油成分であるオ

^{*1}尾張繊維技術センター加工技術室 ^{*2}企画連携部

イゲノールと銀系抗菌剤である。湿式紡糸用原液に抗菌剤を分散し、紡糸することにより繊維に抗菌剤を固定化した。この抗菌剤固定化繊維の力学特性および抗菌剤の徐放性を調べ、さらに、黄色ブドウ球菌を用いた抗菌テストにより、繊維の抗菌特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

ケラチンタンパク質は羊毛を二亜硫酸ナトリウム、尿素、ドデシル硫酸ナトリウムを併用して100、30分間還元処理することにより抽出した。そして、抽出液をスプレードライヤーにより噴霧乾燥してケラチン微粉末を得た。²⁾ポリビニルアルコールは重合度4000の完全ケン化型(日本合成化学㈱製)である。本研究に使用した抗菌剤はイゲノールと銀系抗菌剤である。イゲノールは常緑樹の精油成分で、芳香性のある液状抗菌剤(関東化学㈱製)である。また、銀系抗菌剤はゼオライトまたはガラスに担持されている微粉末状の抗菌剤で、それぞれ㈱シナネンゼオミック、石塚硝子㈱から提供していただいた。

2.2 紡糸実験

ケラチン3%、PVA7%含む水溶液に各種抗菌剤をケラチンとPVA合計重量に対し1~7%加え均一混合することにより紡糸原液を調製した。試験用湿式紡糸機(㈱中部化学製作所製)を図1に示す。紡糸原液を孔径0.5mm、孔数6のノズルを通して一定吐出量3g/minで押し出した後、400g/l、60の硫酸ナトリウム水溶液で満たした凝固浴中で固定させて繊維化した。引き続き、300g/l、60の硫酸ナトリウム水溶液中で延伸して巻き取った。得られた延伸糸を不溶化するために、乾燥機中195で規定時間熱処理した。

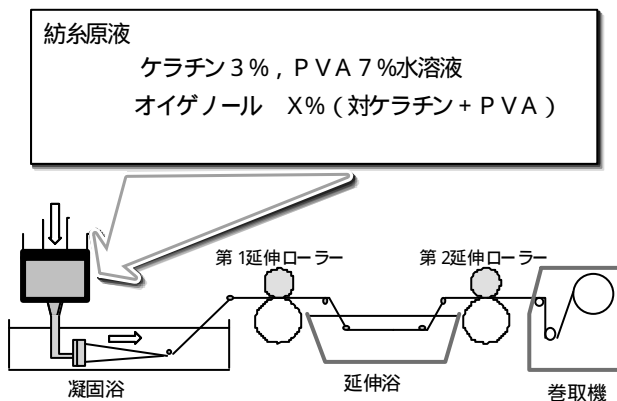


図1 試験用湿式紡糸機

2.3 引張試験

万能引張試験機(㈱島津製作所製)により試料長100mm、試験速度100mm/minで20、65%RH雰囲気下で、繊維の引張強度、伸度を測定した。

2.4 抗菌剤の徐放性

繊維試料1gを100ccの蒸留水に投入し、規定時間経過後に放出された抗菌剤の濃度を測定した。イゲノールの濃度を、280nmにおけるUV吸収により、また、銀イオンの濃度を原子吸光分析により定量した。

2.5 熱分析

繊維試料の室温~500までの熱特性を示差熱分析DTA、熱重量分析TGにより調べた。

3. 結果及び考察

3.1 力学物性

各種抗菌剤を練り込んだ繊維の強度および伸度から、抗菌剤の種類および投入比と物性との関係を調べた。まず、イゲノールについて1~3%まではブランク繊維と同程度の強度値を示したが、5、7%と高くなると強度が低下する傾向にあった。特に、延伸倍率が上昇するに伴い強度低下が著しくなった(図2)。一方、銀系抗菌剤については、イゲノールの場合ほど著しい強度低下は認められなかったが、抗菌剤の含有量の増加に伴い、強度が低下する傾向にあった(図3)。また、

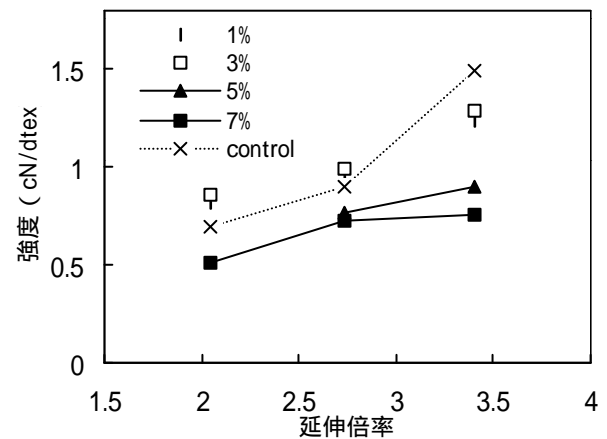


図2 イゲノール固定化繊維の強度

伸度についてはどの抗菌剤を使用してもブランク繊維との有意差は認められなかった。以上の結果から、イゲノールおよび銀系抗菌剤の含有濃度は3%までであれば繊維の物性に著しく影響を与えることはない判断できる。

3.2 イゲノールの徐放性

イゲノールは芳香族系の抗菌剤で分子骨格にベンゼン環を持つので、280nmの紫外領域に吸収ピーク

を持つ。したがって、この吸収ピーク強度によりオイゲノールの濃度を定量することができる。吸収ピーク強度をオイゲノールの濃度に対してプロットすることにより直線状の検量線を得た。この検量線を用いてオイゲノール

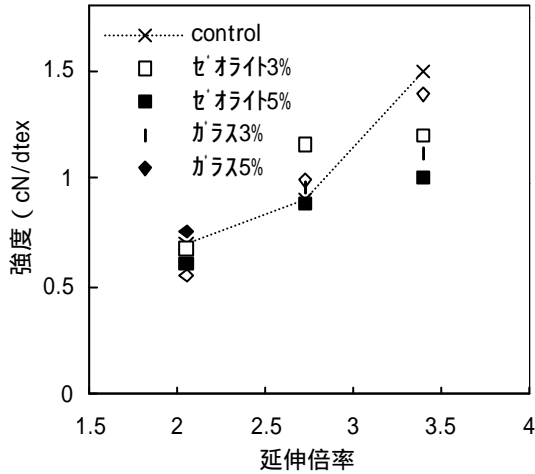


図3 銀系抗菌剤固定化繊維の強度

ルの徐放性を評価した。図4に3%固定化した繊維から放出されたオイゲノールの濃度を示す。オイゲノールの放出は速やかに起こり、1時間以内で溶液濃度が飽和に

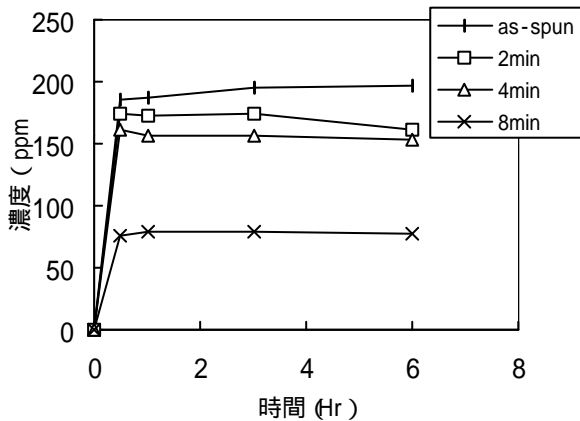


図4 オイゲノールの放出

達した。そこで、徐放性を発現させるために、従来、繊維を水不溶性にするために行う乾熱処理³⁾を繊維に施し、熱処理時間とオイゲノールの放出との関係を調べた。しかしながら、放出傾向は未処理系と変わらないものの、熱処理時間を長くすると放出量が減少する傾向にあった。オイゲノールの沸点は250℃付近であるが、熱処理により蒸発する可能性を示唆した。

3.3 銀の徐放性

オイゲノールの徐放性試験と同一条件で行い、放出された銀イオンの濃度を原子吸光分析により定量した。ガ

ラス担持型銀抗菌剤を5%含む繊維(195, 8min熱処理系および未処理系)を供試した。表1に結果を示す。熱処理系からの銀の放出には、徐放性が認めら

表1 銀イオンの放出

放出時間 (hr)	銀イオン濃度 (ppb)	
	未処理系	熱処理系
3	0.5 以下	23
6	0.5 以下	29
18	0.5 以下	41
24	0.5 以下	47

れ、24時間後においても銀イオンが放出し続けていた。一方、未処理系からは銀の放出が認められなかった。

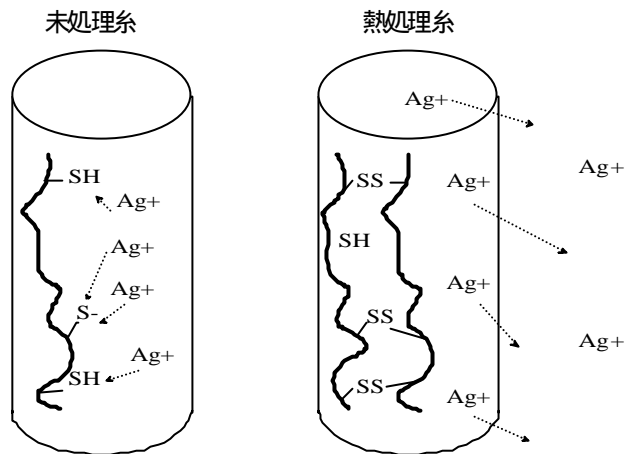


図5 銀イオンの放出

銀イオンはケラチンに吸着されやすいことが知られている。また、ケラチン-PVA繊維への銀イオンの吸着性は認められている。²⁾銀イオンの吸着サイトは、ケラチンのSH基またはカルボキシル基であると考えられている。したがって、未処理系で銀の放出がおこらなかった原因は、これらの官能基が銀を吸着したためと考えられる。示差熱分析により、熱処理系と未処理系を比較すると、繊維を熱処理することにより、257℃付近の吸熱ピークの面積が増加していることが分かった。人毛の熱分析⁴⁾により250~255℃にSS結合に起因する吸熱ピークが報告されている。したがって、熱処理系における257℃のピーク面積の増加は、銀イオンの吸着サイトであるSH基が熱処理によりSS結合したためと推測できる。ケラチン-PVA繊維から銀イオンの放出挙動に関する概念図を図5に示す。熱処理によりSHからS-S結合への化学的変化が起こるため銀イオンの放

表2 抗菌性試験結果

生菌数	ナイロン標準白布	PVA繊維	ケラチン - PVA繊維		
			ブランク	銀抗菌剤 (5%)	オイゲノール (3%)
接種直後			1.5 × 10 ⁴		
18時間後	1.1 × 10 ⁷	4.5 × 10 ³	5.5 × 10 ³	20以下	20以下

出が起こったと考えられる。

3.4 抗菌性

SEK統一試験法による繊維の抗菌性試験結果を表2に示す。ここで、使用した菌は黄色ブドウ球菌で、ケラチン - PVA繊維に含まれる抗菌剤の含有量は、繊維の物性に影響しない程度である。また、PVA繊維は試験用湿式紡糸機で紡糸した試料で、PVA繊維とケラチン - PVA繊維は紡糸後195、8min熱処理した。

PVA繊維、ケラチン - PVAブランク繊維にも抗菌性が認められる結果となった。ケラチンにはキトサンほどでないが抗菌性能を持つと報告されているが、PVAについては報告例がない。不純物などの影響も考えられるので繊維自身の抗菌性について現段階では言及できない。

抗菌剤を練り込んだ繊維の抗菌性は著しく高くなった。以上の結果より、繊維の強度を減少させることなく抗菌性を付与することができることが確認できた。

4. 結び

ケラチン - PVA繊維に抗菌性を付与するために、湿式紡糸の段階で抗菌剤を投入する、いわゆる、練り込み式紡糸法により抗菌剤を繊維内部に固定化した。用いた抗菌剤は天然有機物であるオイゲノールと、ガラスなどに担持されている銀系抗菌剤である。抗菌剤の練り込みにより繊維の強度低下が起こると危惧されたが、1~3%までは強度低下は認められなかった。また、抗菌剤の放出挙動については、オイゲノールと銀では大きく異

なった。オイゲノールの放出は短期的で、一方銀の放出は、24時間後においても放出が認められた。これは、担持しているガラスやゼオライトからの銀放出性が大きく影響していると考えられる。また、熱処理することにより、銀の放出量が著しく増加した。熱処理することによって、銀の吸着サイトであるSH基がSS結合して不活性となったためと考えられる。最後に、抗菌性試験により、抗菌性能を確認し、繊維の強度を低下させることなく、抗菌性を付与することができた。

これまでの研究により、羊毛単繊維の2倍の強度を持つケラチン - PVA繊維を湿式紡糸により調製することができた。また、ケラチン成分の高吸着性のため、ホルマリンや重金属イオンに対する高い吸着性能を有していることがわかった。これらの性能により、フィルターなど産業用資材への応用が有力であるが、昨今注目されている抗菌性を付与することにより、この天然高分子系フィラメントを幅広い用途に展開できる可能性を見出した。

文献

- 1) Kiyoshi Yamauchi et.al: J. Biomed. Mater. Res., 31, 439 (1996)
- 2) 柴山, 加藤: テキスタイル&ファッション, 17, 12, 618 (2000)
- 3) Ichiro Sakurada: "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker Inc. (1985)
- 4) M. Spei and R. Holzem; Colloid Polym. Sci., 265, 965 (1987)