

# 多目的天然高分子ポリイオンコンプレックス繊維の開発

○山本浩之・大川浩作

信州大学 繊維学部 高分子工業研究施設

## 1. 緒言

ポリイオンコンプレックス(Poly-Ion Complex, PIC)は1960年頃、タンパク質の電荷の理解のため研究され始め、当時は塩架橋と呼ばれていた。その後のPICの化学は反対電荷を有する高分子電解質を混合することにより膜、帯電防止被覆やマイクロカプセルなどへの利用がなされてきた。近年、KabanovらはPICを用いるSelf-assemblyの基礎と応用に付き興味深い研究を続けて来た。

歴史的には全く異なる興味から、絹および羊毛などの天然タンパク質繊維の魅力溢れる特性を高分子合成化学から実用的に研究するポリアミノ酸繊維の研究分野がある。この分野は、カローザスのナイロン合成の時には既に研究の構想があったと推定されるぐらい古い起源があり、1950-70年にかけてアメリカ、イギリス、次いで日本で精力的に基礎および実用化の研究がされ、多くの特許を生んだ。

本研究では多糖-多糖およびポリアミノ酸-多糖の水溶液界面での反応紡糸によるPIC繊維形成について報告する。キトサンは、アミノ基を有するカチオン性多糖として広く研究されてきた。また、ポリリシンはアミノ基を有するカチオン性ポリアミノ酸として広く研究され、著者のグループの30有余年にわたる研究ターゲットでもある。ここでは、キトサンとアニオン性多糖としてカルボキシル基を有するジェランおよびポリリシンとジェランを用いて、PIC形成による多目的PIC繊維の紡糸とその構造および物性について現状における成果の一部を報告する。

## 2. 実験

### 2.1. 多糖-多糖PIC形成

キトサン ( $M_w: 21 \times 10^4$ ,  $131 \times 10^4$ ,  $158 \times 10^4$ ,  $180 \times 10^4$ ) は0.15M酢酸に溶解し、0.5-1.5%溶液に調製した。ジェランガムは熱水に溶解して0.5-1.0%溶液に調製した。キトサン溶液中にジェランガム溶液を静かに混合し、二溶液の界面を引き上げて繊維を作成した。この繊維は自重により極めて簡単に紡糸できる。また、湿式紡糸し、エタノールにより脱水、乾燥後巻取った。キトサン分子量、多糖濃度、溶媒濃度を変えて引張圧縮試験機により繊維強度を測定した。直径は実体顕微鏡を用いて測定した。また、繊維の微細構造を電子顕微鏡により観察した。

### 2.2. ポリアミノ酸-多糖PIC形成

合成したポリカチオンとしてのポリリシン(PLL)を高分子電解質として用いた。ポリアニオンは上記のジェランを用いた。界面形成による繊維の作成は2.1.に準じた。

### 2.3. PIC繊維のキャラクタリゼーション

PIC繊維の繊維強度および結節強度は引っ張り試験器を用いて測定した。繊維の断面積を測定し、単繊維当たりの強度 ( $\text{kg/cm}^2$ ) を算出した。走査電子顕微鏡 (SEM) はJeol JSM-840Fを用いて観察し、写真撮影した。

### 2.3 染色

染色は (1) 直接染料コンゴレッド、(2) バット染料インジゴ、(3) 酸性染料オレンジIVおよび酸性フクシン、(4) 塩基性染料メチレンブルーおよびローダミン、(5) 酸性媒染染料アリザリンイエローGGの5種類の異なる方法により行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 PIC繊維

キトサンおよびジェランガム濃度が共に0.5%以上のとき繊維の形成が見られた。この繊維形成は、どちらか一方の溶液がなくなるまで連続した。界面を引き上げた直後の繊維を乾燥すると強い繊維となった。この繊維の直径は50–200 $\mu$ であった。また、酸、アルカリ、エタノールなどの溶媒の影響を受けなかった。

分子量の低いキトサン ( $M_w$   $21 \times 10^4$ ) で、濃度1.0%のとき、0.75%ジェラン溶液と最も強度ある繊維を形成した。キトサンの分子量が高くなると、繊維を形成しにくくなった。これは溶液の粘弾性の増加に伴い流動性がなくなり、連続した界面の形成が困難になったためである。また、ジェランガム溶液にキトサン溶液を加えると、弱く脆い繊維となった。電子顕微鏡の観察より、繊維軸に沿ってポリイオンコンプレックスのフィブリルが並んだ構造であることがわかった。繊維形成時における架橋剤の添加により、繊維強度および結節強度は共に増加しより強い繊維を形成した。

### 3.2 PIC繊維の染色

PIC繊維に対する5種類の異なる染色の結果、直接染料、バット染料、酸性媒染染料には天然繊維の代表である絹および木綿に比べ鮮やかに染まる。酸性染料には絹には劣るが木綿よりはるかによく染まる。一方、塩基性染料には染まりにくい傾向が認められたが、全体的には天然繊維に匹敵するぐらい鮮やかに染めることが可能である。

### 3.3 PIC繊維の生分解

土壌中の7種の糸状菌によるPIC繊維の生分解を試みた。キトサン-ジェランPIC繊維を単一の栄養源として糸状菌に与えた場合、すべての糸状菌はPIC繊維に付着し、徐々に菌糸を伸ばし成長を続けた。培養開始後、20日を過ぎると繊維全体を覆うほど成長し、繊維に亀裂が入り崩壊する。ポリリシン-ジェランPIC繊維も同様に土壌糸状菌により生分解する。

## 4. まとめ

電解質が反対電荷を持つ化合物と複合体を

形成することは周知の事実である。特に、反対電荷を有する高分子電解質を混合することにより形成するPICの基礎研究および用途開発は緒言に記したように多彩である。近年のPICを用いるSelf-assemblyの研究展開にもかかわらずPICの繊維化は報告が無いようである。本研究で、良好で実用性の高いPIC繊維の形成を実現できたのは、例えば、コロンプスの卵のようなものである。さらに、半世紀前に各国の総力を挙げて開発研究したポリアミノ酸繊維はアミノ酸および紡糸溶媒のコストの面から実用に至らなかった。ポリアミノ酸繊維に密接に関連しているポリアミノ酸複合体繊維が水のみを溶媒としてPIC繊維として反応紡糸できたことは基礎界面化学としても、新繊維創製の工業の見地からも意義深いと考えられる。

## References

1. H. Yamamoto, *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* 19, 287 (1998).
2. H. Yamamoto, Y. Senoo, *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
3. 大川浩作, 建島秀樹, 山本浩之, *高分子論文集*, 56, 583 (1999).
4. K. Ohkawa, H. Yamamoto *et al.*, *Proc. Int. Conf. Advan. Fiber Materials*, 375 (1999).
5. H. Yamamoto, K. Ohkawa *et al.*, *Proc. Int. Conf. Advan. Fiber Materials*, 377 (1999).
6. K. Ohkawa, *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, in press (2000).