

セリシンと PVA とのブレンド含水ゲル膜および繊維の構造と物性

奈倉正宣、後藤康夫、大越 豊

信州大学 繊維学部 繊維システム工学科

1. 緒言

絹蛋白質のセリシンをめぐる最近の知見によると細胞付着・増殖性や抗酸化性を有し、医用や健康に関わる材料としての応用が期待される。また、本来持っている蛋白質としての性質である酵素による分解性を考えると、自然環境保護の要求にも適合した物質と言える。そこで、本研究は、バイオマス資源の十分な利用、即ち新規な高分子材料の開発と自然環境の保護の観点から絹蛋白質セリシンに着目し、これを実用に耐え得る材料に変換する試みとして、ポリビニルアルコール (PVA) とセリシンの水溶液のブレンドにより得られた各種重量分率の含水ゲル膜を作製し、次いでこの熱水溶解性、力学的性質、酸素透過性と構造との関係について検討した。さらに、ゲル紡糸による繊維化の可能性についても検討した。

2. 実験

2.1 試料作成

<ブレンドゲル膜>

PVA は、クラレ (株) より提供されたポバール HC (重合度 1700, ケン化度 99.85mol% 以上) を用い 5 wt% 水溶液を作製した。

セリシンは製糸排水の成分は主に繭の外層から溶出され、いわゆるセリシン I とセリシン II が多く含まれている。そこで、繭の汚れた部分以外を細かく切り刻み、これをソックスレー抽出器を用いアセトンにてロウおよび色素成分の除去を行った。次いで圧力釜にて

煮沸してセリシン水溶液を得た。さらに、セルロースチューブを用い透析によって、各種イオンを含まない 1wt% の水溶液を作製した。

以上のセリシンの水溶液と PVA 水溶液とをセリシンが 2.5 から 25wt% の間の各種重量分率となるように所定量取り、90℃ 下で、1 時間攪拌して、均一なブレンド混合水溶液を得た。この水溶液を直ちにガラス板上にキャストし室温にて風乾後、135℃ 下で、3 時間の真空熱処理を行った。その乾燥膜を室温でその重量が変わらなくなるまで蒸留水に浸漬して、再び乾燥膜の状態で作保存する。含水ゲル膜はその乾燥膜を十分に膨潤することにより得た。

<ブレンド繊維>

新たに製作したゲル紡糸装置 (Fig.1) を用い以下の条件で繊維を作製した。ゲル紡糸に

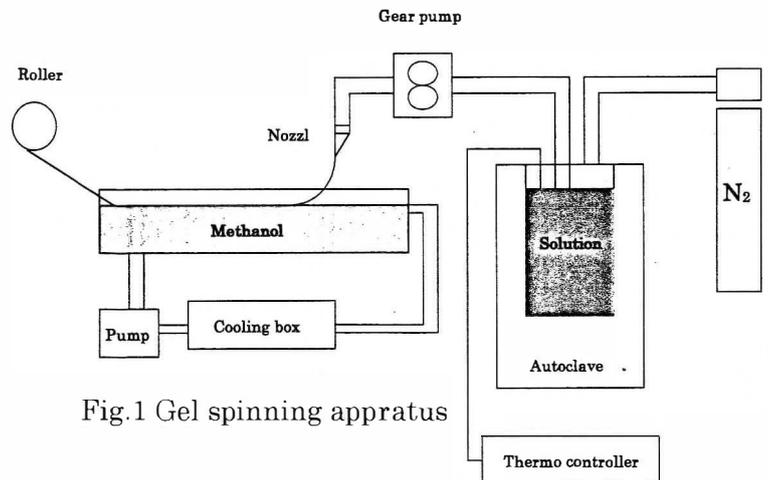


Fig.1 Gel spinning apparatus

用いた紡糸原液のブレンド比 (wt : wt) は、 $PVA : Ser = 9.5 : 0.5$; 溶液濃度は 20wt% とした。このようなブレンド比とした理由は、セリシンはセリシン分率 5wt% 付近で最も

PVA 非晶鎖との相溶性が良く、緊密な分子鎖束が形成されると考えられるためである。また、溶液濃度は後述のゲル紡糸の際、この濃度が糸むらの少ない繊維を得るのに最適であったためである。ゲル紡糸の作製手順は以下の通りである。① 加熱コントローラにより作製されたオートクレーブ中の紡糸溶液に窒素 (N₂) ポンペにより 1atm の圧力を直接かけ、直径 1mm のノズルから押し出した。この際、ギアポンプを通すことにより吐出量を一定に保った。② ノズルから押し出された繊維は、-30℃に調節された凝固液の循環する凝固槽を通過させ、36m/min の巻取り速度で巻取った。さらにこの繊維を室温でメタノール中に 24 時間浸漬し脱水を行い、次いで 2, 3 倍延伸し真空下 190℃, 10 分程度熱処理を行った試料を 40℃のホルマール化溶液中で、一定の張力を保ったまま 60 分処理を行った。

3. 結果と考察

含水ゲル膜の耐熱水溶解性、力学的性質、酸素透過性と構造との関係を検討し、全てのセリシン分率の含水ゲル膜は 40℃付近まで耐水溶解性を有し、且つセリシン分率 17wt% 付近までは強靱であることが分かった。これらの原因はセリシンと PVA の非晶鎖との水素結合による分子鎖束 (コンプレックス) の形成にあると推察した。

全てのセリシン分率の含水ゲル膜で酸素透過係数は極めて高く、純水の値の半分程度であり、水への酸素の溶解が主に寄与していることが分かった。酸素透過係数はセリシン分率依存性を示し、セリシン分率 5wt% 付近に小さな極大を示し、次いでセリシン分率増大に伴い高くなることが分かった。5wt% 付近の極大の原因はセリシンと PVA 非晶鎖との相溶性が最も良く密な分子鎖束が形成され、この分子鎖束間に相対的に動き易い水が含まれることにより酸素の拡散が促進されることであると考えられた。また極大値以降の増大は水の運動性による酸素の拡散促進の効果と水の絶対量の増加による酸素溶解の増大が、隙間に存在する乱れた水の形成による酸素の溶解量の減少を上回ると予想された。今後、含水

ゲル膜の人工皮膚基材などへの応用の可能性の検討のため細胞付着・増殖性実験を行うことが重要な課題である。

絹セリシンの有効利用とポリビニルアルコール (PVA) 繊維に新しい機能性を付与すると言う二つの目的を同時に満たすために、セリシンと PVA のブレンドによる繊維化を試みた。得られた繊維にホルマール化を行い、この試料の構造と物性の検討から次の結果を得た。

紡糸をゲル紡糸法で行った結果、通常使用されている分子量の PVA のみでは均一な繊維は得られないが、セリシンをブレンドした場合、均一な繊維の作製が可能であることを見出した。

延伸・熱処理後、ホルマール化を行った試料の溶解は 60℃付近から始まり、沸騰水中で最大 65% までの重量損失にもなる。また、約 70℃付近で試料は収縮を起し、沸騰水中で最大収縮率は約 30% である。試料の収縮の原因は、結晶融解によりランダムコイル化するときのエントロピー弾性が発生し、大きな収縮を示すと推察された。この点を改良するにはセリシンと PVA 非晶鎖との相溶性を高める工夫の必要性が明らかになった。

破断強度と破断伸度の延伸倍率依存性の検討から、破断強度は最大延伸倍率の 3 倍の試料は通常のビニロン繊維の約 1/2 破断伸度は約 2 倍の値を示すこと、ヤング率は、通常のビニロン繊維のそれに匹敵することが明らかとなった。破断強度が通常のビニロンより低い原因はセリシンを含ませるために起こる PVA 非晶鎖の配向性の低下による質的な事柄であり、むしろこのような機械的性質でも使用可能な使い方を模索すべきであることを提案した。

4. 結論

本研究により PVA ブレンド物は含水ゲル膜や繊維形状に成型出来、前者は医用材料、及び生分解性の付与された材料、後者は特殊用途の衣料への応用等の新規材料への応用の可能性が示唆された。