

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2021 年 5 月 26 日

研究課題	非溶解型シルクフィブロインナノファイバーの製造と多機能性膜の創製	助成金額
		500 万円
ふりがな	おかひさ ようこ	研究助成申請年度
研究者氏名	岡 久 陽 子	2019 年度 ・ 2020 年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
		2020 年 4 月 1 日～2021 年 3 月 31 日
役 職	准教授	
連絡先	〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 TEL 075 (724) 7640 E-mail okahisa@kit.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

本研究は従来とは異なる手法でフィブロインを解繊し、高性能フィブロインナノファイバーおよびフィルム製造を行うものである。フィブロインとは繊維状のタンパク質の一種で、カイコの繭（シルク）の主要成分である。シルクは高い生体親和性を持つことから、衣料用の繊維としてのみでなく、食品、化粧品、医療用素材等様々な分野への応用研究が進められている。中でもフィブロインを新素材として広く利用していくためには、十分な強度を有する繊維やフィルムに形状を変えるための加工技術が必要であり、フィブロインナノファイバーに関する研究が活発化している。しかし現在の一般的な製造手法は、絹フィブロイン繊維を、臭化リチウム、塩化カルシウム等の加熱した中性塩水溶液中で溶解、透析後にゲルを作製、ギ酸等に再溶解してエレクトロスピンニングを行うという煩雑なものである。また、フィブロインは一度、分子レベルにまで溶解され、紡糸の際に再構築されることから、天然のものとは異なる結晶形態を持ち、強度や熱安定性が低下する。本研究課題は、「解繊」手法を用いることで毒性を有する溶剤を用いることなく、天然の結晶形態を維持した状態でフィブロインを水分散させるという新技術の提案であり、実際に製造したナノファイバーを用いた多機能性たんぱく質膜の創製へつなげるものである。

本研究で用いる解繊手法は、セルロースナノファイバー製造手法の一つである水中グラインダー方式とした。解繊処理により製造したナノファイバーはナノ化による比表面積の増大およびフィブロイン表面に露出した親水基の影響で高い保水性を持つ。そのため従来のフィブロイン微粒子が水に分散しないのに対し、フィブロインナノファイバーは水中で均一に分散し、減圧濾過により容易にフィブロインフィルムの作製が可能であった(図 1)。

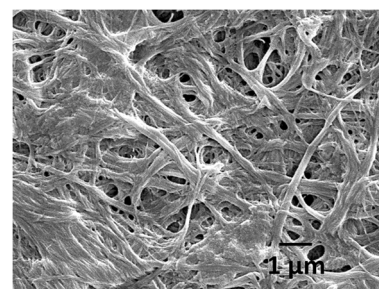


図 1. 解繊処理により製造したフィブロインナノファイバーとナノファイバーフィルム

一方で、顕微鏡観察結果からは一部未解繊の部分が確認され、フィブロインナノファイバーの解繊が未だ不均一である可能性があったため、本研究ではまず均一ナノファイバーの製造を目的とした。当初想定していた化学処理による均一化では、pH 変化によりタンパク質変性が生じ物性低下をひきおこしたため、水のみを用いた解繊手法の検討により均一化を試みた。

水中グラインダー方式に加え、高圧下で懸濁液同士を衝突させることにより解繊させるウォータージェット (WJ) 法を用いて、フィブロインナノファイバー製造を行った。機械解繊を繰り返しても懸濁液から減圧濾過によるフィルム作製が可能であった。作製したフィルム外観を図 2 に示す。機械解繊を繰り返すことによりフィルムの透明性が高くなり、15 パス以上繰り返したものでは 600nm 波長での透過率が 80% 以上の高い透明性を示した。シート表面の電子顕微鏡観察から、機械解繊の増加によりフィブロインナノファイバーの形状は繊維径が小さくなり、均一になっていくことで繊維同士が高密度にパッキングされている様子が確認された (図 2)。また、このように機械解繊処理を繰り返しても、Silk II 構造である β シート構造 (天然の結晶形態) は保持されていることを確認しており、耐熱性は変化せず安定していた。一方で、シートの弾性率は処理回数に関わらず安定していたものの、破断強度およびひずみは処理回数が増すごとに低下した。繊維径が小さくなるだけでなく、アスペクト比も小さくなってしまっていると考えられる。

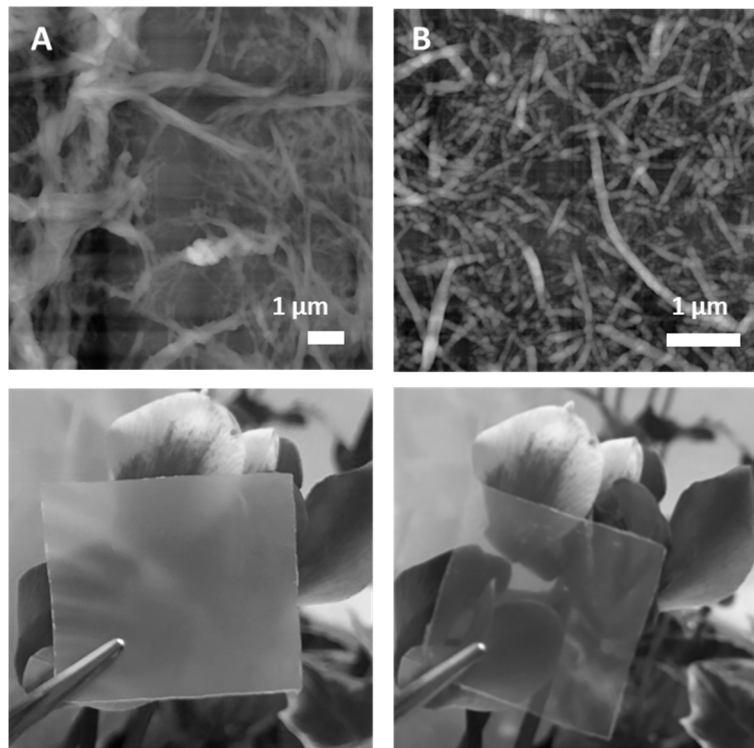


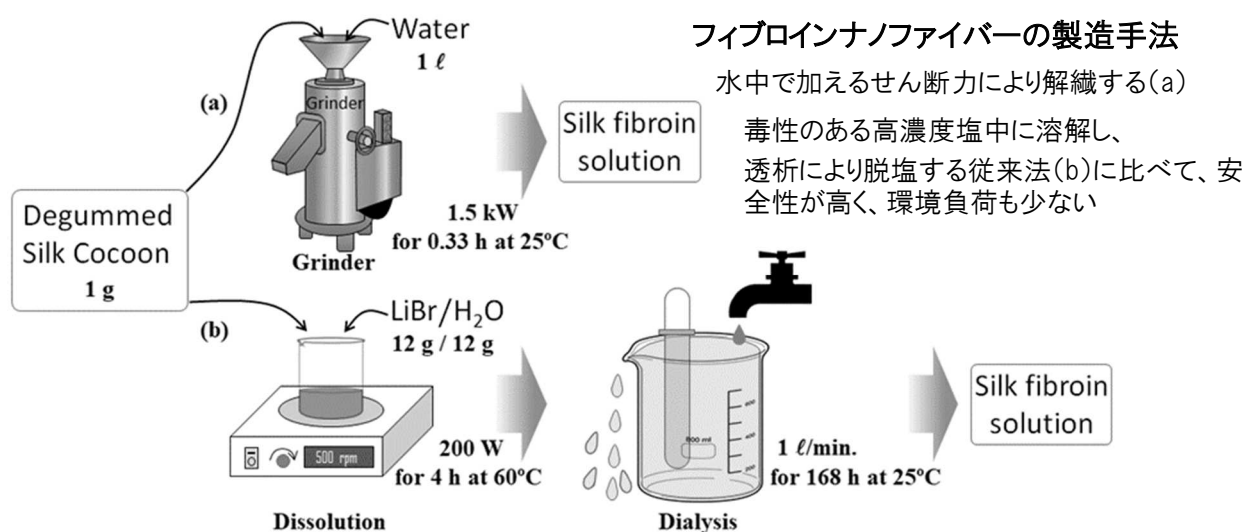
図 2. 機械解繊の回数が異なる
フィブロインナノファイバー AFM 像 (上) とフィルム外観 (下)
A: グラインダー処理 1 回
B: グラインダー処理 + WJ 処理 50 回

また、作製したフィブロインナノファイバーフィルムの医療用途への展開を目指し、耐紫外線性能試験を実施した。一般的に医療用材料は紫外線による殺菌処理が行われるが高分子材料は紫外線照射により劣化する。実際に医療現場で使用することを想定した場合、紫外線照射により生じる光化学反応やそれに伴う物性変化を確実に把握しておく必要がある。そこで、グラインダー処理により作製したフィブロインナノファイバーフィルム (FNF) と従来の再生フィブロインフィルム (RF) のそれぞれへ 0, 6, 12, 24, 168 時間、紫外線を照射させた後、構造、形態、力学的物性および耐熱性の評価を行った。RF では紫外線照射後に弾性率および破断強度が低下したのに対し、FNF ではほとんど変化が見られず、安定していることを確認した。FTIR 分析の結果から、RF は紫外線照射時間が長くなるほどアミド II に由来する吸収ピークが減少していた。また、AFM 観察の結果から、FNF では紫外線照射 24 時間後までは繊維形態に変化が見られなかったのに対し、RF では 6 時間照射後には表面粗さが増加していることを確認した。以上より、RF では紫外線照射により非結晶性成分の分解が起こったものと推察され、高結晶性である FNF の耐紫外線性能の優位性が示される結果であった。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

シルクフィブロインは衣料用材料としてのみならず、近年では高い生体親和性を活かした食品、化粧品、医療用素材等の分野における研究開発が活発化している。一方で、そのほとんどが溶解や粉末化による非繊維利用であり、ナノファイバー化についても電解紡糸による再生ナノファイバーが主流である。フィブロインは本来、蚕が生産する均一ナノファイバーの集合体であり、繭糸の芯となる優れた強度を持つ。

本研究では、シルクの主成分であるフィブロインを毒性の高い溶媒を用いることなく透明フィルムへと成型させることに成功した。フィブロインの生体適合性、生分解性に加え、結晶性繊維タンパク質ならではの高い強度を有した環境保全型のタンパク質材料として、医療材料や食品材料パッケージング等への応用が期待されるものである。



Narita C., Okahisa Y., Yamada K., Journal of Cleaner and Production 234, 200-207, 2019

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

*一部の内容が学術誌投稿中のため、HP 公開をお待ちいただけますと幸いです。

学会発表：

- ・2020 年繊維学会秋季研究発表会、2F11B「フィブロインナノファイバー/キトサン複合材料の開発」安永悠乃、岡久陽子
- ・第10回4大学連携研究フォーラム、「部分加水分解キチン/シルクフィブロインナノファイバー複合体の開発」藤田渉平、岡久陽子
- ・第10回4大学連携研究フォーラム、「シルクフィブロインナノファイバーによるゼラチンハイドロゲルの補強」柴田真歩、岡久陽子

論文等：

- ・「シルクフィブロインの医療用材料への応用とフィルム化」，岡久陽子，“コンバーテック”，株式会社加工技術研究会 2021 年 3 月
(■2022 年 6 月公開確認済み)