

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25702002

研究課題名(和文) 東北地域由来バイオマスを活用した高機能性テキスタイルの創製

研究課題名(英文) Preparation of high-performance textiles using biomass derived from Tohoku region

研究代表者

高崎 緑 (Takasaki, Midori)

京都工芸繊維大学・その他部局等・准教授

研究者番号：00402149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者らが開発した独自技術である「溶媒フリーのレーザーエレクトロスピニング法(Laser Electro Spinning: LES)法」を応用した手法によって、バイオマス由来のナノファイバー集合体を作製するとともに、桑由来の機能性成分の利活用について検討した。

桑抽出成分は抗菌活性を示し、含浸条件によっては繊維試料に抗菌活性を付与することができた。これにより、高機能性被服材料としての応用化の可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, spinning of polymer derived from biomass was performed using a novel method of electrospinning without solvent, and utilization of functional component of mulberry was investigated. As a result, mulberry extract component exhibited antimicrobial activity, and the fiber sample containing the mulberry extract component also indicated antimicrobial activity depending on preparation condition of sample. Thus, it was possible to demonstrate the potential application to the highly functional clothing materials.

研究分野：繊維・高分子材料

キーワード：バイオマス

1. 研究開始当初の背景

ナノファイバーは直径 1 μm 以下の繊維と定義され、比表面積が直径に反比例、剛性が直径の 2 乗に比例することから、特異的なナノサイズ効果の発現が期待され、近年ナノファイバー化に関する研究が盛んに行われている。ナノファイバーの代表的な製造方法にエレクトロスピンニング(ES)が挙げられ、通常溶液を用いることから溶媒回収による高コストと溶媒残存による医療用途への安全面に課題がある。これらの課題を解決するために、申請者らは溶媒不要のレーザーエレクトロスピンニング法(LES)を開発した。LES は、原料繊維を一定速度で供給し、高電圧を印加した状態で炭酸ガスレーザー光を照射して高分子を瞬間的に均一加熱溶解し、静電力によって引き伸ばすことで極細繊維を創製する方法であり、ナイロン 6、ポリ L 乳酸とその共重合体などの高分子について直径 1 μm 以下の繊維が得られている。

一方、昨今の石油価格の高騰や近未来の石油資源の枯渇問題から、脱石油化技術としてバイオマス(生物資源)由来のバイオマテリアルに関する研究が注目されている。代表的なバイオマテリアルであるセルロースは、地球上に最も多量に存在する天然高分子であり、被服素材として用いられる綿、麻、レーヨンなどの天然繊維の主成分である。セルロースを用いた被服として紙衣がある。紙衣は、紙系によって編織された被服であり、紙系は抄紙した和紙を裁断後撚糸によって得られ、軽量・吸水性などに優れる特長をもつ。宮城県は和紙の産地であり、特に白石和紙は紙衣に応用され、宮城県の伝統技術として有名である。

これまでに、申請者らは桑を中心とした靱皮から抄紙によって和紙・紙糸を作製し、それらの構造・物性について検討してきた。さらにセルロースだけではなくバイオマスの機能性成分にも着目し、桑の特有成分の 1-Deoxyojirimycin(1-DNJ) 関し、1-DNJ の抽出法、1-DNJ 含有率の品種依存性について検討してきた。1-DNJ はブドウ糖と類似の構造を有し、グルコシターゼ活性阻害を示すことから、糖尿病治療薬としてもその優れた効能が知られる。また、最近では蚕以外の幼虫に対する毒性・成長阻害活性(忌避性能)を示すことが報告されており、有用なバイオマス由来の生理・薬理活性成分である。

2. 研究の目的

本研究では、申請者らが最近開発した独自技術である「溶媒フリーのレーザーエレクトロスピンニング法(Laser Electro Spinning; LES)法」を応用し、「溶媒フリーの極細繊維製造プロセス」に「電界抄紙プロセス」を融合した類例の無い新手法により、東北地域由来セルロースを原料に用いたセルロースナノファイバーを作製し、さらにナノペーパーヤーンの創製および生理・薬理活性を付与し

た高機能性テキスタイルの創製へ発展させる。生理・薬理活性成分としては主に「桑」由来の 1-デオキシノジリマイシン(1-DNJ)を用い、その他東北地域の天然物由来成生理・薬理活性成分も利活用する。最終的には、高機能性被服材料としての応用法を探索・確立する。

3. 研究の方法

(1) レーザーエレクトロスピンニング(LES)

グルコース系高分子からなる原料繊維を試料とし、繊維の送り出し速度を 40 mm/min、印加電圧を 15 kV にし、レーザーパワーを 4 W から 29.9 W の範囲で変化させ繊維を作製した。レーザービーム幅をスリットによって細くし、レーザー光軸はノズルから 0.7 mm とし、ノズルとコレクターの間の距離は 50 mm とした。

(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

原料繊維および LES によって作製した繊維の平均直径を計測するために、走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察を行った。得られた SEM 画像から繊維直径を計測し、平均値、標準偏差、直径変動係数を算出した。

(3) 桑葉抽出と抽出物の含浸

蒸留水抽出については、桑葉粉末と緑茶粉末(比較のため)、各約 1.6 g に対して蒸留水を 16 mL 加えてビーカーに入れ、20 分間煮沸した後、フィルターを用いてろ液を得た。70% エタノール水抽出については、桑葉粉末・緑茶粉末それぞれ約 1.4 g に対して 70% エタノール水を 14 mL 加えて遠沈管に入れ、試験管ミキサーで 1 分間攪拌し、超音波洗浄器で 15 分間超音波を付与した。3 日間室温で放置した後、遠心分離機(10000 G, 15 分, 15)にかけ、上澄み液を抽出液とした。これらの抽出液について可視・紫外(UV-VIS)分光光度計によって成分分析を行った。

繊維試料約 0.05 g を、抽出液で浴比 1/40 (繊維試料 0.1 g に対して 4 mL)、65 の条件にて試験管中で約 40 分浸漬し、一昼夜放置した。その後、水洗いして風乾させ、同様な方法で浸漬を 3 回繰り返して抽出物を含浸した。

(4) 桑葉抽出物を付与した繊維試料の抗菌性試験

試験菌株に黄色ぶどう球菌(Staphylococcus aureus) NBRC 12732 を用い、JIS L 1902:2002 定量試験(菌液吸収法)に基づいて(3)で調製した試料に関して試験を行い、殺菌活性値および静菌活性値を算出した。比較のため、桑葉抽出物を含浸した綿布帛についても同様な試験を行った。

4. 研究成果

桑葉抽出物の UV-VIS スペクトルを図 1 に示す。

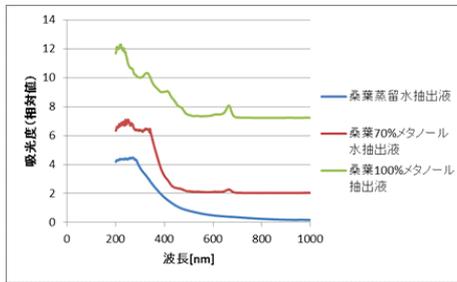


図1 桑葉抽出液のUV-VISスペクトル

図1より、270 nm 付近に吸収ピークが見られる。このピークはカテキンの1種であるエピガロカテキンガレート(EGCg)のピークと近似しており、桑葉滅菌水抽出液、桑葉70%エタノール抽出液、桑葉100%エタノール抽出液からはEGCgが抽出されているということが考えられる。この成分は、抗菌活性を示すことが知られている。また、桑葉100%エタノール抽出液については、270 nm 付近に、より大きな吸収ピークがみられ、さらに660 nm 付近に吸収ピークが確認できる。これは、植物の葉緑素の1つであるクロロフィルの吸収ピークと近似している。したがって、桑葉100%メタノール抽出液からクロロフィルが抽出されていると考えられる。

綿布とレーザーエレクトロスパンファイバー試料の抗菌性試験結果を、それぞれ表1、2に示す。表1より綿布帛試料に関し、桑葉蒸留水抽出条件については殺菌活性値が0以下、静菌活性値が2.0以下であるため、抗菌

表1 綿布帛試料の生菌数の常用対数値・殺菌活性値・静菌活性値

| 試料名 | 生菌数の常用対数値 | 殺菌活性値 | 静菌活性値 |
|---------------|-----------|-------|-------|
| 桑葉蒸留水抽出 | 6.0 | -1.6 | 0.7 |
| 桑葉70%エタノール水抽出 | 4.3 | 0.1 | 2.4 |
| 緑茶蒸留水抽出 | 1.3以下 | 3.1以上 | 5.4以上 |
| 緑茶70%エタノール水抽出 | 1.3以下 | 3.1以上 | 5.4以上 |
| 抽出物の含浸無し | 6.9 | -2.5 | -0.2 |

性は認められなかった。一方、桑葉エタノール抽出条件については殺菌活性値が0以上、静菌活性値が2.0以上であるため、抗菌性は認められた。緑茶抽出物含浸試料については、殺菌活性値がともに3.1以上、静菌活性値がともに5.4以上であった。桑葉抽出物含浸試料において、緑茶抽出物含浸試料よりも抗菌性は劣るものの抽出条件によって、抗菌性を発現することを見出した。

表2より、レーザーエレクトロスパンファイバーにおいて、緑茶抽出物含浸試料はいずれの条件も殺菌活性値が3.1以上、静菌活性値が5.5以上であり、抗菌性を示したのに対し、桑葉抽出物含浸試料では殺菌活性値が0以下、静菌活性値が2.0以下であるため、抗菌性は確認できなかった。また、抽出物含浸無し、すなわちエレクトロスパンファイバー単体では、殺菌活性値が0以上、静菌活性値が2.0以上であり、ファイバー自体に抗菌性があることがわかる。今回用いたグルコース系高分子は、弱酸性を示す高分子であるため、このpH環境では抗菌性が発現しやすいと考える。各桑葉抽出液を含浸した場合、桑葉に含まれる抗菌性成分の効果は現れず、ファイバーのpHが弱酸性から塩基性に変化する効果が大きく作用したため、黄色ばどう球菌の生育が阻害されなかったと考察される。

以上の成果から、桑抽出成分は抗菌活性を示し、含浸条件によっては繊維試料に抗菌活性を付与することができた。これにより、高

表2 エレクトロスパンファイバー試料の生菌数の常用対数値・殺菌活性値・静菌活性

| 試料名 | 生菌数の常用対数値 | 殺菌活性値 | 静菌活性値 |
|---------------|-----------|-------|-------|
| 桑葉蒸留水抽出 | 6.7 | -2.3 | 0.1 |
| 桑葉70%エタノール水抽出 | 6.9 | -2.5 | -0.1 |
| 緑茶蒸留水抽出 | 1.3以下 | 3.1以上 | 5.5以上 |
| 緑茶70%エタノール水抽出 | 1.3以下 | 3.1以上 | 5.5以上 |
| 抽出物の含浸無し | 4.3 | 0.1 | 2.5 |

機能性被服材料としての応用の可能性を示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Midori Takasaki, Kengo Morie, Yutaka Ohkoshi, and Toshihiro Hirai, Effects of Laser Beam Width on the Diameter and Molecular Weight of Laser-Electrospun Polylactide Fiber, *Sen'i Gakkaishi*, **71(7)**, 232-235 (2015). 査読有.

[学会発表](計 9 件)

高崎緑, 福島大起, 石元宏樹, 金子紗由美, 田中克史, 小林治樹, レーザープロエレクトロスピンングによる PLA ナノファイバーの作製, プラスチック成形加工学会 第 27 回年次大会, タワーホール船堀, 2016 年 6 月 15 日, *Preprints of Seikei-Kakou Annual Meeting 2016*, 397-398 (2016).

高崎緑, 福土夏実, 吉澤未来, 小野里翔大, 花田基洋, 宝田亘, 河原豊, 鞠谷雄士, 小林治樹, 田中克史, 高速紡糸 PLA 繊維の特異な融解挙動と構造の関係, 平成 28 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2016 年 6 月 9 日, 繊維学会予稿集 2016, 71 巻 1 号(年次大会) (Fiber Preprints, Japan, Vol. 71, No. 1 (Annual Meeting) (CD-ROM)

高崎緑, 金子紗由美, 石元宏樹, 福島大起, 田中克史, 小林治樹, レーザーエレクトロスピンングによって作製した薬剤含有 PLA ナノファイバーの薬剤溶出性, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場・展示場 (神戸市), 2016 年 5 月 25 日, *Polymer Preprints, Japan Vol. 65, No. 1 (2016) (HP)*.

Kazuo Narushima, Midori Takasaki, Carrier Generation Mechanism in Organic Solar Cells, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, USA Honolulu, Hawaii, 2015 年 12 月 16 日

高崎緑, 高速紡糸 PLA 繊維の特異的な融解挙動と構造の関係,

プラスチック成形加工学会 第 47 回伸長プロセス専門委員会, 日立金属電線材料研究所 (日立金属 日高工場内, 2015 年 11 月 17 日

Midori Takasaki, Natsumi Fukushi, Miku Yoshizawa, Shota Onosato, Motohiro Hanada, Wataru Takarada, Yutaka Kawahara, Takeshi Kikutani, Katsufumi Tanaka, Haruki Kobayashi, Multiple Melting Behavior of High-Speed Melt Spun Polylactide Fibers, 18th ISWFPC International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry, Austria Vienna, 2015 年 9 月 9 日

高崎緑, 篠原昌貴, 大森篤, 渡辺壮太, 桑葉抽出物で染色した綿布および極細 PLA 繊維の抗菌性, 日本繊維製品消費科学会 2015 年次大会, 信州大学繊維学部(上田), 2015 年 6 月 27 日, 2015 年次大会・研究発表要旨, p.159

高崎緑, 星沙代子, 吉澤未来, 福土夏実, 山口裕香, 大越豊, 平井利博, 小村育男, レーザーエレクトロスピンングによる薬剤含有 PLA 極細繊維の作製と薬剤溶出性, プラスチック成形加工学会 成形加工シンポジア'13 岡山県倉敷市芸文館, 2013 年 11 月 7 日-8 日, 成形加工シンポジア'13 予稿集, p.407

児島貴之, 中西弘充, 伊藤吹夕, 高崎緑, 森川英明, エレクトロスピンング法による PVA / Cellulose 複合材料の開発, 平成 25 年繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2013 年 6 月 13 日

[図書](計 0 件)

[産業財産権]
出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:

国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

招待講演

高崎緑，

溶融紡糸プロセスによる繊維の作製と
その構造・物性 高速紡糸からレーザー
エレクトロスピニングまで ，

第 89 回高分子材料セミナー（第 174 回
高分子材料部門委員会（公開）日本材料
学会理事会企画，

京都工芸繊維大学創造連携センタ
ー，2016 年 1 月 22 日

高崎緑，

レーザー加熱溶融エレクトロスピニング，
繊維機械学会 ナノファイバー研究会
公開講演会，

東京工業大学キャンパスイノベーション
センター2 階多目的室 2，2014 年 5 月
16 日

6．研究組織

(1)研究代表者

高崎 緑 (TAKASAKI Midori)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：00402149

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：