

生分解性吸水性高分子による繊維材料の加工

化学技術部 材料化学チーム 村 上 小枝子
 バイオ技術チーム 青 木 信 義
 株式会社 たまき 齋 藤 忠 臣
 玉 置 晴 美

微生物が発酵生産し生分解性を有するポリ（ γ -グルタミン酸）（ γ -PGA）を塩基性アミノ酸の L-リジンで架橋することで、アミノ酸から構成される生分解性吸水性高分子である γ -PGA ゲルが得られる。この技術を応用し、綿布上で γ -PGA ゲルを合成することにより、加工布に原綿布に対して重量比約 25 %のゲルを固定することができた。また、吸湿率測定の結果、加工布は湿度 65 %で 10 %, 95 %で最大 20 %と原綿布の約 2 倍の吸湿率を示した。原綿布に対する加工布の吸湿率の増加分は、ゲル固定量から推定される値とほぼ一致した。ゲル固定量を変えることにより、種々の吸湿率を有する繊維材料が作製可能と考えられる。

キーワード：吸水性高分子、ポリ（ γ -グルタミン酸）、架橋、繊維材料の加工、吸湿性

1 はじめに

地球温暖化対策として低炭素社会の実現が求められるなか、将来的な枯渇も懸念される石油への依存から脱却するため、プラスチック分野においても、再生可能資源の活用が注目されている。そのなかで天然高分子であるセルロースなどの多糖やゼラチンなどのポリアミノ酸を、機能化して利用する研究が活発に行われている¹⁾。そのような機能性高分子のひとつとして、高吸水性高分子（ハイドロゲル）が挙げられる。高級水性高分子の主な用途は、生理衛生用品などリサイクルが不可能なもので、環境負荷の低い処理方法として堆肥化などを考えた場合、生分解性を有することが必要となる。しかし現在使われている高吸水性高分子の多くは難分解性のポリアクリル酸系であるため、環境負荷を低減するには、循環型資源である生分解性天然高分子を原料とすることが望ましい。

納豆菌などの微生物が発酵生産するポリアミノ酸であるポリ（ γ -グルタミン酸）（ γ -PGA）を架橋するとハイドロゲルが得られる。このときジエポキシ化合物²⁾、アルキルジアミン³⁾などの化学合成物質により架橋することができるが、材料の環境負荷低減のためには、架橋部分にも天然物を用いることが望ましいと考えられる。また、生分解性を有するハイドロゲルは、砂漠緑化や薬物徐放材料など環境・医療分野への応用が検討されている¹⁾。

そこで、我々はより環境適合性の高い生分解性高吸水性高分子を得ることを目的として、天然物である糖やアミノ酸を架橋部分に持つ γ -PGA ゲルを開発した^{4,5)}。

これまでに繊維材料の吸湿性や保湿性を高める目的でアミノ酸などの天然物による繊維加工が行われており⁶⁾、 γ -PGA ゲルは乾燥状態で高い吸湿性を有することから、新たな応用分野として、繊維材料に吸湿性や保湿性を付与する加工技術への利用も期待できる。

そこで、本技術を応用して、繊維材料に塩基性アミノ酸の L-リジンで架橋した γ -PGA ゲルを保持させる方法を検討し、得られた繊維材料の吸湿性を評価した。

2 実験

2.1 材料

γ -PGA は明治製菓（株）製、L-リジン塩酸塩は和光純薬工業（株）製を用いた。4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド（DMT-MM）は文献⁷⁾記載の方法によって合成した。そのほかの試薬は市販品をそのまま用いた。60 番手ブロードの綿布を加工実験に使用した。

2.2 γ -PGA ゲル分散液を用いた繊維材料の加工

2.2.1 γ -PGA ゲルの合成

既報⁵⁾を参考に、スケールアップして γ -PGA ゲルを合成した。サンプル管に 5.04 g の γ -PGA（グルタミン酸として 0.04 mol）を量り取り、1 mol/mL の水酸化ナトリウム水溶液 35.2 mL に溶解した。次に、L-リジン塩酸塩 1.78 g (0.01 mol) を水に溶かし、1 mol/mL の水酸化ナトリウム水溶液で pH を 8.8 に調整した L-リジン水溶液

8.07 mL をサンプル管に加えて攪拌した。これに、4.51 g の DMT-MM (0.016 mol) を溶かした水溶液 20 mL を加えて攪拌し、25 °C で 6 時間反応させた。反応物をメタノールで沈殿、回収後、蒸留水で膨潤させて洗浄した。さらに、膨潤したゲルをエタノール洗浄し、凍結乾燥を行い、乾燥 γ -PGA ゲル 8.85 g を得た。得られた乾燥 γ -PGA ゲルの吸水量を測定したところ、300 g/g であった。

2.2.2 γ -PGA ゲル分散液を用いた綿布の加工

2.2.1 で合成した γ -PGA ゲルを用いて、綿布の加工を行った。乾燥ゲル 0.45 g を秤量し、水 450 mL (分散倍率 1000 倍) を加えて、ホモキサーにて 10 分間攪拌し、0.1%ゲル分散液を作成した。綿布 (原布重量 8.534 g) をゲル分散液に浸漬し、マングルで絞液後、自然乾燥させ、これを加工布 A とした。次に、分散剤添加の影響を調べるため、分散液の半分量を分け取り、分散剤 (高温染色用分散均染剤 ニッカサンソルト 7000) を 0.5 g (2 g/L) 添加してホモキサーにて再分散させた。この液を用いて、加工布 A と同様に、綿布 (原布重量 8.459 g) を加工し、これを加工布 B とした。

2.2.3 加工布の吸湿性試験

加工布 A、B と原綿布について吸湿性試験を行った。絶乾は、105 °C の乾燥機中で 90 分処理した。吸湿は、温度 20 °C、湿度 65 % の恒温恒湿中に 24 時間以上放置した。吸湿率は、絶乾重量に対する吸湿後の重量増加率 (百分率) として算出した。

2.3 繊維材料上でのゲルの合成による加工

2.3.1 綿布上でのゲルの合成による加工

γ -PGA と L-リジンの混合水溶液に綿布を 24 時間浸漬後、DMT-MM 溶液を添加して、40 °C で 24 時間反応を行った。綿布を取り出し、蒸留水で洗浄、乾燥させ、加工布 C を得た。

2.3.2 加工布の吸湿性試験

加工布 C、原綿布、また、比較として 2.2.1 で合成した乾燥 γ -PGA ゲルについて吸湿性試験を行った。絶乾は、105 °C の乾燥機中で 90 分処理した。温度 20 °C、湿度 45~95 % まで変えて経時的に吸湿重量を測定し、吸湿率は、絶乾重量に対する吸湿後の重量増加率 (百分率) として算出した。

3 結果と考察

3.1 γ -PGA ゲル分散液で加工した綿布の吸湿性

2.2.2 で作製した加工布 A、B および原綿布について吸湿性試験を行った結果を表 1 に示した。原綿布からの吸湿率の増加は、加工布 A、B でそれぞれ 0.8 および 0.9 % であった。加工布 A と B はほぼ同じ値を示しており、分散剤の添加効果は特に認められなかった。吸保湿性を有する機能性繊維材料とみなされるには、加工により 2~3 % 以上、吸湿率が上昇することが期待されることから、ゲル付着量に換算すると約 4.5 倍に増やす必要があると考えられる。本加工方法は、簡便である反面、 γ -PGA ゲルの固着が物理的な付着のみで生じており、堅牢性に劣ることや付着量の調節が困難であることなどの欠点がある。

表 1 吸湿性試験結果

	吸湿率 (%)
原綿布	6.4
加工布 A	7.2
加工布 B	7.3

3.2 繊維材料上でのゲルの合成による加工

3.2.1 綿布上でのゲルの合成による加工

2.2.2 の方法では、ゲル付着量を増やすことが困難であることから、次に、2.2.1 で合成した γ -PGA ゲルを 2.3.1 のように綿布上で直接合成し、ゲルを綿布上に固定させることを試みた。この方法では、綿の繊維にゲルの分子が絡み付き、堅牢性の向上が期待できる他、反応条件の調節によってゲル固定量の調節も可能である。その結果、加工布 C は加工前と比較して 25 % 重量増加した。また、加工布表面の IR 測定では、原綿布には存在しない 1650 cm^{-1} 付近にピークがみられており、これは、加工布に付着した γ -PGA ゲルのカルボキシル基由来と考えられる。綿布上でゲルの合成を直接行うことで、2.2.2 の方法よりも効率よくゲルが綿布に固定されることがわかった。

3.2.2 加工布の吸湿性試験

2.3.1 で作製した加工布 C、原綿布、また、比較として 2.2.1 で合成した乾燥 γ -PGA ゲルについて、周囲の湿度を変えながら吸湿性試験を行った結果をそれぞれ図 1、図 3 に示した。また、図 1 について、原綿布の吸湿率をブランクとして、加工布 C に固定されたゲル単独の吸湿率 (固定されたゲル重量に対する重量増加率) に換算した値を図 2 に示した。

図 1 から、加工布 C の吸湿率は、湿度 65 % で 10 %、95 % で最大 20 % であり、原綿布の約 2 倍の値を示した。一方、図 3 から、 γ -PGA ゲルの吸湿率は湿度 65 % で 14 %、95 % で最大 37 % であった。加工布 C に付着したゲル単独の吸湿率に換算した値を示した図 2 と、図 3 を比較すると、両者の値は類似する傾向を示した。すなわち、加工布 C の吸湿率の増加には、固定されたゲルによる吸湿分が寄与していることが示された。このことから、ゲル固定量を変えることで、加工後の綿布の吸湿率を調節可能であると考えられる。

4 まとめ

綿布上で γ -PGA ゲルを合成することにより、加工布に原綿布に対して重量比約 25 % のゲルを固定することができた。また、吸湿率測定の結果、加工布は湿度 65 % で 10 %、95 % で最大 20 % と原綿布の約 2 倍の吸湿率を示した。原綿布に対する加工布の吸湿率の増加分は、ゲル固定量から推定される値とほぼ一致した。ゲル固定量を変

えることにより、種々の吸湿率を有する繊維材料を作製可能と考えられる。

文献

- 1) 土肥義治他；生分解性プラスチックハンドブック，NTS (1995).
- 2) 村上，遠藤；神奈川県産業技術総合研究所研究報告，No.7, 72-75(2001).
- 3) M. Kunioka and K. Furusawa; *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1889-1896 (1997).
- 4) S. Murakami, N. Aoki; *Biomacromolecules*, **7**, 2122-2127 (2006).
- 5) S. Murakami, N. Aoki, and S. Matsumura; *Polym. J.*, **43**, 414 (2011).
- 6) 日経バイオビジネス，8月号，90-92(2003).
- 7) M. Kunishima, C. Kawachi, J. Morita, K. Terao, F. Iwasaki, and S. Tani; *Tetrahedron*, **55**, 13159 (1999).

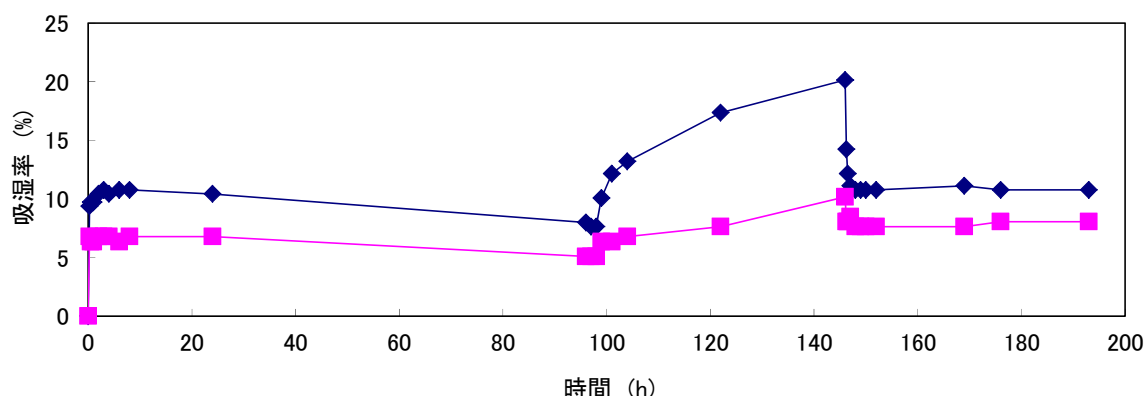


図 1 加工布および原綿布単位重量あたりの吸湿率の変化
湿度条件：0～96 h (65 %)，96～98 h (45 %)，98～146 h (95 %)，146～193 h (65 %)
◆：加工布 C，■：原綿布

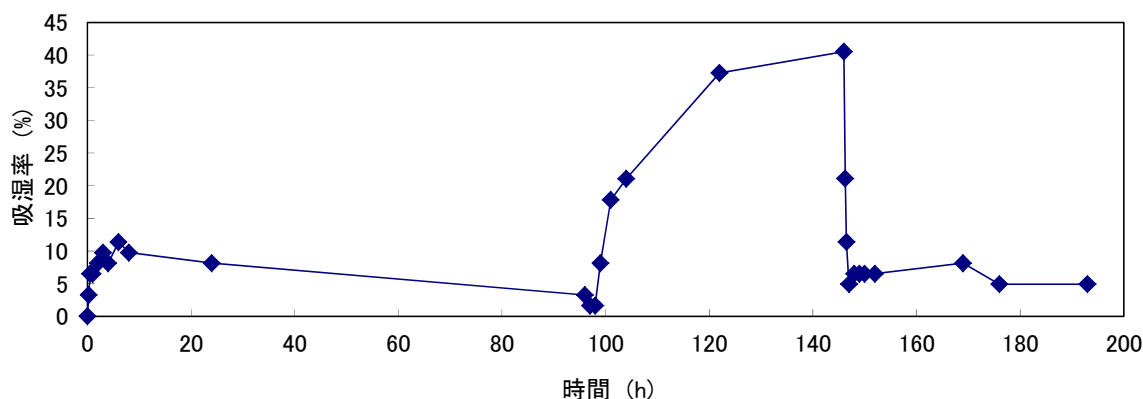


図 2 加工布に固定されたゲル単位重量あたりの吸湿率の変化
(原綿布をブランクとして加工布に固定されたゲル単独の吸湿率に換算)
湿度条件：0～96 h (65 %)，96～98 h (45 %)，98～146 h (95 %)，146～193 h (65 %)

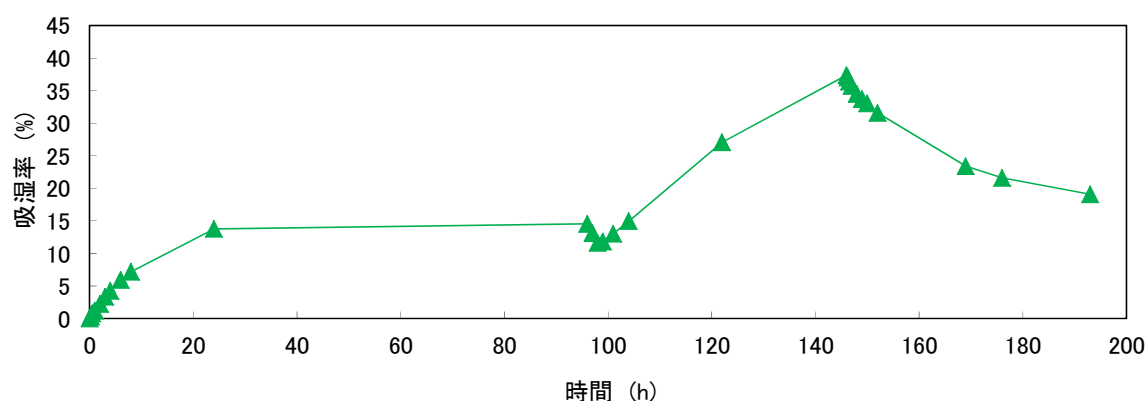


図3 2.2.1で合成した乾燥 γ -PGA ゲル単位重量あたりの吸湿率の変化
湿度条件：0～96 h (65 %), 96～98 h (45 %), 98～146 h (95 %), 146～193 h (65 %)

Modification of Textile Materials by Using Biodegradable Hydrogels

Saeko MURAKAMI, Nobuyoshi AOKI, Tadaomi SAITO and Harumi TAMAKI

Biodegradable hydrogels consisting of amino acids can be obtained by crosslinking of microbial (γ -glutamic acid) (γ -PGA) using L-lysine. In this paper, we made use of this synthesis in holding γ -PGA hydrogel on textile materials to give them a higher hygroscopic property. The water solution of γ -PGA, L-lysine and a crosslinking reagent was absorbed in cotton cloth and the crosslinking reaction was conducted on the cloth. After the reaction, a weight of the cloth increased by 25 % with γ -PGA hydrogels on the cloth. As a result of a measurement of the hygroscopic property, the processed cloth showed 10 and 20 % of moisture absorptivity as a maximum value at 65 and 95 % of humidity in order. These values were almost twice as high as those of the unprocessed cloth. The measured values of moisture absorptivity were mostly comparable with the values estimated by the contribution of the γ -PGA hydrogels on the cloth. Some textile materials having a variety of hygroscopic properties are expected to be obtained by using our modification process.