

シルクの新たな分野への挑戦

蚕糸・昆虫農業技術研究所

機能開発部 物性評価技術研究室長 坪内 紘三

1. 緒言

絹糸は、天然繊維の中で唯一の長繊維であり、またその光沢や風合いの特長と着用時の快適感から衣料素材としての利用がほとんどであった。ところが近年、絹の機能利用を目指す研究の進展や蛋白質工学の発展の中で、絹糸は昆虫の生産するバイオポリマー素材として注目されるようになってきた。バイオポリマー素としては、コラーゲンがすでに広範囲に利用されているが、絹はコラーゲンと全く異なったアミノ酸組成を示す高純度の結晶性蛋白質である。そこで、バイオポリマー素材として未開拓分野の多い絹に関し、絹糸の持つ特徴を繊維以外の形に変え、非衣料分野で新たに開発利用することは、環境に優しい生分解性素材の新たな可能性を拡大するものとして期待されている。その結果、絹の構造や物性に関する基礎研究を基に絹糸から粉末、膜、塊状物、多孔質体等様々な形態の素材作出が試みられている。しかし、絹糸のように結晶性蛋白質繊維の粉末化やフィルム化にはその利用目標に適した効果的な手段を検討し、また得られた素材の構造および物性を利用目標に適した状態に変え、制御する等の研究開発に多くの未解決課題が残されていた。

2. 絹の機能と利用目標

図1に繭が蚕の蛹を保護している状態を示した。野性の蚕の中にはこの状態で越冬するものもある。越冬期間中には太陽光線、風雨、煙や菌等から繭層内の蛹を保護しなければならないため、繭はこのように多くの機能を有して蛹を保護しているはずである。しかし、これらの機能はまだ十分に明らかになっていないが、蛹にとって極めて快適な環境にちがいない。図1の中で最も重要な機能は絹と皮膚との適合と考えられる。したがって、絹糸

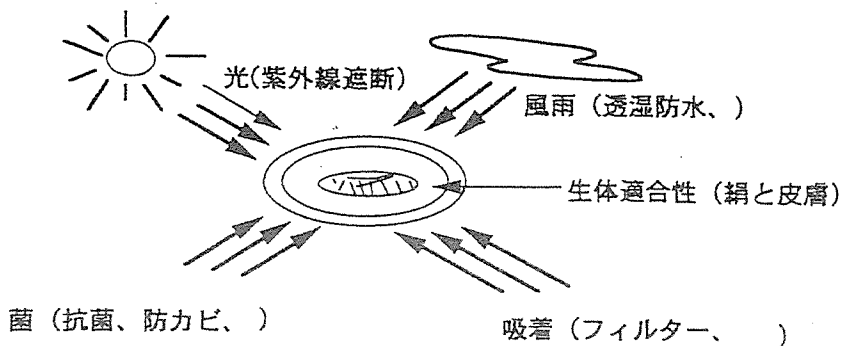


図1. 繭内の蛹に対する繭層の生体防御機能

を単に衣服として利用するだけでなく、繊維の形や分子の形態を変えて、皮膚に触れる素材として利用することを目標にすれば、日常生活はより快適なものになると考えられる。

3. 粉末化、フィルム化について

絹糸を繊維以外の形、例えば粉末やフィルムまた絹糸を溶解後に再度繊維化した物等、図2に示すように多くの形態への加工がすでに可能となっている。一方、得られた素材は、例えばそれが粉末であっても加工工程が異なれば、その構造や物性が異なるため素材の利用対象も異なってくる。

絹フィブロインの場合、分子形態としては非結晶と結晶形態およびその中間形態がある。また、結晶形態には α 型と β 型があり、 β 型結晶には無配向と絹糸のように一軸配向した形態があり、さらにそれらの中間形態がある。分子形態の重要な理由に非結晶性であるほど水溶性を示すことにある。粉末としては、粒子の大きさが重要になる。特に結晶性であるほど粒子は水に不溶性となるので、粒子径は手触りに影響する、一般に、粒子径が $10\mu\text{m}$ 程度以上ではザラザラするが、 $5\mu\text{m}$ 程度では優れた感触となる。一方、粒子が微細になるほど微細化が難しく、またその粒子は凝集しやすくなる。

以上を考慮し、また未開拓分野への素材化を目標に、粉末に関しては結晶性絹微粉末を、フィルムについてはアモルファス絹フィルムの加工と皮膚に触れる素材としての利用を検討した。

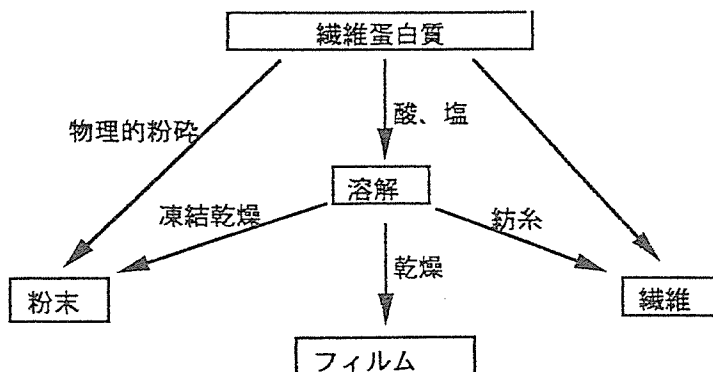


図2. 絹糸から粉末、フィルムおよび再生絹糸を得る方法。

4. 絹の粉末化と利用

1) 物理的な絹糸の粉末化

絹糸を直接粉碎する方法は物理的な方法といえる。ところが、絹糸はこれまで強度が高いことで利用されてきたように、そのままでは物理的な粉碎は非常に困難で、何らかの方

法で脆くする必要がある。図3に絹糸を物理的に粉砕する1つの方法を示した。これはアルカリ処理によって絹糸を脆化して粉砕する方法である。

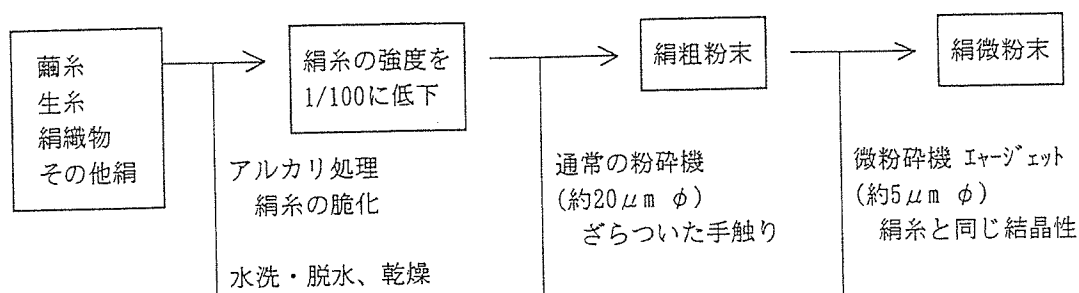


図3. 絹糸の物理的粉砕による絹微粉末の製造工程。

絹糸のアルカリ処理では、溶けるというよりは絹糸の繊維軸方向と直角にまず亀裂が入り強度が低下する。このような脆化物を物理的に粉砕することは、絹糸を構成するフィブロインの分子形態をそのまま残した状態で、形が小さくなっただけと考えられる。したがって、得られた絹粉末は水に不溶性であり、結晶性、吸湿性、熱的性質等も絹糸と同じであり、粉末は白色を示す。絹糸を物理的に粉末化する場合、通常の粉砕機で平均粒径 $20\mu\text{m}$ 程度に粉砕し、さらに、これを微粉砕機で粉砕することにより平均直径は $5.4\mu\text{m}$ の粒子が得られる(図4、5)。このようにして得られた物理的粉砕による絹粉末は、吸湿によっても容易には変形せず、固くて外力に対し安定な性質を示す

アルカリ処理は絹糸の物理的粉砕のための一方法である。絹糸が脆くなる方法は他にもあると思われる。

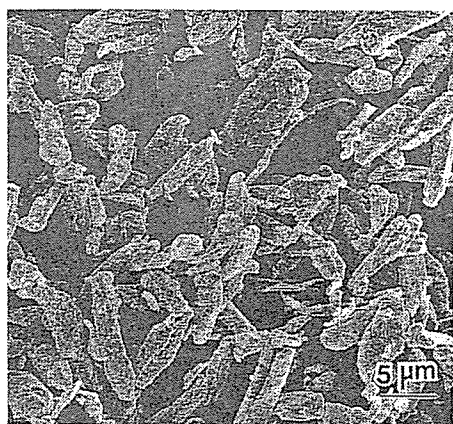


図4. 結晶性絹微粉末

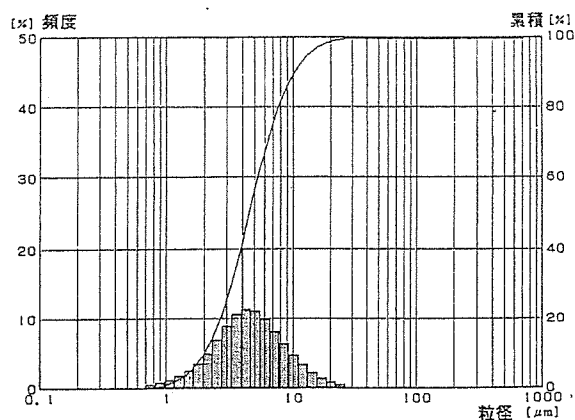


図5. 絹微粉末粒子の粒径分布。

2). 結晶性絹微粉末の利用

絹糸の物理的粉碎による粉末の主な特徴は固い事である。そこで、この性質をウレタン系樹脂と混ぜて塗料とした。塗布の表面や断面（図6）には絹粉末の存在が明確に分かり、粉末間には隙間がある。これは絹粉末の固の効果であり、触れたとき皮膚から発散する水分はこのような間隙や絹粉末自身の吸水・吸湿（図7）の効果も加わって、ドライな感じを与える。また、表面の凹凸が一般のペイントのような鏡面反射を抑えている。さらに、絹粉末の平均粒子直径が約 $5\mu\text{m}$ （絹糸の直径 $10\sim 15\mu\text{m}$ ）と小さいため、穏やかな手触りとなる。以上のことから、絹粉末の入った塗料の塗布されたものを『シルクレザー』と称している。塗布の対象物はプラスチックだけでなく、スチールや木材等にも可能である。これを時計の外装に実用化しセイコー（株）より国内外で販売している。

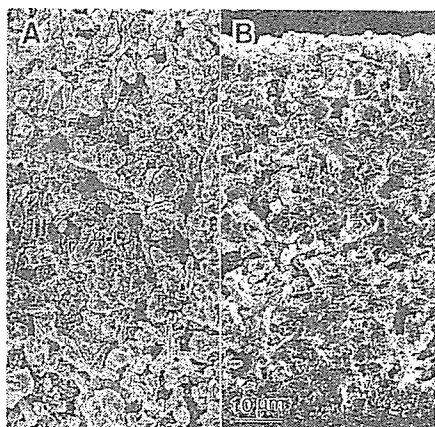


図6.『シルクレザー』の表面(A)と断面(B)形態。絹微粉末は約30%含有。

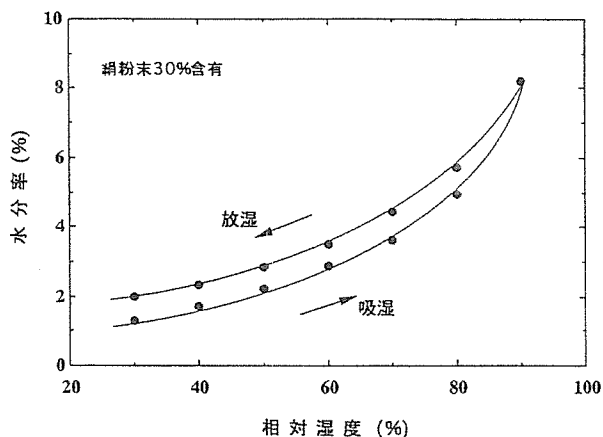
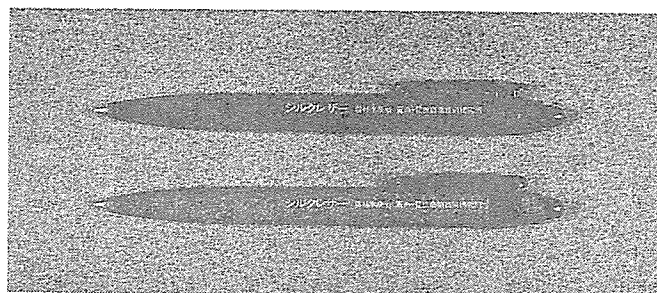


図7.『シルクレザー』の20℃における吸・放湿。

(A)

プラスチック製ボールペンへ塗装



(B)
腕時計の裏蓋
へ塗装

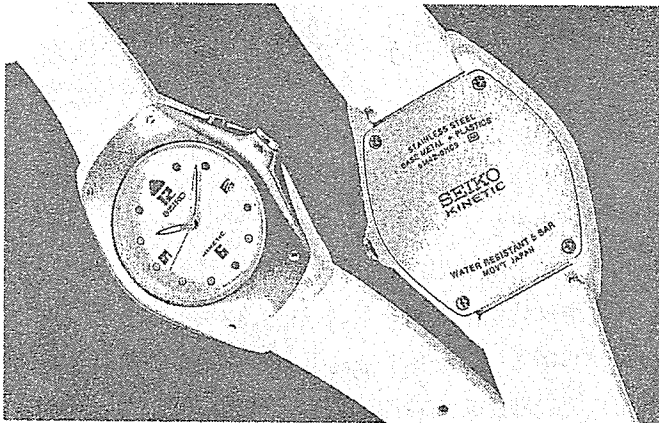


図8．結晶性絹微粉末の『シルクレザー』として(A)ボールペン、(B)腕時計への実用化

5. 絹糸のフィルム化と利用

バイオマテリアル素材としてコラーゲンはよく知られている。一方、絹は手術用の糸として古くから使われ、生体適合性があるとは言われているが、医療用素材としての研究開発例は非常に少ない。そこで、我々は絹を皮膚に触れる利用として、創傷被覆材としての利用のため、絹糸のフィルム化とその治癒効果の検討を始めた。

1) 絹糸のフィルム化

繭糸を精練してセリシンを除き、絹糸（フィブロイン繊維）とし、この絹糸を CaCl_2 水溶液に溶解し、透析、脱塩してフィブロイン水溶液を作る。次に、フィブロイン水溶液をプラスチック等の平板上に流し、乾燥して絹フィルムを作る。乾燥条件等にもよるが、このフィルムは一般にアモルファスであり、水溶性を示す。その工程を図9に示す。

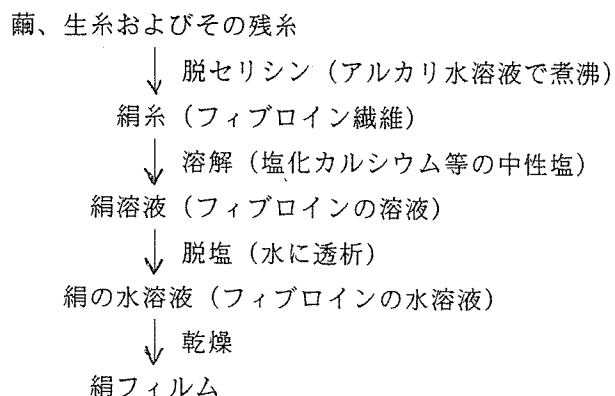


図9．絹フィルムの作成工程

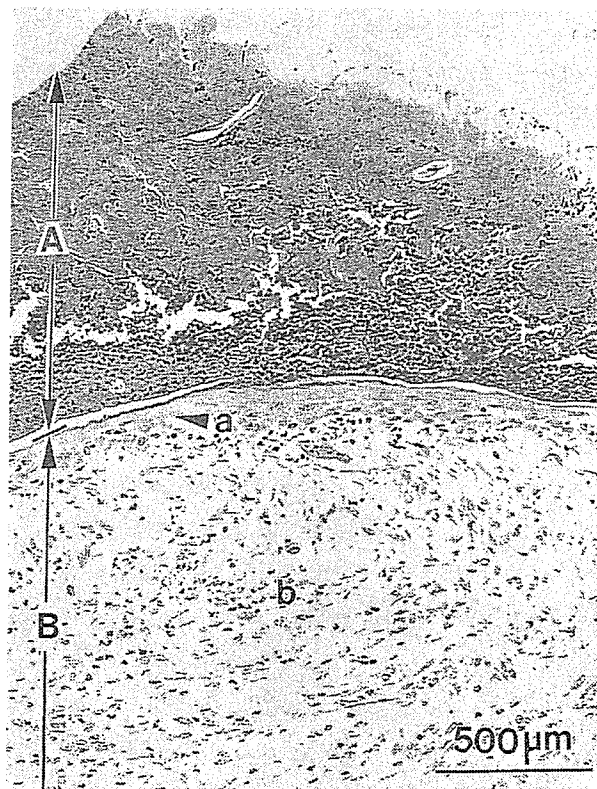
2) 創傷被覆材としての利用

創傷被覆材としては皮膚に刺激性が低く、柔軟性があり、感染を防止できる等が重要である。これまで創傷被覆材としてさまざまな素材が用いられてきたが、その機能は必ずしも充分とは言えず、より優れた創傷被覆材が望まれていた。

そこで、マウスの皮膚を約 1cm^2 の大きさに真皮を含めた皮膚を剥離し、抗生物質水溶液を滴下した後に、この創傷面をアモルファス絹フィブロインフィルムで被覆した。フィルムは創傷面の滲出液を吸収し柔軟になり、マウスの体の動きに応じて変形でき、さらに創傷面によく密着した。7日後に創傷部を組織学的に調べたところ、図10のようにフィブロインフィルムは創傷面に密着した状態で固化し、自然治癒における痂皮に類似したものを形成していた。創傷の周辺部からの皮膚の再生は対照（バンドエイド）に比べて良好で、創傷治癒の促進効果がみられた。フィブロインフィルムを創傷面に当てた当初はアモルファスのため、創傷面側の滲出液をよく吸収して一部は溶解状態となるが、一方の側では水分を蒸発させ、これによって次第に α 型に結晶化して、密着性のよい水に不溶性のフィルム状塊になったと考えられる。このようにアモルファス絹フィルムは創傷の治癒過程で、分子形態を変化させるため創傷面に常に密着して、創傷被覆材として必要な柔軟性の獲得や感染防止に役立っている

図10. 7日後のマウス創傷面の
治癒状態

- A : フィブロインを含んだ痂皮
a : 表皮, b : 真皮
B : 再生しつつある皮膚



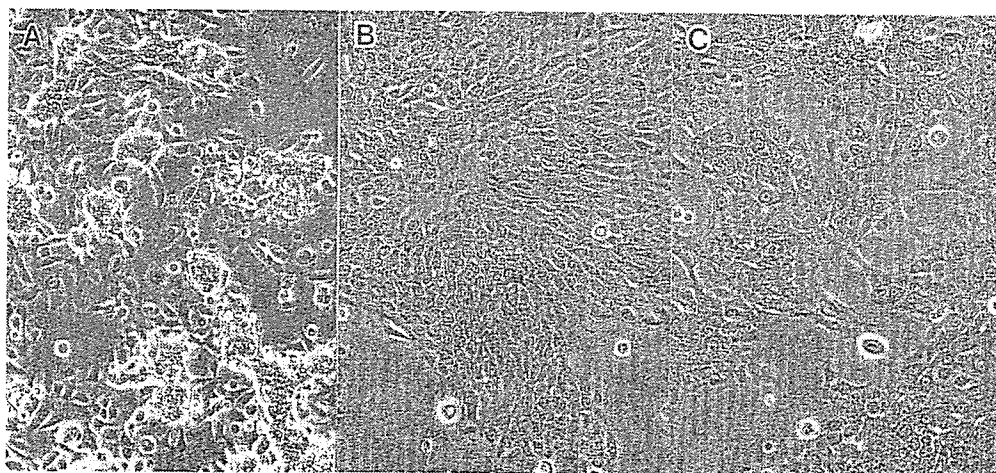
3) 細胞培養床としての利用

絹フィルムが創傷治癒材として利用できるのであれば、*in vitro* の実験材料として、さらに詳しい基礎研究に利用できると考えられる。

ところで、皮膚細胞は他の生体組織またこれに代わる物質に付着して増殖し、平面状に層を作る性質があるため、絹フィルムを用いた適合性の評価は容易と考えられる。そこで、絹の皮膚適合性について、ヒトの表皮細胞を用いて検討した。

図9のフィブロイン水溶液を用いて、ポリスチレン製の細胞培養容器内に絹フィルムをキャストした。キャストフィルムはアモルファスであるため、吸湿処理して α 型フィルムにまたアルコール処理で β 型フィルムにそれぞれ結晶化させ、培養床とした。

細胞培養床としては無処理のポリスチレンのほか、絹フィブロインの α 型と β 型フィルムの3種について、それぞれの培養容器に培養液とヒト表皮角化細胞を入れ培養した。細胞の形態や付着状態の違いを中心に観察した。培養開始から5時間後にはポリスチレンと絹フィルムとの間に細胞の付着や形態に差が現れ、20時間後には図11に示すようにその差はさらに明確となり、絹フィルムに対しては表皮細胞の付着性、伸展性がよく現れた。一方、絹フィルムの α 型と β 型フィルムでは付着細胞の形態に差が見られ、 β 型フィルムでは細胞間に間隙が多く見られたが、 α 型フィルムではそれが少なく、表皮細胞培養によく適合していると考えられる。



A: ポリスチレン培養床, B: α 型絹フィルムの培養床 C: β 型絹フィルムの培養床
図11. 細胞培養容器内における20時間後のヒト表皮細胞の成長形態

6. 結び

絹フィルムが創傷被覆材や表皮細胞培養床として利用可能であることが分かった。また、図1の絹と皮膚との適合性のよさを示す結果ともなった。これは、絹をバイオマテリアル素材としての加工を目標とした医療分野との共同研究の結果である。図2に示しめしたように、絹糸から各種の分子形態を有する各種の粉末やフィルム等の素材が得られるが、これらの素材の性質が利用目標に適していることが重要である。

異業種分野との共同研究により、国民の健康や生活向上のみならず、地球環境にやさしい素材、製品の開発が期待され、また進められている。