

氏 名	かん じあん <b>康 健</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 学 術 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 6 1 7 号
学位授与の日付	平成 23 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>STUDY ON FIBER, PARTICLE FORMATION OF WATER-SOLUBLE EGGSHELL MEMBRANE WITH BIOCOMPATIBLE MATERIALS</b> (水溶性卵殻膜と生体適合性材料を用いた粒子ならびに繊維の 創製に関する研究)
審 査 委 員	(主査)教授 鋤柄佐千子 教授 木村照夫 教授 浦川 宏 准教授 奥林里子

### 論文内容の要旨

本研究は、水溶性卵殻膜(S-ESM)を原料に水に不溶な繊維や粒子を作製する方法について検討した。その際水に不溶化するための架橋剤としてカテキンを用いた。それはカテキンとS-ESM 間に形成される水素結合に着目したからである。以下に本論文の構成と主な結果をまとめる。

本論文は、8 章から構成され、第 1 章の序論で本研究の目的、2 章で先行研究をまとめた。以下各章で得られた主な結果を述べる。

第 3 章では、S-ESM とカテキンの相互作用について検討した。1wt% , 10wt%の S-ESM 水溶液と 1wt%のカテキン水溶液を様々な重量分率で混合し、沈殿物のでき方を調べた。その結果、10wt%の S-ESM 水溶液と 1wt%のカテキン水溶液を S-ESM とカテキンの重量比が 10:1 になるように混合した際に、水に不溶な粒子状の沈殿物ができることがわかった。また FTIR, TGA より S-ESM とカテキン間に水素結合が形成されていることを確認した。

第 4 章では、S-ESM 粒子をポリウレタン樹脂に混合した紡糸溶液からエレクトロスピンング法によって繊維集合体を作製した。S-ESM 粒子の紡糸溶液中の分散は良好であり、繊維直径は S-ESM 粒子を混合すると増加した。また S-ESM を混ぜることでポリウレタン繊維からなる不織布のぬれ性は向上した。

第 5 章では、水系溶媒で S-ESM のエレクトロスピンング法による繊維化を行った。S-ESM のみでは、紡糸溶液の粘度が低く繊維化はできない。そこで、PEO[poly(ethylene oxide)], PVA[poly(vinyl alcohol)] と混合し、繊維化できる最適条件を明らかにした。すなわち、S-ESM/PEO の重量比は 95:5 で溶質の濃度が 20wt%, S-ESM/PVA の重量比は 60:40 で濃度 18wt% である。この条件で、平均繊維直径 240nm の S-ESM/PEO 繊維と S-ESM/PVA 繊維の作製が可能となった。これらの繊維を水に対して不溶化するため、第 3 章で検討した S-ESM とカテキンの相互作用に着目した。S-ESM/PEO, S-ESM/PVA 繊維を 10wt%のカテキン/エタノール溶液に浸漬し、S-ESM とカテキンの架橋を試みた。カテキン処理後の繊維に対して、FTIR 測定を行った結果水素結合による S-ESM とカテキンの架橋を確認できたが、この繊維を水に浸漬すると一部溶解した。S-ESM/PVA/カテキン繊維の溶解度は、S-ESM/PEO/カテキン繊維の溶解度よりも低い。これらのことから架橋は十分でないことがわかった。したがって、繊維状の充分

な強度を有した膜を形成するためにはさらなる改良が必要である。

第6章では、水溶性のポリマーではなく生体適合性のある Polycaprolactone (PCL) に S-ESM を付加することで卵殻膜に近い構造を持った不織布の作製を試みた。PCL と S-ESM は同一溶媒に溶解しないため、まず PCL/カテキン混合溶媒を作製しエレクトロスピンングでナノファイバーを作製する適切な条件を見つけた。そして PCL/カテキンナノファイバーを S-ESM 溶液に浸漬した後、乾燥させて PCL/カテキン/S-ESM 繊維集合体を得た。この時、繊維表面には微細な粒子が形成された。これは PCL 表面のカテキンと S-ESM の結合によって生じたものである。またカテキンと S-ESM が PCL 繊維の表面を被覆したことで、水に対する濡れ性は大きく向上した。

第7章では、ナノファイバーで作製した膜の圧縮特性を測定するための装置の改発と実際の測定結果を示した。布の試験に使用される KES-G5S 圧縮試験機の変位精度を上げ、また加圧子として直径 5 mm と 10mm の球を用いた。試料の損傷をできるだけさけるため、直径 2cm のアルミ製試料台に直接エレクトロスピンングし、その試料台を圧縮試験機のステージ上に置いて試験ができるようにした。その結果、薄膜の圧縮特性値を精度よく検出できることが明らかになった。この評価方法によって従来から用いられている引張り試験よりもより簡便にナノファイバーからなる不織布の性能評価が可能となった。

第8章は本論文で得られた結果を総括し結論とした。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、水溶性卵殻膜(S-ESM)という原料を扱って、水に不溶な繊維や粒子を作製する方法について詳細に検討している。特に水に対して不溶化するための架橋剤として安全な天然物であるカテキンを用いた点に特徴がる。それはカテキンと S-ESM 間に形成される水素結合に着目したからである。繊維化に用いたエレクトロスピンングは、溶媒や条件に制約があるが本研究は原料の特徴を損なわないで繊維化をするための最適条件をみつけている。また柔らかで損傷しやすいナノファイバーの力学特性を球圧子を用いて、評価する方法を設計した点は、今後の力学特性評価に大きく貢献する。したがって、本論文で得られた成果は、現在大量に破棄されている天然の卵殻膜の有意な特徴を有効利用する上で、また将来天然に存在する卵殻膜に近似した不織布の作製に寄与する内容と考えられる。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に 5 篇が報告および審査中である。

1. Jian Kang, Masaya Kotaki, Satoko Okubayashi, Sachiko Sukigara. "Fabrication of Electrospun Eggshell Membrane Nanofibers by Treatment with Catechin", Journal of Applied Polymer Science, Vol.117, 2042-2049 (2010)
2. Long Chen, Jian Kang, Sachiko Sukigara, "Preparation of Soluble Egg Shell Membrane Nanoparticles by Method of Precipitation with Catechin, ADVANCED SCIENCE LETTERS, Accepted, (2011)
3. Jian KANG, M.KOTAKI and S.SUKIGARA, " Fabrication of Water-soluble Eggshell Membrane Nanofibers with Catechin by Electrospinning", Proceedings of the 10th Asian Textile Conference 2009 (Program and proceedings CD, S3-O-06)
4. Jian Kang, Long Chen, Satoko Okubayashi, Sachiko Sukigara. "Preparation of Polycaprolactone-based Soluble-Eggshell Membrane Nanofibers", Journal of Applied Polymer Science, Submitted.
5. Long Chen, Jian Kang, Sachiko Sukigara, "Modification of Polyurethane Microfibers by Superfine Particles of Soluble Eggshell Membrane", Textile Research Journal, Submitted.

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに学術的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。