

氏 名	たじま たけはる 田島 武治
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 620 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 先端ファイブロ科学専攻
学 位 論 文 題 目	エレクトロスピニング法によるポリ-γ-グルタミン酸ナノ ファイバーの創製と特性評価
審 査 委 員	(主査)教授 鋤柄佐千子 教授 西村寛之 教授 中 建介 准教授 小滝雅也

### 論文内容の要旨

本研究では Poly- $\gamma$ -glutamic acid ( $\gamma$ -PGA) の水系溶媒でのエレクトロスピニング法による纖維化、及びこれにより得られる  $\gamma$ -PGA ナノファイバー不織布の特性把握を行った。特にこの研究は、人体にとって安全な材料、薬品を用い、エレクトロスピニングを水系で行う、すなわち将来工業化を考えるうえで役立つ基礎研究を主眼にした。 $\gamma$ -PGA を纖維集合体として応用するためには水不溶化されていなければならない。そこで、 $\gamma$ -PGA ナノファイバー架橋体の不溶化を目的に、架橋剤としてオキサゾリン含有ポリマー (OXA)、及び Polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDE) の適用を検討した。そして、作製した  $\gamma$ -PGA ナノファイバーの構造解析から架橋反応を検証し、 $\gamma$ -PGA の特徴である吸水性等に対する架橋剤の配合率の影響、また  $\gamma$ -PGA 不織布の引張物性を、材料を応用するための実用性能を考える目的で評価した。本論文は 7 章から構成され、第 1 章は目的を、以下は本研究の各章で得られた主な結果をまとめた。

第 2 章では、 $\gamma$ -PGA の水系溶媒でのエレクトロスピニング法を検討するため原料に水溶性の  $\gamma$ -PGANa を選定し、紡糸条件を検討した。その結果、 $\gamma$ -PGA の貧溶媒であるアルコールを  $\gamma$ -PGA が凝集しない範囲、すなわち、30% アルコール水で纖維化できることを見出した。また、分子量  $1.3 \times 10^6$  Da の  $\gamma$ -PGANa を約 10wt% の濃度で用いることで纖維径 200 nm の良好なナノファイバーを得ることを明らかにした。

第 3 章では、 $\gamma$ -PGA ナノファイバーの不溶化を目的として  $\gamma$ -PGANa のエタノール水溶液にオキサゾリン系ポリマー架橋剤 (OXA) を添加し、エレクトロスピニングを行った。その結果、 $\gamma$ -PGA/OXA 不織布の溶解度は架橋剤の OXA の配合が増加するほど減少するが、10wt% の OXA を配合することで吸湿、吸水しても纖維形態を保持している纖維径が約 200 nm の  $\gamma$ -PGA ナノファイバーが得られることを見出した。固体 NMR を用い、オキサゾリン基に由来したピーク及び  $\gamma$ -PGA のカルボキシル基との反応に対応する化学シフトの測定から架橋反応を確認した。この  $\gamma$ -PGA/OXA 不織布は OXA の配合率に相反する傾向で高吸湿・高吸水性を有し、OXA を 10 wt% 配合することでレーヨンニットの 14 倍、またコラーゲンスポンジの 2 倍の吸湿性、レーヨンニットの 8 倍、コラーゲンスポンジ相当の吸水性を示した。また、生分解性はポリ乳酸より分解しやすい。また、 $\gamma$ -PGA/OXA 不織布の引張特性は、乾燥時は脆いが吸湿すると柔軟になり、OXA を 40 wt% 配合した  $\gamma$ -PGA/OXA 不織布の強度は人の皮膚に近いレベルを有していることを確認した。

第 4 章では、 $\gamma$ -PGA の不溶化と、伸縮性のある材料を作製する目的で、架橋剤に Polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDE) を用い、その配合率と架橋反応の触媒として添加する酸、すなわち、塩酸、クエン酸の効果を検討した。その結果、 $\gamma$ -PGA/PEGDE 不

織布は PEGDE を 40wt%も配合しても溶解度が約 40%を示し、得られた  $\gamma$ -PGA/PEGDE 不織布のエタノール抽出量から算出した PEGDE の反応率は酸の種類にかかわらず約 30 wt%と高くない。しかしながら、作製したナノファイバーは吸水しても溶けることなく、纖維形態を保持し、纖維径が約 250 nm の  $\gamma$ -PGA ナノファイバーが得られた。 $\gamma$ -PGA/PEGDE 不織布の特筆すべき結果は、PEGDE の配合により柔軟な弹性回復体が形成されることを見出したことである。パルス NMR による緩和時間測定から、 $\gamma$ -PGA の硬い成分と PEGDE の柔軟可塑な成分に加え、それぞれが結合したような成分の生成を示唆する結果を得たことは、弹性回復性の発現を裏付ける。

第 5 章では、 $\gamma$ -PGA の持つ金属吸着性に着目し、第 3 章で創製した  $\gamma$ -PGA/OXA 不織布を金属塩水溶液への浸漬、吸着試験を実施した。まず、塩化銅水溶液中の吸着性を、原料である  $\gamma$ -PGANa および架橋ゲルと比較検討した。 $\gamma$ -PGA 原料では約 0.8 g[PGA]/mmol[Cu<sup>2+</sup>]以上の試料過投入または金属イオンが希薄低含有になると凝集沈殿せずに溶解し、最大吸着率は 44%，吸着能力は 1.5 mmol/g に留まった。これに対し、 $\gamma$ -PGA/OXA 不織布では最大吸着率は 99%，吸着能力は約 2 mmol/g を有した。 $\gamma$ -PGA ゲルは過剰に用いると膨潤したゲルの回収が困難となる。したがって、 $\gamma$ -PGA/OXA 不織布が吸着能力、回収の容易さの両面から、 $\gamma$ -PGA 原料そのものや  $\gamma$ -PGA ゲルに比べて優位であるといえる。OXA の配合率が高いと吸着能力が低下し、低いと  $\gamma$ -PGA が溶出することから  $\gamma$ -PGA/OXA の配合比は  $\gamma$ -PGA/OXA = 90/10 wt%が金属吸着に対して最適であることを見出した。 $\gamma$ -PGA/OXA 不織布は銅イオンの吸着により試料が収縮する特徴がある。

第 6 章では、第 5 章の金属吸着特性を  $\gamma$ -PGA/OXA 不織布の改質に応用した。 $\gamma$ -PGA/OXA = 90/10 wt%不織布が金属架橋によりどのように吸湿、吸水性、引張特性が変化するかを把握した。金属塩は安全性の高いミョウバン水を使用し、ミョウバン水が有する抗菌性が  $\gamma$ -PGA/OXA 不織布にどの程度みられるのか検証を行った。その結果、ミョウバン水に浸漬することで、吸湿性が 1/10、吸水性が 1/2 に低下し、パルプに類似した特性になった。引張特性は湿度による弾性率の低下もなく、強度は 100%RH で改質前の 11 倍、水中でも改質前の 2 倍弱に向上した。この改質により、高圧蒸気殺菌にも耐え、抗菌性を示した。この抗菌性は  $\gamma$ -PGA/OXA 不織布自体にもあり、試料の酸性度以外にナノファイバーとしての形状効果が示唆された。

本研究の特徴は、オキサゾリン含有ポリマー架橋剤または PEGDE を架橋剤に用いることで安全・安価な水系溶媒でエレクトロスピニングができる、得られたナノファイバーを加熱するだけで架橋処理ができる容易な纖維化手法を確立したことにある。架橋した  $\gamma$ -PGA 不織布は、 $\gamma$ -PGA の特徴である、吸水性、生分解性、金属吸着性を有している。 $\gamma$ -PGA 不織布はポリアミノ酸由来の新たな纖維集合体として、今後、種々の用途で活用されることが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

本研究では Poly- $\gamma$ -glutamic acid ( $\gamma$ -PGA) の水系溶媒でのエレクトロスピニング法による纖維化、及びこれにより得られる  $\gamma$ -PGA ナノファイバー不織布の特性把握を行っている。この研究を通して、一貫していることは、人体にとって安全な材料、薬品を用い、エレクトロスピニングを水系で行うことである。しかし水系でエレクトロスピニングした  $\gamma$ -PGA を、纖維集合体として応用するためには水不溶化が不可欠であるため、架橋剤としてオキサゾリン含有ポリマー(OXA)、及び Polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDE) を用いた作製方法を開発し、また  $\gamma$ -PGA ナノファイバーの構造解析から架橋反応を検証した点に特徴がある、また本研究では  $\gamma$ -PGA の特徴である吸水性や吸湿性等に対する架橋剤の配合率の影響、 $\gamma$ -PGA 不織布の引張物性を、材料を

応用するための実用性能を考える目的で詳細に評価している。本論文で得られた成果は、将来  $\gamma$ -PGA 不織布の工業化を考えるうえで貢献でき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 3 篇が報告され、1 編が審査中である。全て申請者が筆頭著者である。

1. Takeharu Tajima, Seiichiro Ueno, Naoyasu Yabu, Sachiko Sukigara, Frank Ko, Fabrication and characterization of Poly- $\gamma$ -glutamic acid nanofiber, Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/app.34176 (2011)
2. 田島武治, 上野清一郎, 薮直靖, 鋤柄佐千子, 二官能性エポキシ架橋剤を用いたポリ -  $\gamma$  - グルタミン酸ナノファイバーの纖維化と特性, SEN'I GAKKAISHI, 67, No8, 169-175(2011)
3. 田島武治, 鋤柄佐千子, ポリ -  $\gamma$  - グルタミン酸ナノファイバーを用いた金属吸着性, SEN'I GAKKAISHI 掲載可
4. Takeharu Tajima, Sachiko Sukigara, Effect of alum treatment on the mechanical and antibacterial properties of Poly- $\gamma$ -glutamic acid nanofibers, 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。