

した方法を用いて、1-AAQとこれを含有したポリカーボネートアセチルのPETフィルムへの拡散試験を行った結果、得られた濃度分布は、Fick型の拡散曲線に一致するところが明らかとなった。さらに、PETフィルムの染料濃度の自然対数と時間に対する絶対距離との関係は、定義した理論式においてはより拡散係数が一致することができた。

また、マイクロカプセルの拡散性を、PETと比較するため、算出したDについてアレニウスプロットした結果、良好な直線関係が得られ、その傾きから拡散活性化エネルギーを求めることが可能たることを示し、各種界面活性材料のPET基質への拡散性および活性化エネルギーを検討が可能であることを示した。

本研究は、石川県工業試験場の平成8年度若手研究者サテライトセンター事業として、スイス連邦工科大学との研究交流で行われたものである。また、本研究は、第4回、平成9年度織維学会年次大会研究発表会にて発表

(月、東京)で発表した。

拡散モデル計算と拡散試験に協力頂いた石川県工業試験場の吉村慶之氏、子田啓輔氏に感謝します。

文 献

1. 梶野井康城、鈴木吉一、加賀技術、31, 525(1996).
2. T. Ito, S. Okajima, F. Shinkura, *J. Appl. Polym.*, 58, 14, 3511(1995).
3. 清水豊、鈴木吉一、石川勝也、織学誌、30, 177(1997).
4. 清水豊、石川勝也、吉盛義之、機学誌、23, 31(1997).
5. 石川勝也、鈴木吉一、石川三郎、伊藤和祐、機学誌、24, 35(1998).
6. 関口一夫、石川勝也、機学誌、20, 778, 785(1994).
7. 岩出幹雄、機学誌、33, 339(1997).
8. J. D. Gaskins, "MATHEMATICS OF DIFFUSION", 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, p.24(1966).

織 織 学 会 誌 第 54 卷 7 号

平成 10 年 7 月 10 日 発行 別刷

社団法人 織 織 学 会

技術報文

(1997年10月20日受付・1998年3月16日受理) 編集の壁井洋一、辻村豊、中島勝

摘要

コラーゲン・フィルムの塩水-水中における収縮-回復挙動

京都工芸繊維大学大学院ベンチャー・ラボラトリ 辻村 豊

京都工芸繊維大学繊維学部 中島 勝

Contraction and Recovery Behavior of Collagen Film in Salt Water and Water

*Yutaka Tsujimura^{*1} and Masaru Nakajima^{*2}*

^{*1}Venture Laboratory, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi, 606-8585 JAPAN

^{*2}Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi, 606-8585 JAPAN

Abstract : The contraction and recovery behavior of collagen film were observed in salt water and also water. The main results are as follows.

1. The collagen film showed contraction behavior in various salt water and showed recovery behavior in water.
2. The contraction behavior were shown remarkably under calcium ion and magnesium ion which were divalent ions especially. They were probably due to the volume changes of collagen film like ionic polymer gels. And these behavior were suggested that osmotic pressures of collagen film were different in monovalent and divalent ions.
3. The contraction rate was more than 40% of the value in almost saturated calcium chloride solution.
4. The relationship between contraction ratio and ionic strength of salt solutions was linear. It will be an important clue to explain the relationship between the contraction-relaxation of the gel and ionic strong. And this behavior was expected development ionic strong sensor.
5. The 90% response time of contraction or recovery was less than 1 minute. If the collagen film was used as sensing material to calcium ion, the response time satisfied the standard requirement for practical ion sensors.
6. The collagen film showed the contraction and the relaxation behavior under the loading which was loaded approximately in human almost muscle, and showed big work relatively.

(Received 20 October, 1997 ; Accepted 16 March, 1998)

1. 緒 言

*1現在の所属

大日本スクリーン製造株式会社 電子機器事業本部開発部
〒615-0864 京都市右京区西京極新明町13-1

工学・医学両分野において有望視されている物質に生体から抽出したたんぱく質の一種であるコラーゲンがある[1]. 特に近年では健康食品として注目されている. このコラーゲンをフィルム状に成型すると, そのフィルム

は濃度差の異なる塩(臭化リチウムに代表される)水溶液中の収縮・回復挙動であるメカノケミカル特性を示す。そして、その収縮力が大きいことや、収縮・回復を幾度も繰り返しても収縮力が低下しない、すなわち可逆的な挙動など、興味ある特性がある[2]にもかかわらず、コラーゲンフィルムの挙動や特性について詳細な報告例は数少なく、臭化リチウム水溶液-純水中でのメカノケミカルエンジンの試作の研究[3,4]がある程度である。しかしながら、近年、高分子ゲルに関する研究が進み、高分子ゲルをメカノケミカル材料として用いる研究が盛んとなってきた[5~7]。最近ではポリピロール薄膜を用いた高分子ローターの試作[8]なども行われ、環境問題が深刻化する中、メカノケミカル材料はクリーンな動力源として再び注目されつつある。

さて、このコラーゲンフィルムは他の高分子ゲル材料と比較して、扱いが極めて簡単、常温下では安定であり、その収縮挙動も安価な塩水中で起こり、有利な点が多い。

そこで本研究ではコラーゲンフィルムの塩水溶液中と純水中間での収縮・回復挙動を臭化リチウムのみならず、これまでほとんど行われなかった他のアルカリ金属などの水溶液中まで拡大して詳細に検討した。特にメカノケミカルエンジンへの応用のためのみならず、新型イオンセンサーの構築という、まったく新しい観点の導入も行った。

2. 実験

2.1 実験装置ならびに実験方法

実験装置の概略を図1に示す。

図1において、コラーゲンフィルム1の両端を重さ2.4gの長方形形状のアクリル製クリップ2(上部)および3(下部)ではさんで2をアーム4の位置に固定し、3を垂下し、さらに分銅6により荷重12.2gをかけた。2に太さ3mmのスチロール樹脂製角棒5を取り付けてコラーゲンフィルムがねじれること防いだ。このコラーゲンフィルムを濃度の異なる溶液が入ったビーカー8-A(塩水溶液)および8-B(純水)に交互に浸して収縮・回復を行わせた。下部クリップ3の端には軽い真鍮線7が取り付けられており、下部クリップ3の動きは真鍮線7を伝って紙片9の動きとして取り出される。その動きをレーザー変位計10でとらえることにより、収縮・回復挙動をモニターした。

2.2 供試試料ならびに試験溶液

供試試料はコラーゲン・フィルム(ニッピコラーゲン工業社製:商品名;コラーゲンケーシング、直径×厚さ;36×0.06mm)を用いた。これは牛の真皮より抽出したコラーゲンに食品添加物を加えて緩やかに架橋した後、乾燥させたものであり、ソーセージの皮用ケーシング膜と

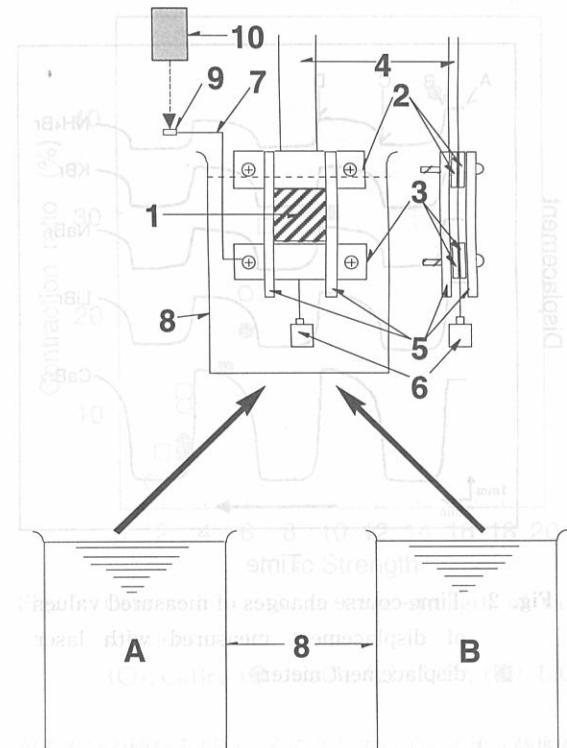


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus for measuring contraction and recovery process.

1: Collagen film 2: Upper clip 3: Lower clip 4: Arm 5: Polystyrene stick 6: Weight 7: Brass line 8: Beakers (A: Salt water; 200ml, B: Pure water; 1000ml) 9: Paper 10: Laser displacement meter

して作られた、まったくの工業製品である。このコラーゲン試料を幅方向に長さ35mm、長手方向に長さ20mmの長方形形状(重量33.3mg)に切り出し使用した。なお、クリップの幅が上下とも10mmであることから、実際試験溶液に浸る部分は縦(幅方向)15mm×横(長手方向)20mm(この部分の重量14.3mg)となる。また、フィルムが均一であることから、フィルム自体の長さなどの違いによる影響はほとんどない。

試験溶液は塩類を蒸留水に溶かした水溶液および蒸留水を用いた。塩類は純度の高い市販品で、実用性を重視して汎用かつ比較的安価な種類に限定した。臭化物として臭化カリウム(KBr)、臭化ナトリウム(NaBr)、臭化リチウム(LiBr)、臭化アンモニウム(NH₄Br)、臭化カルシウム(CaBr₂)、臭化マグネシウム(MgBr₂)、塩化物として塩化カリウム(KCl)、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化リチウム(LiCl)、塩化アンモニウム(NH₄Cl)、塩化カルシウム(CaCl₂)、塩化マグネシウム(MgCl₂)を用いた。

Displacement

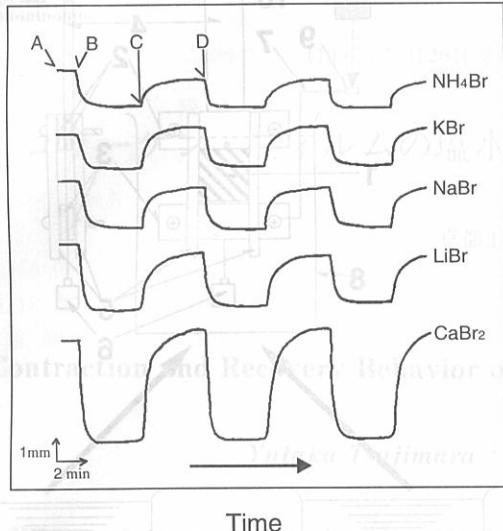


Fig. 2 Time-course changes of measured values of displacement measured with laser displacement meter.

3. 実験結果

3.1 水溶液の種類と収縮・回復挙動の大きさ

図2にはコラーゲン幅方向フィルムを3mol/Lの各種臭化物塩水溶液中および純水中に交互に浸した際の伸縮・回復挙動が示されている。

まず、純水中で測定を開始(図2のA点)し、1分後(同B点)にビーカーを取り替えて塩水溶液中にコラーゲンフィルムを浸した。ここで、コラーゲンフィルムは収縮を始め、変位値は減少した。塩水溶液に浸してから3分30秒後(同C点)にビーカーを取り除き、再び純水中に浸した。このとき、コラーゲンフィルムは回復挙動を示した。純水中で3分30秒経過したところ(D点)で、再び塩水溶液に浸した。以下同じことを2回繰り返し、合計3回の収縮・回復挙動を測定した。

この図2より、収縮量(3回の収縮・回復挙動の平均値)を求め、純水中でのコラーゲンフィルムの長さに対する百分率(%)を算出した(図3-a)。

その結果、臭化カルシウム水溶液中では他の溶液に比べて大きな収縮率を示したが、それ以外はあまり大きな収縮率を示さなかった。

比較のために3mol/Lの各種塩化物水溶液についても検討した(図3-b)。溶解度の関係で3mol/Lの臭化マグネシウム水溶液は調整できなかったが、塩化マグネシウムなら調整が可能なので塩化マグネシムを加えて検討した。塩化物の場合、塩化カルシウム水溶液中で大きく収縮し、

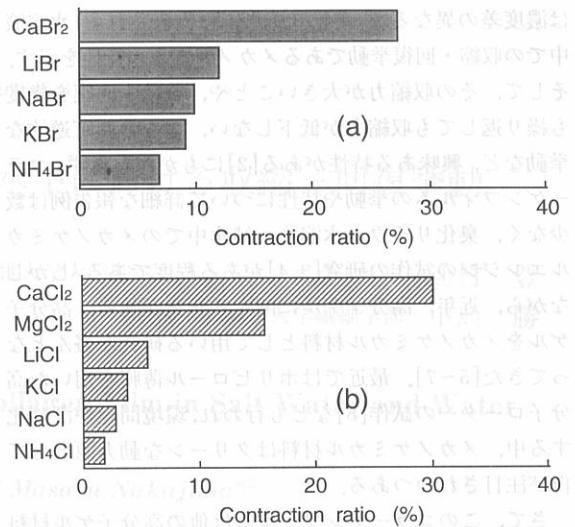


Fig. 3 Contraction ratio of collagen film in various 3 mol/L salt water. (a): bromide, (b): chloride
収縮率は30%と著しく大きくなかった。次いで塩化マグネシウム水溶液で大きく収縮したが、それ以外ではあまり収縮せず、臭化物の場合と同じ様な結果となった。以上のことより、コラーゲンフィルムはカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンである2価イオンに対しては選択的に大きく収縮する。

ここで、これらの現象についてであるが、フィルムの方向を幅方向から長手方向に切り替えて検討してみた。その結果、幅方向の方が若干大きな収縮・回復挙動を示したもの、それほど大きな差は生じなかった。これは、原料である牛の真皮からコラーゲンを取り出した段階では天然物ゆえ一定の配向性を有しているが、製造工程中に方向性が無くなり、結果として配向性が消滅したのではないかと考えられる。ゆえに本研究の場合、配向性と収縮方向との関係は見いだせなかった。

次にコラーゲンフィルムが2価イオンに対しては選択的に大きく収縮した点についてであるが、マイナスにイオン化した高分子ゲル中に取り込まれるカチオンの量がカチオンの価数により異なることで、浸透圧に差が生じ、さらにはゲルの体積変化に差が見られることが知られている[9]。コラーゲン中にはプロリンやリシンなどの残基が含まれており[10]、非晶部分ではマイナスにチャージしていると考えられる。すなわち、コラーゲンフィルムは水中ではマイナスにイオン化した一種の高分子ゲルとなり、2価イオンに対しては選択的に大きく収縮したと考えられる。

3.2 水溶液の濃度と収縮・回復挙動の大きさ

3.1では塩水溶液の濃度を主に3mol/Lに固定したが、塩

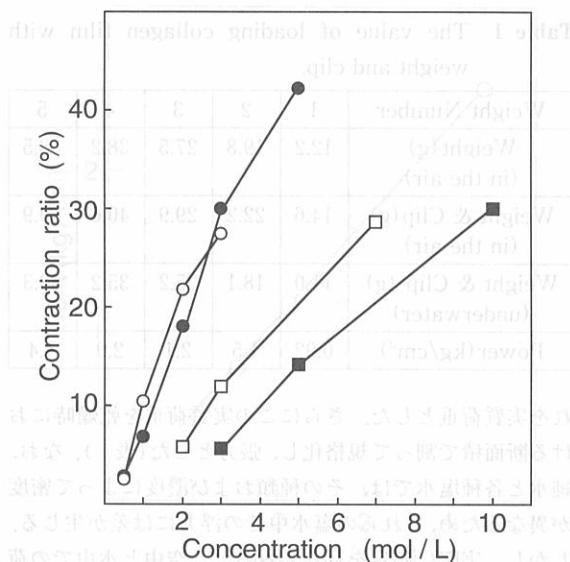


Fig. 4 Contraction ratio to concentration of salt solutions.
(○): CaBr₂, (●): CaCl₂, (□): LiBr, (■): LiCl

中濃度水素イオンの種類によって溶解度も異なるので、水溶液の濃度と収縮率の大きさとの関係を調べることにした。特に、3.1、図3において、2価ではカルシウムイオン、1価ではリチウムイオンに対する収縮率が大きかった。そこで、臭化カルシウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、塩化リチウムの4種について検討した(図4)。

各溶液ともほぼ飽和に近い濃度までのものを調整し、収縮率の測定を行った。その結果、まず、すべての溶液中において濃度の上昇にともない、収縮率も上昇した。その中で塩化カルシウム溶液(図4-●)は5mol/Lで収縮率が40%以上と最も大きな収縮率を示した。臭化リチウムや塩化リチウムはともに溶解度が高いが、飽和近くでも収縮率は30%未満にとどまった。

図3および図4より、本研究で検討しているコラーゲンフィルムは同一濃度中においてイオンの価数を判別するセンシングマテリアルとしての可能性を示している。

また、図4に見られるように、カルシウムイオンの濃度変化に対して、収縮率の変化量が大きく、グラフを描くと傾きが大きくなる。このことは、本研究で検討しているコラーゲンフィルムがカルシウムイオン濃度変化に対するセンシングマテリアルとしての可能性を示している。

さらに図4の結果を踏み込んだ形で検討するために、収縮率とイオン強度との関係を調べた(図5)。

図5よりイオン強度と収縮率は直線的な関係が得られることがわかった。すなわち、このコラーゲンフィルム

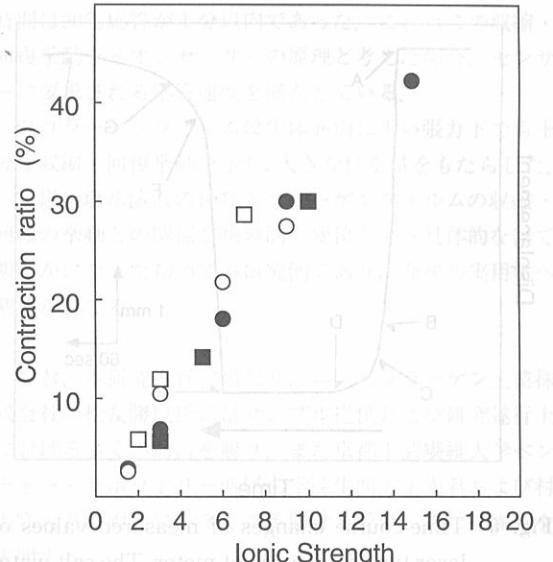


Fig. 5 Contraction ratio to ionic strength of salt solutions.
(○): CaBr₂, (●): CaCl₂, (□): LiBr, (■): LiCl

がイオンの価数を判別するにとどまらず、イオン強度を直接測定するセンシングマテリアルとしての可能性をも示していることになる。

最近、柴山らはイオン性高分子ゲルでは、ゲルの膨潤がドナンポテンシャルに基づく浸透圧 Π_{ion} の寄与によるところが大きいと述べている[11, 12]。ここで

$\Pi_{ion} = -(\Delta\mu_{ion}/V_s) = RT\Delta C$ であり、 $\Delta\mu_{ion}$ はドナンポテンシャル、 V_s は溶媒の部分モル体積、Rはガス定数である。 ΔC はゲル内外のイオン濃度差で次式で与えられる。

$$\Delta C = ([A^-] + 4I^2)^{1/2} - 2I$$
ここで、 $[A^-]$ はゲル内のアニオノン部位の濃度、Iはイオン強度を示す。

すなわち、ゲルの膨潤および収縮にはイオン強度の寄与に寄るところが大きいといえる。しかしながら、現在のところ、ゲルの膨潤および収縮とイオン強度との関係については不明な点が多い。ゆえに本研究での結果は高分子ゲルの膨潤および収縮とイオン強度との関係を解明する上で重要な手掛かりとなるであろう。

3.3 収縮・回復時間

コラーゲンフィルムの収縮・回復挙動に要する時間は効率などを考える上で重要である。すべての場合において、収縮過程より回復過程の方が時間を多く要した。また、収縮・回復時間は収縮率の小さい場合ほど若干短い傾向があったが、それほど明確なものではなく、際立つて差異が生じたわけでもなかった。図6はもっとも収縮

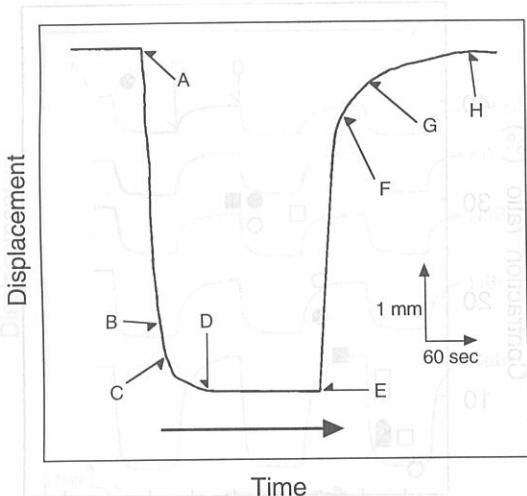


Fig. 6 Time-course changes of measured values of laser type displacement meter. The salt water is 5mol/L CaCl_2 solution. A: beginning of contraction, B: 80% contraction C: 90% contraction, D: 100% contraction, E: beginning of recovery, F: 80% recovery, G: 90% recovery, H: 100% recovery.

率が大きい5mol/Lの塩化カルシウム水溶液を用いた系の収縮・回復挙動を示している。

その結果、収縮開始から、全収縮量の80%まで収縮するのに20秒、90%までは30秒、100%では80秒を要した。逆に回復過程では80%回復に30秒、90%回復には60秒、100%回復には180秒が必要であった。

さて、3.2で本研究で検討しているコラーゲンフィルムがカルシウムイオン濃度に対するセンシングマテリアルとしての可能性を示すと述べた。一般にイオン選択性電極等化学センサーでは90%応答時間が1分以内が望ましいとされているが、本研究でのコラーゲンフィルムの90%収縮および回復時間も1分以内に収まっている。ゆえにこのコラーゲンフィルムを用いる系が、化学センサーとしての可能性を示唆していることとなる。

3.4 張力と収縮率および仕事量の関係

3.2までは下部クリップ(図1の3)2.4g、分銅12.2g、の合計16.6gの荷重で検討してきた。ここでは分銅の大きさを変え、分銅1=12.2g、分銅2=19.8g、分銅3=27.5g、分銅4=38.2g、分銅5=58.5gとして、収縮率の変化を検討した。特に収縮率の大きい塩化カルシウム溶液中で、濃度が3mol/Lと5mol/Lの二種を用いて検討した。ここでクリップと分銅は水中で浮力を受け、水中での荷重の大きさを知る必要がある。そこでテンション・ゲージを用いてクリップと分銅の純水中での荷重を測定し、こ

Table 1 The value of loading collagen film with weight and clip.

Weight Number	1	2	3	4	5
Weight(g) (in the air)	12.2	19.8	27.5	38.2	58.5
Weight & Clip(g) (in the air)	14.6	22.2	29.9	40.6	60.9
Weight & Clip (g) (underwater)	11.0	18.1	25.2	35.2	53.3
Power(kg/cm^2)	0.92	1.5	2.1	2.9	4.4

れを実質荷重とした。さらにこの実質荷重を乾燥時における断面積で割って規格化し、張力とした(表1)。なお、純水と各種塩水では、その種類および濃度によって密度が異なるため、これらの塩水中での浮力には差が生じる。しかし、実際に測定を行ってみると、空中と水中での荷重では表1に見られるように大きな差が生じたが、純水中と塩水中での荷重の差は小さく、誤差範囲内であるとした。

図7は3mol/Lおよび5mol/Lの塩化カルシウム水溶液中の収縮率と張力との関係を表わしている。その結果、張力が大きくなるにつれて収縮率が若干小さくなる傾向があるものの、4kg/cm²以上の荷重、すなわち生体筋肉に近い張力をかけた場合でも3mol/Lで20%以上、5mol/Lでは30%以上の収縮率を維持した。

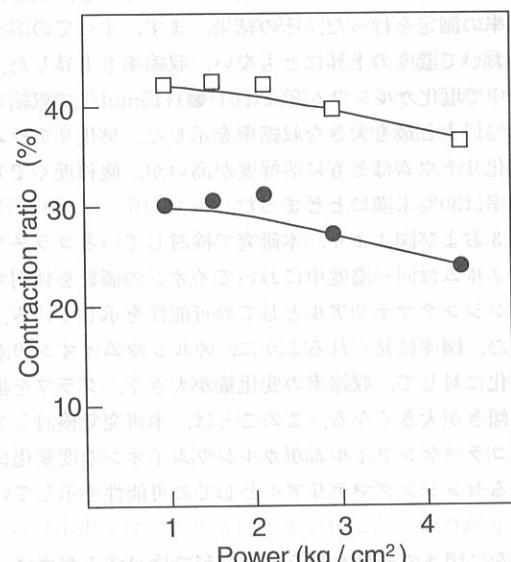


Fig. 7 Relationship between contraction ratio and power in CaCl_2 solution.

(●): 3 mol/L, (□): 5 mol/L

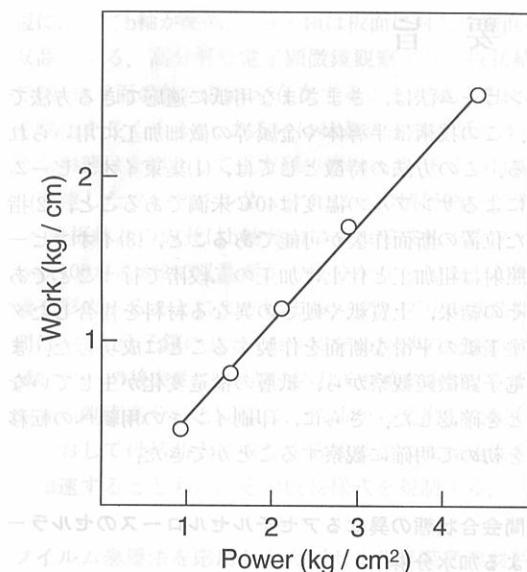


Fig. 8 Relationship between contraction ratio and work in 5 mol/L CaCl_2 solution.

また、5mol/Lの塩化カルシウム水溶液中での仕事量を図8に示した。仕事量と張力はほぼ直線関係にあり、さらに大きな荷重をかけるとより大きな仕事量が期待できる。

4. 結 論

本研究により得られた結果は以下のとおりである。

1) コラーゲンフィルムは各種臭化物および塩化物の塩水中で収縮し、純水中で回復挙動を示した。

2) 特にカルシウムイオンやマグネシウムイオンである2価のイオンに対する収縮率が1価のイオンに比べて大きかった。これはコラーゲンフィルムがイオン性高分子ゲルと同様な体積変化を起こし、さらにはイオンの価数により浸透圧に差が生じるためであると考えられる。

3) さらに2価イオンの中でもカルシウムイオンに対する収縮率が特に大きく、飽和に近い塩化カルシウム溶液中では収縮率が40%以上と非常に大きなものとなった。

4) コラーゲンフィルムの収縮率とイオン強度の変化との間には直線的な関係が存在した。これは、高分子ゲルとイオン強度との関係を見いだす手掛かりとなる。また、この挙動はイオン強度センサーの構築の原理となる。

5) このコラーゲンフィルムの収縮および回復に要する時間は90%応答が1分以内であった。これはこの収縮・回復挙動をイオンセンサーの原理と考えた場合、センサーに要求される応答速度を満たしている。

時間は90%応答が1分以内であった。これはこの収縮・回復挙動をイオンセンサーの原理と考えた場合、センサーに要求される応答速度を満たしている。

6) コラーゲンフィルムは生体筋肉に近い張力下でも十分な収縮・回復挙動を示し、大きな仕事量をもたらした。

7) 以上塩水溶液の種類とコラーゲンフィルムの収縮・回復の挙動との関係が物理的な変位という具体的な形で明らかになった初めての研究例であり、今後の実用化へ期待が持てる。

なお、本研究遂行に当たり、ニッピコラーゲン工業株式会社の松友勝巳氏にはサンプル提供および研究遂行上における多くの助言を賜り、また京都工芸繊維大学ベンチャー・ラボラトリーア所属大学院生四方正光君および村山宗司君の両氏にも多くの手助けを受け、ここに謝意を表明する。

文 献

- I. Z. Steinberg, A. Oplatka and A. Katchalsky; *Nature*, **210**, 568 (1966).
- M. Nakajima, H. Noshi, T. Yamazaki and Y. Hotta, *Sen'i Gakkaishi*, **35**, (8), 321 (1979).
- M. V. Sussman and A. Katchalsky; *Science*, **167**, 45 (1970).
- M. Nakajima, H. Noshi, A. Imanaka, T. Yamazaki and N. Yada, *Sen'i Gakkaishi*, **38**, (3), 109 (1982).
- Y. Osada and M. Hasebe, *Chem. Lett.*, 1285 (1985).
- Y. Osada, H. Okuzaki and H. Hori, *Nature*, **355**, 242 (1992).
- N. Okui and T. Sakai, *Kobunshi Kako*, **37**(7), 314 (1988).
- H. Okuzaki and T. Kunugi, *J. Polym. Sci. Phys.*, **34**, 1747 (1996).
- I. Ohmine and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **77**(11), 5725 (1982).
- E. Ando, et al. "Tanjakushitsu Kagaku 4-Kozo to Kino(1)", Kyoritsu Shuppan, 637 (1978).
- M. Shibayama, F. Ikkai, S. Inamoto, S. Nomura and C. C. Han, *J. Chem. Phys.* **105**(10), 4358 (1996).
- M. Shibayama, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, (10), 409 (1996).

辺に沿ってb軸が配向し、分子鎖は板面に対して垂直の100双晶となる。高分解能電子顕微鏡観察より、板状結晶内で100格子面の配向乱れが存在することが確認された。分子鎖長を長くするか、あるいは結晶化温度を低くすると、結晶形態は全体として正方形の薄板状晶(あるいは編目状)に発達したフィブリル晶、またはその積層物へと変化する。薄板状晶の成長はb軸方向に沿って成長するフィブリル状100双晶が210双晶面から枝分かれを起こし、網目構造を形成することにより始まる。フィブリル状晶間の隙間は、最も分子鎖の長い($\ell = 128\text{nm}$)の場合を除いては、a軸方向への後成長により埋められモザイク晶となる。PBZOも他の剛直高分子と同様に、結晶から突出した配向ciliaをとおして母結晶上に成長する娘結晶の成長速度を大きく加速するとともに、その成長様式を規制する。

フィルム巻層法を応用したカプセル化昇華色素材料の拡散測定 沢野井康成・新保善正・堀照夫・Ulrich Meyer (一般報文(p.379~385))

カプセル化した昇華色素材料からのポリエステル基質への拡散性測定法の一つとして、フィルム巻層法を応用する方法を考案した。この方法を用いて、1-アミノアントラキノンとこれをアクリレート樹脂でマイクロカプセル化したもの(平均粒子径 $15\mu\text{m}$ 以下)についてPETフィルムへの拡散試験を、各熱処理温度および時間を変えて行った。その結果、得られた濃度分布はいずれもFick型を

示し、拡散係数Dが算出できた。170~200°Cの各温度におけるDのアレニウスプロットは直線となり、その傾きから拡散の活性化エネルギー(ΔE)を算出した。得られた ΔE より、マイクロカプセル化した染料によるポリエステルの染色では、カプセル化していない状態の染料による染色に比べると、若干大きなエネルギーが必要であり、カプセル化がわずかな拡散障害になっていることが明らかとなった。

コラーゲン・フィルムの塩水一水中における収縮一回復挙動

辻村 豊・中島 勝

技術報文(p.386~391)

たんぱく質の一種であるコラーゲンをフィルム状に成型すると、そのフィルムは濃度差の異なる塩水溶液中で収縮・回復挙動特性を示す。本研究では数種の塩水溶液を用いて、その挙動を物理的な変位という、具体的な形で取り出し、比較検討した。その結果、カルシウムイオンなど2価のイオンに対する収縮率が1価に比べて大きく、最大40%以上の収縮率を得た。これはコラーゲンフィルムが、イオン性高分子ゲルと同様な構造変化を起こしているためと考えられる。また、コラーゲンフィルムの収縮率とイオン強度の変化との間には直線的な関係が存在し、高分子ゲルとイオン強度との関係を見いだす手掛かりと成り得ることが判明した。