

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-280715

(P2009-280715A)

(43) 公開日 平成21年12月3日(2009.12.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8J 5/18 (2006.01)</b>	CO8J 5/18 CFJ	4F071
<b>CO8L 101/16 (2006.01)</b>	CO8L 101/16 ZBP	4J002
<b>CO8L 89/00 (2006.01)</b>	CO8L 89/00	4J200

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-134894 (P2008-134894)  
 (22) 出願日 平成20年5月23日 (2008. 5. 23)

(出願人による申告) 平成19年度、独立行政法人科学技術振興機構委託研究、「平成19年度地域イノベーション創出総合支援事業 シーズ発掘試験」、産業活力特別措置法第30条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504145364  
 国立大学法人群馬大学  
 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地  
 (74) 代理人 100085372  
 弁理士 須田 正義  
 (74) 代理人 100121234  
 弁理士 早川 利明  
 (72) 発明者 河原 豊  
 群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内  
 Fターム(参考) 4F071 AA70 AA89 AH19 BB13 BC01  
 4J002 AD001 GB01  
 4J200 AA06 BA07 CA01 DA22 EA07

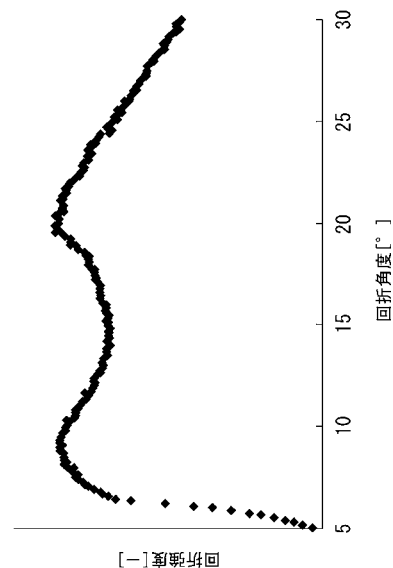
(54) 【発明の名称】 非結晶性フィブロインフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】主として、柔軟性と十分な強度を併せ持つ、新規な非結晶性フィブロインフィルムを提供する。

【解決手段】本発明の非結晶性フィブロインフィルムは、蚕の絹糸腺に含まれる液状絹から分離されたフィブロインを主成分原料とし、フィルムが結晶部分と非晶部分とから構成され、フィルム中の結晶化度が10%未満であり、フィルム中に含まれる結晶部分の結晶構造が液状絹中での存在形態であるSilk I型構造からなることを特徴とする。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

蚕の絹糸腺に含まれる液状絹から分離されたフィブロインを主成分原料とし、フィルムが結晶部分と非晶部分とから構成され、前記フィルム中の結晶化度が10%未満であり、

前記フィルム中に含まれる結晶部分の結晶構造が前記液状絹中での存在形態であるSiIkI型構造からなる

ことを特徴とする非結晶性フィブロインフィルム。

**【請求項 2】**

蚕の体内から摘出した絹糸腺のうち、前記絹糸腺から切り出した中部絹糸腺を10以下の温度に維持された純水に浸漬し、前記純水に浸漬した状態で中部絹糸腺から絹糸腺細胞を取り除くことで腺内の液状絹を得る工程と、

前記液状絹を10以下の温度に維持された純水に浸して、この浸した状態を保持し、前記液状絹を浸した純水を捨て、再び10以下の温度に維持された純水を供給する、純水の交換を一定の間隔で行うことにより、前記液状絹からセリシンの水溶性成分の溶出分離をするとともに、前記液状絹からセリシンの難水溶性成分を分離させ、前記分離して沈澱した沈澱物を取り除く工程と、

前記セリシンを分離した液状絹を10以下の温度に維持された純水に溶解させて透明なフィブロイン水溶液を調製する工程と、

前記フィブロイン水溶液をその底部が平滑なフィルム形成容器に入れて前記水溶液を前記容器底部に展開し、前記水溶液を展開した形成容器を0~10の乾燥雰囲気保持し、前記展開した水溶液中の水分を蒸発除去して乾燥固化させて前記容器底部にフィルムを形成する工程と

を含むことを特徴とする非結晶性フィブロインフィルムの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、非結晶性フィブロインフィルム及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、絹糸腺中での存在形態であるフィブロインの超分子構造を破壊することなく非結晶性フィブロインフィルムを製造する方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

蚕が作る絹糸はフィブロインとセリシンの2種のタンパク質から構成される。絹糸中のセリシンを高温水洗浄等により除去して得られる絹フィブロインは、塩化カルシウムの高濃度水溶液等に溶解することが知られており(例えば、特許文献1参照。)、このようにして得られた絹フィブロイン溶液から、再生絹フィブロインフィルムが製造されている。

**【0003】**

また、絹フィブロインフィルムは、結晶化させることにより強度を増すため、例えば、コンタクトレンズ、人工皮膚、かつら、発汗用衣料等への利用も検討されている(例えば、特許文献2~4参照。)

**【0004】**

絹フィブロインフィルムを結晶化させる方法としては、例えば、(I)エタノール処理する方法(例えば、非特許文献1参照。)、(II)熱処理する方法(例えば、非特許文献2参照。)が知られている。

**【0005】**

しかしながら、上記(I)の方法では、結晶化が急激に進行するため、フィルムの結晶化度の調節は不可能であった。また、局所的な結晶化によってフィルムに歪が生じ、均質な力学特性をもつフィルムの大量供給が困難であった。

**【0006】**

上記(II)の方法は、フィルムをガラス転移点(約175)まで加熱する必要があるた

10

20

30

40

50

め、絹フィブロインの分解及びフィルムの劣化が同時に進行するという欠点を有していた。

【0007】

ところで、結晶化させた絹フィブロインフィルムは、柔軟性を失って、硬く脆いという欠点を有している。かかる欠点を解消する方法として、(i)エタノールや水をフィルムに添加して、柔軟性を得る方法、(ii)絹フィブロイン溶液にグリセリンを添加した後に、製膜、結晶化して、柔軟性を得る方法(例えば、非特許文献3参照。)が知られている。

【特許文献1】特開平7-173192号公報

【特許文献2】特開昭63-246169号公報

【特許文献3】特開平1-118545号公報

【特許文献4】特開平11-70160号公報

【非特許文献1】馬越淳、「絹フィブロインの転移機構」、高分子論文集、Vol.31、765-770、1974

【非特許文献2】J. Magoshi and Y. Magoshi, "Physical properties and structure of silk", J. Polym. Sci., Vol.15, 1675-1682, 1977

【非特許文献3】平出真一郎、「絹フィブロインフィルムの柔軟化」、日本蚕糸学雑誌、Vol.66、138-140、1997

【非特許文献4】陸旋ら、「積層絹シートの柔軟性」、日本蚕糸学雑誌、Vol.65、81-85、1996

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記(i)の方法で得られるフィルムは、添加したエタノールや水が容易に揮発し、かえって柔軟性を失って脆性なものとなってしまう、長期間柔軟性を確保することが困難となっていた。

【0009】

上記(ii)の方法で得られるフィルムは、グリセリンが絹フィブロインの結晶化を阻害するため(例えば、非特許文献4参照。)、絹フィブロインフィルムを20%以上結晶化させることが困難であり、十分な強度が得られない。

【0010】

また、絹フィブロイン溶液に添加したグリセリンは、相分離して液滴状となり、光を散乱させるため、このような溶液から製造したフィルムは白濁し透明感を失ってしまう。

【0011】

更に、グリセリンの添加量を10%以上に増やすとシート状のSilk II型結晶(型結晶)に加え、Silk I型結晶(型結晶)が生成するため(例えば、非特許文献4参照。)、この溶液から製造された絹フィブロインフィルムの力学特性は低下すると考えられる。

【0012】

本発明の目的は、主として、柔軟性と十分な強度を併せ持つ、新規な非結晶性フィブロインフィルムを提供することにある。

【0013】

本発明の別の目的は、このような非結晶性フィブロインフィルムを製造するための新規な方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

請求項1に係る発明は、蚕の絹糸腺に含まれる液状絹から分離されたフィブロインを主成分原料とし、フィルムが結晶部分と非晶部分とから構成され、フィルム中の結晶化度が10%未満であり、フィルム中に含まれる結晶部分の結晶構造が液状絹中での存在形態であるSilk I型構造からなることを特徴とする非結晶性フィブロインフィルムである。

【0015】

10

20

30

40

50

請求項 2 に係る発明は、蚕の体内から摘出した絹糸腺のうち、絹糸腺から切り出した中部絹糸腺を 10 以下の温度に維持された純水に浸漬し、純水に浸漬した状態で中部絹糸腺から絹糸腺細胞を取り除くことで腺内の液状絹を得る工程と、液状絹を 10 以下の温度に維持された純水に浸して、この浸した状態を保持し、液状絹を浸した純水を捨て、再び 10 以下の温度に維持された純水を供給する、純水の交換を一定の間隔で行うことにより、液状絹からセリシンの水溶性成分の溶出分離をするとともに、液状絹からセリシンの難水溶性成分を分離させ、分離して沈澱した沈澱物を取り除く工程と、セリシンを分離した液状絹を 10 以下の温度に維持された純水に溶解させて透明なフィブロイン水溶液を調製する工程と、フィブロイン水溶液をその底部が平滑なフィルム形成容器に入れて水溶液を容器底部に展開し、水溶液を展開した形成容器を 0 ~ 10 の乾燥雰囲気保持し、展開した水溶液中の水分を蒸発除去して乾燥固化させて容器底部にフィルムを形成する工程とを含むことを特徴とする非結晶性フィブロインフィルムの製造方法である。

10

**【発明の効果】****【0016】**

本発明の非結晶性フィブロインフィルムは、主として、柔軟性と十分な強度を併せ持ち、極めて優れた力学特性を示すという利点がある。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0017】**

次に本発明を実施するための最良の形態を説明する。

**【0018】**

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、製糸後の絹糸を中性塩等で溶解したものをフィルム原料とするのではなく、蚕の体内から摘出した絹糸腺から直接、分離される液状絹フィブロインをフィルム原料とし、製膜時にフィブロインの超分子構造を保存しながら結晶性の H 鎖の結晶化を抑え、非晶質とすることで、従来の方法により得られる中性塩を使用して製造されるフィルムに比べて飛躍的に力学特性を高めることができ、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成した。

20

**【0019】**

即ち、本発明の非結晶性フィブロインフィルムは、蚕の絹糸腺に含まれる液状絹から分離されたフィブロインを主成分原料とし、フィルムが結晶部分と非晶部分とから構成され、フィルム中の結晶化度が 10 % 未満であり、フィルム中に含まれる結晶部分の結晶構造が液状絹中での存在形態である Silk I 型構造からなることを特徴とする。このような特徴を有する非結晶性フィブロインフィルムは、主として、柔軟性と十分な強度を併せ持ち、極めて優れた力学特性を示すという利点がある。

30

**【0020】**

ここで、超分子構造は、超分子を構成する各ユニット（共有結合からなる分子）が共有結合のような強い結合ではなく、弱い分子間相互作用（例えば疎水性相互作用、水素結合、配位結合、静電相互作用など）によって形成する構造であり、超分子全体として機能を発現する。例えば、DNA の二重らせん構造、酵素などが挙げられる。絹フィブロインの場合は、フィブロイン H 鎖と P 2 5 の間に分子間相互作用が生じて超分子構造が形成される。

40

**【0021】**

また、結晶化度は、次の方法により求められる。作製したフィブロインフィルムを数枚積層して積層体を形成し、この積層体のフィルム面に X 線（線源：Cu K 線）を入射させ、回折強度分布曲線を  $2\theta = 5 \sim 30^\circ$  の範囲で測定する。そしてピーク分離法により、強度曲線を  $2\theta = 15 \sim 30^\circ$  の範囲で結晶部分と非晶部分のピークとに分離した後、その面積比から結晶化度を求めるものである。

**【0022】**

また、本発明の非結晶性フィブロインフィルムの製造方法は、蚕の体内から摘出した絹糸腺のうち、絹糸腺から切り出した中部絹糸腺を 10 以下の温度に維持された純水に浸漬し、純水に浸漬した状態で中部絹糸腺から絹糸腺細胞を取り除くことで腺内の液状絹を

50

得る工程と、液状絹を10以下の温度に維持された純水に浸して、この浸した状態を保持し、液状絹を浸した純水を捨て、再び10以下の温度に維持された純水を供給する、純水の交換を一定の間隔で行うことにより、液状絹からセリシンの水溶性成分の溶出分離をするとともに、液状絹からセリシンの難水溶性成分を分離させ、分離して沈澱した沈澱物を取り除く工程と、セリシンを分離した液状絹を10以下の温度に維持された純水に溶解させて透明なフィブロイン水溶液を調製する工程と、フィブロイン水溶液をその底部が平滑なフィルム形成容器に入れて水溶液を容器底部に展開し、水溶液を展開した形成容器を0～10の乾燥雰囲気中に保持し、展開した水溶液中の水分を蒸発除去して乾燥固化させて容器底部にフィルムを形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0023】

腺内の液状絹を得る際、液状絹からセリシンの水溶性成分の溶出分離する際、セリシンを分離した液状絹からフィブロイン水溶液を調製する際にそれぞれ使用する純水の温度は、10以下の温度、好ましくは0～5に維持された純水を用いる。純水の温度を規定したのは、10を越える温度の水を使用すると、液状絹中に存在するフィブロインの結晶化が起こってしまう不具合を生じるためである。

【0024】

また、乾燥固化させる際の、乾燥雰囲気中を0～10としたのは、上記範囲であれば、力学性能の優れたフィルムを得ることができるためである。上記範囲内のうち、乾燥雰囲気中の温度が低いとそのぶん乾燥処理時間がかかるため、乾燥雰囲気を減圧することで、乾燥処理時間の短縮を図ってもよい。上限値である10を越えると、乾燥固化中に結晶化が生じるため、結晶化度の高いフィルムとなって、力学性能に劣るフィルムが得られてしまう不具合を生じる。下限値である0未満では、乾燥固化が進まず、生産能率に劣る。

【0025】

上記工程を経ることにより、柔軟性と十分な強度を併せ持つ、新規な非結晶性フィブロインフィルムを得ることができる。

【0026】

なお、調製したフィブロイン水溶液を用いてフィブロインフィルムを形成する前に、フィブロイン水溶液を一定時間保存する場合には、凍結とフィブロインの結晶化を防ぐため、0～4程度の低温に維持し、保存中に、液に振動、振盪、攪拌を加えず、長時間の保存は、フィブロインの析出を生じるため、12～24時間程度とすることが好ましい。

【実施例】

【0027】

次に本発明の実施例を詳しく説明する。

【0028】

<実施例1>

まず、熟蚕5齢の蚕を用意し、この蚕の後頭部にピンセットで裂け目を入れ、蚕の体内から絹糸腺の一部を自然に露出させた。露出させた絹糸腺にできるだけ力を加えないようにして、絹糸腺のうち、中部絹糸腺の部位をハサミで分離し摘出した。絹糸腺を摘出する際に力を加えないように行ったのは、絹糸腺に力を加えてしまうとフィブロインの結晶化が起こってしまうためである。続いて、摘出した中部絹糸腺を、超純水中に数分間浸漬した後、超純水に浸漬した状態で注意深く中部絹糸腺から絹糸腺細胞を取り除くことで、腺内のゲル状の液状絹を得た。中部絹糸腺を超純水中に浸漬した状態を保持したのは、絹糸腺細胞をふやかせ、液状絹から除去し易くするためである。なお、ここまでの作業は、4程度に維持された超純水を使用した。水の状態を維持しているのであれば、10以下であればよいことを確認している。水温が10を越えると、フィブロインの結晶化が起こってしまう不具合を生じる。

【0029】

次いで、液状絹からセリシンを分離した。具体的には、ゲル状の液状絹を4以下の温度に維持された超純水に浴比1：100程度の割合で浸し、この浸した状態を保持し、セリシンの水溶性成分がフィブロインに比べて水溶性が高いことを利用して、セリシンの水

10

20

30

40

50

溶性成分を溶出させつつ、超純水の交換を一定の間隔で行うことにより、液状絹からセリシンの水溶性成分を溶出分離した。

【0030】

具体的には、液状絹を一定の時間超純水に浸し、この浸した超純水を捨て、再び同程度の温度に維持された超純水を同程度の浴比で供給することを繰り返した。また、溶出分離中に、液状絹に振動や振盪、攪拌を加えると、液状絹が結晶化を起こしてしまうため、1秒間に1回程度の緩やかなシーソー運動による緩やかな流動を処理中の液に加える程度で、溶出を行った。なお、この例では溶出分離処理を4時間ほど行ったが、少なくとも30分間以上、好ましくは3～4時間程度であれば液状絹から殆ど全てのセリシンを溶出分離することができることを確認している。また、溶出分離では、4℃以下に維持された超純水を使用した。10℃以下であればよいことを確認している。水温が10℃を越えると、フィブロインの結晶化が起こってしまう不具合を生じる。また、液状絹にはフィブロインを層状に取り巻くセリシンのうち難水溶性成分が第4層（最もフィブロインに近い側の層）を形成するが、このセリシンの難水溶性成分は、上記溶出分離処理の際にフィブロインから徐々に分離し、液中に沈澱するため、沈澱物を適時、ピンセット等により取り除いた。

10

【0031】

次に、セリシンを分離した液状絹を4℃以下の温度に維持された超純水に溶解させて1～2質量%の透明なフィブロイン水溶液を調製した。

【0032】

更に、フィブロイン水溶液をスチレンシャーレに入れて水溶液をシャーレに展開し、この水溶液を展開したシャーレを、内部が4℃に保たれ、底部にシリカゲルが敷かれて乾燥雰囲気中に保たれたデシケータ中に4日間保持し、展開した水溶液中の水分を蒸発除去して乾燥固化させることで、透明なフィブロインフィルムを得た。得られたフィブロインフィルムの厚さは10μm程度であった。

20

【0033】

<評価試験1>

得られたフィブロインフィルムを数枚用意し、これらフィルムを積層して積層体とし、積層体のフィルム面にX線（線源：CuK $\alpha$ 線）を入射させ、回折強度分布曲線を2 $\theta$  = 5～30°の範囲で測定した。ピーク分離法により、強度曲線を2 $\theta$  = 15～30°の範囲で結晶部分と非晶部分のピークに分離した後、その面積比から結晶化度を測定した。図1に強度曲線を示す。

30

【0034】

図1から明らかなように、2 $\theta$  = 19.8°にSilk I型結晶構造の特徴を示す小さなピークが認められた。これは形成したフィルムに液状絹にのみ存在する超分子構造が破壊されずに維持されていることを裏付ける結果ではないかと推察される。

【0035】

2 $\theta$  = 15～30°の範囲でピーク分離法により結晶化度を評価したところ、その結晶化度は8.7%であった。

【0036】

<評価試験2>

得られたフィブロインフィルムから、幅5mmのテープを切り出し、ゲージ長25mm、引っ張り速度40mm/分の条件下で、室温において強伸度試験を行った。その結果、破断応力41.9MPa、破断伸度7.4%と、高い柔軟性と十分な強度を併せ持ったフィルムとなっていることが確認された。

40

【0037】

同様な測定方法によって市販のオブラートフィルムやポリヒドロキシブタン（PHB）フィルム、市販の生分解性フィルムとその力学特性を比較した。図2にその結果を示す。なお、図2中の長方形で表され、内部に(A)と表示している領域は、NOVONの力学特性を示す。

50

## 【0038】

図2から明らかなように、本発明のフィブロインフィルムの力学特性は極めて優れていることが判った。

## 【0039】

なお、本実施例において調製したフィブロイン水溶液の濃度は1～2質量%であるが、フィブロイン水溶液の濃度が0.5～5質量%の範囲であれば、本発明の効果を奏するフィブロインフィルムを得ることができることを確認している。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0040】

本発明の非結晶性フィブロインフィルムは、医療用として創傷被覆材、衣料用として特殊繊維の用途に適用できる。 10

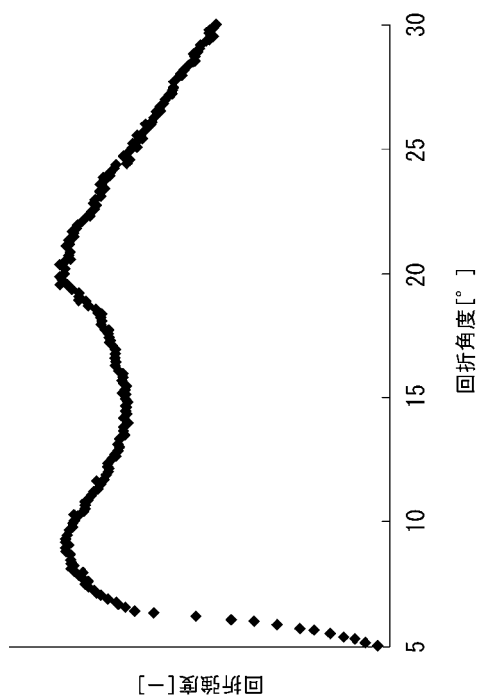
## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

【図1】評価試験1の回折強度分布曲線を示す図。

【図2】評価試験2の力学特性結果を示す図。

## 【図1】



【 図 2 】

