

アルギン酸カルシウム繊維の調製と物性評価

中島 敏*・小野塚 洸太*・狩野 航輝*・
近藤 宏*・田村 真和*・春野 颯*・増田 雄貴*
(2015年11月26日受理)

1. はじめに

このレビューは、2013年に物質工学科3年(当時)の学生有志6名(小野塚洸太、狩野航輝、近藤宏、田村真和、春野颯、増田雄貴(名簿番号順))が実験テーマについてアイデアを出し合い、情報を収集し、実験し、第10回高校化学グランドコンテストの最終選考会において発表した内容を、このたび整理しなおし、新たな考察を加えたものである。

2. 背景

物質工学科の学生実験のテーマの一つに、アルギン酸カルシウムのゲルからなる人工カプセルを作成するものがある。¹⁾これは、塩化カルシウム水溶液中に滴下されたアルギン酸ナトリウムの粘性の高い液滴が、その表面でイオン交換することにより、多糖類であるアルギン酸の長い鎖状の構造が2価のカルシウムイオンによって架橋され、ゲル化する現象を利用している。

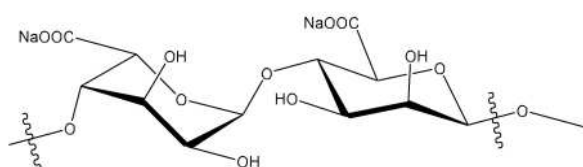


図1 アルギン酸ナトリウムの構造
(左がL-グルロン酸Na, 右がマンヌロン酸Na)

アルギン酸は、昆布などの褐藻に含まれる、いわゆるぬめり成分で、カルボキシ基をもつ2種類の単糖(β -D-マンヌロン酸と、そのC-5エピマーである α -L-グルロン酸)が1-4結合した直線状のポリマーである。この2つのウロン酸の量比や配列の仕方は、海藻の種類や部位、さらには生育場所や季節変動などの影響を受ける。カルボキシ基が酸型($-\text{CO}_2\text{H}$)となった構造のままでは水に不溶であるが、これをアルカリで中和し、ナトリウム塩にすると水溶性となる。塩化カルシウム溶液によるイオン交換で生じるカルシウム塩は水に不溶である。²⁾

工業分野では、染料に粘性を与える糊料として利用されたり、紙の表面処理に用いられりする。また、魚の餌をペレット状に成形したり、栽培用培土を固めて加工

するためのバインダーとして用いられる。また、医療分野でも、アルギン酸の繊維状ゲルが手術糸として利用されたり、アルギン酸塩が創傷被覆材に用いられりする。

さらに、アルギン酸のナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩は、食品衛生法に基づき食品添加物として指定されており、増粘剤、安定剤、ゲル化剤として利用されている。人工イクラや人工フカヒレの成型用に用いられりたり、海藻麺などの名称でノンカロリー食材として売られりたりしている。このように、安全かつ広範囲に利用される物質である。

今回、原料が安価かつ安全であり、すでに広い分野に応用されていることから、アルギン酸カルシウムのもつ可能性に着目し、汎用的な方法で繊維状に加工する条件を検討し、出来上がった繊維の形状の観察と強度の評価を行うことを目的とした。

3. 実験方法

典型的には、適宜調製したアルギン酸ナトリウム水溶液を、先端のフラットな針(孔の直径0.60 mm; 顕微鏡による拡大写真から実測した値)をつけた注射筒を用いて塩化カルシウム水溶液の中に絞り出すことにより、カルシウム塩のゲルを得て、これを乾燥させることにより繊維とした。この時、以下に示す条件検討を行った。

3.1 乾燥の方法

1.0%アルギン酸ナトリウム水溶液を調製し、7.0%塩化カルシウム溶液内に射出して作製したアルギン酸カルシウムゲルを、水でゆすいでから次の4つの方法で乾燥させ、得られた繊維について、顕微鏡による形状の比較を行った。

- 1) 実験用ウエスパー(大王製紙、プロワイプ)で繊維をはさんで手で軽く押さえて水分を吸い取り、そのまま室温で一昼夜放置し、自然乾燥させた。
- 2) ガラス棒に巻き取り、そのまま室温で一昼夜放置し、自然乾燥させた。
- 3) 洗濯ばさみで上端を固定し、室内の風のないところに吊るして風乾した。
- 4) 洗濯ばさみで上端を固定し、繊維の下端におもりと

* 物質工学科

して、洗濯ばさみ（約 5 g）をつけて、室内の風のないところに吊るして風乾した。ただし、アルギン酸ナトリウム水溶液の濃度 1.0 % では、風乾時に伸びてしまったり、ちぎれてしまったりしたため、アルギン酸ナトリウムの溶液濃度を 4.0 % で調製した繊維で、他の乾燥方法との比較を行った。

3.2 アルギン酸ナトリウム溶液の濃度

1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10 % アルギン酸ナトリウム溶液を、7.0 % 塩化カルシウム溶液中に射出した。条件をそろえるため、3 分後にゲルを取り出し、水道水を入れたビーカー中でゆすぎ、乾燥させた。乾燥時には、下端におもりとして、約 5 g の洗濯ばさみをつけた。各濃度ごとに 3 回ずつ独立に繊維を調製し、荷重テストを行った。

3.3 尿素の添加

尿素を添加したアルギン酸ナトリウムの水溶液を調製した。アルギン酸ナトリウムの濃度 6.0 %、尿素濃度 0, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0, 6.0, 10 % とした。これらを用い、3.2 で示したのと同じ条件で、繊維を調製し、荷重テストを行った。

3.4 繊維の着色

アルギン酸ナトリウムの 6.0 % 溶液に着色剤を適量加えた。加えた基準は、目視によりはっきりとした着色が認められる程度とした。3.2 で示したのと同じ条件で繊維を調製し、観察を行った。また、荷重テストと水への浸漬実験を行った。着色剤には、ターナー色彩株式会社のポスターカラー（カーマイン）³⁾、大創産業株式会社の水彩絵の具（青色）、ZEBRA 株式会社の蛍光ペン（SPARKY-2、蛍光ピンク）⁴⁾ のインクを用いた。

【繊維の太さの評価】 繊維の形状を観察したところ、乾燥方法等の条件によっては、一様の太さをもつわけではないことが確認された。また、条件により断面が円形ではない繊維も調製できることを示した。そのため、顕微鏡観察で得られた画像における繊維の幅を太さとして測定する方法は適切ではないと考えた。そこで、同じ組成をもつ繊維同士であれば、単位長さあたり重量が繊維断面積（円形を仮定する場合には、平均径の 2 乗）に比例するはずであるから、繊維の長さで重量を計測し、これをもとに、1000 m あたりのグラム数 [単位 tex]⁵⁾ として算出した値を太さの指標とすることにした。

まず、乾燥した繊維を 20 センチ程度の長さで切り分け、それぞれの重さと長さを電子天秤と定規を用いて計測した。電子天秤は小数点以下第 5 位 (0.01 mg) まで表示されるものを、定規は最小目盛が 1 mm のものを用いた。

【荷重テスト】 ネジによって固定できる、縁を丸めた 2 枚のプラスチックの平板（自作）を固定具として用い、切り出した繊維（約 20 cm）の上下を、挟むようにして固定した。一方の固定具をスタンドにつらし、もう一方は繊維を下に垂らした後、その固定具にクリップ（株式会社日本クリノス、狭口 19 mm ダブルクリップ）を付け、荷重とした。新たな荷重を追加してから 10 秒以内に繊維が切れることをエンドポイントとし、繊維が切れるまで、荷重の追加を行った。荷重を追加する際には、余分な加速度を生じないように、なるべくそっと追加するよう気をつけた。繊維が切れる直前のクリップの重さ（下方固定具の重さをふくむ）を電子天秤で測定し、繊維が 10 秒以上耐えることのできた最大耐荷重とし、これに重力加速度 (9.8 m/s^2) を乗じて力の単位 (N) に換算したものを評価の指標とした。また、クリップでは荷重量が不足する場合は、空のペットボトルをつらし、その中に水を加えていく方法をとった。

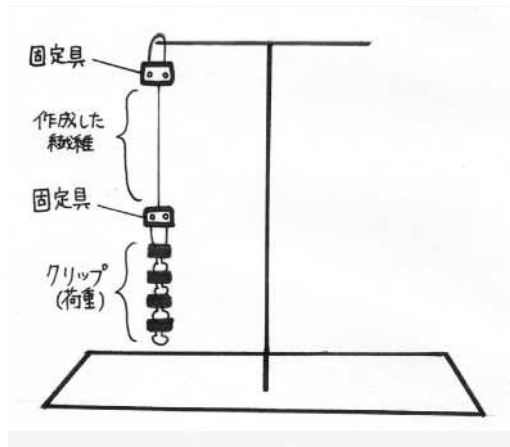


図2 自作した荷重テストのための器具

4. 実験結果と考察

4.1 乾燥の方法による繊維形状の比較

それぞれの方法で乾燥させた繊維の形状を比較した。顕微鏡写真を、図 3 から図 6 に示す。ただし、写真中のスケールは、いずれも 500 μm である。

1) ウエスパーではさんで水分をとってから自然乾燥させた繊維は、全体的に不規則に丸まっていた。これは、乾燥時にゲルを置いたときの形状を反映しているが、はじめより縮んだように見えた。繊維を顕微鏡で観察したところ、シリンジの針の孔の直径が 0.60 mm であったのに対し、繊維の太さは一定ではなく、およそ 0.15 から 0.5 mm の範囲で、かなりばらついており、特徴的な構造として、図 3 の顕微鏡写真に示すように、竹の節のようになっている部分が見られた。ただしこの節の位置は、等間隔というわけではなかった。

この節のような構造は、樹脂などの素材を小さい孔から射出したり、引き伸ばしたりしただけでは作成することの困難な構造である。まだ条件検討は十分ではないが、比表面積の大きく、かつ、滑りにくい繊維としての応用が期待できると考えられる。

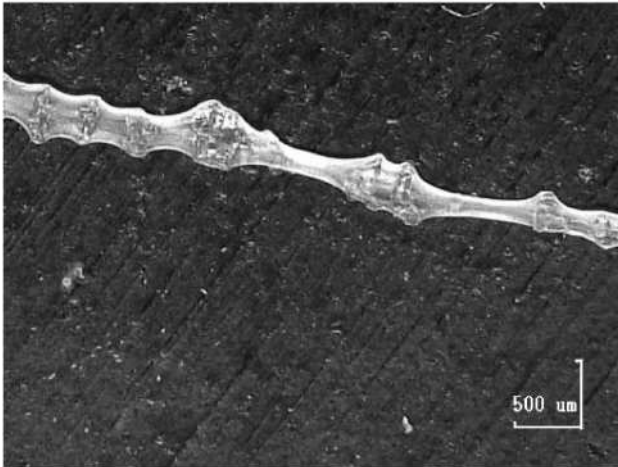


図3 乾燥方法 1) で得た繊維の顕微鏡写真

この構造は、次のように出来上がったと考えられる。すなわち、塩化カルシウム溶液から引き上げて水でゆすいだゲルを自然乾燥させる際、まず、ゲルの表面全体から一様に乾燥が進んだと考えられる。その後、内部から水が失われて体積が収縮する際には、繊維が水平に置かれていたため、繊維の縦方向に重力による引っ張り力が加わっておらず、ウエスペーパーのように起伏のある表面上にあったため、床面からの摩擦を受けることなく繊維の長さ方向にも収縮することができた。このことにより、はじめに乾燥の進んだ表面部分が、軸方向に圧縮されて節状の起伏を生じたと考えられる。図3の写真にも見られるように、節のような構造の間隔が長い部分では繊維が細くなっている。この部分では、表面に節状の起伏を生じながら長さ方向に収縮する代わりに、動径方向のみに縮んだ結果であると考え、節の構造が生じる機構とも矛盾なく説明できる。

上に述べたような機構を仮定すると、アルギン酸ナトリウムの濃度、および、はじめに調製する未乾燥のゲル状繊維の太さ、乾燥させる速度、繊維をおくウエスペーパーの表面の構造などが、節状の構造の出来方に影響があると考えられるので、さらなる条件検討が必要である。

2) ガラス棒に巻きつけて乾燥させた繊維は、ガラス棒から外した後も、乾燥時の螺旋の形状を保っていた。また、顕微鏡で観察したところ、繊維断面が円ではなく、図4のようにテープ状をとることがわかった。

これは、乾燥時に体積が収縮する際、ガラス棒にまきつけられていたため、長さ方向ではほとんど縮むことが

できず、ガラス棒の中心に向かって押し付けられるように繊維断面の動径の一方方向に縮んだためであると考えられる。得られたテープの幅は、顕微鏡写真より、およそ0.3から0.4mmであった。

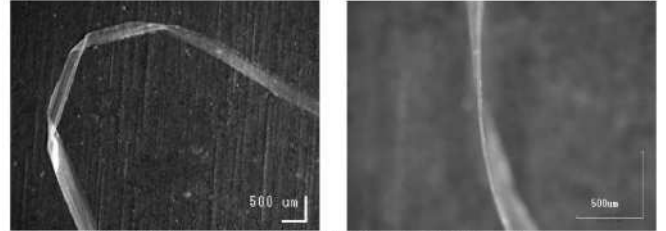


図4 乾燥方法 2) で得た繊維の顕微鏡写真

3), 4) 洗濯ばさみで上端を固定し、自重でつるして乾燥させたもの、および、下端におもりをつけてつるしたものは、断面が円形で、ほぼ太さがそろった繊維を与えた。おもりがない場合には、全体的に見ると、カールしたり縮れたりしているようであったが、下端におもりをつけることで真っ直ぐな繊維とすることができた。

顕微鏡写真を図5、および図6に示す。ただし、アルギン酸ナトリウム水溶液の濃度が1.0%であった場合、塩化カルシウム溶液から引き上げ、水ですすいだ未乾燥のゲルの下端に約5gの洗濯ばさみをつるした時点で切れてしまったので、図6の顕微鏡写真はアルギン酸ナトリウム溶液の濃度が4%の条件で調製したものである。

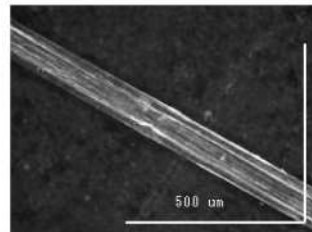


図5 乾燥方法 3)

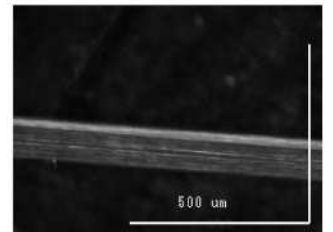


図6 乾燥方法 4)

得られた繊維の太さは、自重のみでつるした場合でも約0.1mmであり、ウエスペーパー上で乾燥させたものの最も細い部分よりもさらに細かった。アルギン酸ナトリウム4%から調製したのも、未乾燥のゲルの下端におもりをつけてつるすことで引っ張られたことにより伸びが見られ、ほぼ同じ約0.1mmの太さが得られた。

いずれの繊維も、顕微鏡写真では繊維表面に繊維方向にのびた細かい溝のような構造が見られている。これは、シリンジからの射出時についたものである可能性もあるが、表面部分が乾燥した後に、内部から水を失って収縮する際に、表面に生じたしわである可能性が高い。

4.2 アルギン酸ナトリウム溶液の濃度の影響

図7に、異なるアルギン酸ナトリウム濃度ごとに調製

した繊維の太さを示した。やや相関は見られるものの、アルギン酸ナトリウム溶液 1.0 % の3点を除いてしまうと、ばらつきが大きく、アルギン酸ナトリウム溶液濃度と繊維太さの間には、ほとんど相関が無いように見える。そのため、図8に、この30試料の太さの分布をヒストグラムで示した。太さの分布は、区分10~12 texを中心とした山の形になっており、正規分布曲線に近い形となった。30試料の単純平均は、12.6 texであり、その標本標準偏差は3.1 texであった。

このような分布となったのは、アルギン酸ナトリウム溶液の濃度は、繊維の太さに対しての主要因とはなっていないことを示していると考えられる。すなわち、試料調製にあたっては、アルギン酸ナトリウム溶液を塩化カルシウム水溶液中に射出する際、同じ針をつけたシリンジを用いたため、アルギン酸ナトリウムの溶液濃度によらず、ばらつきの範囲内でほぼ同じ値になっているものと解釈できる。また、アルギン酸ナトリウムの濃度が1.0%の試料では、乾燥時につるしたおもりが相対的に重かったため、乾燥中に伸びてしまい繊維が細くなったと考えられる。その他の濃度では、試料作成時、シリンジを手で押しながらか射出しているため、その速度などの条件が一定になっていなかったことが、繊維の太さにばらつきを与えた可能性がある。

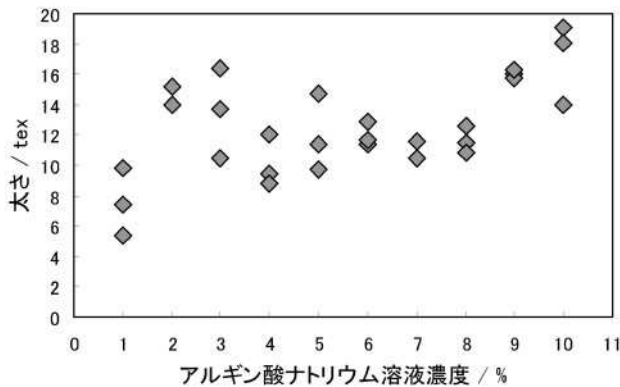


図7 繊維調製に用いたアルギン酸ナトリウム溶液の濃度ごとの繊維の太さの分布

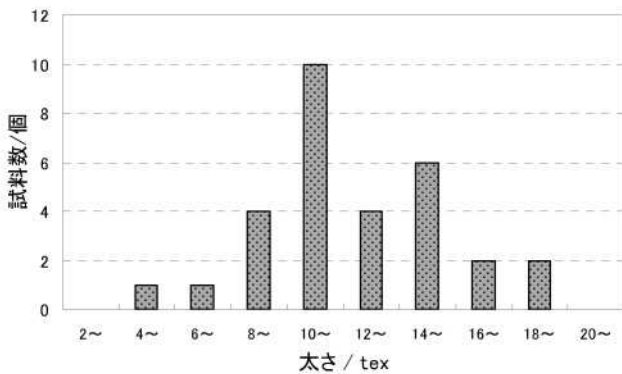


図8 調製した繊維の太さの分布

次に、繊維の強度について調べた。まず、図9に繊維の耐久荷重を、その繊維の太さに対してプロットした図を示す。縦軸の耐久荷重は、実験方法に示した繊維の切れる直前の荷重重量に、重力加速度をかけて力の単位にしたもので表している。最も細い2点および最も太い2点の試料を除けば、繊維の太さと耐久荷重の間には、ほとんど相関が見られなかった。

図10には繊維調製に用いたアルギン酸ナトリウム溶液の濃度と耐久荷重の関係を示した。比較的良い相関を示しており、耐久荷重の大きな繊維を調製するためには、濃度の高いアルギン酸ナトリウムを用いる方がよいことがわかる。

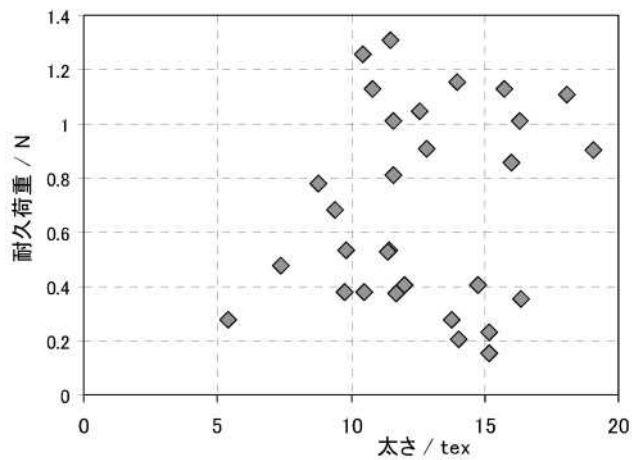


図9 調製した繊維の太さと耐久荷重の関係

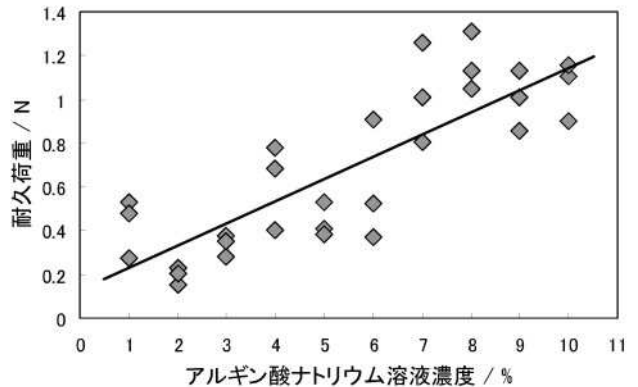


図10 繊維調製に用いたアルギン酸ナトリウム溶液の濃度と耐久荷重の関係

4.3 尿素の添加

図11、および、図12に、濃度を変えて尿素を加えたときの繊維の太さを示した。尿素濃度5.0%のときの値を除くと、すべて、尿素を添加していないときの繊維の太さの典型値である 12.6 ± 3.1 tex を上限とし、4 ~ 16 tex の範囲におさまっていた。しかしながら、図8と比較してわかるように、正規分布のようにはなっておらず、4 ~ 8 tex の区分の細い繊維が増えている。

このことは、射出により得られた未乾燥の繊維状ゲルを風乾する際、下端に付けたおもりによって顕著に引き伸ばされてしまっていたことと対応していると考えられる。このような乾燥時の顕著な伸びは、尿素を添加したときに特徴的に見られた現象である。

また、数値的な評価はできていないが、尿素を加えないで調製した繊維は、乾燥後に強い曲げの力を加えた時に折れてしまうことがあったのに対し、尿素を加えた繊維は折れにくくなっており、しなやかさが増したように感じられた。

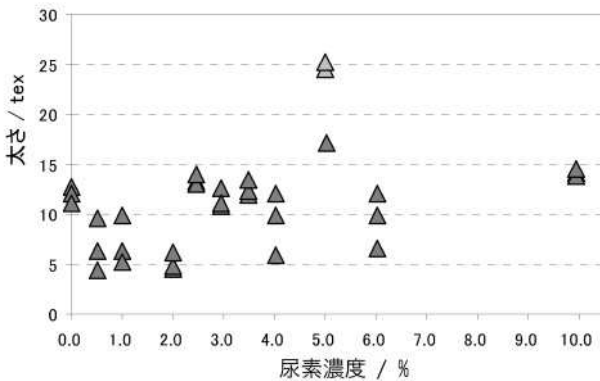


図 1 1 尿素濃度ごとの繊維の太さの分布

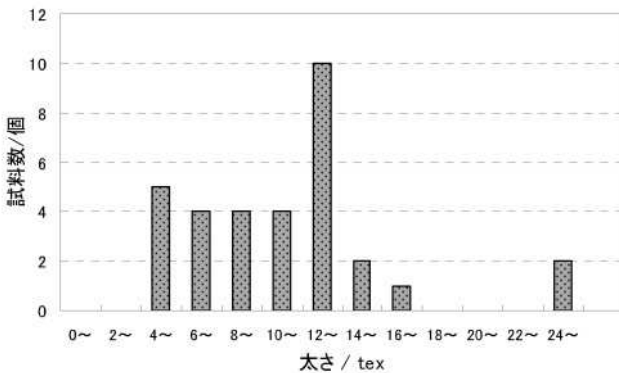


図 1 2 尿素添加による繊維の太さの分布

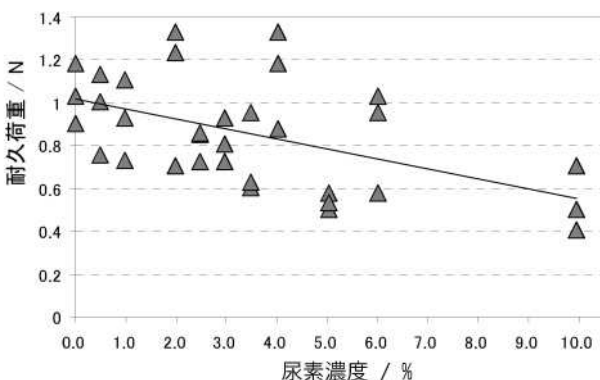


図 1 3 尿素濃度と耐久荷重の関係

これらの試料を用いて荷重テストを行った結果を、図 1 3 に示す。尿素の添加濃度の上昇に伴い、耐久荷重が下がっていることが示唆された。

耐久荷重の値が尿素の添加によって下がっていく傾向が見られているにも関わらず、太さには尿素濃度に対する依存性があまり見られなかったのは、太さの指標に単位長さあたりの重量 (1 tex = 1 g/km) を用いているためである可能性がある。尿素の量が増えたときに、しなやかさが増しているように感じられた理由として、繊維中の水分が失われにくくなっているのであるならば、乾燥の程度に差がでていることが太さの値に影響している可能性がある。

4.4 繊維の着色

3種類の着色剤を用いたが、いずれも均一に繊維全体に着色することができた。また、繊維の形状は着色剤を含まないものと変化がなかった。繊維断面の光学顕微鏡像を観察したところ、繊維の表面や中央付近だけでなく、断面全体に均一に着色されていることが分かった。また、繊維を拡大して観察したとき、ポスターカラー、水彩絵の具を用いたものは、全体的に不透明であったが、蛍光色ピンクのインクを用いたものは透明なつやのある繊維となっていた。蛍光色ピンクのインクを用いた繊維については、365 nm の波長の紫外線の照射により、蛍光インクに特徴的な発光を観察することができた。

赤と青の繊維の耐久荷重を測定したところ、0.58 N、0.98 N という値が得られた。これは着色剤を用いてないもの (0.91 N, 0.53 N, 0.37 N) と比較して、ばらつきの範囲内で差がないとみなせる値である。

また、いったん乾燥させて得られた着色繊維を、再び水に浸漬する実験を行った。水に浸漬して 24 時間以上経過しても、周囲の水が着色するようなことは見られなかった。さらに、水に浸漬した繊維を観察したところ、見た目では浸漬前とほとんど変化していなかった。ポスターカラーや水彩絵の具に含まれているアラビアゴムなどの添加剤³⁾ が色素の溶出を妨げている可能性も考慮する必要があるが、いったん乾燥させた繊維が、水への浸漬によってもほとんど膨潤しなかったために色素の溶出を妨げていることが考えられる。

5. まとめ

アルギン酸カルシウムの繊維状のゲルを乾燥させる際の条件で、様々な形状の繊維を調製できることを示した。特に、ウェスピーーパー上で乾燥させたものが竹の節のような構造を繰り返し持つことは、表面積の大きく滑りにくい繊維としての応用に期待が持てる。

繊維の太さは、調製条件により、ばらつきが非常に大きかったものの、アルギン酸ナトリウム溶液を塩化カル

シウム水溶液中に射出するときのシリンジの針孔の径が主に支配しており、アルギン酸ナトリウムの濃度には依存しないことが示唆された。これとは対照的に、繊維の耐久荷重は、繊維の太さよりも、アルギン酸ナトリウム溶液の濃度で決まることがわかった。

さらに、尿素や色素などを含有させた繊維も調製することができた。尿素を加えて繊維を調製すると、若干耐久荷重は下がるものの、しなやかさの増した繊維を得ることができた。繊維の乾燥など、条件検討や評価に改善すべき点が残った。また、色素を加えた繊維について、浸漬試験を行ったが、試験を行った時間範囲内では溶出が認められなかった。これらの実験結果は、様々な添加物を加えることで、繊維の性状を調整できることを示唆しており、繊維としての応用に、今後、広い展開がありうることを示すことができた。

6. 謝辞

顕微鏡写真を撮影いただきました物質工学科の藤重先生をはじめ、グランドコンテストのための発表テーマの決定や、研究の遂行にあたり、暖かいご支援とご助言をいただきました物質工学科の教職員の皆様に、深く感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) 群馬高専 物質工学実験 I テキスト(2011).
- 2) <https://ja.wikipedia.org/wiki/アルギン酸ナトリウム> (検索日 2013.8.30) ,
<http://www.kimica.jp/alginate/structure/> (検索日 2015.11.25) .
- 3) <http://www.turner.co.jp/art/poster/> (検索日 2013.8.30) .
- 4) <http://www.zebra.co.jp/pro/sparky/> (検索日 2013.8.30) .
- 5) http://gomupro.com/fiber_and_gomu/kikaku/kiji_33.html 「糸の太さ (繊維径) の単位(1)」 (検索日 2013.8.30) .

Preparation and Evaluation of Physical Properties of Calcium Alginate Fibers.

Satoshi NAKAJIMA, Kota ONOZUKA, Koki KANO, Hiro KONDO,
Mawa Tamura, Hayate HARUNO, and Yuki MASUDA

Calcium alginate fibers were prepared by drying the fibroid gel made by ejecting the sodium alginate solution from a needle of a syringe to calcium chloride solution. The shapes of the fibers were observed, and physical properties such as the thickness and the tensile strength were evaluated. It was shown that according to the conditions of drying the fibroid gel, the shapes of the fibers were altered. For example, the structure like the joint of bamboo was formed by drying the gel put levelly on the waste paper. Concentration of the sodium alginate solution influenced the tensile strength of the fibers, but the thickness.