

「キチン・キトサン」特集

キチン・キトサンの化学反応性

相羽 誠 一

1. はじめに

キチンは2-アセトアミド-2-デオキシ- β -D-グルコースを、キトサンは2-アミノ-2-デオキシ- β -D-グルコースを、主構成ユニットとするので、C₃とC₆の二個の水酸基、キトサンのC₂アミノ基、そして両者の主鎖に含まれるグリコシド結合が化学反応の対象となる。キチンおよびキトサンの化学反応に関する報告は1930年代からみられるが¹⁾、構造が類似したセルロースに適用される反応(ニトロ化、アセチル化、カルボキシメチル化等)およびキチンの溶解性の向上を目指した反応が主であった。最近では、目的分子的な分子設計を考慮したものへと展開してきている。キチン・キトサンの反応は非共有結合も含めると、N-脱アセチル化、シッフ塩基形成、N、O-アリル化、N、O-アルキル化、N、O-アシル化、N、O-カルバモイル化、スルホン化、ハロゲン化、硫酸化、リン酸化、ニトロ化、グラフト重合、低分子化、熱分解、金属錯体形成、高分子電解質複合体形成等であり、化学修飾反応と誘導体については既にいくつか成書¹⁻⁴⁾や総説^{5,6)}が刊行されている。ここでは、キトサンの均一溶液系における反応性を中心に、いくつかの反応例に限定して最近の進歩を概観する。

2. 脱アセチル化

この反応はキチンからキトサンを製造するための反応で、高脱アセチル化と分子量低下の抑制を目的に反応条件が詳しく検討されている⁷⁻⁹⁾。一般にキトサンの製造においては、キチン粉末を濃アルカリ中で加熱する不均一反応が用いられている。高濃度のアルカリと高温での反応によって、脱アセチル化度は高くなるが、反応時間を長くしても100%脱アセチル化されることはなく、上

限に達してしまう⁷⁾。しかし、1時間の反応とその後の洗浄操作のサイクルを繰り返すと、100%脱アセチル化できる^{8,9)}。また最近の研究例では大量のアルカリ溶液の使用をさけるために、2-プロパノールなどで希釈する方法も発表されている¹⁰⁾。脱アセチル化度が70%程度のキトサンが得られる。

以上のような不均一反応ではなく、アルカリキチンの均一溶液を用いると、不均一反応とは異なった性質を有するキトサンが得られる。これは10% NaOHの均一系であるために、脱アセチル化反応がキチンの主鎖に沿ってランダムに起こることによる。不均一反応では固体のアモルファス部分から脱アセチル化が進むので、アセチル基の分布がブロック状になる⁷⁾。均一系で脱アセチル化された部分的脱アセチル化キチンは、そのアセチル化度が約50%の時、酢酸を添加せずとも水溶性となる^{11,12)}。この反応は40°Cで、90%程度脱アセチル化が進む⁷⁾。しかし、反応の進行に伴って主鎖の切断が起こり、分子量が低下する¹²⁾。

3. N-アシル化

キトサンのN-アシル化は、アセチル化が代表的である。アセチル化によってキチンが再生されるからである。最も典型的で簡便なN-アセチル化は、キトサンの酢酸/メタノール/水系での無水酢酸による方法である^{13,14)}。無水酢酸の添加量によってアセチル化度を調節できる。約70%以上アセチル化されると、水不溶性のハイドロゲルが得られる。このゲルの生成条件が詳細に調べられている^{15,16)}。室温下、アミノ基に対して3当量の無水酢酸の添加で数分以内にゲル化する。無水酢酸がアミノ基に100%の効率で反応しないので、アミノ基に対して過剰量が必要である。表1に、反応条件とゲル化時間の関係について代表的なデータをまとめた。実験番



Chemical Reactivity of Chitin and Chitosan

筆者紹介 SEI-ICHI AIBA

Biomimetic Chemistry Division, Industrial Products Research Institute

製品科学研究所 生化学特性課 主任研究官

筆者は、高分子化学が専門で、特にキトサンの化学反応性の研究を行なっておられ、著書に「キチン・キトサンの開発と応用」(共著)(工業技術会, 1987)がある。趣味はテニス、釣り。本稿では、均一水溶液中でのキトサンの化学反応性を中心に最近の研究の進展をまとめていただいた。

表1 キトサンのN-アセチル化によるゲル化と反応条件の関係*1

実験番号	酢酸濃度 (%)	メタノール濃度 (%)	ゲル化時間 (分)
1	10	60	1.0
2	10	40	2.6
3	10	20	6.7
4	10	10	ゲル化せず
5	2	60	0.3
6	2	40	1.2
7	2	20	3.2
8	2	10	5.7

*1アミノ基に対して32倍モルの無水酢酸を使用。

号1~4においては、酢酸濃度を10%に固定してメタノール濃度の影響を調べた。メタノール濃度が高いほどゲル化時間が短くなる。実験番号5~8では、酢酸濃度を2%に低下させ、同様の実験を行った。やはり、メタノール濃度が高いほどゲル化が速い。実験番号1~4を5~8にそれぞれ対応させると、メタノール濃度が同じ時、酢酸濃度を10%から2%にすると、ゲル化時間が半分から3分の1に短くなる。これらの結果から、まずゲル化時間に対するメタノール濃度の効果を2つの観点から考えることができる。ひとつは、水/メタノール混合溶媒に対する部分的アセチル化キトサンの溶解度が、メタノールが濃くなるにつれて、低下することである。もうひとつの点は、メタノールが多いと、キトサンのアセチル化の効率が増加し、アセチル化の速度が速まることによるものである。さらに表1の結果から得られたもうひとつの要因、酢酸濃度の効果は、酢酸が多いとプロトン化されているキトサンのアミノ基が多くなり、アセチル化反応の速度が遅くなるということである。酢酸とメタノールの濃度の効果については、反応過程をGPC¹⁷⁾を用いて追跡することによって解明されている¹⁶⁾。他

表2 キトサンのN-アセチル化によるゲル化における各種要因とゲル化時間の関係

要因	ゲル化時間	
	短い	長い
キトサン濃度	高濃度	低濃度
酢酸濃度	低濃度	高濃度
メタノール濃度	高濃度	低濃度
無水酢酸添加量	多量	少量
反応温度	高温	低温
分子量	高分子量	低分子量
添加塩濃度	低濃度	高濃度

の要因もまとめて、アセチル化の反応条件とゲル化時間の関係を整理すると、表2¹⁶⁾のようになる。これらの反応条件を利用すると、アセチル化キトサンのロッド等を成型することができる¹⁶⁾。キトサン1%、酢酸2%、メタノール40%の溶液(100ml)へ無水酢酸を8.3モル当量(5ml)添加し、よく混合してすばやく試験管に注ぎ分けると、溶液は約1分でゲル化し、1日後には、収縮して試験管から離れるようになる。キトサン溶液に炭酸カルシウムやヒドロキシアパタイトの粉末を懸濁させておくことによって、複合材料も調製できる。この他のアセチル化の例として、ピリジン中で膨潤したキトサンに塩化アセチルあるいは無水酢酸を反応させる方法もある¹⁸⁾。

アセチル化が70%以上進むと水不溶性のゲルになるが、50~60%アセチル化されたキトサンは、前述の均一系で脱アセチル化された部分的脱アセチル化キチンと同様の性質を示すようになる¹⁹⁻²¹⁾。このことについては後述する。

その他のアシル化として、長鎖カルボン酸によるアシル化がある。ピリジン/塩化n-ノナノイルで5%ノナノイル化したキトサンは、銅イオンの吸着において極大を示す²²⁾。またn-オクタノイル化したキトサンをクロマトグラフィー充填剤に用いて、アミノ酸の光学分割ができる²³⁾。側鎖官能基を有するカルボン酸によるアシル化もできる。グリコール酸、乳酸、チオグリコール酸の水溶液中でキトサンを加熱すると、60%以上の置換度でアシル化される²⁴⁾。また δ -グルコノラクトン²⁵⁾、 β -プロピオラクトン²⁵⁾、 β -ブチロラクトン²⁶⁾によるヒドロキシアシル化も可能であり、60%程度の置換度のものが得られ、高い吸湿性を示す²⁶⁾。吸湿性を示すキトサン誘導体は、ヒアルロン酸の代替品として注目されており、環状酸無水物(コハク酸、マレイン酸、ジグリコール酸の無水物)を用いたN-カルボキシアシル誘導体の吸湿性も検討されている²⁷⁾。

4. N-アルキル化

グリシドール^{25,26)}、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド²⁸⁾を用いてアルキル化したものは、化粧料や洗剤として利用できる。1-クロロ-3-トリメチルアンモニウム-プロパノール-2-クロライドも用いることができる²⁸⁾。また β -プロピオラクトンをアセトニトリル/水(8/2)中不均一系で反応させると、この場合はヒドロキシアシル化と異なり、N-アルキル化が起こり、 β -カルボキシエチル化されたキトサンが得られる²⁹⁾。キトサンのアミノ基とアルデヒドあるいはケトンの反応によってシッフ塩基が形成されるが、これを還元すると様

々な官能基を有するキトサン誘導体になる。還元糖³⁰⁾、オキサロ酢酸³¹⁾、レブリン酸³¹⁻³³⁾等を用いると、特異な性質を有する誘導体が得られる。グリオキシル酸およびレブリン酸から得られた、N-カルボキシメチルキトサンおよびN-カルボキシイソブチルキトサンはイタリアのChito-Bios社で化粧料素材として、Chito-glycan および Evalsan の商標で製造されている³³⁾。末端アルデヒドのポリエチレングリコール(PEG)を用いることによって、PEG鎖を有するグラフト体が得られている³⁴⁾。

5. 低分子化

キトサンの低分子化は、亜硝酸、塩酸、過酸化水素、過ヨウ素酸等の化学的方法の他、キチナーゼ^{35,36)}、キトサナーゼ^{35,37)}、セルラーゼ³⁸⁾等の酵素によっても行える。塩酸で加水分解したものをクロマトによって、重合度15まで純粋に分離できる³⁹⁾。また無水フッ化水素によっても低分子化され、重合度10までのものが分取されている⁴⁰⁾。部分的アセチル化キトサンを微生物起源のキチナーゼで分解すると、N-アセチルグルコサミンとグルコサミンからなるヘテロオリゴ糖が得られる³⁶⁾。99%脱アセチル化されたキトサンをキトサナーゼで分解して重合度2~5のキトサンオリゴ糖を高収率で得ることができる³⁷⁾。

6. その他の反応

キトサンのアミノ基と水酸基は、反応試薬によっては両方が反応する場合がある。水酸基のみの化学修飾のた

めに、アミノ基の保護を用いる。アミノ基をシッフ塩基で保護し、水酸基のみをステアロイル化し、その後シッフ塩基を酸で脱保護し、0-ステアロイル化キトサンを得ることができる⁴¹⁾。キトサンを有機溶媒に可溶化し、水酸基を選択的に反応させるためには、アミノ基のフルイミド化も有効である⁴²⁾。バイオテクノロジーに利用するための化学修飾として、高分子材料表面へのキトサンの固定化のためのアジドベンゾイミデートとの反応⁴³⁾、アフィニティ沈澱に用いるためのトリブシンインヒビターの結合⁴⁴⁾等がある。共有結合を生じる反応ではないが、キトサンと1-ナフトール-4-スルホン酸とで熱可逆的ゲルが形成される⁴⁵⁾。また、キトサンと、カルボキシメチルセルロース^{46,47)}、アルギン酸⁴⁸⁾、ポリアクリル酸⁴⁹⁾との高分子電解質複合体の調製やカプセル膜の性質が検討されている。

7. 部分的 N-アセチル化キトサンの反応性

前述したように部分的アセチル化キトサンは一般のキトサンと異なり、その酢酸水溶液を中性およびアルカリ性にしても沈澱しない。このときのN-アセチル化度とキトサン溶液の状態について詳細に検討したのが表3である^{19,50,51)}。アセチル化度が高くなるにしたがって沈澱やゲルを生じるためのアルカリ添加量が増加する。そして50%を越えると、溶液がpH12.3というアルカリ性になっても、長期間安定に均一溶液を保つことができる。キトサンの濃度を1%にすると、弱アルカリまでは沈澱やゲルを生じないが、アルカリを1.1当量以上加えると沈澱する(表3)。

表3 部分的N-アセチル化キトサンのアセチル化度とアルカリ添加によるキトサン溶液の状態変化の関係

アセチル化度 (%)	溶解に用いた酢酸*1に対する添加 NaOH の当量	溶液の状態
0.5%キトサン溶液		
6	0.78	沈澱, pH6.2
32	0.95	沈澱, pH7.1
44	1.0	沈澱
49	1.0	均一溶液→6時間後にゲル化
49	1.2	均一溶液→1時間後にゲル化
52	1.2	均一溶液(長期間安定), pH12.3
64	1.2	均一溶液(長期間安定)
1.0%キトサン溶液		
6	0.6	沈澱
49	1.0	沈澱
55	1.1	白濁
61	1.1	白濁

*1)0.1M酢酸溶液。

表4 ジグリシジルエーテルによるゲル化の反応条件とゲル化時間*¹

グルコピラノース環に対するエポキシ基の割合	添加したNaOHの当量	NaCl濃度(M)	ゲル化時間(時間)
61% N-アセチル化キトサン			
3.4	0.0	0.1	24時間以内にゲル化せず
3.4	0.92	0.05	1.8
0.43	0.92	0.05	3.9
0.21	0.92	0.05	7.0
0.085	0.92	0.05	12.5
5% N-アセチル化キトサン			
3.05	0.0	0.1	24時間以内にゲル化せず
3.05	0.0	0.2	10.3
3.05	0.42	0.0	10.2
3.05	0.42	0.1	4.0
0.51	0.42	0.1	12.8
0.20	0.42	0.1	24時間以内にゲル化せず

*¹ 1%キトサンの0.1M酢酸溶液。

この結果から、中性およびアルカリ性の均一溶液中でのキトサンと低分子試薬の反応が可能となる。まず、タンパク質のアミノ基のラベル試薬であるメチル4-アジドベンゾイミデートとの反応を試みた^{19,43)}。この場合中性付近で最も反応率が高くなる。アセチル化度の低いキトサンは0.8当量のアルカリの添加で沈澱してしまうので、pH 6以上で均一溶液とはならない。それで、均一系で高置換度の反応が不可能であるが、50%以上アセチル化されているとそれが可能となる。

次にエチレングリコールジグリシジルエーテルを用いて、アミノ基とエポキシ基の反応を試みた。この試薬は二官能性なので、架橋反応が起こり、系はゲル化する。そのゲル化に要する時間を反応性の目安とした。反応条件とゲル化時間の関係が表4である⁵¹⁾。61%アセチル化キトサンの場合、中性およびアルカリ性の条件下では、エポキシ基が多いと2時間以内にゲル化するが、酸性条件下では24時間経過してもゲル化しない。反応は均一系で進行するので、透明なゲルが得られる。5%アセチル化キトサンの場合は、NaClとエポキシ基が多いと、NaOHなしで10時間でゲル化するが、エポキシ基が少ないとゲル化しにくい。アセチル化度が5%の場合はNaOHが0.5当量以下でないと沈澱するので、低架橋度のゲルは得られない。NaClを添加することによって、ゲル化時間の顕著な短縮が見られる。このNaClの効果は、カチオン化して溶解しているキトサンのコンホメーションと関係があると思われる。つまり、NaClがないと、キトサンは正荷電同志の反発によって伸びた状態が存在するが、NaClが添加されると遮蔽効果によって反

発がなくなり、分子鎖同志が近づきやすくなると考えられる。またNaOHを添加するとキトサンの正荷電が減少し、塩濃度も増加する。このために反発が抑制されて架橋反応が進む。また、当然アミノ基のプロトン化率も減少し、エポキシ基と反応しやすくなる。水溶液中でのアミノ基の反応性に関しては、高分子ビーズ表面のカルボキシル基とキトサンのアミノ基を水溶性カルボジミド等により結合する例がある⁵²⁾。13.4%アセチル化されたキトサンを0.1M酢酸中で反応させた場合は約10%の重量増加であるが、58%アセチル化されたキトサンの場合、中性の水溶液として用いているので結合量は30%程度に増加する。またNaClの効果も前と同様で、分子鎖間の反発の抑制効果がポイントとなっている。

8. むすび

キトサンの化学修飾反応と反応性について最近の研究進展をまとめてみた。各種誘導体とその機能および実用化例については他の成書²⁻⁵⁾を参照されたい。キトサンの化学反応性、誘導体の構造解析(置換基分布)、構造と機能の関係等についてさらなる研究の発展が望まれる。

文 献

- 1) Muzzarelli, R. A. A.: "Chitin", Pergamon, Oxford, pp. 115 - 150, 1977
- 2) 工業技術会編: "キチン・キトサンの開発と応用", 工業技術会, 1987(化学反応については, 栗田恵輔: pp. 57 - 75)
- 3) キチン・キトサン研究会編: "最後のバイオマサー

- キチン, キトサン”, 技報堂出版, 1988(化学反応については, 平野茂博: pp. 21 - 50)
- 4) キチン・キトサン研究会編: “キチン・キトサンの応用”, 技報堂出版, 1990(化学反応については, 栗田恵輔: pp. 45 - 70)
 - 5) Skjåk-Braek, G., T. Anthonsen, P. Sandford Eds.: “Chitin and Chitosan”, Elsevier Applied Science, London, 1989 (化学反応については, 平野茂博: pp. 37 - 43)
 - 6) 戸倉清一, 西 則雄: “反応性ポリマーの合成と応用” 遠藤 剛監修, シーエムシー, pp. 280 - 293, 1989
 - 7) Kurita, K., T. Sannan, and Y. Iwakura: *Makromol. Chem.*, **178**, 3197 - 3202, 1977
 - 8) Mima, S., M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 - 1917, 1983
 - 9) Domard, A. and M. Rinaudo: *Int. J. Biol. Macromol.*, **5**, 49 - 52, 1983
 - 10) Batista, I. and G. A. F. Roberts: *Makromol. Chem.*, **191**, 429 - 434, 1990
 - 11) Sannan, T., K. Kurita, and Y. Iwakura: *Makromol. Chem.*, **176**, 1191 - 1195, 1975
 - 12) Sannan, T., K. Kurita, and Y. Iwakura: *Makromol. Chem.*, **177**, 3589 - 3600, 1976
 - 13) Hirano, S., S. Kondo, and Y. Ohe: *Polymer.*, **16**, 622 - 622, 1975
 - 14) Hirano, S. and R. Yamaguchi: *Biopolymers.*, **15**, 1685 - 1691, 1976
 - 15) Moore, G. K. and G. A. F. Roberts: *Int. J. Biol. Macromol.*, **2**, 73 - 77, 1980
 - 16) 相羽誠一: 製品科学研究所研究報告, No. 112, 33 - 53, 1988
 - 17) Aiba, S.: *Int. J. Biol. Macromol.*, **8**, 173 - 176, 1986
 - 18) Kurita, K., S. Chikaoka, M. Kamiya, and Y. Koyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 927 - 930, 1988
 - 19) Aiba, S.: *Int. J. Biol. Macromol.*, **11**, 249 - 252, 1989
 - 20) Tian, C., Y. Jun, X. Rongnan, and X. Yan: *Chinese J. Appl. Chem.*, **6**, 90 - 92, 1989
 - 21) Kurita, K., Y. Koyama, S. Nishimura, and M. Kamiya: *Chem. Lett.*, 1597 - 1598, 1989
 - 22) Kurita, K., Y. Koyama, and S. Chikaoka: *Polym. J.*, **20**, 1083 - 1089, 1988
 - 23) Seo, T., Y. A. Gan, T. Kanbara, and T. Iijima: *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 997 - 1009, 1989
 - 24) Hirano, S. and T. Matsumura: *Carbohydr. Res.*, **165**, 120 - 122, 1987
 - 25) Loubaki, E., S. Sicsic, and F. Le Goffic: *Eur. Polym. J.*, **25**, 379 - 384, 1989
 - 26) Kurita, K., S. Nishimura, and T. Takeda: *Polym. J.*, **22**, 429 - 434, 1990
 - 27) 松村秀一, 韓 金城, 南 昌宏, 吉川貞雄, 刈米孝夫: 油化学, **38**, 492 - 500, 1989
 - 28) 公表特許公報, 昭60-500059
 - 29) 大槻荘一, 岩本令吉: 高分子論文集, **44**, 115 - 121, 1987
 - 30) Yalpani, M.: “New Developments in Industrial Polysaccharides”, V. Crescenzi, I. C. M. Dea, S. S. Stivala Eds., Gordon and Breach Science, New York, pp. 295 - 306, 1985
 - 31) Muzzarelli, R. A. A., F. Tanfani, M. Emanuelli, and L. Bolognini: *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1115 - 1121, 1985
 - 32) Muzzarelli, R. A. A., M. Weckx, O. Filippini, and C. Lough: *Carbohydr. Polym.*, **11**, 307 - 320, 1989
 - 33) Muzzarelli, R. A. A.: 文献5) の pp. 87 - 99
 - 34) Harris, J. M., E. C. Struck, M. G. Casa, M. S. Paley, M. Yalpani, J. M. Van Alstine, and D. E. Brooks: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **22**, 341 - 352, 1984
 - 35) 大宝 明: 文献3) の pp. 189 - 222
 - 36) Mitsutomi, M., A. Ohtakara, T. Fukamizo, and S. Goto: *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 871 - 877, 1990
 - 37) 内田 泰: 文献4) の pp. 71 - 98
 - 38) 夜久富美子, 田中龍太郎, 村木永之介, 藤島 静, 三輪谷利香: *Chem. Express*, **5**, 257 - 260, 1990
 - 39) Domard, A. and N. Cartier: *Int. J. Biol. Macromol.*, **11**, 297 - 302, 1989
 - 40) Defaye, J., A. Gadella, and C. Pedersen: 文献5) の pp. 415 - 429
 - 41) Hirano, S. and T. Osaka: *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1389 - 1391, 1983
 - 42) Nishimura, S., O. Kohgo, K. Kurita, C. Vittavatvong, and H. Kuzuhara: *Chem. Lett.*, 243 - 246, 1990
 - 43) Aiba, S., N. Minoura, K. Taguchi, and Y. Fujiwara: *Biomaterials.*, **8**, 481 - 488, 1987
 - 44) Senstad, C. and B. Mattiasson: *Biotechnol. Bioeng.*, **33**, 216 - 220, 1989
 - 45) Roberts, G. A. F.: 文献5) の pp. 479 - 485
 - 46) Arguelles-Monal, W., M. Garciga, and C. Peniche-Covas: *Polym. Bull.*, **23**, 307 - 313, 1990
 - 47) Shioya, T. and C. Rha: 文献5) の pp. 627 - 634
 - 48) Kim, S.-K. and C. Rha: 文献5) の pp. 635 - 642

- 49) Chavasit V. and J. A. Torres: *Biotechnol. Prog.*, **6**, 2
- 6, 1990
- 50) Aiba, S.: *Int. J. Biol. Macromol.*, in press
- 51) 相羽誠一: 製品科学研究所研究報告, No. 119, 印

- 刷中
- 52) Roberts, G. A. F. and K. E. Taylor: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 339 - 343, 1989
(平成2年9月14日受理)

ファイバースコープ

- | | |
|--|---|
| 1. ユニチカ, 毛玉防止ポリエステル裏地「ピリクリア」を開発。特殊交絡糸に特殊追燃, 熱セットを付与
(日織, 10/6) | 一本一本を蔦状に絡ませる技術を利用
(日経産, 10/31) |
| 2. 帝人, 長繊維不織布「ランパス」を開発。ポリエステルトウとポリプロピレンのネット状不織布を延展積層しニードルパンチで結合
(日本工, 10/8) | 9. 帝人, 森林浴のさわやかさを生み出す樹木の天然精油を芯に封入した繊維を開発した。ポリエステル繊維の芯に木曽ヒノキから抽出した天然精油「テルペン」を含むポリマーを封入したもの
(日経産, 11/17) |
| 3. 東レ, 顔料ブレンド方式による発色, 耐光性を向上した多色原着ポリエステル「リボラン」を開発。用途はカーシート
(織研, 10/9) | 10. 東レ, 原糸に抗菌剤を練り込み, 効果を保つナイロン糸を開発した
(日経産, 11/5) |
| 4. 日立電線・信越化学工業, 180°Cに耐える新プラスチック光ファイバーを開発。特殊なシリコン樹脂をファイバーのコアに使用
(日本工, 10/9) | 11. 三菱レイヨン, アクリルとレーヨンを組み合わせたソフトでドレープ性に富む人工皮革を開発した
(流通サービス, 11/2) |
| 5. ユニチカ, 強力レーヨンの生産を再開。オフセット印刷機の主要部品としての需要増に対応
(日経産, 10/18) | 12. 東レ, ポリエステル超極細繊維を生地に密生させた海洋生物の付着を防ぐ新素材の営業窓口を開設
(日経産, 11/16) |
| 6. 東洋紡, アクリル繊維「エクスラン」で新耐炎繊維「N-21」を開発。特殊な化学反応処理による加水分解によって耐炎性を付与
(織研, 10/24) | 13. 東レ, ポリエステル超極細繊維を使い湖沼や海を効率よく浄化するろ過装置を開発した。都と共同実験を開始する
(日経, 11/14) |
| 7. 日本原子力発電所・日本カーボン, 放射線を使った超耐熱炭化珪素繊維の量産化技術の開発に成功
(日本工, 10/25) | 14. クラレ, フッ素徐放性ポリマーを虫菌予防材として開発, 低濃度で長期間安全
(日経産, 10/24) |
| 8. 東レ, ポリエステル長繊維新素材「コンクレー」を開発。潜在多段高異収縮発現技術をベースに繊維の違う糸を組み合わせ, さらに単繊維 | 15. 大阪府立大, 周囲のpHに応じ物質の透過性を変えるマイクロカプセルを開発した。医薬品に利用
(日経産, 11/2) |
| | 16. HOYA, フッ化アルミ系ガラスのファイバー化に成功。YAGレーザーで高出力に対応できる
(日刊工, 10/30) |

片山大輔, 武田俊一 記