

甲壳素纳米纤维及其应用

Chitin nanofibers and their applications

星光 PMC 株式会社
技术本部 中川麻里
池田洋辅
柳堀有希乃
株式会社海洋纳米纤维
研究开发部 伊福佐苗

1. 序言

甲壳素是构成蟹、虾等甲壳类动物和昆虫外壳的成分，是一种丰富的自然资源。在工业中，主要通过蟹、虾等壳进行热碱处理脱蛋白，在进一步通过强酸脱钙来获得甲壳素。

甲壳素具有由 β -1,4 键连接的 N-乙酰基-D-葡萄糖胺的直链结构（图 1）。壳聚糖是甲壳素的脱乙酰衍生物，与甲酸、乙酸、丙酸等形成盐，在酸性条件下溶于水。

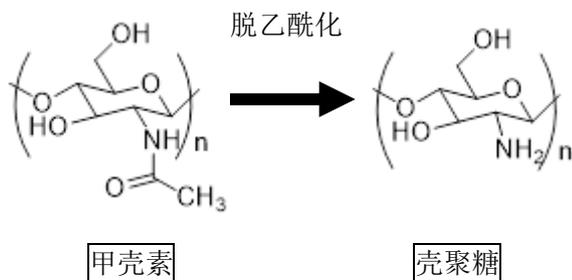


图 1. 甲壳素、壳聚糖结构图

甲壳素、壳聚糖的主要功效如下。

- 保湿
- 控制脂肪吸收
- 降低血液中胆固醇
- 调整免疫功能
- 皮肤、肉芽组织再生
- 抗菌

将甲壳素用特殊的溶媒溶解，加工成无纺布状或棉絮状的创伤包覆材料逐渐被商品化，广泛用于

人类和动物的医疗用途。

此外，尽管人们对甲壳素的其他用途也进行了各种研究，但实际应用的案例却不多。因甲壳素不溶于大多数溶剂和水，加工性差这一点是工业应用中的主要障碍。

2. 甲壳素纳米纤维

甲壳素纳米纤维是将甲壳素精制到纳米级别的纤维。甲壳素本来是一种结晶纤维，通过鸟取大学开发的解纤方法对其进行解纤，可以将其制成宽度约为 10 至 20 纳米的纳米纤维。¹⁾

甲壳素纳米纤维的特点之一是很容易分散在水中。如图 2 所示，相比与水混合时迅速沉淀的甲壳素粉末，甲壳素纳米纤维能形成半透明凝胶，保持在水中分散。因此，除了能够掺入化妆品等水性产品之外，还可以进行各种成型加工，譬如通过除水形成片材、通过冷冻干燥形成棉状材料。

甲壳素纳米纤维的基础研究，以鸟取大学为中心正在积极展开，该材料的各种功能也已被证实。据报道，将甲壳素纳米纤维涂抹在伤口和发炎部位能缓和伤口炎症。²⁾³⁾

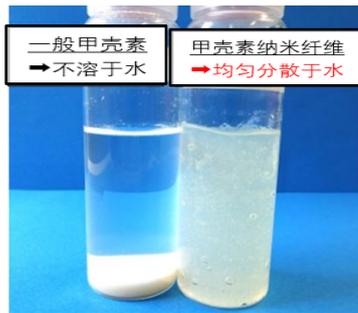


图 2. 甲壳素与甲壳素纳米纤维的水分散性

有趣的是，甲壳素纳米纤维在治疗伤口和炎症方面与甲壳素具有同样效果甚至超越甲壳素，已有研究表明其与类固醇药物的治疗效果相当。这说明将甲壳素转化为纳米纤维，使其生理效应得到了更大发挥。还有研究表明，将其涂于皮肤，纳米纤维薄膜能包覆皮肤，使皮肤滋润⁴⁾；用于植物，可促进植物生长，提高抗病性⁵⁾；与塑料复合，具有加固效果⁶⁾。因此，甲壳素纳米纤维是一种有望在医学、农业、工业等广泛领域得到应用的优质材料。（图 3）。

我集团旗下的海洋纳米纤维株式会社（以下称海洋纳米纤维）来为大家介绍该公司生产的甲壳素纳米纤维的特性以及工业上的使用现状。



图 3. 甲壳素纳米纤维的应用潜力

3. 甲壳素纳米纤维的生产与性状

海洋纳米纤维采用自有专利湿研磨法，以甲壳素为原料生产甲壳素纳米纤维。这些甲壳素纳米纤维有一部分在解纤前通过脱乙酰化变为壳聚糖。

甲壳素纳米纤维的性能如表 1 所示。这是一种宽为数十纳米，长为数微米的细长纤维。这种长径比高的纤维分散于水，甲壳素纳米纤维的水分散液触变性也高。图 4 显示甲壳素纳米纤维 S-HL-02 在 B 型粘度计检测下的转数与粘度的关系。其显示转数高粘度就低，转数低粘度就高，这说明 S-HL-02 是一种具有触变性的物质。触变性是指材料在拉伸或搅拌时流动顺畅，但在静止时不易流动或扩散的性质。在化妆品、食品以及工业应用中能体现出该性质的优势。譬如，将甲壳素纳米纤维混合到涂料中，涂料容易涂抹，涂层稳定不易流动。含有甲壳素纳米纤维的化妆品也同样，涂抹于皮肤时易推开，涂抹后不易脱落。

表 1. 甲壳素纳米纤维的性状

分质量	数万~数十万
纳米纤维尺寸	宽：数十纳米 长：数微米
形状	水分散液
pH	酸性—中性
乳化作用	有

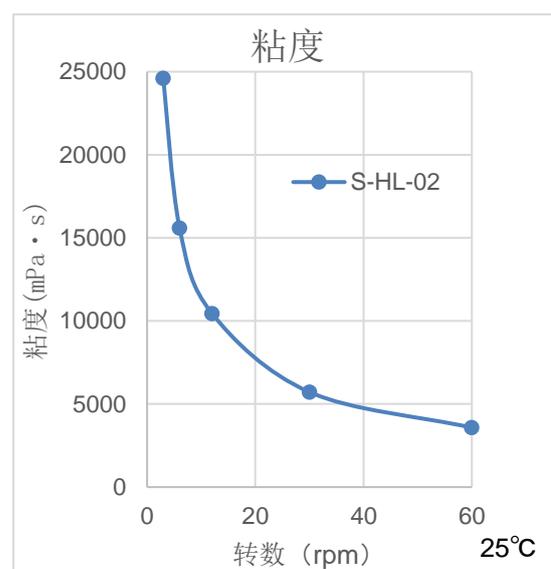


图 4. 甲壳素纳米纤维产品粘度

甲壳素纳米纤维产品的物性会根据解纤前甲壳素的脱乙酰化的程度而改变。海洋纳米纤维能根据鸟取大学研究成果的专有技术，设计出与用途匹配的甲壳素纳米纤维。

4. 甲壳素纳米纤维的工业界应用

目前，海洋纳米纤维正在展开 B2B 与 B2C 业务。B2B 业务是指将公司内部生产的甲壳素纳米纤维作为原材料提供给制造商，B2C 业务是指，在公司内部生产含甲壳素纳米纤维的成品。

4-1 应用于化妆品界

上述基础研究表明的甲壳素纳米纤维效应已被应用于医疗保健领域。

海洋纳米纤维生产的甲壳素纳米纤维代表产品的安全性试验结果如表 2 所示。S-HL-02 已被证实对皮肤和眼睛都安全，可用作人类化妆品原料。迄今已有多家化妆品厂商使用甲壳素纳米纤维，推出了数十种含甲壳素纳米纤维的产品。

此外，海洋纳米纤维已获得化妆品生产和销售许可，正在展开含甲壳素纳米纤维专有品牌化妆品的生产与销售。

表 2. 安全性试验结果

产品名	海洋纳米纤维 S-HL-02
敏感肌肤 24 小时斑贴测试	安全品
刺痛测试 (使用乳酸毒刺)	非刺激性
眼刺激性 (SIRC 细胞)	对象外*

*根据 OECD 测试指南 491 的标准，其不属于 UN GHS 指定的危险分类中的导致眼睛损伤/刺激的物质的分类对象。

甲壳素对解决皮肤问题有效，该公司针对皮肤敏感人群开发了包括护手霜、护手凝胶、面膜和头皮保护乳液等产品 (图 5)。



图 5. 自有产品 (KANI DANOMI™ 系列)

4-2 应用于宠物护理界

甲壳素已在动物医疗界得以应用，我们相信甲壳素纳米纤维也可以同样应用于动物护理产品。传统甲壳素存在上述加工性问题，局限于粉末、棉状、布料等形式，使用时必须以绷带包裹等形式固定在皮肤上。与此相比，甲壳素纳米纤维是分散在水中的凝胶，可以外涂的形式涂于皮肤。另外，甲壳素是源自食品的安全成分，通过舔食分散在水中的甲壳素，还能适用于口腔护理。

事实上，鸟取大学的基础研究报告称，通过服用甲壳素纳米纤维可以改善猫的牙龈炎⁷⁾。海洋纳米纤维的研究结果表明，甲壳素纳米纤维对口腔细菌牙龈卟啉单胞菌 (*Porphyromonas gingivalis*) 具有抗菌特性。牙龈卟啉单胞菌是一种引起人类和犬类牙周病的细菌，它在繁殖过程中会代谢出硫醇基化合物，是导致口臭的原因。

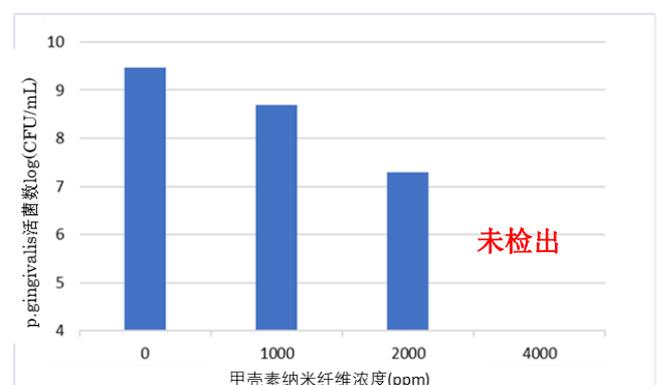


图 6. 甲壳素纳米纤维的抗牙龈卟啉单胞菌性能

图 6 显示了甲壳素纳米纤维存在与不存在情况下的牙龈卟啉单胞菌的培养测试结果。牙龈卟啉单胞菌的存活数随甲壳素纳米纤维的浓度而减少（即抑制细菌增殖），在 4000ppm 时，抗菌性几乎达到零增殖。这些结果表明，甲壳素纳米纤维对维持犬猫口腔健康有着显著效果。

基于这些研究成果，海洋纳米纤维现为动物医院提供犬猫用保湿护肤品产品和口腔护理产品。

5. 结语

本文介绍了甲壳素纳米纤维及其应用。通过将甲壳素转化为纳米纤维，可均匀分散在水中，克服了传统加工性问题。用于食品、化妆品和动物护理产品，进一步拓展了甲壳素的发展空间。

目前，很多领域都在研究甲壳素纳米纤维，海洋纳米纤维也在考虑将甲壳素纳米纤维的用途扩大到市场更大的工业和农业领域。希望通过利用废弃蟹壳的生态技术，为人类的幸福生活提供更多帮助。

《参考文献》

- 1) 专利号第 5186694
- 2) R. Izumi, et. al., *Carbohydrate Polymers* 123 (2015) 461.
- 3) R. Izumi, et. al., *Carbohydrate Polymers* 146 (2016) 320.
- 4) I. Ito, et. al., *Carbohydrate Polymers* 101 (2014) 464.
- 5) H. Kaminaka, et. al. *Frontiers in Plant Science*, 6, 1 (2015).
- 6) S. Ifuku et al., *Green Chem.*, 2011, 13, 1708.
- 7) K. Harada et. al., *Thai J Vet Med.* 2022. 52(4): 769.

研究员简介



星光 PMC 株式会社
技术本部
技术企划部
科长 中川 麻里
(Mari Nakagawa)



株式会社海洋纳米纤维
研究开发部
部长 伊福 佐苗
(Sanae Ifuku)



星光 PMC 株式会社
技术本部
技术企划部
主任 池田 洋辅
(Yosuke Ikeda)



星光 PMC 株式会社
技术本部
技术企划部
柳堀 有希乃
(Yukino Yanagibori)