

ハイテクウール新素材の開発に関する研究 —ハイテクウール新素材の成形化に関する研究—

柴山幹生、加藤一徳、森 彬子

要 旨

羊毛より抽出したウールケラチンタンパク質を活用した生分解性プラスチックを開発するため、還元剤で抽出したケラチン水溶液より噴霧乾燥とアセトン析出の2方法により微粉化したケラチン粉末の成形化を検討した。その結果、可塑剤としてグリセリンを添加し、適切な成形条件を選択することで、柔軟で透明感のある良好なケラチン成形板を得た。得られた成形板は、高い吸放湿性や、分解速度の速い生分解性を有しており、生分解性プラスチックとして応用が可能と考えられた。

1 はじめに

プラスチックは、軽量で丈夫、化学的に安定で腐りにくい、加工性が良い、低価格であるなど優れた特徴を多く有することなどから、20世紀の大量消費時代を代表する素材である。反面、これらの優れた特徴が消費後の廃棄段階では短所となり、自然界では分解されにくいため、ゴミとして大量に出されるプラスチック製品の処理が地球規模の大きな環境問題となっている。こうした背景の下、微生物等により容易に分解されることで、環境への負荷を少なくする生分解性のプラスチックが注目を集め、現在その実用化への取り組みが様々な分野で活発に行われている。生分解性プラスチックの製造方法には、微生物合成法、化学合成法、天然高分子の材料化などがある。従来より、我々は天然高分子である羊毛の生分解性に着目し、その主成分のケラチンタンパク質とポリビニルアルコールとを複合した

繊維の製造技術について研究を進めてきた[1]。

本研究では、こうした一連の研究の中で得た、羊毛からのケラチンタンパク質抽出技術、繊維化技術の成果を基に、ケラチンタンパク質の応用の一環として、ケラチンタンパク質粉末の成形化を研究し、生分解性プラスチックへの利用の可能性について検討した結果を述べる。

2 実験方法

2.1 ケラチンタンパク質粉末の作製

羊毛からのケラチンタンパク質の抽出は、板津ら[2]の高温還元抽出法により行った。

まず、羊毛トップを原料とし、メタ重亜硫酸ナトリウム（還元剤）、8M尿素水溶液（タンパク質変性剤）、ドデシル硫酸ナトリウム（界面活性剤）を使用して染色用ミニカラー（テクサム技研㈱製）で100℃×30分処理することにより、ケラチンタンパク質の抽出液

を得た。残留不溶物をろ別後、分画分子量約12,000～14,000のセルロースチューブ膜を用いた透析により過剰の試薬を取り除いて、粉末調整用のケラチンタンパク質溶液とした。

粉末化は2方法により作製した。1つは、ケラチンタンパク質溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、噴霧乾燥機（ヤマト科学（株）製）により温度140℃の熱風中に、噴霧乾燥して粉末（以下、ケラチン粉末（噴霧）と称す）にした。

もう1つは、ケラチンタンパク質溶液をアセトン溶液に混合、攪拌してケラチンタンパク質を析出、沈殿させた。その後遠心分離、風乾して得た乾燥物をボールミル（株）ダルトン製で粉砕し、粉末（以下、ケラチン粉末（析出）と称す）にした（図1）。

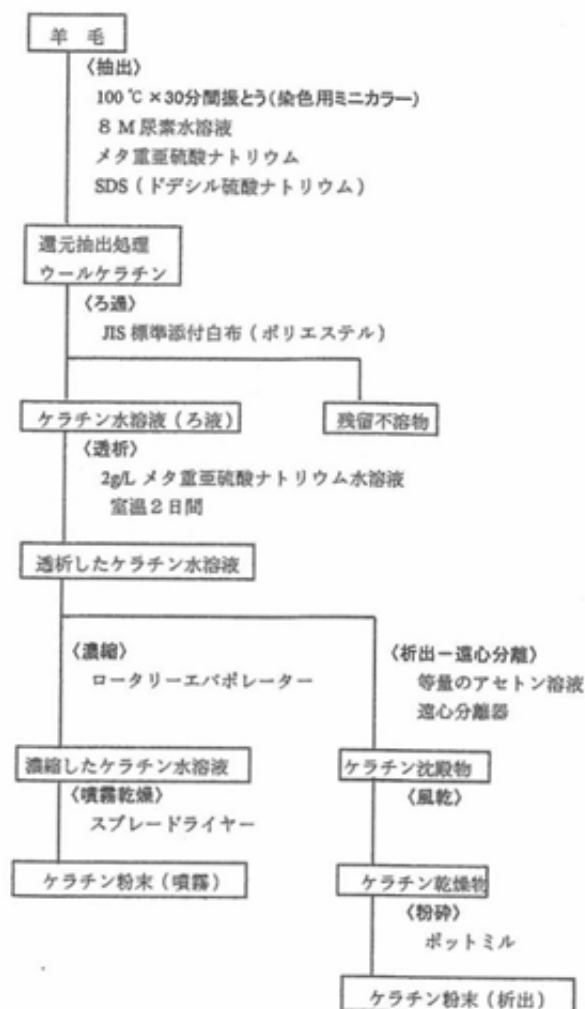


図1 ケラチン粉末の製造方法

2. 2 加熱圧縮成形

ケラチン粉末からの成形化は、加熱圧縮成型機（株）東洋精機製作所製）を用いた。型枠は容積40×40×4mm角をくり抜いたステンレス製の外枠と、粉末を上下よりサンドイッチ状にして圧縮する40×40×2mm角の二枚のステンレス板の組合わせを使用した。成形は試料粉末2gを、一枚のステンレス板を底部に組込んだ外枠に充てんしてから、上にもう一枚のステンレス板を載せた型枠を、加熱圧縮成型機にセットして、予熱を与えてから加熱圧縮しケラチン粉末の成形板（以下、ケラチン成形板と称す）を得た。ケラチン成形板は型枠を冷却した後、取り外し、風乾して、種々の測定に供した。

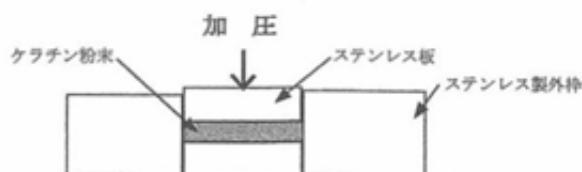


図2 成形用型枠

2. 3 ケラチン粉末の性状

(1) 粉末の形状及び粒径

作製したケラチン粉末の形状を走査電子顕微鏡（SEM 日本電子（株）製）により観察した。また、その粒子径をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（株）堀場製作所製）にて計測した。

(2) 熱分析

成形条件の基礎データを得るため、ケラチン粉末の熱分解温度等の熱特性を示差熱量-熱重量分析計（TG-DTA（株）島津製作所製）により測定した。測定条件は、空気雰囲気中で昇温速度10℃/min、白金セルにて行なった。

(3) 電気泳動

抽出したケラチンタンパク質の分子量を、

電気泳動システム（バイオラッド社製）を用い、変性ポリアクリルアミドゲル電気泳動法（SDS-PAGE法）から計測した。泳動条件は試料10 μ lで、分子量マーカー（バイオラッド社製）を用い、200V（定電圧）で行った。泳動後の電気泳動パターンはゲル染色剤で評価した。

(4) 赤外分光

作製したケラチン粉末及びケラチン成形板の化学構造をフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR（株）島津製作所製）で測定した。分析は測定した吸光度スペクトルを二次微分処理（Savitsky-Golay法）して行った。

2. 4 ケラチン成形板の物性

(1) 曲げ特性

ケラチン成形板の曲げ特性をJIS k 7171に準じ、万能材料試験機（株）島津製作所製）を用い試料幅40mm、試料厚1mm、支持間隔30mmの三点曲げ強度により測定した。

(2) 吸水度

80℃で真空乾燥したケラチン成形板を20℃の水中に24時間浸漬し、前後の重量変化を秤量して、下式から吸水度を求めた。

$$\text{吸水度}(\%) = \frac{\text{浸漬で増加した水分重量}}{\text{ケラチン成形板乾燥重量}} \times 100$$

(3) 水分率

20℃、RH65%及びRH90%の雰囲気中に24時間放置したケラチン成形板の重量を測定し、その後80℃で4時間真空乾燥した。乾燥前後の重量変化から水分率を求めた。

$$\text{水分率}(\%) = \frac{\text{増加した水分重量}}{\text{ケラチン成形板乾燥重量}} \times 100$$

(4) 吸湿率

80℃で真空乾燥したケラチン成形板を、臭化カリウム水溶液でRH90%に調整したデシ

ケーターに入れ、20℃の雰囲気中に15日間放置して、その重量変化から吸湿率を測定した。

$$\text{吸湿率}(\%) = \frac{\text{吸湿した水分重量}}{\text{ケラチン成形板乾燥重量}} \times 100$$

(5) 放湿率

前述のRH90%で15日間吸湿させた試料を、塩化カルシウム水溶液でRH40%に調整したデシケーターに入れ、20℃の雰囲気中にそのまま15日間放置して、その重量変化より放湿率を測定した。

$$\text{放湿率}(\%) = \frac{\text{放湿された水分重量}}{\text{RH90\%で吸湿した水分重量}} \times 100$$

(6) 生分解性

土の表層20cm位までをよく耕した後、表面から約10cm程度のところに試験片を入れたポリエチレン製のネットを埋め戻す、フィールドテストにて生分解性を検討した。評価は、外観などより目視にて行った。

3. 結果と考察

3. 1 ケラチン粉末の性状

成形条件や、成形板の物性に影響を与えると思われる粉末の形状や粒径、熱的特性、分子構造などを調べるため、SEM観察、粒径分析、熱分析（TG-DTA）、赤外分光分析を行った。

(1) 外観及び粒径

前述の2.1の手順で作製した2種類のケラチン粉末をSEM観察した外観写真を図3、4に示す。ケラチン粉末（噴霧）の形状は球形をしており、粒子径の大きいものは平滑な形状を保っているが、粒子径が小さくなると熱収縮現象と思われる表面の皺が見られた。粒子径は平均粒子径約8ミクロンで、最小粒子径約2ミクロンから最大粒子径約30ミクロンと狭い粒度分をしており、粒子径は揃っている。

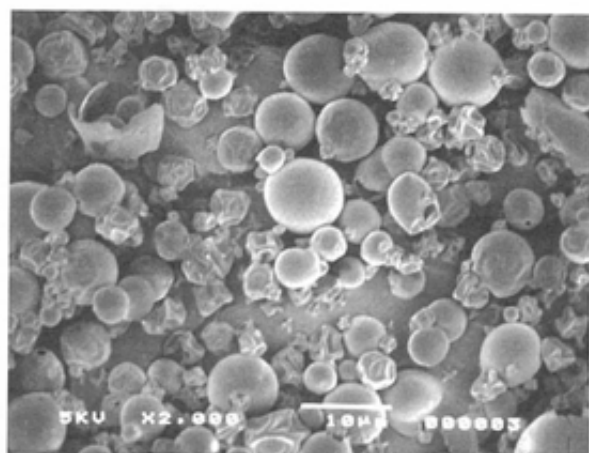


図3 ケラチン粉末(噴霧)の電子顕微鏡写真

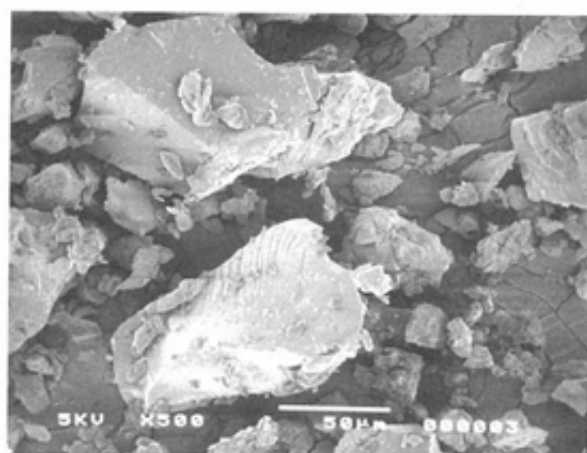


図4 ケラチン粉末(析出)の電子顕微鏡写真

一方、ケラチン粉末(析出)はセラミック製ボールによる破壊粉碎処理であるため、その外観は塊状で、大小様々な形状をしている。粒子径は平均粒子径約70ミクロン、最小粒子径約2ミクロンから最大粒子径約450ミクロンとケラチン粉末(噴霧)に比べ粒子径、粒度分布ともかなり大きな値となった。図5に2つのケラチン粉末の粒度分布を測定した結果を示す。

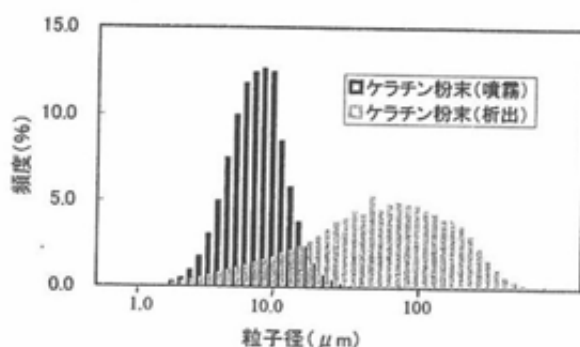


図5 ケラチン粉末の粒度分布

ただ、この粒度分布や、粒径の大きさの相違などは成形性に対しては大きな影響因子とはならなかった。

(2) 熱分析

ケラチン粉末より成形板を作製する時の成形温度を検討するため、試料粉末のTG-DTA計測を行った。図6にケラチン粉末(噴霧)を、図7にケラチン粉末(析出)を測定したTG-DTA曲線を表す。

両粉末ともに約220℃近辺からDTA曲線上に発熱ピークが認められた。また、同様にTGA曲線上にも同一温度近くから、試料重量の大幅な減少が認められた。このことから、このピークは熱分解による発熱ピークで、約220℃は熱分解点と考えられた。したがって、これ以下の成形温度で加熱圧縮成形試験を行うのが望ましいと判断した。

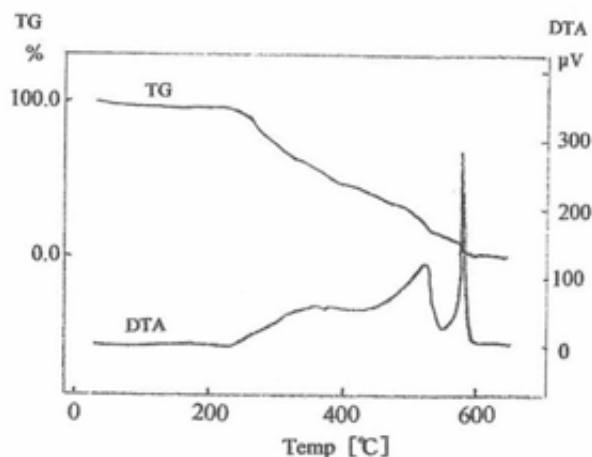


図6 ケラチン粉末(噴霧)のTG-DTA曲線

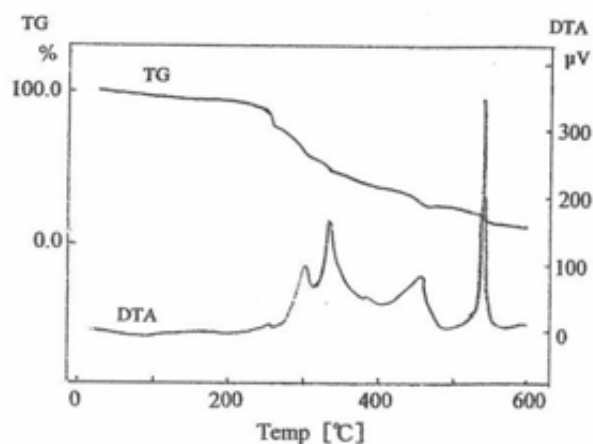


図7 ケラチン粉末(析出)のTG-DTA曲線

(3) 分子量

一般的に、化合物からフィルム、繊維、プラスチック等の成形物を得るには、その原料分子の分子量がある程度大きくないと、良好な成形物を形成できない、あるいは実用的な強度を有する成形物とはならない。これまで、我々も過酸化水素による酸化抽出法で得た低分子量の羊毛ケラチンを使用して、キャスト法による成膜を検討したが、十分な強度を持つフィルムを得ることはできなかった。

一方、還元抽出法では高分子量の羊毛ケラチンが得られると言われているが、抽出条件によっては主鎖のポリペプチドが切断され低分子量化する考えられる。そこで、羊毛から抽出した水溶液中のケラチンタンパク質の分子量を電気泳動法により測定した(図8)。

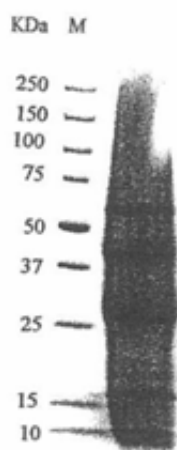


図8 ケラチン溶液の電気泳動パターン
M: 分子量マーカー

羊毛ケラチンは、シスチン(Cys)含量の低い(低硫黄成分)タンパク質(分子量約5万)と、Cys含量の高い(高硫黄成分)タンパク質(分子量約2万)の2種類に大別される。図8より低硫黄成分タンパク質、高硫黄成分タンパク質を示すバンドはともに認められた。このことから、適切な成形条件を選択すれば、この溶液より作製したケラチン粉末より成形板を得ることは十分に可能であると判断され

た。

(4) 赤外分析

羊毛ケラチンは、天然の架橋構造(シスチン架橋-S-S-結合)を備えているため不溶性であるが、このシスチン架橋を開裂すれば可溶化する。この開裂方法の一つが、前述の還元剤による開裂法で、使用する還元剤の種類により抽出されるケラチンタンパク質の構造が異なる。本研究で使用したメタ重亜硫酸ナトリウムによる還元抽出では、次式に示すように-S-S-結合は亜硫酸塩により開裂し、システイン-S-スルホン酸塩(ブンテ塩、-S-SO₃⁻)残基とシステイン(-SH)残基が生成する。このブンテ塩残基の存在により、抽出されたケラチンタンパク質は水溶性を示す。



そこで、作製した二種類のケラチン粉末のブンテ塩残基の存在を、三輪らのフーリエ変換赤外分光法を用いた、アミノ酸残基の特性吸収帯の二次微分スペクトル(ピークの分離)の解析法により確認した[3]。解析したケラチン粉末の二次微分スペクトルを図9に示す。

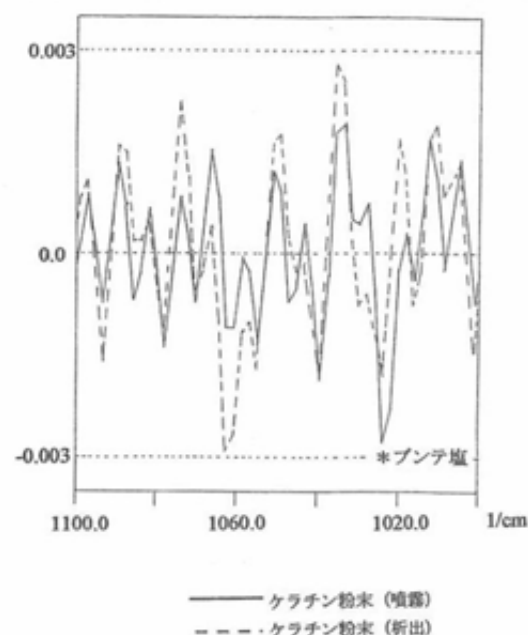


図9 ケラチン粉末の2次微分スペクトル

ブンテ塩残基の赤外光の吸収帯は 1022cm^{-1} 付近にあるが、図より明らかなように、二種類の粉末とも明瞭な吸収ピークが認められた。また、ブンテ塩量（ピーク値の大きさ）はケラチン粉末（析出）がケラチン粉末（噴霧）の約2/3であった。ブンテ塩残基の存在が確認されたので、水に対する溶解性を調べた。その結果、ケラチン粉末（噴霧）は水溶性を示したが、ケラチン粉末（析出）は不溶性であった。この不溶性の原因としては、ブンテ塩残基が少ないこと、タンパク質やポリビニルアルコール樹脂のホルマリンによる不溶化と同様な現象がアセトンでも生じていること、あるいは活性の高いシステイン残基によるシスチン再架橋などが想定されるが、その解析は今後の検討課題となった。

3. 2 成形性

加熱圧縮成形は、所定のケラチン粉末を充てんしたステンレス製型枠を各成形温度に調整した加熱圧縮成形機にセットした後、圧力1MPaで5分間予備加熱してから、10MPaの圧力で10分間加熱して成形する方法で全試験を行った。

(1) ケラチン粉末（噴霧）の成形

最初に、ケラチン粉末（噴霧）のみを使用して温度範囲 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ で予備的に成形試験を行ったところ、中央部に僅かに半透明の溶融成形した部分が見られるが、その他は粉末のまま固まった状態（手で触ると崩壊する）の成形板しか得られなかった。これは、加熱圧縮時に可塑性が不足し、十分な溶融状態が生じなかったためと考えられた。そこで、可塑性と柔軟性付与を目的に、化粧品等で保湿剤として利用されるポリオール化合物のグリセリンを添加して成形性の向上を検討した。

また、羊毛やコラーゲンなどの動物性タンパク質に対し、軟化温度を引き下げる可塑剤効果として働くことが報告[4]されている水も検討したが、ケラチン粉末（噴霧）は水溶性であるため、少量の水を加えただけで、ゲル状に固まって成形することは不可能であった。

試験はグリセリンを試料粉末に対し10、20、30%の添加量として、温度範囲 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ で実施した。しかし、後述するように 180°C 以上になると強い発泡現象や黄変が生じ、良好な成形板が得られなかったため、以後成形温度は 160°C までとして評価した（表1）。

グリセリン添加量が10%では、温度が低いと外周部に若干粉末固化の部分が存在し、硬く脆い成形板となった。逆に 160°C の高温では、透明性の良い成形板が得られるが、発泡現象や軽い黄変が生じた。また、グリセリンの添加量が増加するにしたがい粉末状態は解消し、全体に溶融成形状態を形成していったが、透明性の良好な成形板とはならなかった。これは、試料粉末に対し添加したグリセリン

表1 ケラチン粉末（噴霧）の成形性(1)

成形温度	グリセリン添加量(エタノール0cc)			
	0%o.w.p	10%o.w.p	20%o.w.p	30%o.w.p
100°C	×	△/C	△/B	△/A
120°C	×	△/C	△/B	△/A
140°C	×	△/C	△/B	△/A
160°C	×	○/C(発泡)	○/B(発泡)	○/A(発泡)

×：成形不能 〈透明性〉 〈柔軟性〉
 ◎：非常に良好 A：柔軟性大
 ○：良好 B：柔軟性中
 △：劣る C：硬く、脆い

表2 ケラチン粉末（噴霧）の成形性(2)

成形温度	グリセリン添加量(エタノール2cc)			
	0%o.w.p	10%o.w.p	20%o.w.p	30%o.w.p
100°C	△/C	△/C	◎/B	◎/A
120°C	△/C	△/C	◎/B	◎/A
140°C	△/C	○/C	◎/B	◎/A
160°C	○/C(発泡)	○/C(発泡)	◎/B(発泡)	◎/A(発泡)

×：成形不能 〈透明性〉 〈柔軟性〉
 ◎：非常に良好 A：柔軟性大
 ○：良好 B：柔軟性中
 △：劣る C：硬く、脆い

の粘度が高いことで、粉末中に均一に混合されないため、良好な成形性が得られなかったためと考えられた。そこで、グリセリンの均一な混合を図るため、粉末を溶解せず、化学変化も生じさせないエチルアルコールの利用を検討した。成形試験は、エチルアルコール2ccに所定量のグリセリンを溶解した添加液をケラチン粉末に添加して行った。結果を表2に示すが、エチルアルコールだけでも成形板を得ることはできたが、透明性が劣り、材質も硬くて脆いものであった。そこにグリセリンが加わると成形性は著しく改善され、柔軟で透明感の高い成形板が作製できた。特に、グリセリン添加量20%、加熱温度120℃の成形が柔軟性、透明性ともに良好な最適条件であることが分かった。これ以上の温度になると柔軟性、透明性には大きな変化はないが、熱変色が生じ成形板は黄変した。また、160℃になると前述と同様に成形板に発泡痕が生じた。

(2) ケラチン粉末（析出）の成形

ケラチン粉末（噴霧）と同じく可塑剤にグリセリンと水を選択し、ケラチン粉末（析出）の成形条件を検討した結果を表3に示す。ケラチン粉末（噴霧）とは異なり、エチルアルコール成分だけでは熔融状態にならず粉末が固まっただけの成形板しか得られなかった。グリセリンを添加すると、同様に成形性は著しく改善し柔軟性を増すが、良好な成形板を得るには30～50%と多量のグリセリンの添加が必要であった。また140℃以上の高温になると熱変色を示し、160℃では発泡現象を生じることも分かった。この結果、成形温度120℃、30～50%グリセリン添加量が、最適成形条件であった。

次に、ケラチン粉末（析出）が水に不溶で

表3 ケラチン粉末(析出)の成形性(1)

成形温度	グリセリン添加量(エタノール2cc)			
	0%o.w.p	10%o.w.p	30%o.w.p	50%o.w.p
100℃	×	○/C	○/C	△/B
120℃	×	○/C	○/C	○/B
140℃	×	○/C	○/C	○/B
160℃	×	○/C	○/C	○/B

×：成形不能 〈透明性〉 〈柔軟性〉
 ○：非常に良好 A：柔軟性大
 ○：良好 B：柔軟性中
 △：劣る C：硬く、脆い

表4 ケラチン粉末(析出)の成形性(2)

成形温度	水添加量(エタノール2cc)			
	0%o.w.p	10%o.w.p	20%o.w.p	30%o.w.p
100℃	×	○/C	○/C	○/C
120℃	×	○/C	○/C	○/C
140℃	×	○/C	○/C	○/C
160℃	×	○/C(発泡)	○/C(発泡)	○/C(発泡)

×：成形不能 〈透明性〉 〈柔軟性〉
 ○：非常に良好 A：柔軟性大
 ○：良好 B：柔軟性中
 △：劣る C：硬く、脆い

ある性質を利用して、水を可塑剤とする成形を試みたが、少量の水だけを粉末に均一に混合することは難しく良好な成形板は得られなかった。そのため、前述と同様にエチルアルコール2ccに所定量の水を混合した溶液を添加剤として検討した(表4)。水の添加量が増加するにつれ、成形性は向上し、柔軟で透明感の優れた成形板が得られた。特に、100～120℃の温度域では水の蒸発が少ないため、最も透明感のある良好な成形板が得られた。一方、160℃の高温になると著しい発泡現象が生じることも分かった。ただ、この方法で得られた成形板は、成形直後は大きな柔軟性を有していたが、時間の経過とともに、すなわち水分の蒸発にともなって成形板の柔軟性は消失し、硬くて脆くなり、形状も湾曲する問題点が生じた。この傾向は温度が高い程顕著であった。

4 成形板の各種性能

4.1 水に対する特性

羊毛や絹など動物性タンパク質よりなる天然繊維は、優れた吸水・吸放湿機能を有しており、これが石油から製造した合成繊維には無い大きな特徴となっている。この特性が、羊毛より抽出したケラチンタンパク質で作製した成形板にも継承されているか調べた。

(1) 吸水度と水分率

ケラチン成形板の吸水度と、湿度RH65%とRH90%の雰囲気中における水分率を測定した結果を表5に示す。試料には、ともにグリセリンを添加し加熱温度120℃で成形した良好な成形板を供した。

表5 ケラチン成形板の水分特性

ケラチン成形板(噴霧)			
グリセリン添加量	10%o.w.p	20%o.w.p	30%o.w.p
吸水度	48.2%	44.7%	38.6%
水分率(RH65%)	6.6%	8.6%	9.9%
水分率(RH90%)	10.2%	11.9%	15.9%
ケラチン成形板(析出)			
グリセリン添加量	10%o.w.p	30%o.w.p	50%o.w.p
吸水度	24.5%	22.5%	22.0%
水分率(RH65%)	5.5%	7.7%	7.3%
水分率(RH90%)	8.8%	10.7%	11.3%

ケラチン成形板(噴霧)は水溶性のケラチン粉末より成形したため、当初水溶性と考えた。確かに、成形直後は常温でも水中に浸漬すると直ちに膨潤し、徐々に溶解しながら最終的に完全溶解した。しかしながら、空気中で長期間放置すると吸水度の測定が可能まで不溶化していた。原因としては、成形板を構成するケラチン分子中の高活性なシステイン残基(-SH)が、再結合し不溶性の-S-S-架橋を生じるためとも考えられるが、現段階では不明である。

ケラチン成形板(噴霧)の吸水度は、自重の約50%弱と高い吸水性を示した。一方、ケラチン成形板(析出)の吸水度は20%強で、ケラチン成形板(噴霧)の約1/2と性能は劣った。これが、後述の生分解性に大きな影響

を与えられた。グリセリンの添加に対しては、両成形板とも添加量の増加とともに吸水度は低下していったが、成形板中に含有しているグリセリンが、水中に滲み出るためではないかと思われる。

水分率についても同様に、ケラチン成形板(噴霧)が僅かではあるが、ケラチン成形板(析出)より全体的に高い値を示し、吸水性が高いことが確認できた。ただ、グリセリン添加量に対しては、水分率はグリセリンの吸湿効果から吸水度とは逆に増加していった。

(2) 吸放湿特性

ケラチン成形板の吸放湿特性を調べた。試料は、上記と同じ120℃で作製したケラチン成形板を使用した。その際、重量約2gの毛織物(JIS添付白布)を対照試料として試験した。図10、11に乾燥状態から20℃、RH90%雰囲気中に放置したケラチン成形板の吸湿率の経時変化を測定した結果を示す。どちらの成形板も、ほぼ同様な吸湿特性を示した。経時的には、毛織物が初期の吸湿性が高く、ほぼ1日で降伏吸湿率(吸湿率速度の変更点)に達し、その後は飽和状態を示した。それに対し、ケラチン成形板は初期の吸湿率は毛織物の半分、降伏吸湿率も約4日と劣るが、降伏吸湿率以後も増加傾向を示し、最終的には毛織物を上回る最大約30%の吸湿率となった。毛織物は細い繊維の集合体で表面積が大きいいため、素早く水分を吸湿できる。一方、ケラチン成形板は表面積が少ないため、自身のもつ吸湿能力を発揮するには時間を要するためと考えられる。

次にケラチン成形板が吸湿した水分をどの程度放湿するかを検討した。図12にケラチン成形板(噴霧)、図13にケラチン成形板(析出)の放湿率の15日間の経時変化を示す。明らか

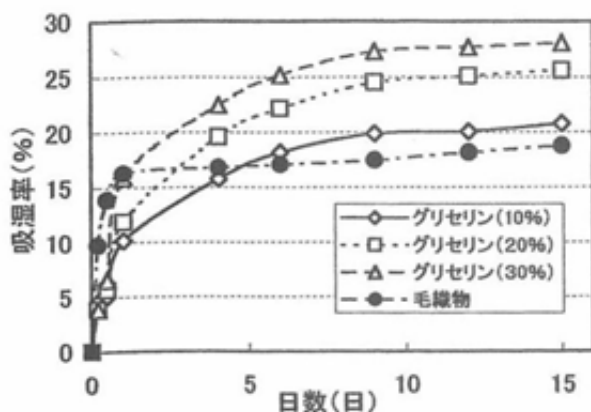


図10 ケラチン成形板(噴霧)の吸湿特性

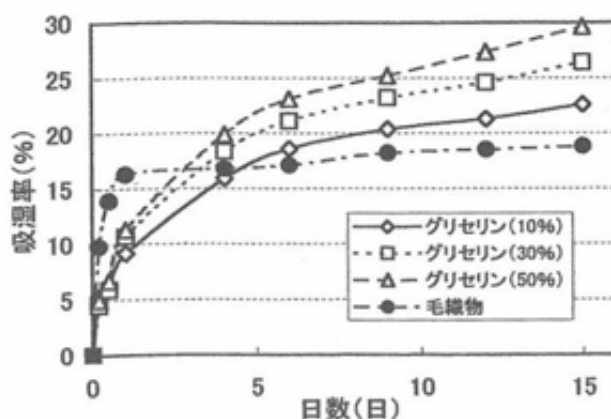


図11 ケラチン成形板(析出)の吸湿特性

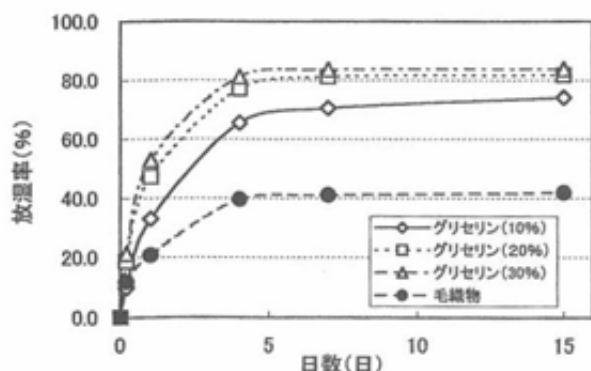


図12 ケラチン成形板(噴霧)の放湿特性

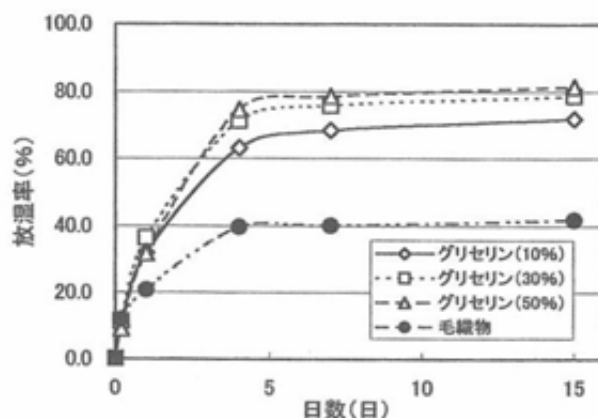


図13 ケラチン成形板(析出)の放湿特性

に、対照の毛織物に比べケラチン成形板は約2倍の大きな放湿性を有していることが認められた。ケラチン成形板の種類の違いによる放湿性の相違はなく、グリセリン添加量が多いほど、放湿率は高い値となった。また、どのケラチン成形板も約3～4日で放湿の飽和点に近づき、それ以後放湿率はほとんど増加しないことが分かった。

以上のことより、ケラチン成形板は元の原料である羊毛に比べて、水分の吸放湿特性に優れた素材であることが確認できた。

4. 2 曲げ特性

生分解性プラスチックとして、どの程度の力学物性を有しているかを調べるため、最適成形条件120℃で成形したケラチン成形板(噴霧)の曲げ特性を測定した(図14)。グリセリン添加量10%で、最大曲げ強度約13MPa、曲

げ弾性率約600MPaが、30%になると約3MPaと約77MPaに極端に低下し、グリセリンの量に強く依存することが分かった。

現在実用化されている生分解性プラスチックと比較すると、曲げ強度に関しては、柔軟性の大きいポリカプロラクトン系の14～26MPaに近く、高剛性のポリ乳酸系の70～100MPaの約1/6である。曲げ弾性率についても同様にポリカプロラクトン系の280～540MPa

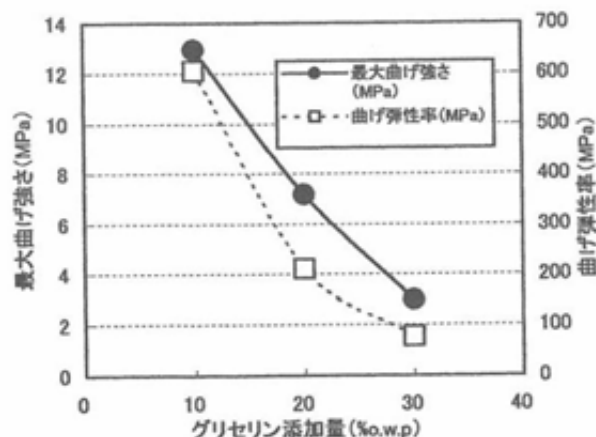


図14 ケラチン成形板(噴霧)の曲げ特性

をやや上回り、ポリ乳酸系の3700MPaの約1/6となり、ポリカプロラクトン系に似た曲げ特性を有していることが分かった。

4. 3 生分解性

生分解性の評価については、リン酸緩衝液中での加水分解、活性汚泥中での分解、酵素分解、土中埋設による分解など多くの方法が提案されているように、試料の形状や分解方法によってデータは全く異なる。本研究では、用意する土の性状に依存はするが実用的な生分解性に最も近い評価法である土中埋設テスト（フィールドテスト）で検討した。試験は、土中微生物が活発に働く7月中旬から活性度が衰える11月中旬までの四ヶ月間、肥沃な土壌中で実施した。成形温度120℃、グリセリン添加量10%で作製したケラチン成形板を試験片に供した。同時に140℃のケラチン成形板も埋設したが、生分解性に相違は見あたらなかった。図15に土中埋設前のケラチン成形板の外觀写真を示す。

土中埋設2週間で、ケラチン成形板（噴霧）は吸水し柔らかく透明感が消え、体積が約1/2にまで減少して生分解が相当進んでいた。一方、ケラチン成形板（析出）は吸水して柔らかく、透明性が消失した状態になっていたが、体積減少は見られず生分解はそれ程進んでなかった。

1ヶ月経過すると、ケラチン成形板（噴霧）はネット中にもはや残存せず、完全に生分解されていた。しかし、ケラチン成形板（析出）は表面や端部が浸食されてやや丸みを帯びた外觀になってはいたが、強度は当初の物性に近い状態を保持していた。

2ヶ月経過では、ケラチン成形板（析出）に植物の根が絡みつき、全体も浸食され、体

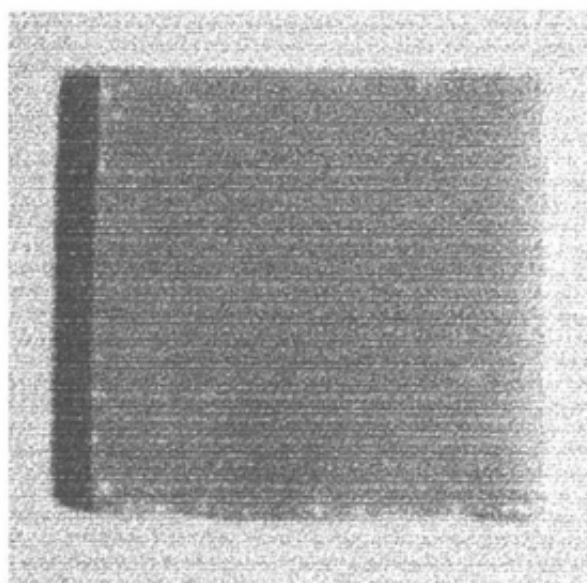


図15 土中埋設前のケラチン成形板(析出)

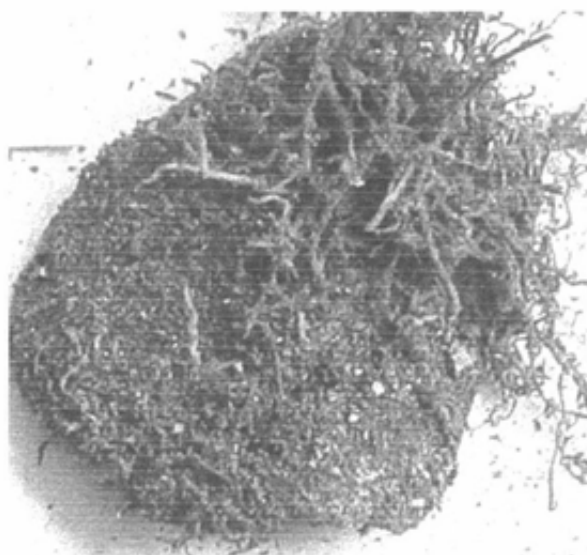


図16 2ヶ月経過後のケラチン成形板（析出）

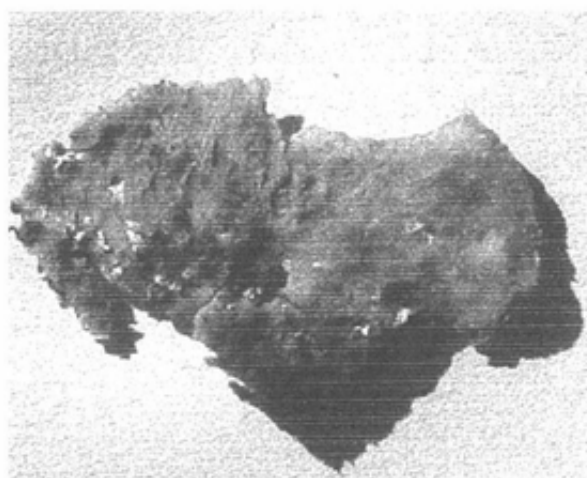


図17 3ヶ月経過後のケラチン成形板（析出）

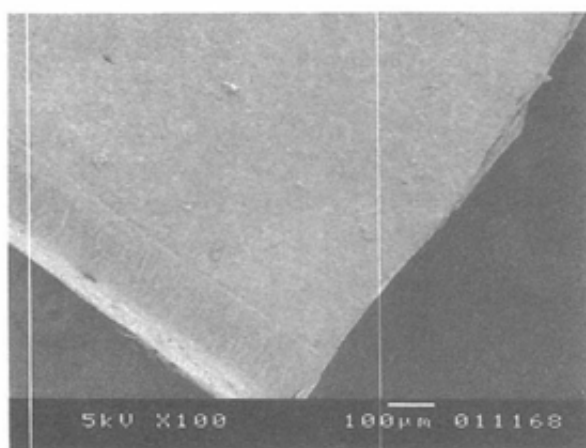


図18 土中埋設前のケラチン成形板(析出)のSEM写真

積が2/3程までに減少して、生分解が進んでいた(図16)。3ヶ月経過すると、植物の根はさらに付着し、植物が分解物を栄養源としていることが推察された。また、体積は当初の約1/5と生分解が急速に進んでいた。図17は表面の土を洗い落とした後の生分解されたケラチン成形板(析出)の写真で、埋設前の外観に対し崩壊が進んでいることを表している。また、図18、19に同じ試験片をSEM観察した結果を示すが、生分解された成形板の表面には無数の微孔が見られ、ブロック状に崩壊が進んでいることが分かる。

4ヶ月経過すると、ネット中に残存片はなく、完全に生分解されていた。これらの結果から、2種類のケラチン成形板はともに良好な生分解性を有するものの、その分解速度には相違が見られ、水溶性のケラチン粉末(噴霧)より成形したケラチン成形板(噴霧)は急速な生分解性を有していることが分かった。この分解速度の相違については、ケラチン成形板の吸水性の差異や、-S-S-架橋構造などが影響していると推察されるが、特定するにはさらに詳細な検討が必要である。

おわりに

本研究では、羊毛より還元剤を用いてケラ

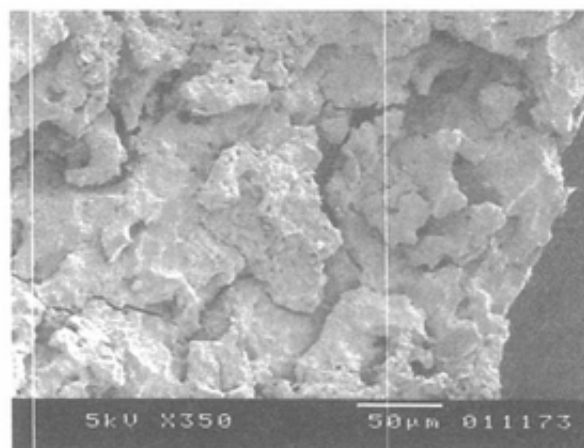


図19 3ヶ月経過後のケラチン成形板(析出)のSEM写真

チンタンパク質を抽出して微粉化したケラチン粉末を利用した、新規な生分解性プラスチックの開発の可能性を検討した。

研究では抽出したケラチンタンパク質溶液を①噴霧乾燥して粉末化、②アセトンで析出後、機械粉碎して粉末化の2種類のケラチン粉末を作製し、成形性とその性能を評価した。可塑座視としてグリセリンを添加したケラチン粉末を成形温度120℃、成形圧力10MPaで加熱圧縮すると、柔軟で透明性の高いケラチン成形板を得ることができた。得られた成形板はポリカプロラクトン系生分解性プラスチックと同程度の曲げ強度、毛織物以上の吸放湿性、短期間での生分解性などの特徴を有していることが分かった。とりわけ、ケラチン成形板(噴霧)は、土中埋設後約1ヶ月で完全に消失し、急速な生分解性を示した。

参考文献

1. 柴山ら；テキスタイル&ファッション，17，613（2000）
2. 板津ら；テキスタイル&ファッション，13，500（1996）
3. 三輪ら；テキスタイル&ファッション，18，240（2001）
4. 細川ら；高分子論文集，50，929（1993）