

ウールケラチンを利用した複合材料の開発

岩井茂彦^{*1}、吉村 裕^{*2}、藤田浩文^{*3}

Preparation of the Composite Material of Wool Keratins and Polylactic Acid

Shigehiko IWAI^{*1}, Hiroshi YOSHIMURA^{*2} and Hirofumi FUJITA^{*3}

Owari Textile Research Center, AITEC^{*1~3}

羊毛から抽出したケラチンと生分解性樹脂であるポリ乳酸の複合体を加熱圧縮成形により作製し、種々のケラチン含有率の複合体の吸放湿特性や強度特性を調べた。羊毛とは異なる種類のケラチンである羽毛についても同様にポリ乳酸との複合体を成形して比較した。吸放湿特性は、ケラチンの種類に依らないことがわかった。一方、強度特性は両者とも、複合することにより強度が大きく低下するため、相溶化剤等の添加を検討する必要がある。

1. はじめに

環境への負荷に配慮した天然物や生分解性樹脂を活用した製品の開発が活発になっている。その中で、ポリ乳酸やポリカプロラク톤などの樹脂は、単なる生分解性樹脂にとどまらず、高付加価値が望める医用材料として、フィラメント系や多孔体に加工され、検討されている。しかし、それら生分解性樹脂は疎水性のため、汎用性樹脂製品としての手触りは良好とは言えず、また、そのままでは医用材料としても適した材質と言えない。

羊毛の主成分であるケラチンタンパク質は親水性や疎水性の両方の性質を持っている。上記の問題を改善するため、これを疎水性の樹脂に均一に混合し、樹脂材料に吸湿性などの新たな特性を付与する方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 ケラチン

二亜硫酸ナトリウム 150g、尿素 720g、ドデシル硫酸ナトリウム 75g の混合水溶液 1.5L に、羊毛 150g を加えて 100℃、30 分間還元処理することにより、羊毛からケラチンを抽出した。得られたケラチン水溶液からケラチン粉末を得る方法については三通りの方法で行った。第一の方法は、得られたケラチン水溶液を透析用セルロースチューブ（分画分子量：12,000～14,000）に充填し 7 日間透析した後、ロータリーエバポレーター（N-11、東京理科器械（株）製）で濃縮した。そして、精製ケラチン水溶液を 50℃ でスプレードライ乾燥（Pulvis Mini-Spray GA32、ヤマト科学（株）製）して、粉末状ケラチンを作製した（以下、スプレードライケラチンと呼ぶ）。

第二の方法は、得られたケラチン水溶液に過酸化水素水を滴下し得られた沈殿物を水洗してドデシル硫酸ナトリウム等を除去した。水洗した沈殿物を乾燥後、ボールミル等で粉碎しケラチン粉末を得た（以下、過酸化水素析出ケラチンと呼ぶ）。

第三の方法は、得られたケラチン水溶液にアセトンを加え析出した沈殿物を上記と同様の方法でケラチン粉末を得た（以下、アセトン析出ケラチンと呼ぶ）。

また、羽毛布団からでた廃羽毛を機械的に粉末にしたケラチンが主成分の粉末（平均粒径が 20 μm）についても併せて検討した。

2.2 ケラチン粉末の性状

2.2.1 粉末の性状

作製したケラチン粉末の形状を走査電子顕微鏡（SEM）により観察した。

2.2.1 赤外分光

作製したケラチン粉末及びケラチン粉末のエタノール抽出物についてフーリエ変換赤外分光光度計によりそのスペクトルを測定した。

2.3 試験片の作製

ケラチン含有樹脂を作製するために粉末のポリ乳酸を用いた。粉末のポリ乳酸に各種濃度（0、30、50、80、100%）のケラチン水溶液を混ぜ、一晚 50℃ で乾燥させた。予め所定の温度で金型を加熱しておき、図 1 に示すようにテフロンシートで試料を挟んで加熱圧縮成形し 40×40mm の平板を成形した。加熱圧縮成形の条件は、温度 160～180℃、圧力 3～20MPa で、ケラチン濃度が低い場合には金型の隙間から水分が流出するため、濃度が低い

^{*1}尾張繊維技術センター 加工技術室（現愛知県環境調査センター 応用化学部） ^{*2}尾張繊維技術センター 加工技術室 ^{*3}尾張繊維技術センター 加工技術室（現中央県民生活プラザ）

ほど圧力を低くした。なお、吸湿率・放湿率の測定用は厚さを1mmとし、曲げ強度測定用は2mmとした。

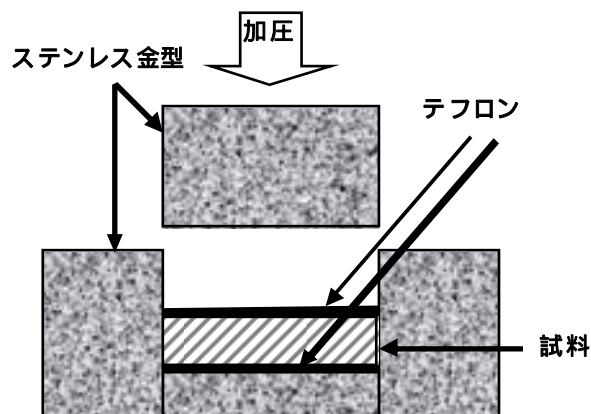


図1 加熱圧縮成形の方法

2.4 ケラチン成形板の物性

2.4.1 吸湿率・放湿率の測定

加熱圧縮成形した $40 \times 40 \times 1$ mm の平板の試験片を、50 で約60時間乾燥させてから試験に供した。

吸湿率の測定は、温度 30 、相対湿度 90% に調整した試験室内で 24 時間放置して重量変化から吸湿率を求めた。また、長期的な吸湿状況を観測するため 24 時間以降は、簡易な方法として、湿らせたキムタオルを入れたデシケーター内に試料を保存して吸湿させた。

放湿率の測定は、上記の吸湿率測定後の試験片を用いて引き続き行った。温度 20 、相対湿度 65% に調整した試験室内で 24 時間放置して重量変化から放湿率を求めた。また、長期的な放湿状況を観測するため 24 時間以降は、簡易な方法として昼間のみ温度 20 、相対湿度 65% に調整した試験室内に放置して放湿させた。

各試料について3個の試験を行い、試験結果は中央値を用いた。

2.4.2 曲げ強度の測定

加熱圧縮成形した $40 \times 40 \times 2$ mm の平板の試験片を、温度 23 、相対湿度 50% で約 100 時間調整した後に試験に供した。

JISK7171に準じ、支点間距離 32mm、試験速度 2mm/min で三点曲げ試験を行った。各試料について 4 ~ 6 個の試験を行い、試験結果は平均値を用いた。

3 . 実験結果及び考察

3.1 ケラチン粉末の性状

3.1.1 ケラチン粉末の性状

各種のケラチン粉末の電子顕微鏡写真を図2 ~ 5 に示した。

スプレードライケラチンは粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下のものが多いのに対して、それ以外のケラチンは粒径 $10 \mu\text{m}$ 以上のものが多かった。

しかし、スプレードライケラチンは粒径が小さいもののお互いがくっつきあっているものが多数見られた。

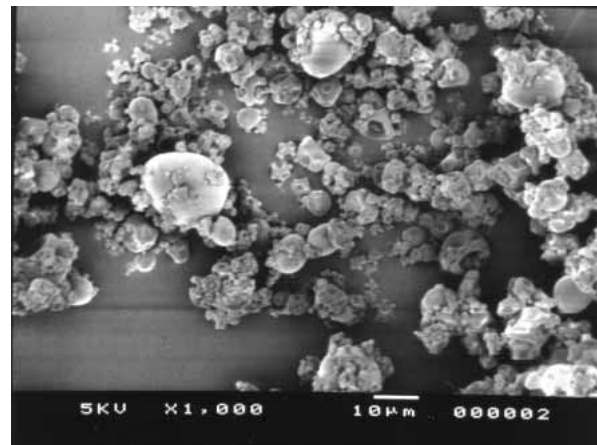


図2 スプレードライケラチンの電子顕微鏡写真

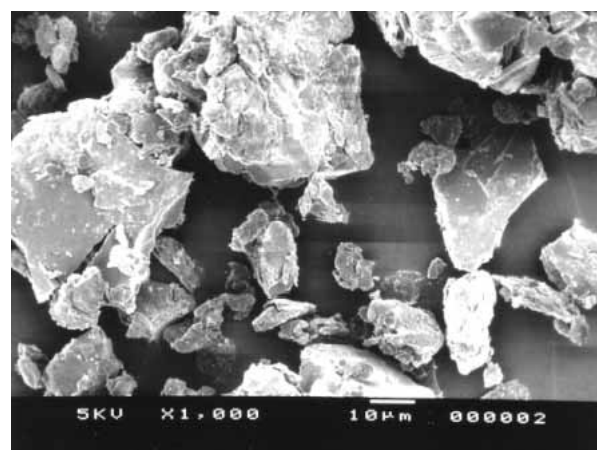


図3 過酸化水素析出ケラチンの電子顕微鏡写真

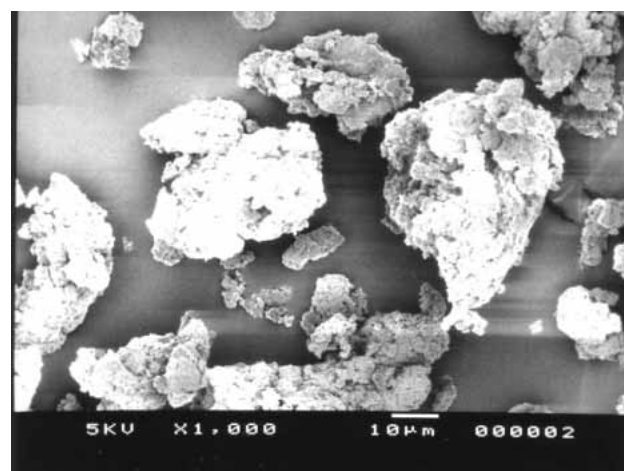


図4 アセトン析出ケラチンの電子顕微鏡写真

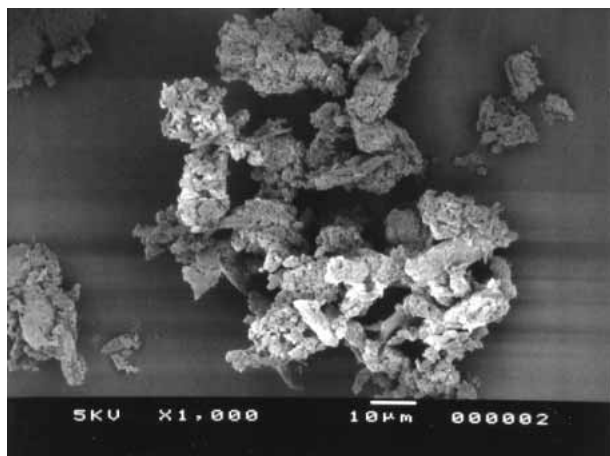


図5 羽毛粉末の電子顕微鏡写真

3.1.2 赤外分析

スプレードライケラチン、過酸化水素析出ケラチン、アセトン析出ケラチンの赤外スペクトルは酷似していたのでスプレードライケラチンを代表として図6に示した。また、羽毛粉末のスペクトルも図6に破線で示した。

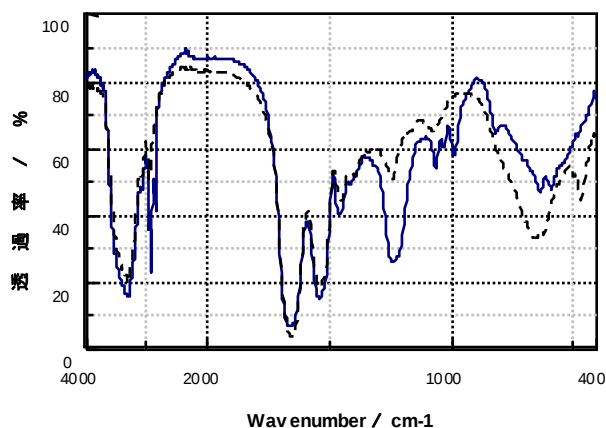


図6 ケラチンの赤外吸収スペクトル
(実線はスプレードライケラチン、破線は羽毛粉末)

スプレードライケラチンの赤外スペクトルは羽毛のスペクトルと比較すると 1200cm^{-1} に非常に大きなピークが存在することが分かった。

スプレードライケラチン、過酸化水素析出ケラチン、アセトン析出ケラチンの各粉末をエタノール抽出するとスプレードライケラチンは白色の固体が得られた。この抽出物の赤外吸収スペクトルを図7に示した。

スプレードライケラチンのエタノール抽出物の赤外スペクトルは、ウールからケラチンを還元抽出する際に用いたドデシル硫酸ナトリウムのスペクトルに酷似しており、 1225cm^{-1} のピークは、その SO_2 の非対称伸縮振

動によるものと考えられる。

つまり、スプレードライケラチンには、7日間透析したにもかかわらず、ウールからケラチンを還元抽出する際に用いたドデシル硫酸ナトリウムが大量に残っていることが分かった。

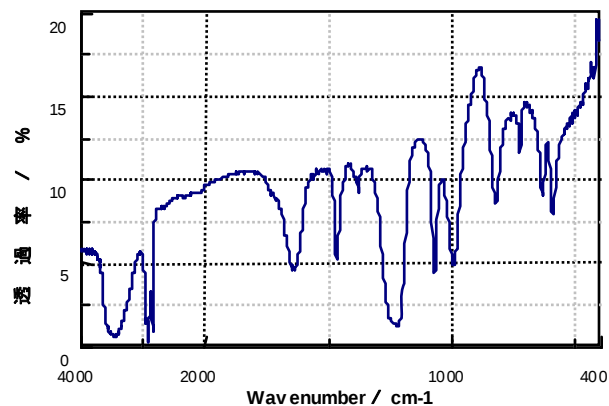


図7 エタノール抽出物の赤外吸収スペクトル

3.2 ケラチン成形板の物性

3.2.1 各種ケラチンの吸湿特性の比較

スプレードライケラチン、過酸化水素析出ケラチン、アセトン析出ケラチン及び羽毛粉末について吸湿率を測定した結果を図8に示した。

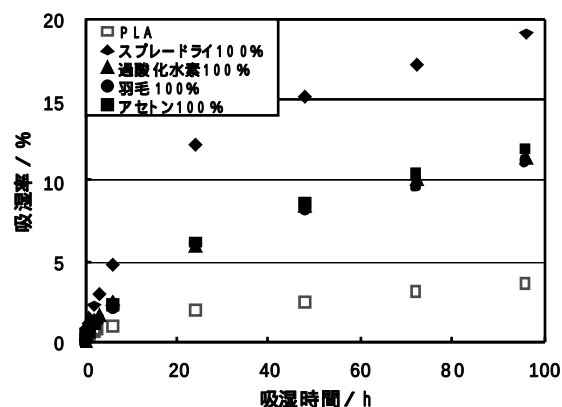


図8 各種ケラチンの吸湿率

過酸化水素析出ケラチン、アセトン析出ケラチン及び羽毛粉末ともにほぼ同様の吸湿率を示した。一方、スプレードライケラチンの吸湿率は他のケラチンに対して非常に大きな値を示しており、これは赤外分光の解析で示したとおり吸湿性のあるドデシル硫酸ナトリウムが残存していることによるものと考えられる。

3.2.2 ケラチン含有樹脂の吸湿率・放湿率

ドデシル硫酸ナトリウムが残存していなければ、吸湿率はケラチンの製法や種類にはあまり依存しないことが

ら、過酸化水素析出ケラチンとポリ乳酸との複合材の吸湿・放湿試験を行った。各濃度で調整したケラチン含有樹脂の吸湿による水分率の経時変化を図9に、放湿による水分率の経時変化を図10に示した。

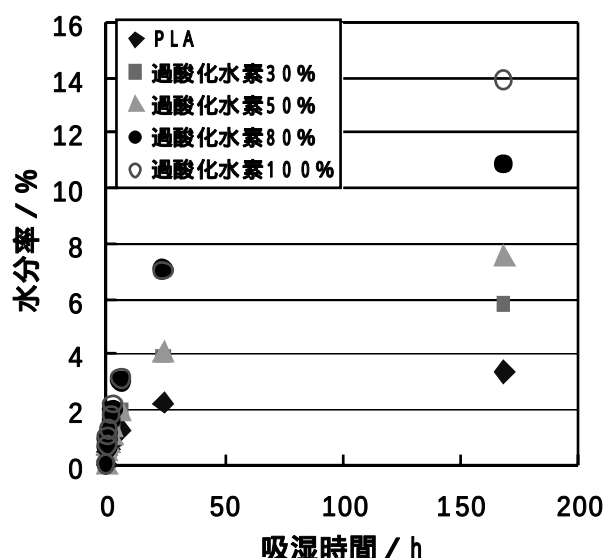


図9 吸湿時間と水分率の関係

水分率は、概ねケラチンの濃度に比例して上昇しており、ケラチンの濃度を制御することにより吸湿率（水分率）を制御できることが分かった。

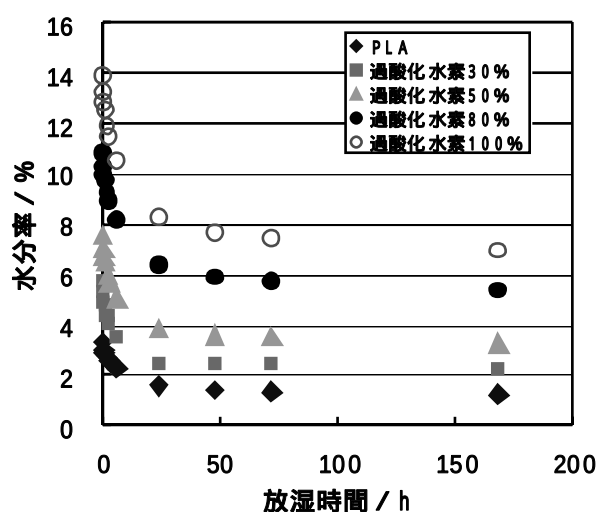


図10 放湿時間と水分率の関係

吸湿させた試料を引き続き放湿させたところ、図10に示したように、ほぼ一週間で定常状態に達した。放湿後の水分率（保水率）はケラチンの濃度にほぼ比例していた。

3.2.3 ケラチン含有樹脂の曲げ強度

各濃度で調整したケラチン含有樹脂の曲げ強度を図11に示した。

羽毛ケラチン 100%の試料は、ポリ乳酸の強度より強いが、ポリ乳酸との混合物では著しく強度が低下し、ポリ乳酸の強度より下回った。

過酸化水素析出ケラチン 100%の試料は、羽毛ケラチン 100%の試料に比べ強度が著しく弱かった。混合物については羽毛ケラチンの場合と同様に強度は低下した。

ケラチンと樹脂を複合させることによる強度の低下は、加熱圧縮成形の段階でケラチン同士が固まってしまうことにより樹脂中に均一に混ぜ合わせることができなかったためであると考えられる。

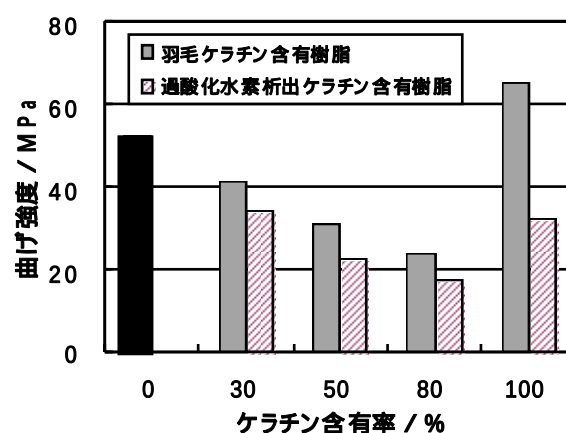


図11 ケラチン含有率と曲げ強度

4. 結び

ケラチンとポリ乳酸の複合体は、吸湿・放湿に関する特性はケラチン濃度により制御することができるが、強度に関する特性については、複合することにより著しく強度が低下した。強度については、加熱圧縮成形の段階でケラチン同士が固まってしまうため、相溶化剤などを添加してより均一に混合させる必要がある。

また、産業用資材としては、羊毛から抽出したケラチンより強度が大きい羽毛ケラチンが望ましいことが分かった。羊毛から抽出したケラチンはαヘリックス構造を有するのに対して、羽毛ケラチンはβシート構造を有し、かつ、灰分が2割程度含まれており、このような構造の違いや灰分を含むことなどが強度に大きな影響を与えていると思われる。

文献

柴山, 加藤: テキスタイル&ファッション, 18, 10, 504 (2000)