

動物繊維からのバイオプラスチックの創製

著者	秋岡 翔太
学位名	博士（工学）
学位の種類	課程博士
報告番号	甲第487号
研究科・専攻	工学専攻
学位授与年月日	2022-03-23
URL	http://doi.org/10.15118/00010856

氏 名 秋岡 翔太

学位論文題目 動物繊維からのバイオプラスチックの創製

論文審査委員 主査 教授 齋藤 英之

教授 関根 ちひろ

准教授 葛谷 俊博

論文内容の要旨

タンパク質を主成分とするシルク、羊毛、クモ糸などの動物繊維を粉砕して得られた粉末を加熱圧縮することで、タンパク質をモノマーとする樹脂が得られる。シルクや羊毛由来の樹脂は、生分解性に加え、既存の石油由来のプラスチックに匹敵する耐熱性や曲げ特性を有している。これまで、樹脂の高機能化を目指し無機材料との複合化や二次加工の導入について検討を行ってきた。本論文では、羊毛樹脂の靱性改善と金属イオン吸着特性について検討を行うとともに、近年注目を集める高強度繊維の人工クモ糸から樹脂の作製を試みることで、石油由来のプラスチックに匹敵する高機能樹脂の創製を目指す。

従来の粉末を加熱成形した樹脂は脆性破壊する弱点があった。これを克服すべく、羊毛織布を直接加熱成形することで繊維状組織をもつ樹脂の作製を試みた。羊毛表面のキューティクル層を除去して加熱成形することで、粉末由来の樹脂よりも高い透光性をもつ試料を作製することができた。この樹脂は、応力の負荷により繊維へ戻る可逆性を有するため、耐衝撃性汎用プラスチックに匹敵する優れた衝撃吸収性を示した。

次に、動物タンパク質は様々な官能基を有することから、タンパク質樹脂の吸着剤としての利用を検討した。羊毛織布は比表面積が大きく吸着剤に適しているが、吸水率が高く取り扱いが困難である。そこで、羊毛樹脂を吸着剤として模擬廃液から貴金属の回収を試みた。この結果から、羊毛樹脂は Au、Pd、Pt に対し優れた選択性を示すことが確認された。また、織布と比較して比表面積は減少するが、樹脂内部にも金属イオンが拡散することから体積当たりの金属イオン保持量は大きくなった。

最後に、新たな動物繊維としてクモ糸を原料に用いて高強度樹脂の作製を試みた。クモ糸は結晶安定性の高いポリアラニン領域が均一に分布するため鋼に匹敵する強度をもつ。また、同タンパク質から成るシルクと比べ結晶性が低く親水性が高い。そこで、可塑剤として水を添加することでさらなる高強度化を図った。結果として、人工クモ糸由来の樹脂は他の動物繊維粉末由来の樹脂と比較し、優れた透光性や曲げ特性を示した。さらに、水を添加することで加熱成形によるポリアラニン領域の結晶化が促進され、樹脂の強度が向上した。

本研究では、石油由来のプラスチックにはない機能性をもつタンパク質樹脂を創製することができた。本技術は、繊維廃棄物の資源化を促進し、石油由来のプラスチックの使用量

削減に繋がる技術である。今後は、タンパク質樹脂が環境中に流出した際の分解性を評価することで、マイクロプラスチック問題の解決など、より一層持続可能な社会の実現に貢献できると考えている。

ABSTRACT

A resin derived from protein can be obtained by hot-pressing the powder obtained from animal fibers such as silk, wool, and spider silk. These resins have thermal and mechanical properties comparable to petroleum-derived plastics in addition to biodegradability. Our research group has created silk and wool protein resins with high functionality by combining various inorganic materials and introducing the secondary process. In this thesis, we have improved the mechanical strength of wool resin by giving toughness. In the next chapter, we have tried to apply a wool resin as an ion exchange resin to recover noble metals from industrial wastewater. Recently, artificial spider silk attracts our attention because of its excellent mechanical properties. We have introduced this fiber as raw material to fabricate novel protein resin.

Resin derived from wool powder exhibits a brittle fracture. We tried to fabricate a resin with a fibrous texture by directly hot-pressing wool fabrics to prevent it. Removal of cuticles on the fiber surface improved wool resin's mechanical strength and translucency. Compared with conventional powder-resin, this resin exhibited a superior impact absorbability, because of its reversibility to the fabric under stress.

Next, we evaluated the cation exchange behavior of the protein resin because proteins have various functional groups. Therefore, we tried to recover precious metals from simulated wastewater using wool resin. Our results indicated that Au, Pd, and Pt ions were absorbed selectively on the wool resin. Because the metal ions could be stored in the inner region of resin, the recovery capacity per volume was larger than that of the fabric.

Finally, we tried to fabricate a high-performance resin from spider silk. Although spider silk is less crystallinity than silkworm silk composed of the same protein, it has excellent strength due to the dispersion of polyalanine regions which easily forms crystal structure. Moreover, focusing on its hydrophilicity, we tried to improve its strength by adding water as a plasticizer. The artificial spider silk powder-resin had translucency and bending strength superior to the powder-resin derived from other protein fiber. Furthermore, the addition of water promoted the crystallization of the polyalanine region, improving the mechanical properties of the resin.

In this study, we have created various protein resins by using low-cost processes. These

resins have unique mechanical, biodegradable properties and functions not found in petroleum-derived plastics. In the future, these results could promote the fabric-waste-recycling and reduction of the consumption of petroleum-derived plastics.

論文審査結果の要旨

羊毛などの動物繊維を原料とする繊維製品において、製品使用後は7割近くがゴミとして廃棄され、また製品化の過程では原料繊維の半分以上もの繊維クズが排出されるため、そのリサイクルが求められている。しかしながら、動物繊維の有効な再生用途は極めて限られるため、リサイクルに向けて動物繊維廃棄物の再資源化が重要な課題となっている。

本論文では、タンパク質を主成分とする羊毛やシルクなどの動物繊維の粉末の圧縮成形体は生分解性や石油由来のプラスチックに匹敵する耐熱性や曲げ強度を有することに着目し、動物繊維を樹脂化してバイオプラスチック（バイオ樹脂）を作製し特性評価を行い高機能なバイオプラスチックの創製を行った研究についてまとめられている。

羊毛繊維において、これを粉末化し加熱成形して作製した羊毛樹脂は脆性破壊する弱点があったが、羊毛繊維表面のキューティクル層を除去した羊毛織布を直接加熱成形することにより、粉末由来の樹脂よりも高い透光性を有する樹脂の作製を可能とした。この羊毛樹脂は応力負荷により繊維状態に可逆的に変化できることを見出し、耐衝撃性エンジニアリングプラスチックに匹敵する衝撃吸収性を有することを示している。

また、動物タンパク質はさまざまな官能基を有することに着目し、バイオプラスチックの貴金属吸着剤への応用を試みている。本研究で作製された羊毛樹脂は Au, Pd, Pt に対し、優れた選択的吸着性を示すことを明らかにし、貴金属回収用途への有効性を示している。

さらに、新たな動物繊維として注目されている人工クモ糸を原料とした高強度のバイオ樹脂の作製についても試みている。作製された人工クモ糸樹脂は羊毛樹脂よりも透光性や曲げ特性に優れること、および、これに水分を添加して加熱成形することでクモ糸中のポリアラニン領域の結晶化が促進されてクモ糸樹脂の強度がさらに向上することを見出している。

これら一連の成果は、タンパク質由来のバイオプラスチックを創製し、石油由来のプラスチックにはない新たな機能を発現させ、動物繊維廃棄物の再資源化や石油由来のプラスチックの使用量削減に繋がる技術を開発していることから、材料科学および材料工学の発展に大きく寄与すると考えられる。

以上のことから、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。