室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

動物繊維からのバイオプラスチックの創製

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2022-06-30
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 秋岡, 翔太
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00010856

博士学位論文

動物繊維からのバイオプラスチックの創製

室蘭工業大学大学院　工学研究科　博士後期課程

工学専攻　先端生産システム工学コース

学籍番号　19096001

秋岡　翔太

2021 年度

論文目次

第 1 章 緒言
1-1. 研究背景 ---------- 4
1-1-1. 動物繊維の生産と排出 ---------- 4
1-1-2. 繊維製品のリサイクルの現状 ---------- 4
1-2. 動物繊維の基本概念と関連研究等 ---------- 5
1-2-1. 動物繊維の特徴 ---------- 5
1-2-2. 動物繊維を構成するアミノ酸 ---------- 7
1-2-3. 動物繊維を構成するタンパク質とその構造 ---------- 9
1-2-4. フィブロインタンパク質 ---------- 12
1-2-5. ケラチンタンパク質 ---------- 13
1-2-6. 動物繊維の再利用を目指した研究 ----------13
1-2-7. 我々の取り組み ----------14
1-3. 本論文の目的 ----------17
1-4. 参考文献 ----------18

第 2 章 羊毛樹脂の靭性改善
2-1. 緒言 ---------- 22
2-2. 実験方法 ---------- 24
2-2-1. 材料 ---------- 24
2-2-2. 樹脂の作製方法 ---------- 25
2-2-3. 特性評価----------25
2-3. 結果と考察 ---------- 29
2-3-1. 織布由来の樹脂 ---------- 29
2-3-2. FTIR スペクトル---------- 35
2-3-3. 補足実験 ---------- 37
2-4. 俯瞰的な考察 ---------- 41
2-4-1. キューティクル除去が樹脂化に及ぼす影響 ---------- 41
2-4-2. 加熱圧縮（樹脂化）および破壊時の二次構造の変化 ---------- 41
2-4-3. 樹脂の可逆性と衝撃吸収性 ---------- 42
2-4-4. 今後 ---------- 43
2-5. 結言 ---------- 44
2-6. 参考文献 ---------- 45

第 3 章 羊毛樹脂の金属吸着特性の検討

3-1. 緒言 ---------- 48
3-2. 実験方法 ---------- 49
3-2-1. 材料 ---------- 49
3-2-2. 羊毛樹脂吸着剤の作製方法 ---------- 49
3-2-3. 金属含有溶液の調製 ---------- 51
3-2-4. 吸着剤の特性評価 ---------- 51
3-2-5. 吸着率（回収率）---------- 52
3-3. 結果と考察 ---------- 53
3-3-1. 羊毛織布および羊毛樹脂の吸着特性 ---------- 53
3-3-2. 羊毛樹脂中の金属イオン ---------- 56
3-3-3. 貴金属イオンに対する選択的吸着性 ---------- 57
3-4. 結言 ---------- 62
3-5. 参考文献 ---------- 63

第 4 章 人工クモ糸を原料とした樹脂の作製

4-1. 緒言 ----------66
4-2. 実験方法 ----------69
4-2-1. 材料 ----------69
4-2-2. アミノ酸分析 ----------69
4-2-3. 樹脂の作製 ----------69
4-2-4. 水分率測定 ----------70
4-2-5. 密度測定 ----------71
4-2-6. 曲げ試験 ----------71
4-2-7. ビッカース硬度測定 ----------72
4-2-8. 透光率測定 ----------72
4-2-9. FTIR（フーリエ変換赤外分光光度計）スペクトル測定 ----------72
4-2-10. WAXS（広角 X 線散乱）スペクトル測定 ----------73
4-2-11. NMR（核磁気共鳴）スペクトル測定 ----------73
4-3. 結果と考察 ----------74
4-3-1. アミノ酸組成 ----------74
4-3-2. 機械的特性と透光率 ----------76
4-3-3. FTIR スペクトル ---------- 85
4-3-4. WAXS スペクトル ---------- 88
4-3-5. NMR スペクトル ---------- 89
4-3-6. 人工クモ糸から作製した樹脂の特徴---------- 91
4.4 結言 ---------- 93

4.5 参考文献 ---------- 94

第 5 章 総括 ---------- 97

謝辞 ---------- 98

第 1 章 緒言

1-1. 研究背景

1-1-1. 動物繊維製品の生産と排出

動物由来の天然繊維は優れた特性を有することから、紀元前から人類の生活を支えてきた[1]。中でも蚕が吐糸する絹（シルク）や羊の体毛である羊毛（ウール）は私たちの身近な動物繊維である。2015 年から 2020 年にかけ、世界の羊毛生産量は年間およそ 100~200 万トンであった[2]。羊毛の次いで生産量が多い動物繊維はシルクであり、世界の生産量は年間およそ 10 万トンにのぼる[3]。ここで我々の生活を支えている金属資源の生産量と比較してみる。年間生産量は、鉄鋼添加剤として使用されるモリブデン（Mo）が約 30 万トン、磁石や研磨剤などに使用される希土類金属レアアース（Dy や Pd 等）が約 17 万トン、リチウム二次電池に使用されるリチウム（Li）が約 8.2 万トンであり[4]、金属と比較しても少なくないことがわかる。動物繊維は比重が約 1.3 であり、金属と比べて極めて嵩高いため、巨大な保管場所が必要になるため、排出量の削減や排出後の再生用途の開発が急務である。また、繊維業界は古くから分業化されているため、紡糸、撚糸、紡織、染色、縫製などの多段階の工程を経て製品になる。この工程間において、不良品や半端物、繊維屑が排出されており、羊毛について言えば、紡糸から縫製までに原料の 55~60%が排出されている[5]。

1-1-2. 繊維製品のリサイクルの現状

2020-2021 年の日本環境省の国内調査（図 1-1）によれば、国内の衣服排出物の全体の 68%が可燃ごみ・不燃ごみとして廃棄されており、その量は年間に約 50 万トンにのぼる[6]。一部は古着や工業用ウエスとして再度利用されているものの、リサイクルまたはリユースされているのは全体の 32%にとどまっている[6]。このように、衣服排出物をはじめとする繊維製品が再生されずに可燃ごみ・不燃ごみとして廃棄されている主な原因は、混紡や交織による複合化により再製品化が阻害していることや、回収後の有効な再生用途がないことなどが挙げられる。

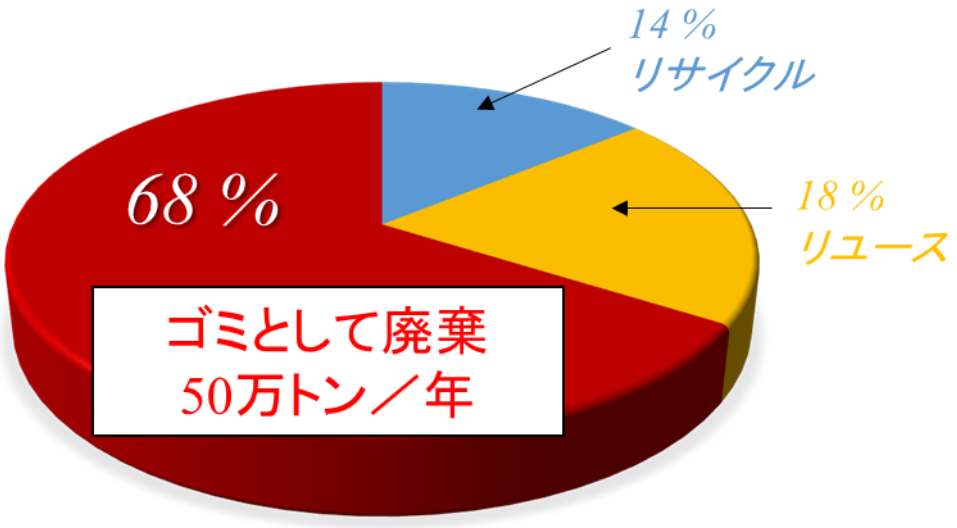

図 1-1. 衣服を手放す手段の分布（2020 年度環境省調査報告のデータをもとに作成）

1-2. 動物繊維の基本概念と関連研究等

1-2-1. 動物繊維の特徴

動物繊維は 8 割以上がタンパク質から構成されている。例えば、羊毛はケラチンタンパク質、シルクはフィブロインタンパク質で構成されている。タンパク質はアミノ酸がペプチド結合によって縮合ているため、加水分解や微生物によってアミノ酸へと分解され、環境中でも二酸化炭素と水に自然分解される生分解性[7,8]を有している。また、私たちの体も同様にタンパク質から成るため、動物繊維は生体適合性にも優れており、皮膚炎などのアレルギー反応を起こしにくい[9]。動物繊維は強度も優れており、人工的に作られた合成繊維と比較するとやや劣るが、純鉄 [10]）にも匹敵する強度を有している（表 1-1、図 1-2 を参照）。さらに、動物繊維の密度は約 1.3（純鉄の約 1/6）と軽量素材であり、ほかにも吸水特性や保湿性、美白作用[11]も兼ね備えている。

表 1-1.　動物繊維およびその他の汎用合成繊維の基本特性

	羊毛	シルク	レーヨン	ナイロン	ポリエステル
引張弾性率 (GPa)	1.2~3.0	6.3~11.8	8.3~11.3	4.2~5.7	10.7~19.6
引張強度 (MPa)	118~198	345~466	225~300	478~650	524~732
伸度 (%)	25~35	15~25	18~24	28~45	20~40
比重 (-)	1.32	1.33	1.5	1.14	1.38
水分率 (%)	16	9	12.0~14.0	3.5~5.0	0.4~0.5

※Ref. [12]

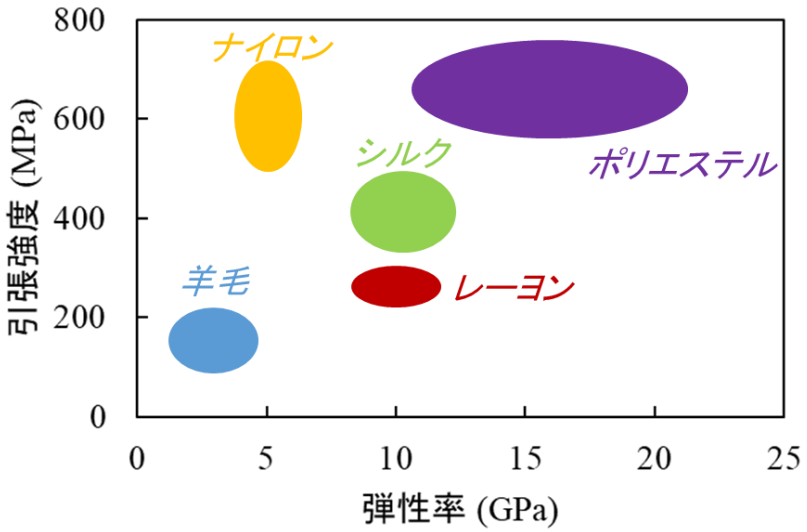

図 1-2. 動物繊維およびその他の汎用合成繊維の引張特性

1-2-2. 動物繊維を構成するアミノ酸

表 1-2 にタンパク質を構成するアミノ酸 20 種を示す。アミノ酸は図 1-3 に示すようにアミノ基とカルボキシル基を持つ有機化合物であり、側鎖 R の部分によってアミノ酸の名称が決定される。例えば、側鎖 R が H の場合はグリシン（Gly）となり、CH_2OH の場合は側鎖に極性を持つセリン（Ser）になる。また、アミノ酸は脱水縮合することで、末端のアミノ基とカルボキシル基が結合してペプチド結合を形成する。（図 1-4 参考）このペプチド結合が多数連なって鎖状になったものがタンパク質である。

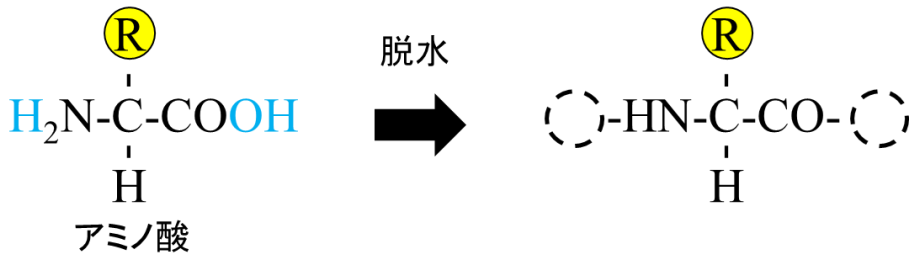

図 1-3. アミノ酸の構造式と脱水反応

表 1-2. タンパク質を構成するアミノ酸の一覧

名称	略称	化学式	側鎖 R
アラニン	Ala	$C_3H_7NO_2$	$-CH_3$
グリシン	Gly	$C_2H_5NO_2$	-H
ロイシン	Leu	$C_6H_{13}NO_2$	$-CH_2CH(CH_3)_2$
イソロイシン	Ile	$C_6H_{13}NO_2$	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$
メチオニン	Met	$C_5H_{11}NO_2S$	$-CH_2CH_2-S-CH_3$
フェニルアラニン	Phe	$C_9H_{11}NO_2$	$-CH_2$
プロリン	Pro	$C_5H_9NO_2$	$-CH_2CH_2CH_2$-(Main chain)
トリプトファン	Trp	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	$-CH_2-$
チロシン	Tyr	$C_9H_{11}NO_3$	$-CH_2-$ -OH
バリン	Val	$C_5H_{11}NO_2$	$-CH(CH_3)_2$
アルギニン	Arg	$C_6H_{14}N_4O_2$	$-(CH_2)_3NHC(NH_2)-NH$
アスパラギン	Asn	$C_4H_8N_2O_3$	$-CH_2-CONH_2$
アスパラギン酸	Asp	$C_4H_7NO_4$	$-CH_2COOH$
システイン	Cys	$(SCH_2CH(NH_2)CO_2H)_2$	$-CH_2SH$
グルタミン	Gln	$C_5H_{10}N_2O_3$	$-CH_2CH_2-CONH_2$
グルタミン酸	Glu	$C_5H_9NO_4$	$-CH_2CH_2COOH$
ヒスチジン	His	$C_6H_9N_3O_2$	$-CH_2-$
リジン	Lys	$C_6H_{14}N_2O_2$	$-CH_2(CH_2)_3-NH_2$
セリン	Ser	$C_3H_7NO_3$	$-CH_2OH$
スレオニン	Thr	$C_4H_9NO_3$	$-CH(OH)CH_3$

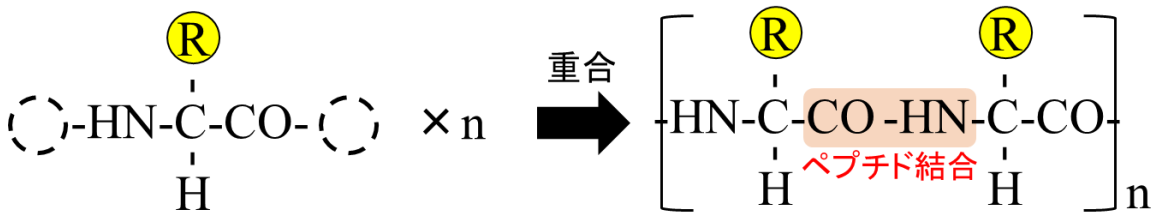

図 1-4. アミノ酸の脱水縮合

1-2-3. 動物繊維を構成するタンパク質とその構造

タンパク質は、前述したようにアミノ酸がペプチド結合によって多数連なった分子の鎖（分子鎖）が多数集まってできている。羊毛や羽毛などはケラチンタンパク質、シルクやクモ糸などはフィブロインタンパク質で構成されているが、これらのタンパク質の呼名は、アミノ酸組成やその配列によって決められる。ここからはタンパク質を構成する分子鎖の構造について記述する。分子鎖の一次構造から高次構造へ順を追って記述していく。

分子鎖の一次構造とは、例えば-アラニン-アラニン-アラニン（-Ala-Ala-Ala-）や-アラニン-セリン-グリシン-（-Ala-Ser-Gly-）というアミノ酸の配列のことを指す。この配列によって安定な高次構造や分子鎖間の結合が変化する。

次に、分子鎖の二次構造は、任意の一次構造をとる分子鎖が形成する折り畳み構造のことである。二次構造を大別すると、規則的な箇所に水素結合を形成する規則構造（結晶構造）と、不規則な箇所に水素結合を形成する不規則構造（非晶構造）が存在する。（水素結合は、ペプチド結合の極性基間（-NH…OC-）で形成される。）先ず、前者の規則構造から説明する。代表的な規則構造には、α ヘリックス構造と β シート構造とターン構造が存在する。α ヘリックス構造（図 1-5）は、比較的嵩高い側鎖 R を持つアミノ酸（ロイシンやアルギニンやフェニルアラニン等）を多く含有するタンパク質によくみられる構造であり、1 本の同一分子鎖の中で周期的に水素結合を形成している。分子鎖が繊維方向に対して螺旋のように輪を描いていることから、α“ヘリックス”構造と呼ばれている。α ヘリックス構造は、図 1-5 に示したように、約 3.6 または 5.1 残基毎に繰り返されている主鎖の極性基間（-NH…OC-）に水素結合が形成されることにより、螺旋 1 回転あたり回転方向の鉛直方向（繊維方向）に 5.03~5.44 Å 進退することを特徴としている[13]。見た目通り、ばねのような

伸縮が可能なため、比較的柔軟な特徴がある。α ヘリックス構造は羊毛のケラチンタンパク質の主構造である。一方の β シート構造は、比較的嵩が低い側鎖を持つアミノ酸（アラニンやグリシン等）を多く含有するタンパク質によくみられる構造である。前述の α ヘリックス構造とは異なり、1 本 1 本の分子鎖が引き延ばされた構造をしている。α ヘリックスとは異なり、同一分子鎖内では水素結合を形成せずに、他の隣り合った別々の分子鎖の極性基間（-NH…O=C）で水素結合を形成する。図 1-5 を見てわかるように、β シート構造は複数の分子鎖で構成されているが、この 1 本の伸長された分子鎖は β ストランドと呼ばれ、このストランド同士の距離は 4.7~4.8 Å[14,15]であり、1 本のストランド内は約 7 Å 毎に周期性が見られる[16]。複数の β ストランドが集まって互いに水素結合を形成して固定化されると平面（シート）が形成されるため、β”シート”構造と呼ばれている。β シート構造には、α ヘリックス構造とは反対で柔軟性はなく、比較的強度が高い分子鎖が密な構造である[17]。β シート構造はシルクのフィブロインタンパク質の主構造である。ほかに、α ヘリックス構造と β シート構造のどちらにも属さない規則構造であるターン構造が存在するが、本論文では主に α ヘリックスと β シート構造に焦点を当てる。

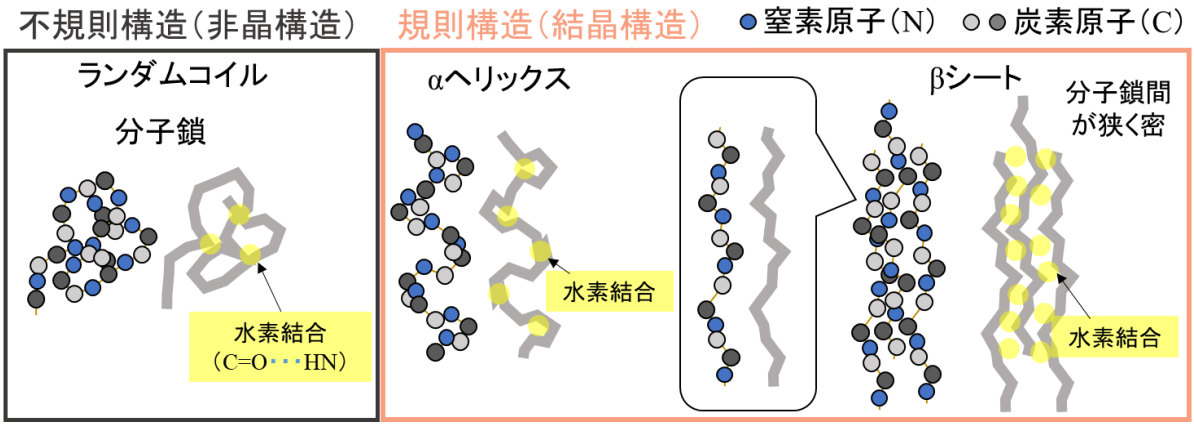

図 1-5. タンパク質分子鎖の代表的な二次構造

不規則構造（非晶構造）のランダムコイル構造はその名の通り、不規則に水素結合が形成されている構造である。前述した規則構造に比べて、分子鎖同士間の隙間が広い傾向にあり、上記の構造に比べて水分子を内部に取り込みやすため、親水性の領域になる。加熱や機械的な伸長を受けることによって、規則構造へ転移することもある、かなり柔軟な構造である[18]。

上述した４つの構造（α ヘリックス、β シート、ターン、ランダムコイル）は、単独で分子鎖を形成するのではなく、図 1-6 に示した模式図のように、各々の構造領域が連結しながら分子鎖全体を構成している[19]。二次構造は高分子の機械的強度等を特徴づける重要な因子であるため、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）や X 線回折（XRD）、核磁気共鳴（NMR）を用いた解析で得られた分子鎖の情報データをタンパク質の基礎特性と紐づけられることが多い。

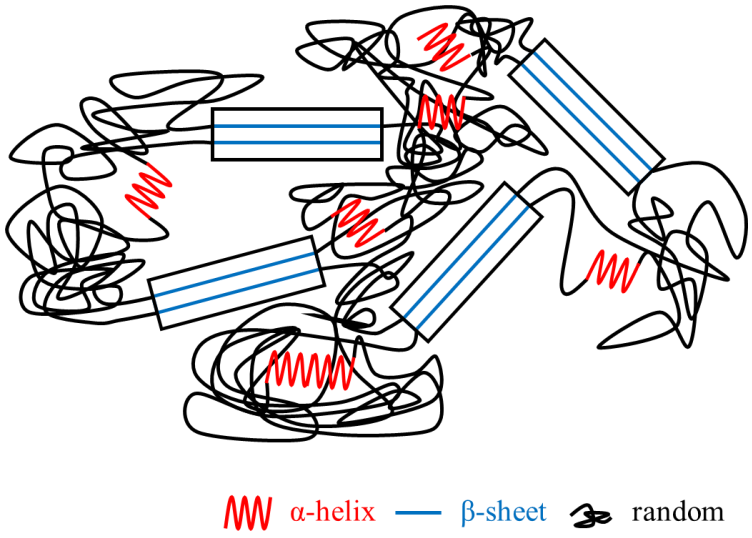

図 1-6. タンパク質分子鎖の構造例

上述した二次構造のタンパク質分子鎖が互いに様々な結合を形成して三次構造を形成する。このとき、分子鎖同士の間で形成されている結合は、ジスルフィド結合と呼ばれる共有結合やイオン結合、分子間力（水素結合、疎水性・親水性相互作用）である[20]。結合エネルギー（強度）を比較すると、ジスルフィド結合は、226 kJ mol^{-1} の結合エネルギーを有しており[21]、結合エネルギー2.1~7.5 kJ mol^{-1}（0.5~1.8 kcal mol^{-1}）[22]の水素結合（分子間力）よりもはるかに高い結合強度を示す。そのため、ジスルフィド結合はタンパク質の立体的構造維持大きく寄与しており、高分子材料への形状記憶性の付与技術にも利用されている[23]。

1-2-4. フィブロインタンパク質

フィブロインタンパク質とは、蚕やクモ類の糸を構成しているタンパク質である。とくに蚕が吐く糸であるシルク（絹）に含まれるフィブロインタンパク質は 350 kDa の長鎖部分と 26 kDa の軽鎖部分を持ち、両者はジスルフィド結合によって結合している [24]。中でも、長鎖部分に存在するアミノ酸の繰り返し構造はフィブロインの高次構造の圭形成に寄与しており、これがシルクのシルクの力学物性を決定づけていると考えられている[25]。この繰り返し領域は、グリシン、アラニン、セリン等の側鎖の嵩が小さいアミノ酸がタンパク質の 9 割ちかくを占めている。家蚕の B.mori シルク糸の内、グリシンが 38%、アラニンが 25%、セリンが 15%ほどを占めており、これらは比較的側鎖の嵩が小さなアミノ酸である。様々な種類のアミノ酸をバランスよく含む羊毛ケラチンとは対照的に、シルクフィブロインは一部のアミノ酸が突出して多量に含まれている。このように、アミノ酸側鎖の嵩が小さいアミノ酸を多く含むシルクのフィブロインタンパク質の二次構造は、主に β シート構造（水素結合によって分子鎖同士が結びついている構造）を形成している[26]。そのため、シルクフィブロインは、タンパク質の中でも比較的高強度を有している。シルクはその耐久性を活かして食品、化粧品、バイオメディカルなど、多岐に渡って研究がなされている[27]。とくに、血液適合性、細胞適合性、生分解性が注目されており、最近では人工血管を目指した開発もなされている[28]。

1-2-5. ケラチンタンパク質

ケラチンタンパク質とは、羊毛や人の爪や毛髪、鳥の羽根や嘴などの哺乳類や鳥類の体毛や特徴的な部位を構成しているタンパク質である。ケラチンタンパク質は、チオール基（-SH）側鎖にもつシステイン（Cys）というアミノ酸を多く含有しており、他のタンパク質に比べて硫黄を豊富に含んでいる。システイン（Cys）同士の硫黄が共有結合することでジスルフィド結合（-S-S-）が形成され、この結合がケラチンタンパク質の強度や立体構造を支配しており[23]、高分子材料の形状記憶の性質とも関係している [29,30]。毛髪を燃やしたときに発生する異臭はこの豊富な硫黄が主な原因である。中でも羊毛に着目すると、ケラチンタンパク質は羊毛繊維全体の 8 割以上を占めており[31,32]、分子量が 48~64 kDa である[33]。羊毛ケラチンは、14%のグルタミン、11%のシステイン、9%セリン、9%のアルギニン、7%のロイシン、6%のプロリン、6%のアスパラギン酸、6%のスレオニン、5%のチロシン、5%のバリン、5%のグリシンで構成されており、その他アミノ酸も比較的バランスよく含有されている[34]。このように、多様な嵩の側鎖を持つアミノ酸で構成されていることから、α ヘリックス構造（二次構造）が全体の約半分を占めている[35]。このように柔軟な構造を持っているケラチンタンパク質由来の廃棄物は、生体親和性の高いフィルム材や汎用樹脂用の強化繊維として再利用を目指す研究が盛んに行われている。

1-2-6. 動物繊維の再利用を目指した研究

2000 年以上も前から外科手術の縫合糸として医療分野で利用されているシルクや、人と同じケラチンタンパク質から成る羊毛は、その優れた生体適合性と機械的特性から様々な分野において魅力的な材料であり、繊維形態の他にも、インプラント[36-38]、チューブ[39]、粉末[40]、スポンジ[41]という様々な形態で有効利用が検討されている[42]。いずれも形態を操作する際には、通常中性塩水溶液（LiBr 水溶液や $CaCl_2$ 等）や尿素に溶解し、タンパク質液を調製し、加工処理や凍結乾燥を施す。そのため、廃棄物から成分を抽出できるため有用な方法である。ほかにも、動物繊維を溶解せずに再利用することを目指し、樹脂強化繊維としての利用を検討した研究もある。石油由来の樹脂（ポリプロピレンなど）や植物の糖類由来のポリ乳酸に分散させることで一部の機械的特性を改善している[43-46]。さらに、動物繊維が様々な官能基を含んでいることに着目し、金属吸着剤としての利用も検討されている[47,48]。

1-2-7. 我々の取り組み

これまで当研究室では、タンパク質で構成される動物繊維廃棄物の再利用について検討してきた。シルクや羊毛の粉末を加熱圧縮するだけの単純な方法でバイオプラスチック（適宜、タンパク質樹脂や○○樹脂（○○：繊維名）と記す。）を作製してきた。上述した他の動物繊維再利用に関する研究に対し、このタンパク質樹脂の作製方法は比較的簡便で、他の材料との複合化や添加剤を必要としないことがこのタンパク質樹脂の研究の強みである。

シルクを中性塩溶液に溶解した後、水透析による脱塩、凍結乾燥、粉砕をすることでシルクフィブロイン粉末が得られる。我々はこのシルクフィブロイン粉末をホットプレスまたはパルス通電焼結装置（SPS）で均一に加熱圧縮することで褐色のシルクタンパク質樹脂の作製し、基礎物性の評価・改善を行ってきた。このシルクタンパク質樹脂は、1990 年代に平林らや細川らによって研究されていたシルク成形体を起源としている[35,49,50]。我々の樹脂の基礎物性を表 1-3 に示した。我々が作製したシルク樹脂は、100 MPa（4.5 GPa）の曲げ強度（曲げ弾性率）を有しており、汎用エンジニアリングプラスチックにも匹敵する機械的特性を有している。また、耐熱特性も優れており、ガラス転移温度は 180 ℃[51]に達し、熱膨張率は 37×10^{-6} ℃$^{-1}$（40~200 ℃）であり[51]、PLA の 1/3 程度かつエポキシ樹脂をも下回る熱膨張率を有していた。さらに、300 Hz から 20 GH z の高周波域においても 4 以下の比誘電率、0.08 以下の tanδ を示し、高周波環境に相応しい材料である（図 1-7）[52]。さらに、シルク樹脂は原料であるシルク繊維以上の生分解性を有している（図 1-8）ため、環境調和型の樹脂材料となり得る。

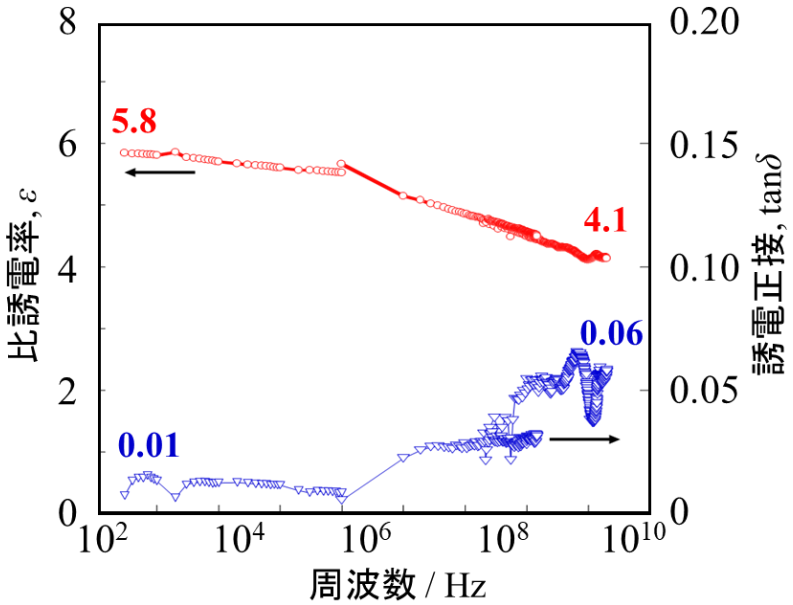

図 1-7. シルク粉末から作製した樹脂の誘電特性[52]

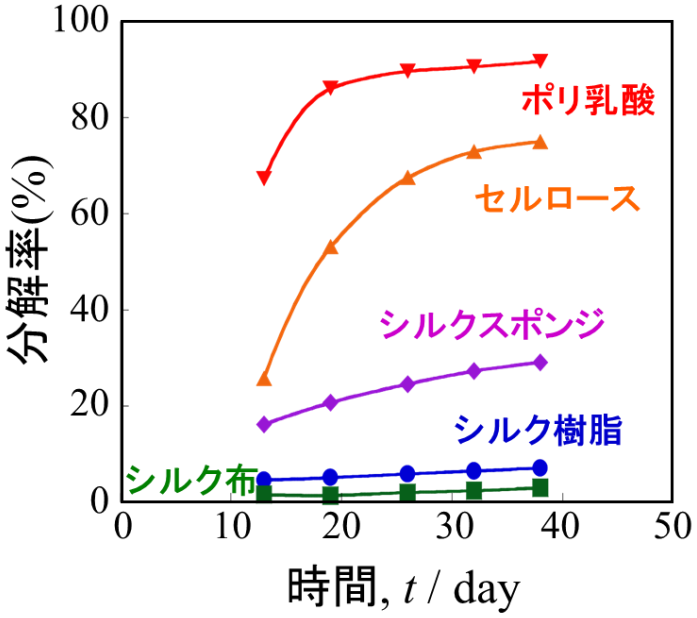

図 1-8. シルク粉末から作製した樹脂の生分解性（コンポスト条件下）[52]

これまで、シルク樹脂の機械的強度をさらに改善すべく、成形した樹脂を沸騰水に入れて自由水を導入した後に延伸加工（二次加工）を行うことで、樹脂の結晶化度および機械的強度を向上させてきた[53]。さらに、熱特性を改善すべく、無機物フィラーであるアルミナ粒子を樹脂内に分散させることで、熱膨張率が約半分（1.5×10^{-5} ℃$^{-1}$）の高温環境にも適応できるシルク樹脂を作製してきた[5]。

過去の研究報告の中では、シルク粉末を加熱圧縮して樹脂化する際に、シルクフィブロイン粉末を構成する分子鎖の二次構造が変化していることが確認されている[52,54]。具体的には、ランダムコイル構造（非晶構造）が β シート構造（結晶構造）へと転移していることがわかっている。

ケラチンタンパク質で構成される羊毛廃棄物の再利用についても検討してきた。羊毛繊維をボールミルによって粉砕した後、篩分けをして得られる粒子径の小さい羊毛粉末（32 μm 以下）をホットプレスまたは SPS で均一加熱圧縮すると、羊毛樹脂が得られる。表 1-3 に示すように、この羊毛樹脂は 86 MPa（5.4 MPa）の曲げ強度（弾性率）を有している [55]。また、この羊毛樹脂が 190 ℃のガラス転移温度、25×10^{-6} ℃$^{-1}$（40~200 ℃）の熱膨張率を有しており、シルクよりも優れた熱的特性をもつことを明らかにしている。

表 1-3. 動物繊維由来の樹脂とその他の汎用樹脂の機械的特性

種類	略称	通称	比重 g cm^{-3}	曲げ弾性率 GPa	曲げ応力 MPa	線膨張率 ×10^{-5} °C^{-1}	Tg °C
熱可塑	PP	ポリプロピレン	0.905	1.57	31.33	5.8-10.2	0
	PS	ポリスチレン	1.047		15.5	6~8	100
	PC	ﾎﾟﾘｶｰﾎﾞﾈｰﾄ	1.22	2.6	88	5.6	150
	ABS	アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体	1.06	~1.37	~39	6~13	125
	PMMA	ポリメチルメタクリルレート	1.1	~1.76	~79.5	4.5~7	90
	PA66	ポリアミド（ナイロン）66	1.14	1.8	45	8~10	260
	PE	ポリエチレン	1.16	3.81	96	11~20	-125
	PPE（+PS）	変性ポリフェニレンエーテル	1.04-1.07	2.00-2..45	70-110		
	PEEK	ポリエーテルエーテルケトン		2.73	170.4		
	PTFE	テフロン（ポリテトラフルオロエチレン）	1.7-2	0.59	17.6	10	
	POM	ポリアセタール	1.33-1.4	2.7	72-118.7	8.1~8.5	-50
	PVC	ポリ塩化ビニル	1.4	3	67		87
熱硬化	UF	ユリア（尿素）樹脂				2.7	
	PU	ポリウレタン	1.3	2.2	60	5~10	300
	PF	フェノール樹脂	1.18	2.5	56	2.5~6.8	
	MF	メラミン樹脂	1.6			4	
	EP	エポキシ樹脂	1.16	1.6-5.0	60-160	4.5~6.5	
熱可塑	CA	セルロースアセテート	1.3	1.8	30-50	11~17	
	PBT	ポリブチレンテレフタレート			88.3		50
	PPS	ポリフェニレンサルファイド		3.9	142		126
	PVA	ポリビニルアルコール	1.19	―	―		
―	シルク		1.3	5.4	100	3.7	180～200
	羊毛		1.32	4.5	86	3.0～3.5	190.8

1-3. 本論文の目的

本論文では、従来の動物タンパク質樹脂にはない、新たな特性をもつバイオプラスチック（タンパク質樹脂）を創製することを目的とした。具体的には、羊毛樹脂の靭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、近年注目を集める人工クモ糸を原料として樹脂の作製を試みることで、高機能樹脂の創製を目指した結果を本論文に記す。各研究結果は、「第 2 章　羊毛樹脂の靭性改善」「第 3 章　羊毛樹脂の金属吸着特性の検討」「第 4 章　人工クモ糸を原料とした樹脂の作製」に記述し、第 5 章では全体を総括する。

1-4. 参考文献

[1] International Wool Textile Organization(IWTO), “02 Wool Notes”, **2** (2020) 2.
[2] International Wool Textile Organization(IWTO), “Market Information”, **16** (2020) 39.
[3] International Sericultural Commission, “Statistics”. http://inserco.org/en/statistics, 2020.
[4] M. Yamashita, Feasibility of Metal-Biotechnology in Environmental Purification and Resource Recovery, Journal of Environmental Conservation Engineering, **48** (2019) 300. https://doi.org/10.5956/jriet.48.6_300
[5] S. Hirai, Functional materials, **34** (2014) 40-48. https://ci.nii.ac.jp/naid/40020109385/
[6] Report by the Japanese Ministry of the Environment. http://www.env.go.jp/policy/sustainable_fashion/index.html, (2020).
[7] B. Zuo, L. Dai , and, Z. Wu, Analysis of structure and properties of biodegradable regenerated silk fibroin fibers , J Mater Sci, **41** (2006) 3357. https://doi.org/10.1007/s10853-005-5384-z
[8] J. Broda, S. Przybyło, K. K-Mendrek, D. Biniaś, M. Rom, J. G-Pietras, and R. Laszczak, Biodegradation of sheep wool geotextiles, International Biodeterioration & Biodegradation, **115** (2016) 31. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.012
[9] C. Mizutani, Y. Kawanoue, Y. Hirano, M. Tsuchida, R. Hirota, Influence of chemical fiber on skin of allergic dermatitis, International Journal of Human Culture Studies, **2017** (2017) 210-212. https://doi.org/10.9748/hcs.2017.210
[10] Y. Tokunaga, Evaluation of Mechanical properties on Ferrous Powder Metals, Bulletin of the Japan Institute of Metals, **11** (1972) 353. https://ci.nii.ac.jp/naid/10024881697/
[11] N. Kato, A.Shoji, H. Yamada, BIO INDUSTRY, **15**, (1998) 15. https://ci.nii.ac.jp/naid/40004530977
[12] Japan Chemical Fibers Association, "Performance Table of Japanese Chemical Fibers". http://www.nt-jp.com/pdf/performance.pdf
[13] L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, The structure of proteins: Two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain, CHEMISTRY, **37** (1951) 205. https://doi.org/10.1073/pnas.37.4.205
[14] L. Pauling, R. Corey, Two Pleated-Sheet Configurations of Polypeptide Chains Involving Both Cis and Trans Amide Groups, PNAS Chem., **39** (1953) 247. https://doi.org/10.1073/pnas.39.4.247
[15] M. Sunde, L. Serpell, M. Bartlam, P. Fraser, M. Pepys, and C. Blake, Common core structure of amyloid fibrils by synchrotron X-ray diffraction, J. Mol. Biol., **273** (1997) 729. https://doi.org/10.1006/jmbi.1997.1348
[16] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and P. Walter, Molecular Biology of the Cell. 4th edn. New York: Garland Science, (2002). https://dx.doi.org/10.1093%2Faob%2Fmcg023

[17] Y. Cao and B. Wang, Biodegradation of Silk Biomaterials, Int. J. Mol. Sci., **10** (2009) 1514. https://doi.org/10.3390/ijms10041514
[18] Jun Magoshi, Shigeo Nakamura, Structure and Thermal Properties of Silk, Thermal measurement [in Japan], **14** (1987) 58. https://doi.org/10.11311/jscta1974.14.58
[19] B.D. Lawrence, F. Omenetto, K. Chui, and D.L. Kaplan, Processing methods to control silk fibroin film biomaterial features, J Mater Sci, **43** (2008) 6967. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2961-y
[20] S. Saha, M. Arshad, M. Zubair, A. Ullah, Keratin as a Biopolymer. In: Sharma S., Kumar A. (eds) Keratin as a Protein Biopolymer (2019). https://doi.org/10.1007/978-3-030-02901-2_6
[21] M. Arisawa, M. Yamaguchi, Rhodium-Catalyzed Synthesis of Organosulfur Compounds Involving S-S Bond Cleavage of Disulfides and Sulfur, Molecules, **25** (2020) 3595. https://doi.org/10.3390/molecules25163595
[22] A.R. Fersht, The hydrogen bond in molecular recognition, Trends in Biochemical Sciences, **12** (1987) 201. https://doi.org/10.1016/0968-0004(87)90146-0
[23] Y.X. Song, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Improvement of multiple-responsive shape memory effects of wool through increasing the content of disulfide bonds, Polymer, **188** (2020) 122130. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122130
[24] S. Inoue, K. Tanaka, F. Arisaka, S. Kimura, K. Ohtomo, and S. Mizuno, Silk Fibroin of Bombyx mori Is Secreted, Assembling a High Molecular Mass Elementary Unit Consisting of H-chain, L-chain, and P25, with a 6:6:1 Molar Ratio, Journal of Biological Chemistry, **275** (2000) 40517. https://doi.org/10.1074/jbc.M006897200
[25] T. Asakura, J. Ashida, T. Yamane, T. Kameda, Y. Nakazawa, K. Ohgo, K. Komatsu, A repeated β-turn structure in Poly(Ala-Gly) as a model for silk I of Bombyx mori silk fibroin studied with two-dimensional spin-diffusion NMR under off magic angle spinning and rotational echo double resonance, Journal of Molecular Biology, **306** (2001) 291.
[26] J. Ming, F. Pan, and B. Zuo, Influence factors analysis on the formation of silk I structure, International Journal of Biological Macromolecules, **75** (2015) 398. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.02.002
[27] H. Mollahosseini, H. Fashandi, A. Khoddami, M. Zarrebini, and H. Nikukar, Recycling of waste silk fibers towards silk fibroin fibers with different structures through wet spinning technique, Journal of Cleaner Production, **236** (2019) 117653. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117653
[28] S. Kiritani, J. Kaneko, D. Ito, M. Morito, T. Ishizawa, N. Akamatsu, M. Tanaka, T. Iida, T. Tanaka, R. Tanaka, T. Asakura, J. Arita, and K. Hasegawa, Silk fibroin vascular graft: a promising tissue-engineered scaffold material for abdominal venous system replacement, Sci Rep, **10** (2020) 21041. https://doi.org/10.1038/s41598-020-78020-y

[29] K. Chang, H. Jia, S-Y. Gu, A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds, European Polymer Journal, **112** (2019) 822. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.005
[30] E. Menefee (1977) Physical and Chemical Consequences of Keratin Crosslinking, with Application to the Determination of Crosslink Density. In: Friedman M. (eds) Protein Crosslinking. Advances in Experimental Medicine and Biology, vol 86A. Springer, Boston, MA. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-3282-4_19
[31] J. H. Bradbury, The structure and chemistry of keratin fibers, Adv. Protein Chem., **27** (1973） 111. https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60447-7
[32] H. Baumann, Applied aspects of keratin chemistry [1979], Fibrous Protein (eds: D.A.D. Parry and L.K. Creame), **1** (1980) 299.
[33] M. Yoshida, K. Suzuta, J. Kamikado, and K. Arai, Characterization of a Water-Soluble Keratin Protein Involved with Reactive Residues and the Modification of the Hair Surface with the Protein, Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan, **48** (2014) 190. https://doi.org/10.5107/sccj.48.190
[34] T. Kondo, Action of Heat on Wool, Sen-ito Kogyo, **2** (1969) 770-774. https://doi.org/10.2115/fiber1968.2.770
[35] X. Lu and K. Hirabayashi, Effect of Molding Conditions on Properties of Molded Silk, Materials Life, **8** (1996) 84. https://doi.org/10.11338/mls1989.8.84
[36] V. Karageorgiou, M. Tomkins, R. Fajardo, L. Meinel, B. Snyder, K. Wade, J. Chen, G. Vunjak-Novakovic, D.L. Kaplan, Porous silk fibroin 3-D scaffolds for delivery of bone morphogenetic protein-2 in vitro and in vivo
J. Biomed. Mater. Res. A, **78** (2006) 324. https://doi.org/10.1002/jbm.a.30728
[37] A. Wilz, E.M. Pritchard, T. Li, J.Q. Lan, D.L. Kaplan, D. Boison, Silk polymer-based adenosine release: therapeutic potential for epilepsy Biomaterials, **29** (2008) 3609. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.05.010
[38] T. Li, G. Ren, D.L. Kaplan, D. Boison, Human mesenchymal stem cell grafts engineered to release adenosine reduce chronic seizures in a mouse model of CA3-selective epileptogenesis, Epilepsy Res., **84** (2009) 238. https://doi.org/10.1016/j.eplepsyres.2009.01.002
[39] T. Asakura, T. Tanaka, and R. Tanaka, Advanced Silk Fibroin Biomaterials and Application to Small-Diameter Silk Vascular Grafts, ACS Biomater. Sci. Eng., **5** (2019)5561. https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b01482
[40] Fragrance journal : Research & development for cosmetics, toiletries & allied industries **28** (2000) 15. info:ndljp/pid/3352033
[41] Yasushi Tamada, New Process to Form a Silk Fibroin Porous 3-D Structure, Biomacromolecules **6** (2005) 3100. https://doi.org/10.1021/bm050431f

[42] Keiji Numata, David L. Kaplan, Silk-based delivery systems of bioactive molecules, Advanced Drug Delivery Reviews, **62** (2010) 1497. https://doi.org/10.1016/j.addr.2010.03.009
[43] Teruo KIMURA, Haruhiro INO, Koji HANADA, Sigetaka KATORI, Effect of Sericin on Mechanical Behavior of Composite Material Reinforced by Silk Woven Fabric, Seikei-Kakou, **22** (2010) 251. https://doi.org/10.4325/seikeikakou.22.251
[44] Mei-po Ho, Kin-tak Lau, Hao Wang, Debes Bhattacharyya, Characteristics of a silk fibre reinforced biodegradable plastic, Composites Part B: Engineering, **42** (2011) 117. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.10.007
[45] N.K. Kim, R.J.T. Lin, D. Bhattacharyya, Extruded short wool fibre composites: Mechanical and fire retardant properties, Composites Part B: Engineering, **67** (2014) 472. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.002
[46] M. Alzeer, K.J.D.MacKenzie, Synthesis and mechanical properties of new fibre-reinforced composites of inorganic polymers with natural wool fibres, J Mater Sci., **47** (2012) 6958. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6644-3
[47] Chang Seok Ki, Eun Hee Gang, In Chul Um, Young Hwan Park, Nanofibrous membrane of wool keratose/silk fibroin blend for heavy metal ion adsorption, Journal of Membrane Science, **302** (2007) 20. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.003
[48] Solongo Enkhzaya, Koichiro Shiomori, Bolormaa Oyuntsetseg, Effective adsorption of Au(III) and Cu(II) by chemically treated sheep wool and the binding mechanism, Journal of Environmental Chemical Engineering, **8** (2020) 104021. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104021
[49] J. Hosokawa, T. Endo, M. Nishiyama, T. Morita, and M. Funahashi, Development of Turtleshell-Work-Materials Using Silk Protei, KOBUNSHI RONBUNSHU, **50** (1993) 929. https://doi.org/10.1295/koron.50.929
[50] K. Komastu, SHIRUKUHENOSHOUTAI, Science house, **254** (1997).
[51] S. Hirai, Plastics, **65** (2014) 1. https://ci.nii.ac.jp/naid/40020222162/
[52] S. Hirai, A. Kaneko, and Y. Tamada, Bio Industry, **24** (2007) 27-33. https://ci.nii.ac.jp/naid/40015666833/
[53] H.A. Tuan, S. Hirai, S. Inoue, A. A. H. Mohammed, S. Akioka, and T.N. Trinh, Fabrication of Silk Resin with High Bending Properties by Hot-Pressing and Subsequent Hot-Rolling, Materials, **13** (2020) 2716. https://doi.org/10.3390/ma13122716
[54] H.A. Tuan, S. Hirai, Y. Tamada, and S. Akioka, Preparation of silk resins by hot pressing Bombyx mori and Eri silk powders, Materials Science and Engineering: C, **97** (2019) 431. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.060
[55] S. Hirai, J. Tagawa, S. Akioka, and Y. Yokoyama, Japan Patent, 104827 (2016).

第 2 章　羊毛樹脂の靭性改善

2-1. 緒言

第 1 章で触れたように、我々はこれまで羊毛繊維を粉砕して得た羊毛粉末を加熱圧縮することで羊毛ケラチン樹脂を作製してきた。この樹脂は石油由来の樹脂であるエンジニアリングプラスチックにも匹敵する曲げ強度や曲げ弾性率を有しており、優れた熱的特性も兼ね備えている[1]。しかしながら、この羊毛粉末由来の樹脂は大きな応力を負荷した際に脆性的に破壊してしまう。既存の汎用樹脂材料は人や物を保護する部分に利用されていることが多く、脆性破壊を示すことは樹脂材料として弱点となってしまう。羊毛粉末由来の樹脂の破断面を観察すると、粉末状の組織が確認でき、羊毛粉末界面に沿って亀裂が進展し破壊に至っていることがわかる。また、羊毛織布を上記の粉末の場合と同じ条件で加熱圧縮しても、織布は白いまま褐色の樹脂は得られない[2]。したがって、羊毛由来のタンパク質樹脂を作製するためには、加熱圧縮前の繊維粉砕処理（粉末化処理）が欠かせない。

羊毛繊維は図 2-1 のような構造をしており、大別するとキューティクル、コルテックスの２つに分けられる。１つ目のキューティクルは、繊維全体の 10.1 wt%を占めており、システイン（Cys）というスルホ基（-SH）をもつアミノ酸が豊富に存在する（表 2-1 参照）。このスルホ基同士が結合して強固なジスルフィド結合（-S-S-）を形成し、反応性の低い疎水性のシスチンというアミノ酸を形成している。このキューティクルは、人間の髪の毛の表面にも存在しており、外部からの刺激から内部を保護する機能を有している。２つ目のコルテックスは、繊維全体の 86 wt%を占めており、主にマクロフィブリルとその他の残留物質から構成されている。マクロフィブリルをさらに分解すると、規則的な構造をしているミクロフィブリルと、非ケラチンの不規則な構造をしているマトリックス（IFAP）が存在している。マトリックス（IFAP）は、ミクロフィブリルを取り囲む接着剤のようなはたらきを担っている。ちなみに、上記キューティクルとコルテックスの他には細胞膜複合体（CMC）には可溶性タンパク質や脂質などが含まれており、コルテックス細胞の間を埋めるセメントのようなはたらきを担っている。

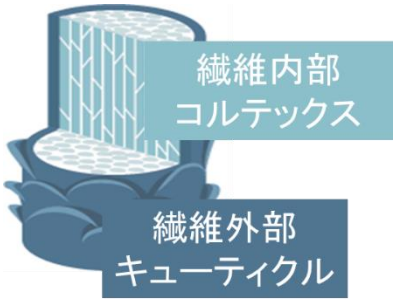

図 2-1. 羊毛の構造

上述したように、羊毛粉末を加熱圧縮することで褐色の樹脂が得られるが、羊毛繊維あるいは織布を加熱圧縮することで褐色の樹脂は得られないことから、羊毛の表面にあるキューティクルが樹脂化を阻害していると推測することができる。

表 2-1.　メリノ羊毛繊維の構成成分[4]

組織成分		繊維中の比率（wt%）	シスチン架橋度（mol%）	分類
キューティクル	エピキューティクル	0.1	6.0	ケラチン
	エキソキューティクル	6.4	10.0	ケラチン
	エンドキューティクル	3.6	1.6	非ケラチン
コルテックス	マクロフィブリル	74.0	7	ケラチン
	核残留物＋マクロフィブリル間物	12.6	1.6	非ケラチン
細胞膜複合体（CMC）	脂質	0.8		非タンパク
	可溶性タンパク質	1.0	1.1	非ケラチン
	抵抗性膜	1.5	5.0	ケラチン

本研究では、予め繊維繊維表面のキューティクルを除去した羊毛織布を加熱圧縮し、織布から直接タンパク質樹脂を作製することを目指した。この方法で趣旨が作製できれば、粉末状でなく織布状の組織を維持した樹脂ができ、靭性の改善につながると考えた。結果セッションには、上記で作製した織布由来の樹脂の基礎物性の評価結果に加え、補足実験として①織布由来の樹脂の含水率が樹脂特性に及ぼす影響や、②粉末由来の樹脂特性に及ぼす原料羊毛繊維の表面処理の影響について検討した結果も記す。

2-2. 実験方法

図 2-2 に羊毛織布から羊毛樹脂を作製するための手順を示した。

2-2-1. 材料

原料は平均繊維径 20.5 μm の羊毛繊維で構成される織布（日本毛織株式会社からの試供品）を出発原料とした。表面のキューティクルは、標準的な工業的防縮処理法ディラン FTC 法またはディラン XCII 法[5]により除去した。（この処理は日本毛織株式会社によって実施された。）FTC 法は、中性のリン酸緩衝液に保たれた次亜塩素酸ナトリウム水溶液で繊維の酸化処理を行う方法である。XCII 法は、モノ硫酸と有機塩化物の 2 種類の酸化剤を用いて連続的に繊維の酸化処理を行う方法である。この処理過程では下記の反応式の反応が進み、スルホン酸、カルボン酸、アミノなどの末端の活性基が増加する。（式(2-1)、(2-2)参照）

$$\text{Wool–S–S–Wool} \xrightarrow{Cl_2} \xrightarrow{NaHSO_2} 2\text{Wool–SO}_3\text{H} \qquad (2\text{-}1)$$

$$\text{Wool–(CONH)}_n\text{–Wool} \xrightarrow{Cl_2} \xrightarrow{NaHSO_2} n(\text{Wool–COOH+H}_2\text{N–Wool}) \qquad (2\text{-}2)$$

補足実験②において、上記の羊毛織布に加えキューティクルを除去していない未処理の羊毛織布（日本毛織株式会社からの試供品）も使用した。

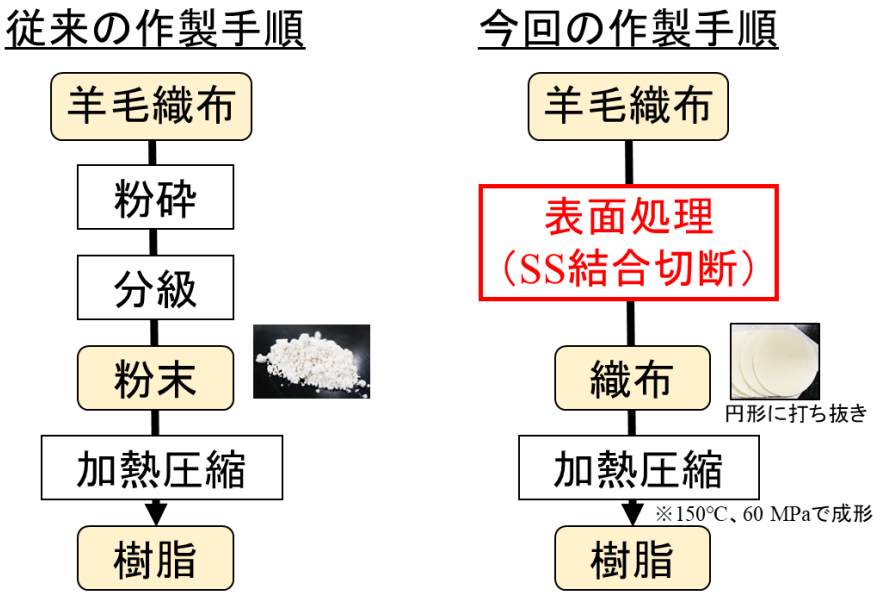

図 2-2. 羊毛樹脂の作製手順

2-2-2. 樹脂の作製方法

表面のキューティクルを除去した羊毛織布を ϕ55 mm の円形に打ち抜いた。円形の織布 10 枚を、外径 ϕ122 mm、内径 ϕ55 mm、高さ 45 mm のステンレス製ダイに重ねて充填した。次に、上下に 2 つのステンレス製パンチ（直径 ϕ55 mm、高さ 30 mm）を挿入し、ホットプレス機（H300-05、ASONE、日本）で 120~180 ℃に加熱しながら 60 MPa で加熱圧縮成形した。加熱の際には、大気中への熱分散を避けるために成形温度に設定したリボンヒーター（JK-1、ASONE、日本）をダイに巻きつけて加熱をおこなった。試料温度が成形温度に達した時点で、ダイとパンチをホットプレス機から取り外し、大気中で 60 ℃まで空冷した。その後、得られた樹脂を真空下 100 ℃で 3 日間乾燥させた後、試験や分析に供した。（3 日間の乾燥後の樹脂の含水率は 2〜3%であった。）

2-2-3.特性評価

キューティクル除去の効果確認を行うため、羊毛の表面を走査型電子顕微鏡（SEM、JSM-6610LA、日本電子株式会社、日本）を用いて加速電圧 20 kV で観察した。

得られた樹脂の透光性を定量化するために分光光度計（U-3900、 日立製作所、日本）を用いて透光率測定した。試料の中央部に波長 300~750 nm の光を照射し、試料の反対側の検出器で透光率を測定した。上記の測定波長域の透光率の平均値を試料の透光率とした。

他の汎用樹脂との比較のため、JIS-K7171（ISO178）に準拠し、最大荷重 1 kN の万能試験機（オートグラフ AGS-X シリーズ、島津製作所、日本）を用いて 3 点曲げ試験を行った。樹脂から短冊状の試験片（55 mm×15 mm×2 mm）を切り出して試験に供した。3 点曲げ試験の試験設置イメージ図を図 2-3-(a)に模式的に示す。試験片上方のクロスヘッド圧子の速度は 1 mm min^{-1}、下方のクロスヘッド圧子の間の距離（支点間距離）は 48 mm に設定した。各水準 2-4 個ずつの試験片で曲げ試験を行った。今回の試験では、材料の変形し難さを評価するために、接線法を用いて曲げ応力ーひずみ線図の初期勾配（範囲：10~20 MPa）を算出した。特性値測定に関連する式を(2-3) ~(2-5)に示した。

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \qquad (2\text{-}3)$$

$$\varepsilon = \frac{6hw}{L^2} \qquad (2\text{-}4)$$

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \qquad (2\text{-}5)$$

※σ:曲げ応力 (MPa)、F:試験力 (N)、L:支点間距離 (mm)、b:試験片の幅 (mm)、h:試験片の厚み (mm)、ε:曲げひずみ、w:たわみ（ストローク）、σ_i: i点における応力 (MPa)、ε_i: i点におけるひずみ

曲げ試験に供した羊毛樹脂に対し、光学顕微鏡（Eclipse E400、ニコン、日本）を用いて樹脂側面の組織観察をおこなった。

樹脂の動的靭性の評価を行うため、アイゾット衝撃試験を JIS-K-7110（ISO180）に準拠して行った。得られた円形の樹脂から短冊状の試料（55 mm×15 mm×4 mm）を切り出し、ノッチ加工を施した。アイゾット試験の試料設置イメージ図を図 2-3-(b)に模式的に示す。各水準 5 個ずつの試験片でアイゾット衝撃試験を行った。特性値測定に関連する式を(2-6) 、(2-7)に示した。

$$E = WR\left(\cos\theta_\beta - \cos\theta_\alpha\right) - L \qquad (2\text{-}6)$$

$$a = \frac{E}{b} \times 10^3 \qquad (2\text{-}7)$$

※E:吸収エネルギー (J)、a:シャルピー衝撃値 (J m^{-1})、W:ハンマーの重量 (N)、R:ハンマーの回転軸中心から重心までの距離 (m)、θ_β:試験片破断後のハンマーの振り上がり角度 (°)、θ_α:ハンマー持ち上げ角度 (°)、b:試験片の幅、h:試験片の厚み (cm)、L:摩擦によるエネルギー損失

(Unit: mm)

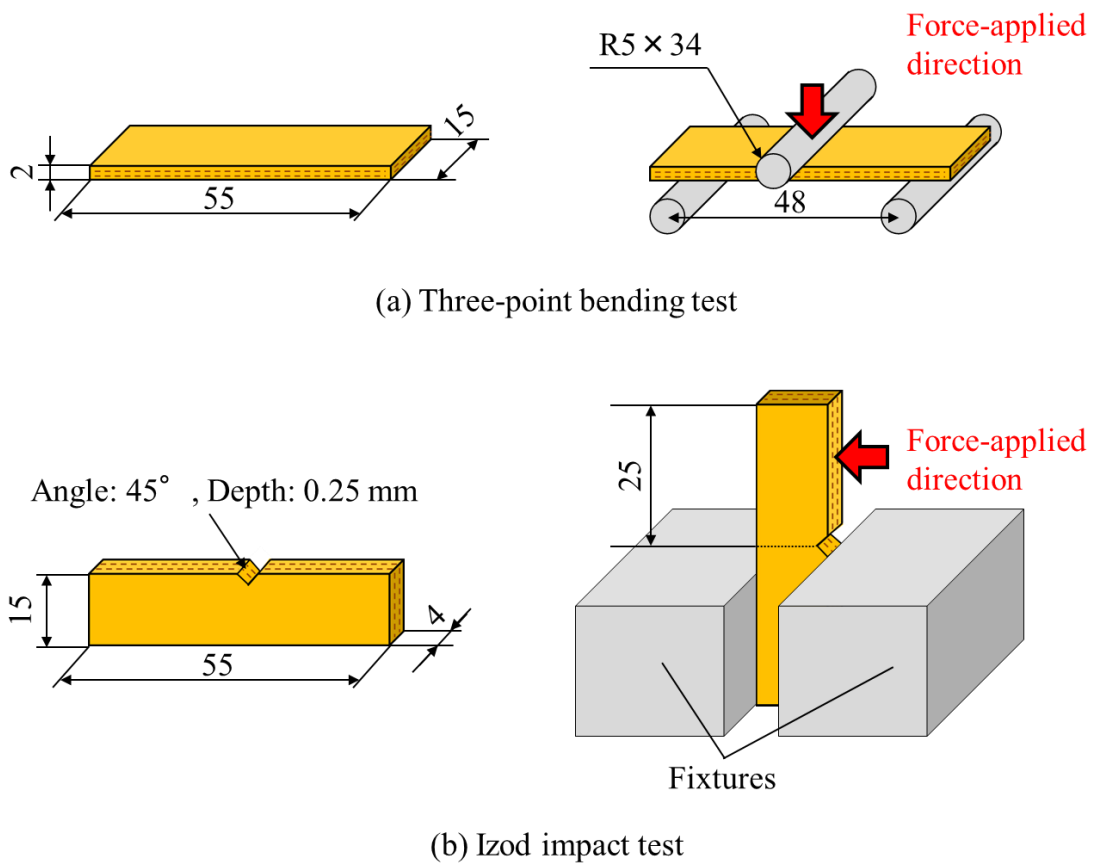

図 2-3. 各試験の簡略図 (a) 3 点曲げ試験、 (b)アイゾット試験

繊維あるいは粉末とそれぞれから作製した樹脂を対象に、フーリエ変換赤外（FT-IR）スペクトル測定装置（FT/IR-6600 FT-IR Spectrometer、 日本分光、日本）を用いて測定を行った。この測定から得られたスペクトルを解析することで分子鎖の二次構造の特徴を把握できる。スペクトルの測定は減衰全反射（ATR）モード、波数範囲は 1480～1720 cm^{-1}、分解能は 4 cm^{-1}、スキャン回数は 49 回に設定した。

（補足実験①）織布由来の樹脂の含水率が樹脂特性に及ぼす影響を調査するため、湿度制御されたデシケーター（99% RH）に放置し含水率を調整した織布から、上記と同条件で樹脂を作製し、この樹脂に対し 3 点曲げ試験を行った。（この織布から作製された樹脂の含水率は 6~7%であった。）

（補足実験②）粉末由来の樹脂特性に及ぼす原料羊毛繊維の表面処理の影響を調査するため、キューティクルを除去した織布と除去していない織布をそれぞれ粉砕して羊毛粉末を準備し、双方から樹脂を作製して曲げ特性を評価および比較した。各織布の粉砕は遊星型ボールミル装置（Pulverisette 6、 Fritsch、 ドイツ）、500 ml のアルミナ容器とアルミナボール（直径 ϕ15 mm×20 個、直径 ϕ20 mm×15 個、ボールの総重量= 3.2 kg）を用いておこなった。2 g の布切れをアルミナ容器に投入して、300 rpm で 15 サイクルの粉砕をおこなった。1 サイクルは、粉砕時間 1 分、待機時間 5 分、逆回転 1 分であった。粉砕された羊毛は、振動式ふるい振とう機（AS200、Retsch、ドイツ）を用いて、32 μm 未満、32~53 μm、53~75 μm の各粒径サイズに分級した。振とう条件は、60 bpm の振動数で 1 時間とした。その後各サイズの粉末を、外径 ϕ50 mm、内径 ϕ20 mm、高さ 40 mm の鋼製ダイに充填し、上下に 2 つのステンレス製パンチ（直径 ϕ20 mm、高さ 25 mm）を挿入し、ホットプレスで加熱圧縮した。その他の条件は、織布の場合と同様とした。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 織布由来の樹脂

キューティクルを除去した羊毛織布を 60 MPa で加熱圧縮成形したところ、成形温度が 130~180 ℃の範囲では外観が半透明の均一な樹脂が得られたが、120 ℃以下の成形温度では織布が白色のままであった。図 2-4 は、ディラン FTC 法でキューティクルを除去した羊毛織布から成形した羊毛樹脂の外観を示したものである。140 ℃以上で成形した場合は半透明の均質な樹脂が得られ、150 ℃で最大透光率（53%）をもつ樹脂が得られた。

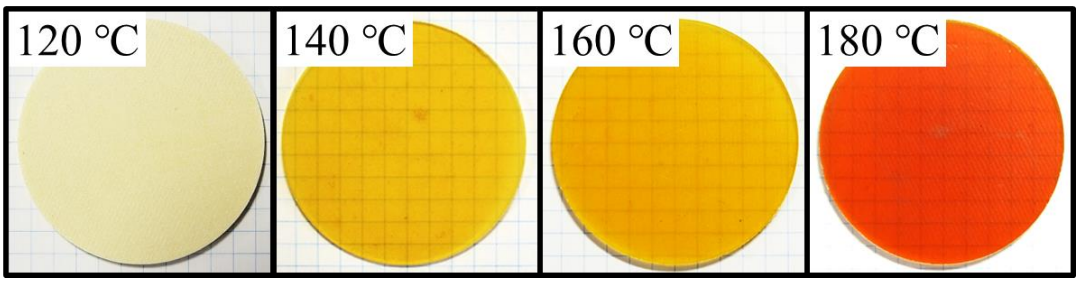

図 2-4. 織布(FTC 法でキューティクル除去)から作製した羊毛樹脂の外観

樹脂の透光率の特性を知ることは、その樹脂に着色する上で重要である [6]。産業界では、透明度の高い樹脂は装飾用として重宝されている。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET; 主に飲料水のボトルに利用されている）、ポリカーボネート（PC ; 自動車の内装に利用されている）、ポリメチルメタクリレート（PMMA; 飛行機の窓に利用されている）は、いずれも透光率が 80%以上の高透光性の樹脂である[7-9]。これらに次いで PP（ペットボトルのキャップや自動車の内装に利用されている）は透光率 50%の中程度の透光性の樹脂である。羊毛織布単体の透光率はわずか 3%であったが、キューティクルを除去した羊毛織布から作製した樹脂は非常に優れた透光率を有していた（53%）。さらに、本実験で作製した羊毛樹脂は、他の研究で取り上げられているケラチンタンパク質の再生材料に使用されているグリセロール（吸湿性に富んでおり、化粧品や食物安定剤としても使用されている[10]）や、人体や環境に有害なエチレングリコールを含まない[11,12]。注目すべきは、可塑剤などの添加物を一切使用せずに、100%羊毛織布から直接タンパク質樹脂を作製することができたことである。

図 2-5 は、各羊毛織布由来の樹脂の曲げ試験によって得られた曲げ応力ーひずみ曲線を示している。曲線はそれぞれ代表的な曲線を選抜して示している。この試験に用いた樹脂はいずれも含水率が 2~3%に調整された。羊毛織布から作製した樹脂は、最大曲げ応力点を迎えた後に徐々に応力が低下していく破壊靭性を示した。これは脆性的な破壊を示す粉末由来の羊毛樹脂には見られない特徴である。また、これらの曲線から得られた曲げ強度（最大曲げ応力）と曲げ弾性率（初期の傾き）を材料特性値として表 2-2 に整理した。成形温度の増加に伴い樹脂の曲げ強度が増加していき、140 ℃のときの 94.0 MPa から 160 ℃のときの 101.8 MPa まで増加した。しかし、170 ℃では 89.9 MPa まで減少した。一方、樹脂の曲げ弾性率は成形温度を増加させてもほとんど変化がなかった。

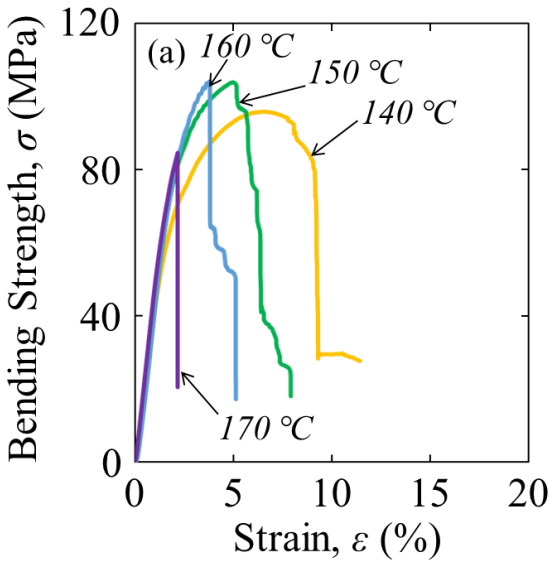

図 2-5　織布由来の羊毛樹脂の曲げ応力ーひずみ曲線（含水率：2~3%）

表 2-2. 各成形温度で成形した羊毛樹脂の曲げ特性（樹脂の含水率：2~3%）

Moisture content (%)	Mechanical properties	Hot-Pressing Temperature					
		130 ℃	140 ℃	150 ℃	160 ℃	170 ℃	180 ℃
2-3	Bending Strength (MPa)	—	94.0 ± 0.3	103.6 ± 0.1	101.8 ± 3.2	89.9 ± 7.6	45.7 ± 5.8
	Bending Modulus (GPa)	—	4.6 ± 0.1	4.8 ± 0.1	4.7 ± 0.2	4.9 ± 0.0	5.0 ± 0.0

羊毛織布由来の樹脂の曲げ強度は、粉体由来の樹脂より低いものの、汎用の石油由来の樹脂である ABS 樹脂（39 MPa）[13] 、PMMA（80 MPa）[14] 、PC（88 MPa）[15]よりも高く、ポリアミド 66（120 MPa）に匹敵する値だった[16]。

羊毛織布から作製した樹脂（水分率 2~3%）の特性と成形温度の関係を図 2-6 に示した。成形温度と曲げ弾性率の間には正の相関が見られた。また、成形温度と透光率あるいは曲げ強度の間に相関は見られなかったものの、透光率は成形温度 140 ℃から 170 ℃までほぼ一定の値を取っていることが確認できた。

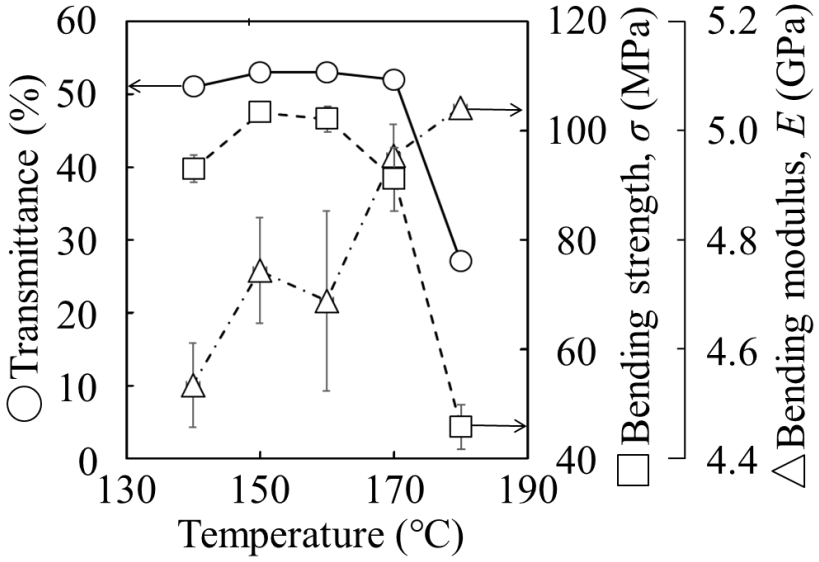

図 2-6. 羊毛織布から作製した樹脂の特性値の関係（樹脂の含水率: 2~3%）

羊毛は 180 ℃で加熱することで、立体構造を支えているジスルフィド結合[17]が著しく低下し、強度の低下を引き起こす[18]。そのため、170 ℃と 180 ℃の間を堺に羊毛内のジスルフィド結合の開裂に伴う分子鎖高次構造の破壊が進行していき、これが強度の著しい低下に関与していると考えられる。

図 2-7 は、キューティクルを除去した羊毛織布から作製した樹脂の断面を光学顕微鏡で観察した結果である。観察はそれぞれ(a)曲げ試験前、(b)応力を加えている最中、(c)最大応力を加えた後（試験後）で行った。それぞれの上部（樹脂の外観）を確認すると、応力負荷（試験進行）に伴って中央部分が白濁していく様子が観察できる。それぞれの光学顕微鏡による観察写真（図 2-7-(a)下部）を見ると、繊維が密に配置された織布状の組織が観察でき、繊維界面が霞んでいる。次に、応力が加わった樹脂側面図 2-7-(b)の下部では繊維界面に剥離が生じており、図 2-8- (c)試験後には繊維界面がはっきり確認でき、亀裂が進展していることもわかる。

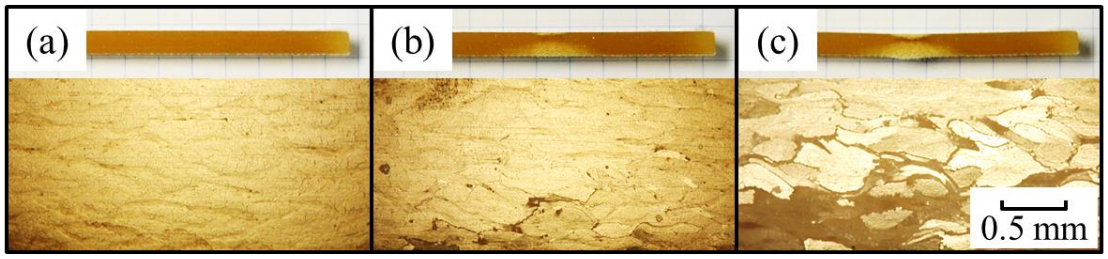

図 2-7. 羊毛織布由来の樹脂の断面（上：写真、下：顕微鏡）
(a) 曲げ試験前(b) 曲げ試験中(c) 曲げ試験後

これは、ホットプレスにより繊維同士が結合し樹脂状態になっている羊毛樹脂に試験力を加えたことにより、樹脂が繊維に戻ったと言える。したがって、曲げ試験において見られた破壊靭性は、一度樹脂状態になった羊毛が応力負荷により繊維へ戻る可逆的な変化によるものと考えられる。

次に、動的な靭性を評価するためにアイゾット衝撃試験を行った結果について示す。試験片は、成形時の加圧面に対し垂直または平行にノッチ加工を施した樹脂片を用いて行った。試験に用いた樹脂は、キューティクルを除去した織布または粉体（＜32 μm；キューティクル除去なし）を 150 ℃で 60 MPa で成形した樹脂とした。この試験によって得られたアイゾット衝撃値と試験後の羊毛樹脂の外観を表 2-3 に示した。まず、成形時の加圧面に対して垂直に切り込みを入れた樹脂で試験を行った場合、粉末由来の樹脂のアイゾット衝撃値は 14.8 J m^{-1} であったのに対し、織布由来の樹脂のアイゾット衝撃値は 457 J m^{-1} に達した。次に、羊毛織布のキューティクルを除去するためにディラン XCII 法を用いた場合は、FTC 法の場合よりも樹脂のアイゾット衝撃値は低い 168 J m^{-1} を示した。次に、FTC 法でキューティクル除去した織布から作製した樹脂について、成形時の加圧面に平行にノッチ加工を施した樹脂片を試験に供したところ、成形時の加圧面に垂直にノッチ加工を施した樹脂よりも低い値 415 J m^{-1} を示した。ちなみに、試験後のすべての織布由来の樹脂の破断面およびその周囲は白色であった（表 2-3）。

表 2-3. 各羊毛樹脂のアイゾット衝撃値

Type of resin	Impact value (J m^{-1})	Resin after test
Powder	15 (±2)	
FTC ⊥	415 (±41)	
FTC //	457 (±78)	
XCII //	168 (±10)	

FTC 法でキューティクルを除去した織布から作製した羊毛樹脂のアイゾット衝撃値は、旅行用キャリーケースのボディに衝撃吸収材として利用されている PC-30 wt%ABS 樹脂の値と同程度であった[19,20]。また、織布を積層する方向を 90 °変化させても、積層方向に関係なく 400 J m^{-1} 以上の値を示した。このことは、織布間に形成されている結合と繊維界面で形成されている結合の強度がほぼ同等であることを示唆している。つまり、衝撃吸収性の発現には、織布構造ではなく繊維が引き揃っていることが重要なのかもしれない。

キューティクル除去の種類（FTC 法または XCII 法）は、測定された特性（曲げ特性、透光率、応力を加えた後の織物状態への可逆性）の大部分に影響を与えなかった。これは、羊毛織布あるいは繊維のキューティクルを除去さえすれば、優れた靭性をもつ羊毛樹脂の原料となり得ることが示唆された。

2-3-2. FTIR スペクトル

図 2-8 に、FTC 法でキューティクル除去をした織布およびそれから作製した樹脂の FT-IR スペクトルを示した。樹脂は 60 MPa の加圧下のもと 150 ℃で成形された（比較のため一部だけ 180 ℃）。羊毛織布は加熱圧縮することで 1620 cm^{-1} 付近の β シート構造に由来するピーク強度[21]が増加していた（図 2-8 の黄色から緑色）。また、成形温度を 180 ℃にすると 1620 cm^{-1} 付近の β シート構造に由来するピークの強度が 150 ℃のときに比べわずかに増加していた（図 2-8 の緑色から青色）。さらに、150 ℃で成形した樹脂について曲げ試験を行った後の樹脂のスペクトルに着目すると、β シート構造に由来するピーク強度が試験前に比べて増加していた（図 2-8 の緑色から紫色）。一方、粉末と織布のスペクトルを比較すると粉末のほうが β シート構造に由来するピーク強度が低かった。また、粉末を加熱圧縮した際も同様に β シート構造に帰属するピーク強度が増加した。

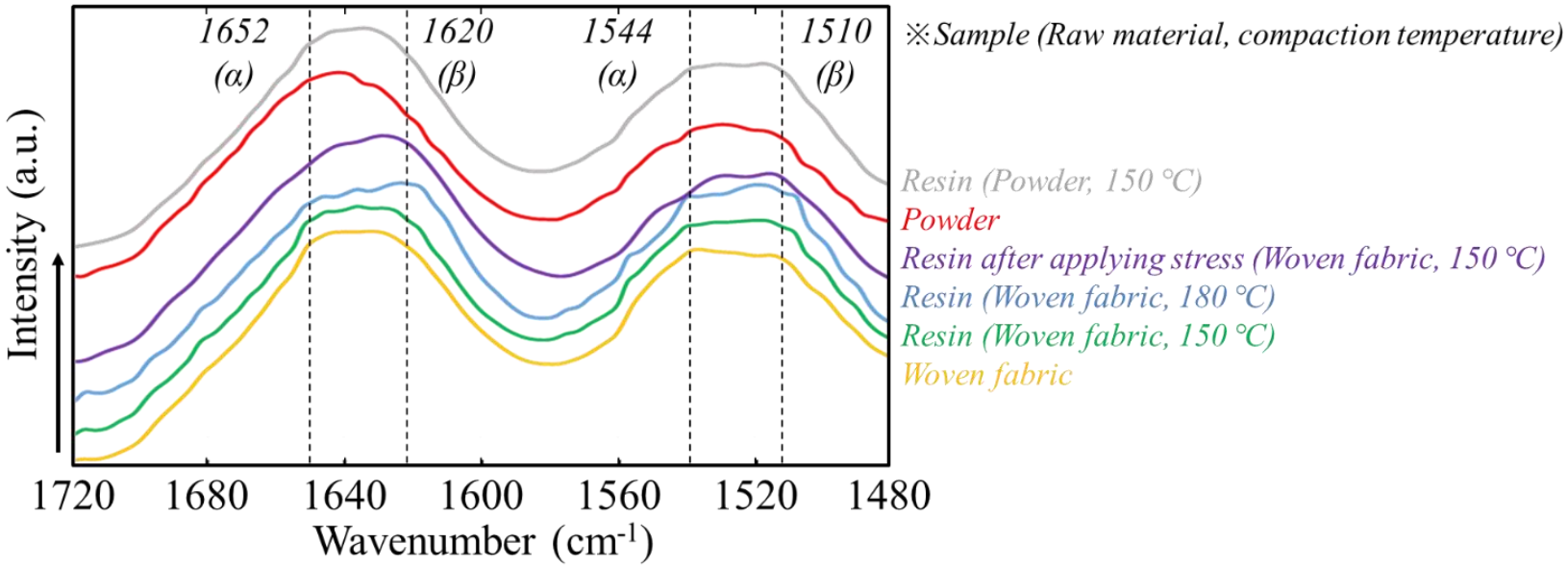

図 2-8. 各羊毛サンプルの FT-IR スペクトル

2-3-3. 補足実験

（補足実験①）樹脂の含水率の影響

樹脂の含水率が樹脂の曲げ特性に及ぼす影響について調査した。含水率が高い織布を加熱圧縮した場合、130 ℃においても透光性をもつ樹脂が作製できた。図 2-9 は、含水率 6~7%の樹脂の曲げ試験より得られた曲げ応力－ひずみ曲線である。このグラフを図 2-5（2~3%の樹脂の結果）と比較すると、全体的に最大曲げ応力点が低下しており、140 ℃、150 ℃については試験終了時のひずみが増加しており、たわみ性が向上していた。このグラフから得られた曲げ強度と曲げ弾性率を表 2-4 に整理した。これらの物性値を含水率 2~3%の樹脂と比較すると、含水率の低い樹脂のほうがより高い曲げ強度を示した。今回作製した樹脂の中で最も高い曲げ強度を示したのは、含水率が低い羊毛織布を 150 ℃で成形した樹脂であり、曲げ強度（曲げ弾性率）は 104 MPa（4.8 GPa）であった。

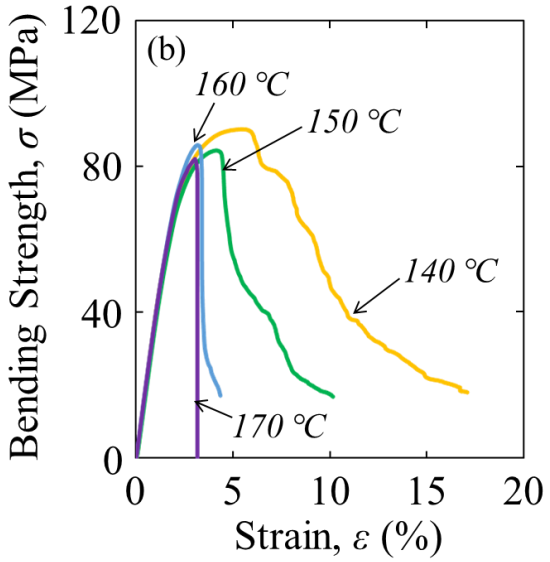

図 2-9. 織布由来の羊毛樹脂の曲げ応力－ひずみ曲線（含水率：6~7%）

表 2-4. 各成形温度で成形した羊毛樹脂の曲げ特性（樹脂の含水率：6~7%）

Moisture content (%)	Mechanical properties	Hot-Pressing Temperature					
		130 ℃	140 ℃	150 ℃	160 ℃	170 ℃	180 ℃
6-7	Bending Strength (MPa)	87.2 ± 0.1	89.8 ± 0.2	84.0 ± 0.5	85.8 ± 0.1	80.3 ± 2.5	—
	Bending Modulus (GPa)	4.0 ± 0.1	4.2 ± 0.0	3.8 ± 0.1	4.1 ± 0.1	4.0 ± 0.0	—

一般的なケラチンタンパク質由来の材料は、水の存在によって影響を受ける。その機械的強度は、乾燥状態よりも湿潤状態の方が低くなる [22-24]。しかし、羊毛織布由来の樹脂は水の影響をほとんど受けずに、湿潤状態（6~7%の含水率）でも 80 MPa 以上の曲げ強度を維持していた。これは羊毛を溶解または粉砕処理することなく本来の分子量をほぼ維持したまま樹脂成形できたことや、繊維界面が強固に結合されていることに起因していると推察する。

（補足実験②）粉末由来の曲げ特性に及ぼす表面処理の影響

粉末は、キューティクル除去していない織布または除去した織布から得た２種を用いて実験を行った。両織布をボールミルで粉砕し、その後分級することで、樹脂原料の粉末を準備した。成形は 150 ℃、60 MPa で行った。図 2-10 は、粉末由来の樹脂の曲げ試験によって得られた曲げ応力－ひずみ線図を示している。いずれの樹脂においても最大応力点を迎えた後、一瞬で応力が 0 になり脆性的な破壊をした。キューティクル除去した織布から準備した粉末から作製された樹脂のほうが全体的に高い曲げ強度を有していた。表 2-5 にそれぞれの曲げ強度と曲げ弾性率の値を整理した。最も粒子径の小さい（<32 μm）場合に、キューティクル除去を施した羊毛粉末から作製した樹脂は、最も高い曲げ強度 138.2 MPa と曲げ弾性率 5.9 GPa を示した。一方、キューティクル除去をしていないの粉末（<32 μm）から作製した樹脂は、曲げ強度が 93.2 MPa、曲げ弾性率が 4.9 GPa であった。

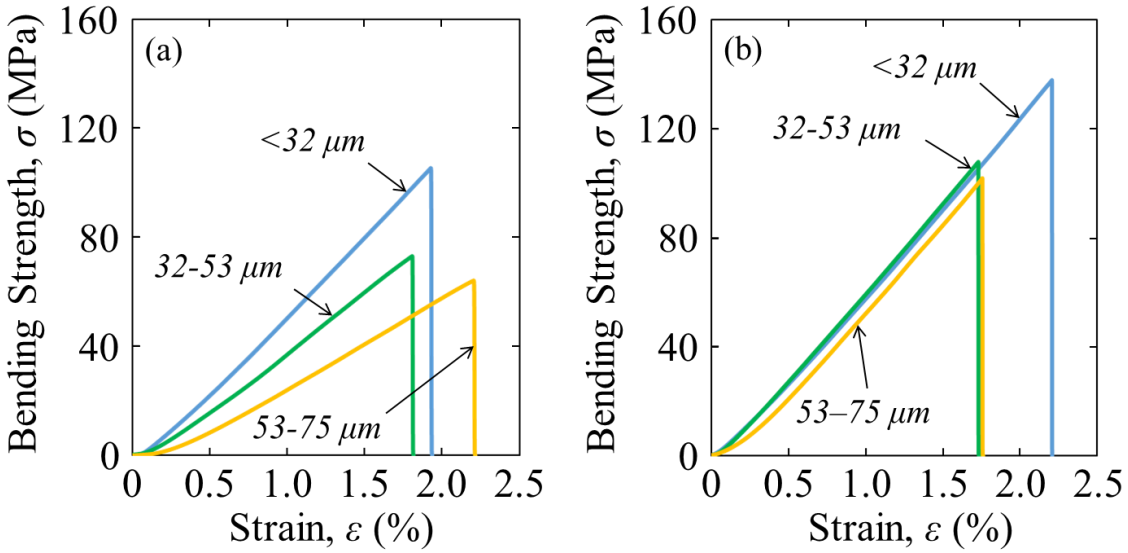

図 2-10. 粉末由来の羊毛樹脂の曲げ応力－ひずみ曲線 (a)キューティクル除去処理なし、(b)除去処理あり

表 2-5. 粉末由来の羊毛樹脂の曲げ特性（キューティクル除去処理なし／あり）

Pre-treatment	Mechanical Properties	Particle size (μm)		
		53-75	32-53	<32
No treatment	Bending Strength (MPa)	62.0±2.7	71.9±2.1	93.2±8.1
	Bending Modulus (GPa)	4.0±0.0	4.4±0.5	4.9±0.4
Chroinated treatment	Bending Strength (MPa)	102.0±1.3	105.5±2.3	138.2±1.9
	Bending Modulus (GPa)	6.3±0.3	5.8±0.7	5.9±0.6

この結果から、羊毛粉末から樹脂を作製する際も、羊毛織布のキューティクル除去処理が曲げ特性に影響を及ぼすことがわかった。これは、羊毛内のジスルフィド結合やペプチド結合が解裂することにより、羊毛の官能基を増やすことに繋がり、粉砕したあとの羊毛粉末にまでこの影響が及んだと考えられる。このことから、織布からの樹脂作製においてもキューティクル除去処理が非常に重要であることが裏付けられた。

2-4. 俯瞰的な考察

2-4-1. キューティクル除去が樹脂化に及ぼす影響

先ず、樹脂化における粉砕およびキューティクル除去の役割について言及する。羊毛を構成するタンパク質分子鎖に含まれるスルホン酸基（$-SO_3H$）、カルボキシル基（-COOH）、アミノ基（$-NH_2$）などの極性基は反応性に富むため、加熱圧縮されたときに近く分子鎖や同一分子鎖内の極性基と結合を形成する。本研究では、予め疎水性で反応性の低いキューティクル層を除去した羊毛を加熱圧縮することで、羊毛を構成する分子鎖同士が新たな結合を介して樹脂状態になったと考えられる。この結果は、これまで未処理の織布は加熱圧縮しても樹脂にならず、羊毛粉末は樹脂になることの理由を裏付ける結果である。羊毛樹脂の成形のためには、原料の羊毛内部を露出させるために、粉末化処理や表面処理が必要であると示唆された。また、冒頭に記したように、羊毛内部は複雑な構造をしている。極性基の露出のほかにも、繊維中のマトリックス（IFAP）や細胞間複合体（CMC）が加熱圧縮による樹脂化に寄与している可能性は否定できない。そのため、樹脂状態になるための条件について今後更なる追加検討が必要だが、羊毛表面に存在するキューティクルが樹脂化を阻害していたことは明白である。

2-4-2. 加熱圧縮（樹脂化）および破壊時の二次構造の変化

ここからは、FTIR の結果をもとに、羊毛を加熱圧縮（樹脂化）による二次構造への影響と、樹脂の破壊プロセスにおける二次構造の変化について論じる。羊毛は繊維方向と平行な方向に過剰な応力を加えると、ペプチド鎖内の水素結合が切断され、α ヘリックス構造の螺旋構造が完全に伸長した β シート構造に変換される[21]。今回の研究では、羊毛（織布または粉末）をホットプレスした後に、FTIR スペクトルの β シート構造に割り当てられたピークの強度が増加したことから、羊毛繊維を伸長したときと同様の構造変化が起こったと考えられる。また補足だが、成形圧力を加えないで加熱のみで樹脂の作製を試みた場合、織布がそのまま残存し、樹脂が得られなかった。このことから、羊毛の樹脂化には羊毛中の分子鎖が β シート構造に構造転移しながら水素結合等の架橋構造を形成することが重要であると推察できる。

2-4-3. 樹脂の可逆性と衝撃吸収性

織布由来の樹脂は、応力を負荷すると繊維状に戻るため、高い衝撃吸収性を示すが、粉体から作製した樹脂の衝撃吸収性はかなり低かった。これは組織のちがいにより破壊プロセスが異なっていることに起因している。本実験結果から、織布由来の樹脂に試験力を加えたときには、樹脂を構成する繊維の表面に沿って亀裂が伝播しているうえに、亀裂の周囲も白色になっている。一方、粉末由来の樹脂は脆性的に破壊している。このことから、出発材料の繊維長の違いが、応力緩和機能に影響を与えていると推察される。織布由来の樹脂では、樹脂に亀裂が入った後に、樹脂を構成する繊維が周囲に試験力を分散させながら構造転移（α ヘリックスから β シートへの転移）を伴って破壊が進展している。一方で、粉末由来の樹脂では、樹脂を構成する粉末が極短繊維であると見なせるため、破壊時に周囲に試験力を分散できないうえに、破壊時に構造転移することもない。このように、織布由来の樹脂は、長繊維で構成される集合体という形態の利を活かした、高衝撃吸収体となっていることがわかった。この特異な破壊プロセスによる破壊エネルギーの大きさは、曲げ試験のグラフからも読み取ることができる。

さらに、羊毛織布由来の樹脂は、応力を受けて繊維に戻った後、繊維の方向に引っ張られて伸長していき、β-シート構造へと変化していく。つまり、樹脂から織布に戻ったあとに、普通の羊毛織布の伸長が開始する。すなわち、本研究で作製した織布由来の樹脂は、形態変化（樹脂から織物）とその後の繊維の伸長に伴う構造転移（α ヘリックス構造から β シート構造）に要するエネルギーが破壊エネルギーとなっており、これが優れた衝撃吸収性に繋がったと考えられる。

2-4-4. 今後

本実験では靭性をもつ羊毛樹脂を作製することができた。この成果は、物性改善だけでなく、羊毛のリサイクル性の向上にもつながる技術である。これまでは羊毛を粉砕して粉末化することが必須だったが、本研究より羊毛織布廃棄物も表面のキューティクルさえ除去すれが樹脂の原料になり得ることがわかった。

羊毛は大気中における安定構造がαヘリックス構造であるため、樹脂から徐々に羊毛繊維に戻ってしまうことが予想される。そのため、高温多湿などの過酷な環境下での使用には、他の疎水性樹脂のコーティングで保護することが必要となるだろう。しかし、樹脂の「生分解性」を利点として考えると、繊維に戻る（βシートからαヘリックスになる）ことは決して悪いことではない。αヘリックス構造はβシート構造よりも水分子を含むことが容易である[3,25]。水は、タンパク質を分解する微生物が移動するための媒体となため、羊毛樹脂が使用中に構造転移することで、加速的に生分解させることが可能かもしれない。

羊毛樹脂は優れた機械的特性に加えて生分解性を兼ね備えているため、石油由来の樹脂よりも環境に優しい材料である。この樹脂は石油由来の樹脂に代わって、アクセサリー製品（髪飾り、櫛、ペンダント、ボタンなど）を作ることができるため、アパレル産業の持続可能性を高めるための有望な素材の候補である。さらに、半透明性も有しているため、染色して模様を付した羊毛織物を原料とすることで、その模様を反映した樹脂を得ることができ、優れた装飾性を発揮する。この特徴は、「Eco Fashion Week Australia 2018」で羊毛織布由来の樹脂を使った服を展示した際に実証済みである。[26,27]。さらに、羊毛樹脂は製品として使用した後に、粉砕等で内部応力を除去することで、再び樹脂の出発材料として資源化することができるため、サステナブルな素材である。

2-5. 結言

羊毛樹脂の靭性改善を目指し、予め表面のキューティクルを除去した羊毛織布を加熱圧縮することで樹脂を作製した。この樹脂は、繊維状の組織を維持したまま樹脂となり、汎用の石油由来の樹脂 PP よりも優れた曲げ特性と透光率を示した。また、応力負荷時に羊毛繊維に戻る可逆性をもつことから優れた破壊靭性を示した。さらに、動的なアイゾット衝撃試験を行ったところ、PC-30%ABS 樹脂に匹敵する優れた衝撃吸収性を示した。FT-IR スペクトルから樹脂から織布に戻った後にさらに織布の伸長に伴う構造変化が確認されたことから、羊毛単一の材料でありながら破壊時に繊維状態に戻った部分が亀裂の進展を抑制するはたらきをすることがわかった。今後は、羊毛からの樹脂成形に必要な要素の検討や、環境流出時の生分解性などを評価することで石油由来の樹脂に代わる環境調和型樹脂材料の創製につながると考える。

2-6. 参考文献

[1] S. Hirai, J. Tagawa, S. Akioka, and Y. Yokoyama, Japan Patent, 104827 (2016).
[2] S. Hirai, S. Uesugi, and H. Omori, Japan Patent, 110132 (2017).
[3] K. Arai, Cross-Linking Structure and Mechanical Properties of Wool and Hair, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., **37** (2003) 63. https://doi.org/10.5107/sccj.37.2_63
[4] J. H. Bradbury, The structure and chemistry of keratin fibers, Adv. Protein Chem., **27** (1973) 111. https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60447-7
[5] K. Kawahara, Problems for Manufacturing Machine Washable Wool Garments and their Care Instructions, Sen'i Kikai Gakkaishi (Journal of the Textile Machinery Society of Japan), **34** (1981) 175. https://doi.org/10.4188/transjtmsj.34.3_P175
[6] Y. K. Lee and J. M. Powers, Color changes of resin composites in the reflectance and transmittance modes, Dent. Mater., **23** (2007) 259. https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.01.019
[7] J. Lee, H. Jung, J. Lee, D. Lim, K. Yang, J. Yi, and W. C. Song, Growth and characterization of indium tin oxide thin films deposited on PET substrates, Thin Solid Films, **516** (2008) 1634. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.028
[8] I. Saarikoski, M. Suvanto, and T. A. Pakkanen, Nanoporous anodized aluminum oxide-coated polycarbonate surface: Tailoring of transmittance and reflection properties, Thin Solid Films, **516** (2008) 8278. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.03.011
[9] S. Meng, N. Sun, K. Su, F. Feng, S. Wang, D. Wang, X. Zhao, H. Zhou, and C. Chen, Optically transparent polyamides bearing phenoxyl, diphenylamine and fluorene units with high-contrast of electrochromic and electrofluorescent behaviors, Polymer, **116** (2017) 89. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.066
[10] Y. Mizushima, The Newest Research and Development Trend of Glycerin and its World Market Overview, Oleoscience, **8** (2008) 337. https://doi.org/10.5650/oleoscience.8.337
[11] R. Sato, K. Okada, S. Sasaki, Y. Naito, and T. Murakami, Ethylene glycol poisoning in cats [1986], J. Jpn. Vet. Med. Assoc., **39** (1986) 769. https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=JP8704498
[12] T. Yamada and Y. Nishio, A case of ethylene glycol poisoning with severe metabolic acidosis and acute renal failure; successful treatment with continuous hemodiafiltration, hemodialysis and ethanol, Nihon Toseki Igakkai Zasshi, **37** (2004) 169. https://doi.org/10.4009/jsdt.37.169
[13] N. Hong, J. Zhan, X. Wang, A. A. Stec, T. R. Hull, H. Ge, W. Xing, L. Song, Y. Hu, Enhanced mechanical, thermal and flame retardant properties by combining graphene nanosheets and metal hydroxide nanorods for Acrylonitrile–Butadiene–Styrene copolymer composite, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **64** (2014) 203. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.015

[14] O. M. Doğan, G. Bolayir, S. Keskin, A. Doğan, and B. Bek, The evaluation of some flexural properties of a denture base resin reinforced with various aesthetic fibers, J. Mater. Sci. Mater. Med., **19** (2008) 2343. https://doi.org/10.1007/s10856-007-3343-8
[15] H. A. Derazkola and M. Elyasi, The influence of process parameters in friction stir welding of Al-Mg alloy and polycarbonate, J. Manuf. Process., **35** (2018) 88. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.07.021
[16] X. Hao, G. Gai, F. Lu, X. Zhao, Y. Zhang, J. Liu, Y. Yang, D. Gui, and C. Nan, Dynamic mechanical properties of whisker/PA66 composites at high strain rates, Polymer, **46** (2005) 3528. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.042
[17] Y. X. Song, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, Improvement of multiple-responsive shape memory effects of wool through increasing the content of disulfide bonds, Polymer, **188** (2020) 122130. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122130
[18] S. Yamashita, Y. Matsui, T. Tokano, M. Yoshioka, A Study of Heat Damage to Hair and How to Indicate Heat Damage, Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn, **46** (2012) 219. https://doi.org/10.5107/sccj.46.219
[19] S. C. Tjong and Y. Z. Meng, Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends, Eur. Polym. J., **36** (2000) 123. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00044-0
[20] R. Liang and R. K. Gupta, PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF RECYCLED PC/ABS BLENDS
WITH HIGH RECYCLE CONTENT, SPE 60th ANTEC, **3** (2002) 2948. https://www.researchgate.net/profile/Rakesh-Gupta-23/publication/267399117_PROCESSING_AND_CHARACTERIZATION_OF_RECYCLED_PCABS_BLENDS_WITH_HIGH_RECYCLE_CONTENT/links/555500fe08aeaaff3bf457dd/PROCESSING-AND-CHARACTERIZATION-OF-RECYCLED-PC-ABS-BLENDS-WITH-HIGH-RECYCLE-CONTENT.pdf
[21] J. Yao, Y. Liu, S. Yang, and J. Liu, Characterization of Secondary Structure Transformation of Stretched and Slenderized Wool Fibers with FTIR Spectra, J. Eng. Fibers Fabr., **3** (2008). https://doi.org/10.1177%2F155892500800300205
[22] L. Tombolato, E. Novitskaya, P. Chen, F. Sheppard, and J. McKittrick, Microstructure, elastic properties and deformation mechanisms of horn keratin, Acta Biomater., **6** (2010) 319. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.033
[23] N. Reddy, L. Chen, and Y. Yang, Developing thermoplastics from chicken feathers by alkaline hydrolysis, Mater. Sci. Eng. C, **33** (2013) 1203.
[24] Y. Kawahara and S. Hirai, Resinification Behavior of Regenerated Feather Keratin Powder, J. Nat. Fibers, **15** (2018) 707. https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1361370
[25] Y. Cao and B. Wang, Biodegradation of Silk Biomaterials, Int. J. Mol. Sci., **10** (2009) 1514. https://doi.org/10.3390/ijms10041514

[26] Luxiders, “Eco Fashion Week Australia”, a Different Concept. https://luxiders.com/eco-fashion-week-australia-how-was-it/, 2018.
[27] Studio Membrane, “The Claws of Clothes”, http://www.studio-membrane.com/claws-of-clothes, 2018

第 3 章　羊毛樹脂の金属吸着特性の検討

3-1. 緒言

Au や Pd や Pt などの貴金属は、腐食しにくく私たちの生活を見えないところで支えている重要な金属である。日本田中貴金属の価格情報によれば、Pd、Au はここ 9 年間で価格が増加傾向にあり、とくに Pd は約 4 倍にまで高騰している。Pd の世界生産量は、Au の年間生産量の約 1/15 の約 200 トンであり、貴金属の中でも希少な金属である。Pd は例えば、自動車産業や電子機器産業などにおいて、優れた硬度と耐腐食性・耐摩耗性を有する塗膜を形成するために用いられる無電解ニッケルめっきプロセス中で触媒として利用されている。このプロセス中から排出される Pd(II)は 4.3 g L^{-1} の割合で廃液中に含まれている[1]。廃水から貴金属（Au、Pd、Pt）を選択的に回収するための工業的な方法については、現行の溶媒抽出法[2]に加え、イオン交換能法[3,4]などの研究が行われている。溶媒抽出法は時間がかかる上に、大量の薬液とそれ入れるための浴槽が必要になる。一方で、イオン交換法は適切な吸着剤を溶液中に投入して攪拌するだけの簡便な方法であり、持続可能性を考慮すると今後はイオン交換法へ移行していくであろう。

羊毛の染色技術は古くから知られている。染媒として使用されるのは、金属イオンや有機錯体であり、羊毛以外にもシルクや綿などの染色にも用いられる。羊毛やシルクなどの動物繊維はソフトからハードに至る塩基（アミノ基、カルボキシル基、チオール基など）を豊富にもつため、優れた吸着特性をもっており、金属吸着剤としての利用検討を行った研究がある。とくに、羊毛や羽毛などのケラチンタンパク質には金属との親和性が高い硫黄原子を含むチオール基が豊富に存在しているため、数多くの研究がなされてきた[5-15]。しかしながら、羊毛やシルクなどは吸水性が高いために金属吸着後の乾燥プロセスにおいて弊害が生じる。また、金属含有溶液中でほぐれて液中に分散してしまい操作性に課題が残る。さらに、空気を多く含むために嵩張り、保管にも場所を取る。このような背景から、動物繊維の金属吸着剤としての工業利用は実用的ではない。

我々は、羊毛の粉末または織布を加熱圧縮することで羊毛樹脂を作製してきた[16,17]。この羊毛樹脂は生分解性を有しており[18]、本来の羊毛の特徴を活かした嵩密度が 1.27 g cm^{-3} の樹脂材料である。

上記より、本研究では、羊毛樹脂の貴金属 Pd の基本的な吸着特性を評価し、貴金属の選択吸着性を調査することで貴金属吸着性としての利用を検討した。

3-2. 実験方法

3-2-1. 材料

原料は平均繊維径 20.5 μm の羊毛繊維で構成される織布（日本毛織株式会社からの試供品）を出発原料とした。表面のキューティクルは、標準的な工業的防縮処理法ディラン FTC 法またはディラン XCII 法[19]により除去した。（この処理は日本毛織株式会社によって実施された。）FTC 法は、中性のリン酸緩衝液に保たれた次亜塩素酸ナトリウム水溶液で繊維の酸化処理を行う方法である。XCII 法は、モノ硫酸と有機塩化物の 2 種類の酸化剤を用いて連続的に繊維の酸化処理を行う方法である。この処理過程では下記の反応式の反応が進み、スルホン酸、カルボン酸、アミノなどの末端の活性基が増加する。（式(3-1)、(3-2)参照）

$$\text{Wool–S–S–Wool} \xrightarrow{Cl_2} \xrightarrow{NaHSO_2} 2\text{Wool–SO}_3\text{H} \qquad (3\text{-}1)$$

$$\text{Wool–(CONH)}_n\text{–Wool} \xrightarrow{Cl_2} \xrightarrow{NaHSO_2} n(\text{Wool–COOH+H}_2\text{N–Wool}) \qquad (3\text{-}2)$$

この研究で使用された化学薬品は、下記のとおりであり、すべて関東化学株式会社（日本）から購入した。Au 標準溶液（$HAuCl_4$ in 2 M HCl）、Pd 標準溶液（$Pd(NO_3)_2$ in 1 M HNO_3）、Pt 標準溶液（H_2PtCl_6 in 1 M HCl）、Ni 標準溶液（$Ni(NO_3)_2$ in 0.1 M HNO_3）、Cu 標準溶液（$Cu(NO_3)_2$ in 0. 1 M HNO_3）；および Au、Pd、Pt、Te、Rh、Ru、Hf、Ir、Sb、Sn の混合標準液（10%HCl＋1 %HNO_3 で各 10 mg L^{-1}）（ICP 標準液 G 20261-23、島津製作所、日本）を用いた。

3-2-2. 羊毛樹脂吸着剤の作製方法

表面のキューティクルを除去した羊毛織布を加熱圧縮成形することにより羊毛樹脂を作製した。織布を直径 ϕ20 mm のポンチで円形（図 3-1-(a)）に打ち抜き、3 枚を重ねて内径 ϕ20 mm のステンレス製の円筒型ダイに充填した。金型の上下に 2 本のステンレス製パンチ（直径 ϕ20 mm）を挿入した後、ホットプレス機（H300-05、日本エイエスワン社製）を用いて、圧力 30 MPa、成形温度 150 ℃で成形し、その後、直ちに空冷した。図 3-1- (b)は上記に従って作製した羊毛樹脂を示している。

また、一部のみ比較のために吸着剤としてキューティクルを除去した羊毛織布と粉末由来の羊毛樹脂を使用した。

図 3-2 には実験手順のフローチャートを示した。

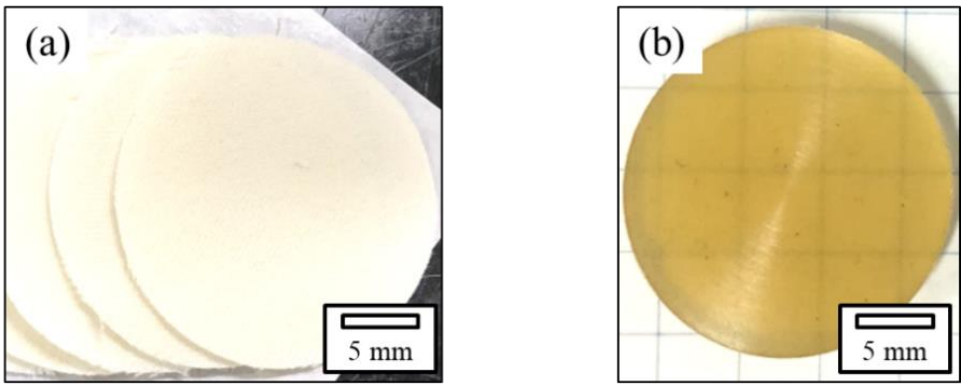

図 3-1.　(a) キューティクル除去済の羊毛織布、(b) (a)から作製した羊毛樹脂

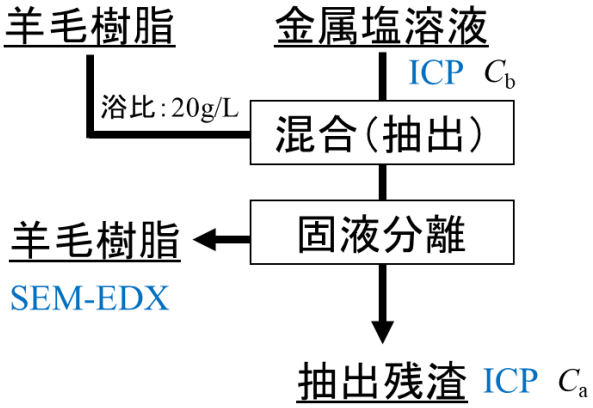

図 3-2. 羊毛樹脂を吸着剤とした金属回収実験の手順

3-2-3. 金属含有溶液の調製

吸着剤の基本的な吸着特性を調べるために、Pd(II)の HNO_3 標準溶液（$Pd(NO_3)_2$）を蒸留水で４倍に希釈して Pd 濃度を 250 mg L^{-1} になるように調製し、樹脂と織布の吸着特性の比較に使用した。

貴金属中の選択吸着性を調べるために、Au、Pd、Pt それぞれの標準溶液３種（$Pd(NO_3)_2$、$HAu(Cl)_4$ および H_2PtHCl_6）をに蒸留水で１０倍に希釈してそれぞれ 100 mg L^{-1} の金属濃度になるように調製し混合した溶液を、樹脂と織布の吸着特性の比較に使用した。

貴金属の選択吸着性を評価するために、Pd、 Ni、Cu それぞれを 1000 mg L-1 含む標準溶液（$Pd(NO_3)_2$、 $Ni(NO_3)_2$、 $Cu(NO_3)_2$）を任意で希釈し、その後混合して模擬廃水溶液を調製した。まず、ニッケル無電解めっき工程の排水を模擬するために、Pd 濃度 1 mg L^{-1}、Ni 濃度 900 mg L^{-1} の濃度の溶液を上記のように準備して混合した。次に、水素分離を目的とした Pd-Cu 薄膜の無電解めっきの排水を模擬するために、Pd 濃度を 100 mg L^{-1}、Cu 濃度を 950 mg L^{-1} の濃度の溶液を上記のように準備して混合した。これら２つの模擬廃液を選択吸着性の評価に用いた。

3-2-4. 吸着剤の特性評価

吸着実験の後、エネルギー分散型 X 線（EDX）分光器（JSM-6610LA、日本電子、日本）を用いて、羊毛樹脂内の硫黄 S とパラジウム Pd の分布を調べた。加速電圧はいずれも 20 kV であった。

樹脂の親水性を評価するために、接触角計（CA-D、協和界面科学、日本）を用いて、表面の水接触角（10 μL の液滴）を測定した。水接触角は、試料表面の異なる位置で 10 回測定を行い、全測定の平均値を実験値として用いた。試料の親水性が高く、浸瞬時に試料内部に水が浸透し水滴が確認できない場合は接触角を 0 °とした。

3-2-5. 吸着率（回収率）

各金属塩溶液に吸着剤樹脂（または織布）を 5~30 g L^{-1} の浴比で投入し、100 rpm で穏やかに撹拌しながら 20~60 ℃で 0.5~96 時間保持した。吸着実験の前後で、溶液中の金属イオン濃度をマルチタイプ ICP 発光分光分析装置（ICP-AES; ICPE-9800、Shimadzu、日本）で測定し金属の回収率を以下の式(3-3)ように定義した。本実験での検出限界は 10^{-2} mg L^{-1} であった。分析は 3 回行い、全測定の平均値を実験値として用いた。

$$\text{Recovery (\%)} = [(C_b - C_a)/C_b] \times 100 \qquad (3\text{-}3)$$

C_b：浸漬前の金属イオン濃度(mg L^{-1})、C_a：浸漬後の金属イオン濃度(mg L^{-1})

3-3. 結果と考察

3-3-1. 羊毛織布および羊毛樹脂の吸着特性

まず、羊毛織布と羊毛樹脂を pH 1 の Pd 硝酸溶液（Pd 濃度: 250 mg L^{-1}）投入し、25 ℃で 24 時間浸漬して得られた各吸着剤の最大吸着量を表 3-1 に示した。羊毛織布が 24.3 mg g^{-1} であるのに対し、羊毛樹脂は 19.5 mg g^{-1} と若干低下したものの、樹脂は織布と同程度の Pd 吸着特性を示した。

吸着速度の定量化と吸着経路の解明のために、式(3-4)と式(3-5)に基づいて疑似一次および二次吸着モデルの分析を行った。これらの吸着速度モデルは、吸着剤の評価によく用いられており、一般に、吸着物質の外表面への吸着が律速過程の場合には擬似一次速度モデルが満たされ、吸着剤内部の拡散が律速過程の場合には擬似二次速度モデルが満たされ [20,21]、両式のいずれを満たすかによって吸着の律速過程を解析することができる。

$$q_{cal1} = q_{exp}\,(1 - \exp(-k_1 t)) \tag{3-4}$$

$$q_{cal2} = (q_{exp}^2 k_2 t)\,/(1 + q_2 k_2 t) \tag{3-5}$$

ここで、q_{cal1} および q_{cal2} (mg g^{-1})は、それぞれ疑似一次および二次吸着擬似モデルに従って計算された吸着量であり、q_{exp} (mg g^{-1})は、時間 t (min)浸漬後の実験吸着量であり、k_1 (min^{-1})および k_2 (g mg^{-1} min^{-1})は、吸着速度定数である。最大の実験吸着量 $q_{exp,\,max}$ は、前述したように羊毛織布が 24.3 mg g^{-1}、羊毛織樹脂が 19.5 mg g^{-1} であった。解析結果（表 3-1）によると、羊毛織布で達成された実験的な吸着量（q_{exp}）は、疑似二次吸着モデルから得られた計算上の吸着量（q_{cal2}）とよく一致しており、繊維外表面への吸着よりも繊維内部への拡散が支配的であることが示された。しかし、羊毛織布由来の樹脂の場合、実験的な吸着量（q_{exp}）は、疑似一次および二次吸着擬似モデルから得られた q_{cal1} および q_{cal2} のそれぞれの平均値に近く、両経路が速度論に寄与していることが示された。吸着速度定数（k_1 (min^{-1})、k_2 (g mg^{-1} min^{-1})）を比較すると、羊毛織布由来の樹脂の表層での吸着過程にはより多くの時間が必要であり、全体の吸着速度は羊毛織布のそれよりも３倍程度遅いことが示された。

羊毛樹脂と織布の吸着速度の違いは、羊毛の液体が接触する表面積が樹脂化により減少しているために生じたと考えられる。

表 3-1 に他の研究段階にある吸着剤の特性値も示した。これらと比較すると、羊毛由来の２つ吸着剤の Pd 吸着速度定数（k_1、k_2）は、リグニン由来の吸着剤の速度定数よりも大きいが、ポリスルホン／大腸菌バイオマス複合繊維（PSBF）や特殊処理ナノシリカよりも低い。とはいえ、羊毛以外の吸着剤は調製に手間やコストがかかるのに対し、本実験で吸着剤として用いた羊毛樹脂は既存の羊毛織布を加熱圧縮しただけで比較的簡単に準備できる。それだけでなく、羊毛樹脂は、使用済みの羊毛織布や羊毛屑からも作製することが可能である[18]ため、羊毛のリサイクル性を高めることにもつながる。

表 3-1. 羊毛樹脂（織布）とその他の吸着剤の Pd 吸着特性

Adsorbent	$q_{exp,max}$ (mg g^{-1})[b]	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			Ref.
		k_1 (min^{-1})	q_{cal1} (mg g^{-1})[b]	r	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})[c]	q_{cal2} (mg g^{-1})[b]	r	
Woven wool fabric[a]	24.3	6.3 ×10^{-3}	17.5	0.924	1.3 ×10^{-3}	24.9	0.999	This study
Woven wool resin[a]	19.5	2.3 ×10^{-3}	16.4	0.928	9.0 ×10^{-4}	25.6	0.990	This study
PSBF	16.1	1.5 ×10^{-1}	15.5	-	1.7 ×10^{-2}	16.2	-	[22]
Treated chitosan	174	3.4 ×10^{-2}	171	-	3.0 ×10^{-4}	179	-	[23]
Treated nanosilica	69.6	2.0 ×10^{-2}	6.5	-	7.2 ×10^{-3}	41.7	-	[24]
PA-lignin	10.1	-	-	-	-	-	-	[25]
Fe_3O_4 nanoparticle	11.0	-	-	-	-	-	-	[26]
EN-lignin	22.7	-	-	-	-	-	-	[27]

[a]Wool adsorbents were immersed for up to 24 h in solutions (pH 1; 25 °C) containing Pd (250 mg L^{-1}) at a fabric-to-solution ratio of 10 g L^{-1}. [b]Milligrams of adsorbed metal per gram of adsorbent. [c]Grams of adsorbent per milligram of adsorbed metal per minute.

3-3-2.羊毛樹脂中の金属イオン

図 3-3 は、Pd を 500 mg L^{-1} 含む水溶液に浴比 10 g L^{-1} で投入して 24 時間経過した後の、羊毛樹脂の断面 SEM-EDX 組成分析結果である。この結果から、パラジウム Pd は樹脂の表面に集中し、樹脂の中心に向かって濃度が減少していることがわかる。羊毛繊維は他の繊維と同様に自由水と結合水を持っており、Pd は水の流路を通って浸透したと考えられる。ケラチンタンパク質の S 含有側鎖、システイン、メチオニン、あるいは末端のアミノ基と貴金属イオンとの配位結合により、貴金属イオンの吸着をサポートすることが知られている[28]。

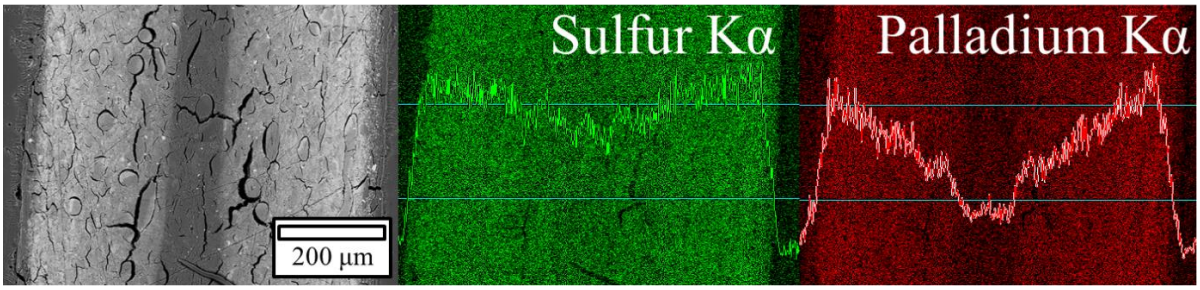

図 3-3. 金属塩溶液に浸漬させた後の羊毛樹脂の断面 SEM 観察結果
（10 g L^{-1}、24 h、pH 1、25 °C、Pd-500 mg L^{-1}）

3-3-3. 貴金属イオンに対する選択的吸着性

表面処理した羊毛織布およびそれから作製した羊毛織樹脂を、各種金属イオン（Au、Pd、Pt）をそれぞれ 100 mg L^{-1} 含む水溶液（pH1）に、浴比 10 g L^{-1}、溶液温度 25 ℃で 24 時間浸漬して、異なる貴金属イオンの吸着性を比較した。表 3-2 は、吸着剤の単位質量または単位体積あたりに吸着された金属イオンの質量を示したものである。羊毛織布の方が単位質量当たりの Pd の吸着量が多い。これは上記の結果と同様に、羊毛樹脂が加熱圧縮することで嵩密度が増加しているため、金属イオンとの接触面積が減り、単位体積当たりの金属の吸着量が増加していると考えられる。さらに、羊毛は樹脂化することで、Pt を吸着しなくなることから、貴金属同士の分離用の吸着剤としても使用できる可能性がある。この貴金属中の選択性は、標準電極電位の高い順にしたがい Au から吸着されたこと、置換活性の高い Pd[29]が優先的に吸着されたことに起因していると考える。金属イオン交換性を示す代表的な物質として、フェロシアン化銅を内包したカルシウムエアロゲルがある。この化合物を 100 mg L^{-1} の Pd を含む液体に 24 時間浸漬したところ、 6.5 mg g^{-1}（単位吸着剤質量あたりの金属吸着量）の Pd 吸着が観察された[4]。今回の実験では、羊毛織物が 24 時間後に 9.6 mg g^{-1} の Pd を吸着し、フェロシアン化銅を内包したカルシウムエアロゲルの吸着量を上回った。

表 3-2. 羊毛樹脂（織布）の単位当たりの吸着量 [a]

Adsorbent	Metal adsorption					
	Per unit mass of adsorbent ($mg\ g^{-1}$)			Per unit volume of adsorbent ($mg\ cm^{-3}$)		
	Au	Pd	Pt	Au	Pd	Pt
Woven wool fabric[b]	9.7	9.6	9.1	4.9	4.8	4.6
Woven wool resin	8.9	4.0	0.0	11.6	5.2	0.0

[a]The adsorbents were immersed for 24 h in solutions (pH 1; 25 °C) containing 100 mg L^{-1} each of Au, Pd, and Pt at an adsorbent-to-solution ratio of 10 g L^{-1}.

[b]Chlorine-treated.

次に、Pd（100 mg L^{-1}）と Cu（950 mg L^{-1}）を含む溶液（pH 0.1）に、浴比 20 g L^{-1} の羊毛織布由来の樹脂を投入して、24 時間浸漬させたときの各金属回収率と浸漬時間の関係を図 3-4 に示す。羊毛樹脂は、6 時間後に 28%、12 時間後に 55%、18 時間後に 59%の Pd 回収率を示し、24 時間経過した後も Cu の回収は確認されなかった。一方、比較のため同様に測定した羊毛織布では、6 時間後、12 時間、18 時間後にそれぞれ 80%、94%、98%と樹脂を上回る Pd 回収率を示したが、18 時間の浸漬後に Cu を 5%を吸着した。

つまり、羊毛樹脂は、24 時間浸漬させた場合、Pd 回収率は羊毛織布低かったものの Cu の回収は確認されず、今回設定した時間において完全な Pd の選択的吸着性を示した。

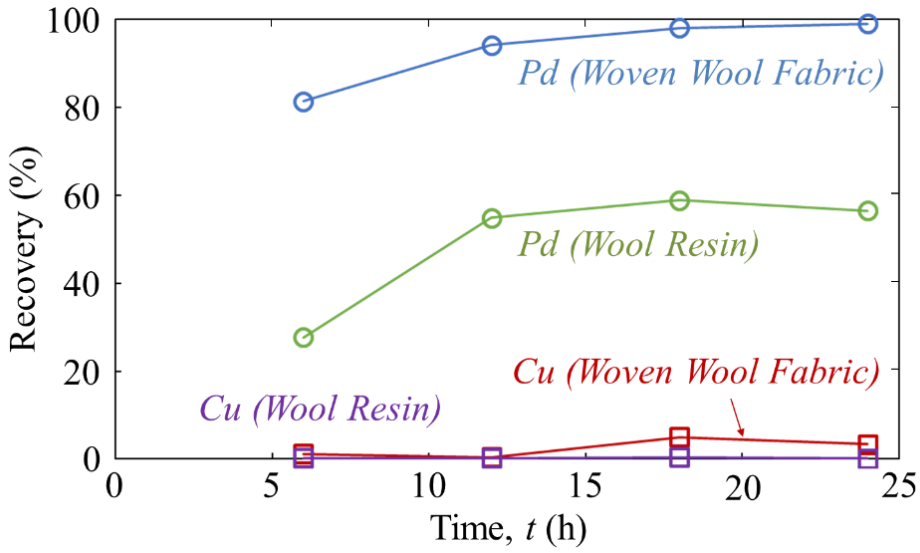

図 3-4. Pd-Cu 混合溶液を用いた回収実験の結果

24 h in solutions (pH 0.1; 20 °C) containing Pd (100 mg L^{-1}) and Cu (950 mg L^{-1})

タンパク質は酸性溶液中では弱い還元剤として働くため、特に高い標準電極電位の金属［Pd/Pd^{2+}で 0.915 V (vs.SHE)、Au/Au^{3+}で 1.52 V (vs.SHE)[30]は還元されて羊毛に吸着するが、Cu [Cu/ Cu^{2+}で 0.34 V (vs.SHE) [31,32]は還元されず、イオンとして溶液中に残る。羊毛の等電点は 5 付近であり、低い pH の溶液では電離してカチオンとして振る舞う。そのため、pH が低すぎると吸着反応が起きにくい。これは、図 3-4 で実証済みである。さらに、酸性でも比較的 pH が高いと、羊毛の C 末端の H^+が電離して負に帯電する部分も現れる。この羊毛の電離の均衡と各々の金属イオンの安定性と違いが、羊毛の選択的吸着を引き起こしたと考えられる。

次に、Au、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Hf、Sb、Sn、Te の 10 種の各イオンを 100 mg L^{-1}ずつ含む pH 0.1 の水溶液から貴金属の回収を試みた結果（25 ℃で 24 h）を図 3-5 に示す。吸着剤として羊毛樹脂を投入したところ、Au、Pd、Pt、（Rh）意外の金属の吸着は確認されなかった。Au、Pd、Pt の回収率がそれぞれ 60%、63%、15%であった。比較のために羊毛織布を使用した場合は、Au、Pd、Pt の回収率がそれぞれ 65%、70%、20%であり、さらに Rh が微量回収された。羊毛樹脂は回収率が若干低下したものの羊毛織布と同様の選択的回収挙動を示した。

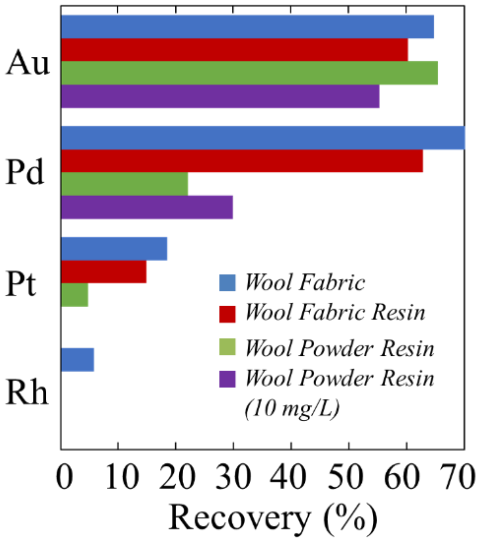

図 3-5. 10 種の金属混合溶液を用いた回収実験の結果

Recovery of Au, Pd, Pt, and Rh by different wool adsorbents (adsorbent-to-solution ratio: 10 g L^{-1}) immersed for 24 h in solutions (pH 0.1; 25 °C) containing 100 mg L^{-1} (and 10 mg L^{-1} for wool powder resin) of various metal ions.

羊毛織布、羊毛織布由来の樹脂、羊毛粉末由来の樹脂の 3 つの吸着剤を比較すると、多少回収率に差はあるもののすべての羊毛吸着剤が貴金属 Au、Pd、Pt を選択的に吸着した。また、Rh の回収については、過去のタンパク質吸着剤の研究では言及されていない[7,8]。さらに、用途に合わせて羊毛の処理または加工方法を変えることで、特徴的な選択性を適宜利用することができる。ちなみに、今回の吸着剤の中で一番吸着量が少なかった粉末由来の羊毛樹脂は、各金属イオンを 10 mg L^{-1} しか含まない希薄な溶液からでも、Au と Pd を選択的に回収することができた（図 3-5 の紫）。このことから、他の羊毛由来の吸着剤を用いた場合でも、濃度が 10 mg L^{-1} のようにかなり希薄な溶液からも選択的な回収が可能であると考えられる。

実際の工業排水は強酸溶液であることが多い。そのため、強い酸性還元溶液によって繊維が損傷をする可能性があり、事前に検討する必要がある。羊毛は、還元されると次のような反応が引き起こされる。（$R_1–COO^- + NH_2–R_2 + 2H^+ \rightarrow R_1–COOH + [R_2–NH_3]^+$）本試験中では、羊毛織布を $Pd(NO_3)_2$ 水溶液（pH 0.1）に 24 時間浸漬した際の質量変化を表 3-3 に示した。結果として、羊毛のマクロ構造や重量は変化せずに、もとの外観が保たれていたことから、著しい崩壊は確認されなかった。

表 3-3. $Pd(NO_3)_2$ aq に浸漬させたときの羊毛織布の重量変化
(Concentration of Pd: 1000 mg L^{-1}, Bath ratio: 10 g L^{-1}, pH = 0.1, 24 h, 20 °C)

State		**Before (g)**	**After (g)**	**Reduction ratio (%)**
Untreated	1	0.2337	0.2350	−0.6
	2	0.2281	0.2260	0.9
	3	0.2320	0.2335	−0.6
	Avg.	0.2313	0.2315	−0.1
	S.D.	0.003	0.005	0.9
Treated	1	0.220	0.221	0.0
	2	0.227	0.224	1.3
	3	0.229	0.229	−0.1
	Avg.	0.225	0.224	0.4
	S.D.	0.004	0.004	0.8

Pd を吸着のために使用した羊毛樹脂（織布）は、すでに衣服として再利用できないため、Pd を吸着した羊毛繊維から Pd を脱離させる必要はないと考える。その代わりに、Pd を吸着した羊毛織布を金属製錬所に輸送し、電気分解をおこない、陽極スライムとして Pd を析出・回収することができる。また、羊毛樹脂は、羊毛織物と比較して、よりコンパクトなため、吸着剤として扱いやすい利点がある。今後は、羊毛樹脂の金属吸着剤としての実用化を見据え、実際の工場廃液や工業設備を使用した実験を行い、さらに具体的な利用方法を検討する必要がある。

3-4. 結言

Au、Pd、Pt などの貴金属の回収方法は溶媒抽出法が主流であり、現在持続可能で環境に優しい回収方法が研究されている。我々は羊毛織布を加熱圧縮することで作製できる羊毛樹脂の貴金属吸着剤としての利用を検討した。羊毛樹脂は、羊毛織布と同等の Pd 吸着特性を有していた。また、金属吸着時には羊毛樹脂内部に金属イオンが拡散することで単位体積当たりの金属イオン保持量が優れていることを確認した。さらに、金属含有溶液から貴金属のみを選択的に回収することができ、とくに Au、Pd、Pt を優先的に吸着することがわかった。今後は、羊毛樹脂吸着剤の実用性を検討するため、実際の工場廃液や設備を使用した実験を推し進める必要がある。

3-5. 参考文献

[1] Kato, T., Igarashi, S., Ohno, O., Saito, S., Ando, R., 2016. Homogeneous liquid-liquid extraction (HoLLE) of palladium in real plating wastewater for recovery. J. Environ. Prot. **7** (2016) 277. https://doi.org/10.4236/jep.2016.72024

[2] Takahashi, K., Umeda, H., Sasaki, A., Dodbiba, G., Fujita, T., Recovery of precious metal ions from wastewater generated during the refining process of scrap materials. Resour. Process., **55** (2008) 169. https://doi.org/10.4144/rpsj.55.169

[3] Mimura, H., Sakakibara, T., Niibori, Y., Tanaka, K., Selective uptake of palladium by insoluble ferrocyanides. J. Ion Exchange. **16** (2005) 29. https://doi.org/10.5182/jaie.16.29

[4] Mimura, H., Yamagishi, I., Selective separation and recovery of platinum group metals by ion-exchange methods. J. Ion Exchange. **19** (2008) 179. https://doi.org/10.5182/jaie.19.179

[5] Isab, A.A., Sadler, P.J., Reactions of gold(III) ions with ribonuclease A and methionine derivatives in aqueous solution. Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct. **492** (1977) 322. https://doi.org/10.1016/0005-2795(77)90083-6.

[6] Ishikawa, S., Suyama, K., Satoh, I., Bisorption of actinides from dilute waste actinide solution by egg-shell membrane. Appl. Biochem. Biotechnol. **78** (1999) 521. https://doi.org/10.1385/ABAB:78:1-3:521

[7] Maruyama, T., Matsushita, H., Shimada, Y., Kamata, I., Sonokawa, S., Kamiya, N., Goto, M., Proteins and protein-rich biomass as environmentally friendly adsorbents selective for precious metal ions. Environ. Sci. Technol. **41** (2007) 1359. https://doi.org/10.1021/es061664x

[8] Maruyama, T., Terashima, Y., Takeda, S., Okazaki, F., Goto, M., Selective adsorption and recovery of precious metal ions using protein-rich biomass as efficient adsorbents. Process Biochem. **49** (2014) 850. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.02.016

[9] Mittal, A., Teotia, M., Soni, R.K., Mittal, J., Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. J. Mol. Liq. **223** (2016) 376. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.065

[10] Craig J.P., Jr, Garrett, A.G., Williams, H.B., The ovalbumin-chloroauric acid reaction. J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 1570. https://doi.org/10.1021/ja01635a028

[11] Cuadrado, J.A., Zhang, W., Hang, W., Majidi, V., Speciation of gold(III)-L-histidine complex: A multi-instrumental approach. J. Environ. Monit. **2** (2000) 355. https://doi.org/10.1039/b000085j.

[12] Suyama, K., Fukazawa, Y., Suzumura, H., Biosorption of precious metal ions by chicken feather. Appl. Biochem. and Biotechnol. **57** (1996) 67. https://doi.org/10.1007/BF02941689

[13] Sato, M., Introduction to scientific studies on fabrics and dyestuffs used for cultural properties. Chem. Educ. **40** (1992) 18. https://doi.org/10.20665/kakyoshi.40.1_18

[14] Fukatsu, K., Rate of metal cation sorption by wool fiber. Sen'i Gakkaishi. **44** (1988) 238. https://doi.org/10.2115/fiber.44.5_238

[15] Freddi, G., Arai, T., Colonna, G.M., Boschi, A., Tsukada, M., Binding of metal cations to chemically modified wool and antimicrobial properties of the wool-metal complexes. J. Appl. Polym. Sci. **82** (2001) 3513. https://doi.org/10.1002/app.2213
[16] Akioka, S., Hirai, S., Ise, T., Nakayama, D., Alharbi M.A.H., Creation of High-impact-resistant Bioresin from Wool Fabric and its Reversible Resinification, Fiber. Polym., **22** (2021) 3251. https://doi.org/10.1007/s12221-021-0415-1
[17] Kawahara, Y., Hirai, S., 2018. Resinification behavior of regenerated feather keratin powder. J. Nat. Fibers. **15** (2018) 707. https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1361370
[18] Hirai, S., Uesugi, S., Omori, H., Animal fiber compacts and their producing methods. Japan Patent, 110132 (2019) https://www.j-platpat.inpit.go.jp/c1800/PU/JP-6551789/4320855D11900AF43FC154D47417AA871FCAB14F36874760710DFD7F0A4CFEAE/15/en.
[19] Marti, M., Ramirez, R., Manich, A.M., Coderch, L., Parra, J.L., Thermal analysis of merino wool fibres without internal lipids. J. Appl. Polym. Sci. **104** (2007) 545. https://doi.org/10.1002/app.25586
[20] Ho, Y.S., McKay, G., The sorption of lead(II) ions on peat. Water Res. **33** (1999) 578. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3
[21] Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div., **89** (1963) 31
[22] Cho, C.W., Kang, S.B., Kim, S., Yun, Y.S., Won, S.W., Reusable polyethylenimine-coated polysulfone/bacterial biomass composite fiber biosorbent for recovery of Pd(II) from acidic solutions. Chem. Eng. J., **302** (2016) 545. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.091
[23] Li, Y., He, Y., Yang, W., A high-performance direct formate-peroxide fuel cell with palladium–gold alloy coated foam electrodes. J. Power Sources. **278** (2015) 569. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.064
[24] Zhang, B., Fu, L., Wang, S., Zhang, L., Adsorption of palladium(II) from aqueous solution using nanosilica modified with imidazoline groups. Mater. Chem. Phys. **214** (2018) 533. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.120
[25] Parajuli, D., Kawakita, H., Inoue, K., Funaoka, M., Recovery of gold(III), palladium(II), and platinum(IV) by aminated lignin derivatives. Ind. Eng. Chem. Res. **45** (2006) 6405. https://doi.org/10.1021/ie0603518
[26] Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Hidalgo, M., Salvadó, V., Zhang, Y., Muhammed, M., Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on Fe3O4 nanoparticles. J. Colloid Interface Sci. **301** (2006) 40. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.015
[27] Park, J., Won, S.W., Mao, J., Kwak, I.S., Yun, Y.S., Recovery of Pd(II) from hydrochloric solution using polyallylamine hydrochloride-modified Escherichia coli biomass. J. Hazard. Mater. **181** (2010) 794. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.083

[28] Witkiewicz, P.L., Shaw, C.F., Oxidative cleavage of peptide and protein disulphide bonds by gold(III): A mechanism for gold toxicity. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **21** (1981) 1111. https://doi.org/10.1039/C39810001111
[29] Y.H. Kim, Y. Nakano, T. Gel, Liquid Extraction Process for Recovery of Noble Metals, Journal of Network Polymer, Japan, **30** (2009) 115. https://doi.org/10.11364/networkpolymer.30.115
[30] Lin, S., Wei, W., Wu, X., Zhou, T., Mao, J., Yun, Y.S., Selective recovery of Pd(II) from extremely acidic solution using ion-imprinted chitosan fiber: Adsorption performance and mechanisms. J. Hazard. Mater. **299** (2015) 10. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.050
[31] Oishi, T., Koyama, K., Konishi, H., Tanaka, M., Lee, J.-C., Influence of ammonium salt on electrowinning of copper from ammoniacal alkaline solutions. Electrochim. Acta. **53** (2007) 127. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.024
[32] Seo, M., Fushimi, K., Aoki, Y., Habazaki, H., Inaba, M., Yokomizu, M., Hayakawa, T., Nakayama, T., In situ X-ray absorption spectroscopy for identification of lead species adsorbed on a nickel surface in acidic perchlorate solution. J. Electroanal. Chem. **671** (2012) 7. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.019

第 4 章　人工クモ糸を原料とした樹脂の作製

4-1. 緒言

クモの糸は、家蚕の糸シルクと同じ種類のフィブロインタンパク質で構成されており、非常に優れた特性を持っている。その強度は鉄に匹敵しシルクの約３倍である。さらに、比重は鉄の６分の１であり、強度を比重で除した比強度は鉄の４倍である[1,2]。クモ糸タンパク質は特異なアミノ酸配列を有しており、一次構造はポリアラニンの結晶領域とグリシンに富んだ非晶領域で構成され、広範囲の非晶領域の中に結晶領域が均一に分散しているような構造をしている [4-6]。そのため、クモ糸は水への不溶なシルクフィブロインタンパク質とは異なり、熱水に浸すと徐々に溶解する[4]。

一方、絹の一次構造は-G-X-G-X-G-X-（G がグリシン、X がアラニンまたはセリンを表す）という配列が支配的であり[7]、この配列は容易に結晶構造をとり得るため繊維の大部分が結晶領域である。したがってクモ糸と比べて硬く脆性的な繊維である。このように、同じフィブロインタンパク質由来の繊維でも含有されるアミノ酸の種類や配列のちがいにより繊維の物性が大きくことなる。

最近、Spiber 社の技術によって、クモの遺伝子を持つトランスジェニック微生物によって、人工的にクモのタンパク質繊維の生産ができるようになった[4]。現在、大量生産の途上にあり[3]、石油由来の繊維に代わる新素材として注目を浴びている[1]。

筆者らはこれまで、タンパク質で構成される動物繊維を加熱圧縮することで得られるタンパク質樹脂に関する研究に取り組んできた。

市販のシルク分粉末（平均粒径：7 μm）をホットプレスして樹脂を作製する技術を開発してきた。このシルク粉末は、家蚕シルクの精練の後に、中性塩水溶液への溶解、脱塩、凍結乾燥、粉砕の工程を経て調製されたものである。このシルク粉末に 27 wt%の水を加えて加熱圧縮（44 MPa、160 ℃、1 時間）すると、約 70 MPa の曲げ強度を有するシルク樹脂が得られる[8]。さらに、シルク粉末に 20 wt%の水を加えて包装材で包み、130 ℃に加熱した圧延ローラーに通すことで、熱間圧延によりシート状のシルク樹脂を成形することができる。この薄板状のシルク樹脂は、40 %の圧下率（原料試料厚みに対する成形後の試料厚み）で作製した場合、最大 100 MPa の曲げ強度を示した[8]。また、シルク樹脂を作製する別の方法として、20 wt%の水を添加し、150~170 °C、20~30 MPa の条件でパルス通電焼結（SPS）する方法がある。この方法では、市販のシルク粉末を黒鉛製のダイに充填し、圧縮された粒子同士の接点に強い交流を流すことで、ジュール熱によって試料が均一に加熱される。さらに、電流のオン・オフを繰り返すことで、サンプルに分散した多くの点でジュール熱を発生させることができる。従来のホットプレスと比較して、SPS では部品をより迅速かつ均一に圧縮することができ、シルク樹脂は 100 MPa の高い曲げ強度と 4.5

GPa の曲げ弾性率を示した[9]。しかしながら、ホットプレスや加熱圧延ローラーは、SPS よりも一般的で簡便な工業的手法であり、工業的な応用を目指すためには欠かせない工程である。

最近では、家蚕である B. mori silk と野蚕である Eri silk（Samia ricini）のそれぞれの生糸を粉砕して得られた粉末をホットプレスしてシルク樹脂を製造することもできた[10]。B.mori シルク樹脂は、Eri シルク樹脂と比較して高い曲げ強度と曲げ弾性率（122 MPa と 8.7 GPa）を有する。フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）スペクトルによる樹脂の分子鎖二次構造の解析によると、樹脂化後、さらに乾燥させた B. mori silk 樹脂では、β シート構造の含有量が増加していき、ランダムコイル構造の含有量が減少していた。Eri silk 樹脂では、樹脂化によりランダムコイル構造から β シート構造の一部である β ストランド構造に変化し、乾燥後に β シート構造に変化した。この家蚕と野蚕のシルクの樹脂の比較から、均一なシルク樹脂を作るためには、それぞれのアミノ酸組成と密接に係のある平衡状態時のシルク粉末の初期含水率が重要であることがわかった。一方で、樹脂中の残存水分量が多いほど分子鎖の動きが活発になるため、曲げ強度や曲げ弾性率は低下する傾向にある。つまり、樹脂の曲げ特性およびは原料の初期水分率に加えて、樹脂の乾燥状態にも影響されることが明らかになった。（図 4-1）

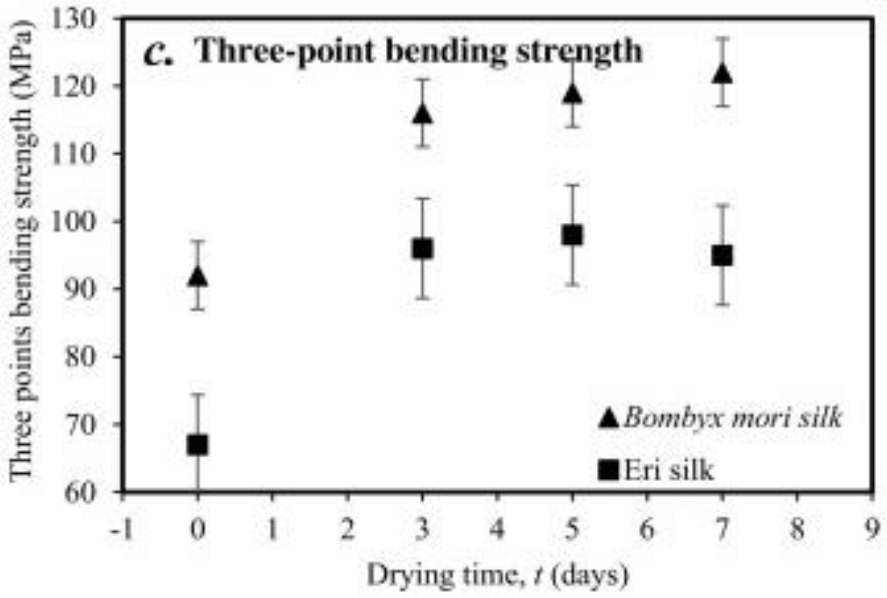

図 4-1. シルク粉末から作製した樹脂の含水率と曲げ強度の関係[10]

フィブロインの典型的な構造の一つであるβシート構造（結晶領域）は、いくつかの方法で生成することができ、その含有量が多いほど、強度や疎水性が高くなる[11]。例えば、シルクフィブロイン水溶液をある条件下（乾燥温度、乾燥速度、基材の種類、初期溶液濃度など）でキャスト成形することにより、βシート構造（結晶領域）に富んだシルクフィルムを作製することができる[12-14]。さらに、フィルムのβシート構造の含有量を増加させる方法として、温度制御された水蒸気アニールが有効であることが報告されている[15-17]。先行研究によると、4~95 ℃の範囲内では、水蒸気の温度が高いほどβシート構造の形成が促進されることがわかっている[18]。

著者らの研究では、完全に乾燥したシルク粉末はまったく樹脂を形成しないため、前述したように、シルク粉末の水分量は樹脂化に不可欠な役割を果たしていると考えられている。理論的には、紹介したフィルムのについての研究のように、温度制御された水蒸気アニールによって、シルクのβシート構造（結晶領域）を増やし、樹脂の強度を高めることもできる。しかし、シルク樹脂を水蒸気によりアニールすると、アニール部分とその周囲でひずみが生じて樹脂にクラックが発生してしまう。そこで、水を加えたシルク粉末を加熱圧縮することで、シルクの樹脂化と水蒸気アニール処理を同時に効果的に行うことができると考えたが、期待していた効果（βシート構造の増加による）は見られなかった。これはシルク自体が強い疎水性を持つことが原因の一つと考えられる。

本研究では、人工クモ糸から今までにはない特性を有するタンパク質樹脂の創製を目指した。加えて、原料の人工クモ糸に可塑剤として水を添加して加熱圧縮することでタンパク質樹脂の更なる高強度化を図った。

4-2. 実験方法

4-2-1. 材料

人工クモタンパク質の原料粉末（粒子径 53~100 μm、水分含有率約 8%、分子量 50 kDa）は Spiber 株式会社からの試供品を使用した。比較のために、KB セーレン株式会社からの試供品である市販のシルク粉末[19]（平均粒子径：7 μm、水分含有率~6.7 %、分子量 50～100 kDa）も使用した。この粉末は、シルク繊維生産工程間の廃棄物を中性塩水溶液に溶解し、水透析による脱塩の後、凍結乾燥、粉砕を経て調製されたものである。

4-2-2.アミノ酸分析

人工クモタンパク質のアミノ酸組成を調査するために、ポストラベル法を採用している高速アミノ酸分析装置（AL-8800、Hitachi、Japan）を用いて分析を行い、市販のシルクフィブロイン粉末と比較した。まず、4 mol l^{-1} メタンスルホン酸溶液 0.4 ml を用いて、3 mg 試料（各タンパク質粉末）のペプチド結合を水和させた。その際、酸触媒として 0.2 wt%の 3-(2-アミノエチル)インドール（和光純薬）を加え、この混合物を真空脱気管の中で 110 ℃に 24 時間加熱した。その後、室温（20~25 ℃）まで冷却し、5N の NaOH を加え、続いて希釈用緩衝液を加えた。最後に、この溶液をろ過して残りの粉末を除去して分析液とした。

4-2-3. 樹脂の作製

図 4-2 は、人工クモ糸粉末からタンパク質樹脂を作製するための手順を図示している。はじめに、人工クモタンパク質の原料粉末（0.8 g）を鋼製ダイ（外径 ϕ 50 mm、内径 ϕ 20 mm、高さ 40 mm）に充填し、上下から 2 つのパンチ（直径 ϕ 20 mm、高さ 25 mm）をを挿入してからホットプレス（H300-05、AS One、Japan）に設置して加熱圧縮成形を行った。成形圧力を 30 MPa とし、所定の成形温度（100~200 ℃）で成形を行い、成形温度の異なる成形体を作製した。試料への熱伝達を促進するために、金型の周囲に成形温度と同様の温度に設定したリボンヒーターを巻き付けた。所定の成形温度に達した後、直ちに金型から取り出し、室温まで冷却した。冷却した成形体は、乾燥機（AVO-250N、アズワン）内にて 100 ℃で 1~3 日乾燥させた。

また、樹脂の高強度化のために可塑剤として蒸留水を添加した粉末も用意した。蒸留水の添加量は、10~30 wt%とし、メノウ製の乳鉢と乳棒を用いて十分に混合した。次に、このスラリーを上記の粉末と同様に鋼製の金型に充填し加熱圧縮成形した。成形条件は、120 ℃、30 MPa とした。

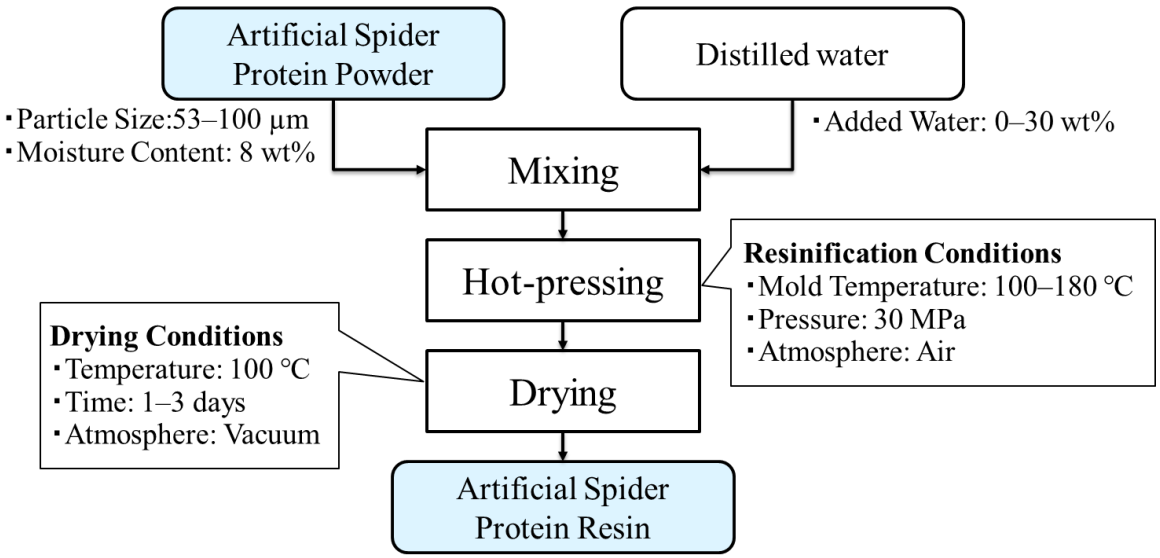

図 4-2. 人工クモ糸粉末を原料とした樹脂作製手順

4-2-4. 水分率測定

クーロメトリックカールフィッシャー水分計（851 Titrando、 Metrohm、日本）を用いて、原料粉体および樹脂の水分率を測定した。この分析では、ヨウ素 1 モルに対して水が 1 モル反応するように制御したカールフィッシャー試薬 HYDRANAL-COUL AG OVEN（Sigma-Aldrich Japan、日本）を用いた。カールフィッシャー法による水分率測定に使用した具体的な反応式 (4-1) と計算式 (4-2)を以下に示した。ちなみに、測定時のサンプルの加熱条件は、180 ℃、20 min とした。

$$I_2 + SO_2 + 3C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2C_5H_5\mathrm{N} \cdot \mathrm{HI} + C_5H_5\mathrm{N} \cdot SO_3 \quad (4\text{-}1)$$

$$H_2O\% = \frac{B \times F}{A \times 10^3} \times 100 \quad (4\text{-}2)$$

※A:測定試料の質量 (g)、B:カールフィッシャー試薬滴定量 (ml)、
F:力価 (mg-H_2O ml^{-1})

4-2-5. 密度測定

電子天秤（AUX120、島津製作所）を用いて、アルキメデス法（式 (4-3)）により樹脂試料の見掛け密度を測定した。測定結果の値は３つの樹脂試料の平均値を用いた。

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_l}\rho_L \qquad (4\text{-}3)$$

※ρ:試料の密度 (g cm^{-3})、W_a:空気中で測定した試料の質量 (g)、
W_l: 水中で測定した試料の質量 (g)、ρ_L:水の密度

4-2-6. 曲げ試験

曲げ試験は、最大荷重 1kN の万能引張試験機（オートグラフ AGS-X シリーズ、島津製作所、日本）を用いて JIS-K7171（ISO 178）に準拠しておこなった。作製した樹脂から 20 ×4 ×2 mm の短冊型に切り出して試験片として使用した。試験機の上部の圧子の速度は 1 mm min^{-1}、下部の圧子の距離（支点間距離）は 14 mm に設定した。測定した応力-ひずみ曲線から曲げ強度、曲げ弾性率を求め、３個の樹脂試料の平均値を測定値とした。本試験では、曲げ弾性率を算出するために接線法を用いて、曲げ応力-ひずみ曲線の初期勾配（10~20 MPa）から求めた。測定値に関わる等式を(4-4) ~(4-6)に示した。

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \qquad (4\text{-}4)$$

$$\varepsilon = \frac{6hw}{L^2} \qquad (4\text{-}5)$$

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \qquad (4\text{-}6)$$

※σ:曲げ応力、F:試験力、L:支点間距離、b:試験片の幅、h:試験片の厚み (mm)、ε:曲げひずみ、w:たわみ（ストローク）、σ_i: i点における応力、ε_i: i点におけるひずみ

曲げ特性について、より正確な傾向分析を行うために、さらに特定の３水準の樹脂について 10 個の樹脂試料で試験を行った。（特定の３水準の樹脂について、1 つは 30 wt%の水を加えて 120 ℃で作製した樹脂、もう 2 つは水を加えずにそれぞれ 120 ℃と 170 ℃で作製した樹脂である。）

4-2-7. ビッカース硬度測定

ビッカース硬さ試験機（HMV-G シリーズ、島津製作所、日本）を用いて、49.0 N、10 秒の試験時間で 10 点の硬さを測定し、その平均値を測定値とした。ビッカース硬さ（HV）は以下の式 (4-7)で定義される。

$$\mathrm{HV} = 0.1891\frac{F}{d^2} \qquad (4\text{-}7)$$

※d:圧痕の対角線の長さ (mm)、F:試験力 (N)

4-2-8. 透光率測定

樹脂の透光率は、透光率測定装置（Spectrophotometer U-3900、 HITACHI、Japan）を用いて測定した。樹脂（直径 ϕ20 mm、厚さ 2 mm）の中央部に 300~750 nm の波長域の光を照射し、試料の反対側の検出器で透光率を測定した。透光率のデータは、上記の測定波長域の透光率の平均値を用いた。

4-2-9. FTIR（フーリエ変換赤外分光光度計）スペクトル測定

フーリエ変換赤外（FT-IR）スペクトル測定装置（FT/IR-6600 FT-IR Spectrometer、 日本分光、日本）を用いて粉末または樹脂のスペクトルの測定を行った。この測定から得られたスペクトルを解析することで分子鎖の二次構造の特徴を把握できる。スペクトルの測定は減衰全反射（ATR）モード、波数範囲は 1480~1720 cm^{-1}、分解能は 4 cm^{-1}、スキャン回数は 49 回に設定した。

4-2-10. WAXS（広角 **X** 線散乱）スペクトル測定

広角 X 線散乱（WAXS）測定装置（BL8S3 Organic-Polymer Material Analysis by Tron Light Center）を行い、人工クモタンパク質の粉末と、30 wt%の水を加えた粉末とそれから作製した樹脂の結晶性を評価した。試料に X 線（波長 0.092 nm）を 120 秒間照射し、4＜Q＜37 nm^{-1} の範囲で散乱データを収集した。Q は散乱ベクトルの絶対値である（$Q=4\pi\sin\theta/\lambda$、λ：X 線の波長）。その後、非晶質領域と結晶領域に関連する回折ピークの面積（それぞれ $S_{crystal}$、$S_{amorphous}$）を求め、以下の式(4-8)により結晶化度を算出した。なお、結晶性のピーク位置は文献[20]を参考にした。

$$\textbf{Crystallinity} = \frac{S_{\mathbf{crystal}}}{S_{\mathbf{crystal}}+S_{\mathbf{amorphous}}} \times \mathbf{100}(\%) \qquad (4\text{-}8)$$

4-2-11. NMR（核磁気共鳴）スペクトル測定

13C 交差分極-マジック角回転（CP-MAS）法を利用して、人工クモタンパク質粉末と、30 wt%の水を加えた粉末とそれから作製した樹脂の核磁気共鳴（NMR）スペクトルを測定した。装置は ECA-500 装置（日本電子株式会社）を用いて 125 MHz を基準に測定を行った。詳細な条件は、接触時間 0.002 秒、回転速度 10 kHz、ケミカルシフトの基準物をアダマンタンとした。

4-3. 結果と考察

4-3-1. アミノ酸組成

表 4-1 に示すように、人工クモ糸粉末と市販のシルクフィブロイン粉末では、アミノ酸組成が異なっていた。人工クモ糸粉末はシルクフィブロイン粉末に比べ、グリシン（30.8%）、アラニン（19.8%）、セリン（8.3%）が少なく、プロリン（14.8%）、グルタミン（17.1%）、チロシン（7.2%）などの親水性のアミノ酸を多く含んでいた。グルタミンとチロシンは、嵩高い側鎖を持つために非晶構造をとり易く、これらの領域は水の添加や加熱により分子鎖の運動が活発になる。

表 4-1. 人工クモ糸とシルク粉末のアミノ酸組成 (unit: %)

Amino Acid	Spider Protein	Silk
Glycine	30.8	42.3
Alanine	19.8	30.6
Valine	<0.1	2.4
Leucine	<0.1	0.5
Isoleucine	<0.1	0.7
Methionine	0.1	<0.1
Proline	14.8	0.5
Phenylalanine	<0.1	0.8
Tryptophan	0	0.2
Serine	8.3	10.5
Threonine	<0.1	1.0
Arginine	<0.1	0.5
Histidine	1.0	0.2
Lysine	<0.1	0.3
Asparagine	0.6	1.8
Glutamine	17.1	1.4
Tyrosine	7.2	5.7
Cysteine	<0.1	0.1

4-3-2. 樹脂の機械的特性と透光率

図 4-3 に各成形温度で成形した樹脂の外観を示した。100 ℃以下で成形した成形体は均一色ではなく、120 ℃以上で均一色の成形体が得られた。さらに、140 ℃以上では透光率の高い成形体が得られた。成形温度を 200 ℃まで上げると、成形体に熱分解にともなう発泡痕が見られた。100~180 ℃で成形したそれぞれの人工クモ糸樹脂の機械的特性および透光率を表 4-2 に示した。水を加えずに成形した場合、170 ℃で成形した樹脂が一番高い曲げ強度と透光率を示した。一方、ビッカース硬度、見掛け密度、曲げ弾性率については、成形温度 140 ℃以上の樹脂ではいずれも同程度の値となった。機械的物性に着目してみると、100 ℃で成形した樹脂の曲げ強度（~82.8 MPa）、ビッカース硬度（~25.3）が最も低かった。

100℃で作製した成形体の透光率（25.9 %）が一番低いこと、白色部が観察されたことから、クモ糸タンパク質の加熱圧縮による硬化は 100~120 ℃前後から始まると考えられる。また、140 ℃以上で作製した樹脂が高い透光率を示したのは、加熱圧縮によりクモ糸が転移しながら粉末同士が相溶した結果、粒界面が減少し光の界面散乱が相対的に少なくなったためと考えられる。

表 4-2. 各温度で成形した人工クモ糸粉末由来の樹脂の特性値

Mechanical Properties	Hot-Pressing Temperature						
	100 ℃	120 ℃	140 ℃	150 ℃	160 ℃	170 ℃	180 ℃
Apparent Density (g cm^{-3})	1.28 ±0.02	1.26 ±0.02	1.34 ±0.02	1.34 ±0.01	1.34 ±0.03	1.35 ±0.01	1.35 ±0.02
Vickers Hardness HV	25.3 ± 3.2	51.0 ± 2.0	54.9 ± 2.6	56.6	59.5 ± 5.5	52.0 ± 1.1	56.9 ± 3.9
Bending Strength (MPa)	82.8	97.0 ± 13.6	98.1	100.3	98.8	108.2 ± 16.6	96.0
Bending Modulus (GPa)	6.1	6.8 ± 0.18	6.3	6.3	6.5	7.1 ± 0.37	6.5
Translucency (%)	25.9	48.0	48.2	50.1	55.9	64.5	51.2

※ Standard error is shown following the measured value.

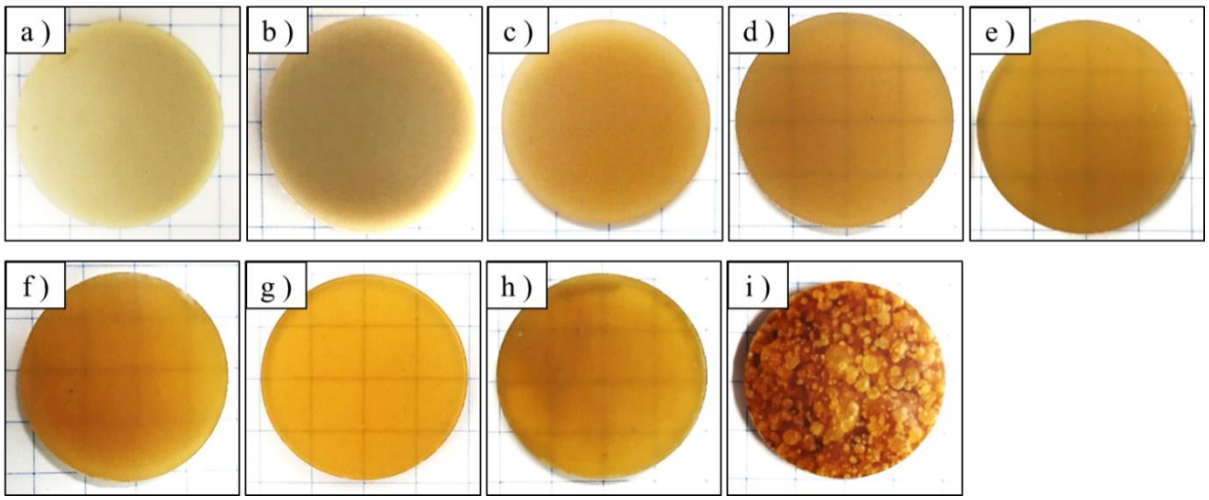

図 4-3. 人工クモ糸粉末から作製した樹脂の外観

a)80 ℃, b)100 ℃, c)120 ℃, d)140 ℃, e)150 ℃, f)160 ℃, g)170 ℃, h)180 ℃, i) 200 ℃.

図 4-4 に可塑剤として水を添加した人工クモ糸粉末から作製した樹脂の外観を示した。比較のため、上部は図 4-3 の一部の樹脂外観とシルクフィブロインから作製した樹脂の写真も示している。水を加えずに 170 ℃で成形した人工クモ糸樹脂（図 4-4-d）は、水を加えずに 120 ℃で成形した樹脂（図 4-4-c）に比べて高い透光性をもっている。しかし、粉末に水を加えると、低い成形温度 120 ℃で成形しても高い透光性をもつ樹脂が得られた（図 4-4-f）。ちなみに、水を 30 wt%含む粉末を 170 ℃で 4 成形した場合、粉末の流動性が高すぎてダイとパンチの隙間から試料が流れ出て図 4-4-g のような外観の成形体になってしまった。

表 4-3 に可塑剤として水を添加した粉末から作製した樹脂の透光率と密度を示した。上記で説明したように、水を添加していない粉末と 30 wt%の水を添加した粉末を 120℃で成形した樹脂の透光率は同程度（64.5% vs. 65.7%）であり、微量だが後者のほうが高い透光率を示した。また、水の添加によって同じ成形温度で作製した樹脂でも密度が向上した（水添加なし：1.26 g cm^{-3}、水添加あり（10~30 wt%）：1.35 g cm^{-3}）。

クモ糸粉末を加熱圧縮する時に、予め添加した水と相溶して分子鎖の流動性が向上し[4] 、比較的低温（120 ℃）においても均質で緻密な樹脂が得られたと考えられる。また、このことにより粉末界面が減少し透光性の高い樹脂が得られたと推察する。

一般的に、樹脂の高い透光性は、樹脂の色をコントロールして用途を広げるために重要である[21]。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET、主に清涼飲料水のボトルに利用されている）、ポリカーボネート（PC、自動車の内装に利用されている）、ポリメチルメタクリレート（PMMA、飛行機の窓に利用されている）などは、いずれも透光率が 80%以上の優れた透光性をもつ樹脂である[22-24]。一方、ポリプロピレン（PP、ボトルキャップや自動車の内装などに利用されている）は、透光率が 50%の中程度の透光性をもった樹脂である。今回の研究では、人工クモ糸樹脂の透光性は成形温度と水の添加量の双方に依存していることが確かめられ、水を 30 wt%添加して 120 ℃で成形された樹脂の透光率が本実験の最大値（65.7%）となり、ポリプロピレンの透光率を遥かに上回った。樹脂の透光率の変化についての考察は、FTIR スペクトル結果の後に、樹脂の二次構造を考慮して記述する。

表 4-3. 可塑剤として水を添加して成形した人工クモ糸樹脂の各特性値

Compacting temperature: 120 °C, drying conditions: 100 °C and 3 days, final moisture contents were controlled to be less than 2 %

Resin	**Bending Strength (MPa)**	**Bending Modulus (GPa)**	**Vickers Hardness HV**	**Density (g cm^{-3})**	**Translucency (%)**
Spider Protein (no added water, control)	97.0±13.4 (MAX = 118.1)	6.8±0.18 (MAX = 7.1)	51.0±2.0 (MAX = 54.9)	1.26 ±0.02	48.0
Spider Protein (+10 wt% water)	112.3±10.4 (124.3)	7.3±0.36 (7.7)	-	1.35 ±0.01	55.2
Spider Protein (+20 wt% water)	117.7±13.2 (131.9)	7.1±0.33 (7.5)	-	1.35 ±0.02	58.1
Spider Protein (+30 wt% water)	130.2±10.3 (144.6)	7.5±0.47 (8.3)	51.0±2.1 (55.8)	1.34 ±0.02	65.7
Silk (no added water)	88.1±7.2 (117.6)	6.8±0.13 (6.9)	39.8±1.3 (42.1)	1.30 ±0.01	45.1
Silk (+20 wt% water)*[9]	100	4.5	40	1.31	48.3
***Bombyx mori* Silk*[10]**	122±6.1	8.7±0.5	66.0±4.0	1.4	-

ABS*[25]	39.0±2.0	1.37±0.1	-		-
PMMA*[26]	79.5±7.5	1.76±0.4	-		-
PC*[27]	88	-	-	1.22	-
PA66*[28]	119.5	2.17	-		-

*Results obtained from the indicated literature Refs. [9,10,25,26,27,28]. ABS = acrylonitrile butadiene styrene. PMMA = polymethyl methacrylate. PC = polycarbonate. PA66 = polyamide 66.

※ Standard error is shown following the measured value.

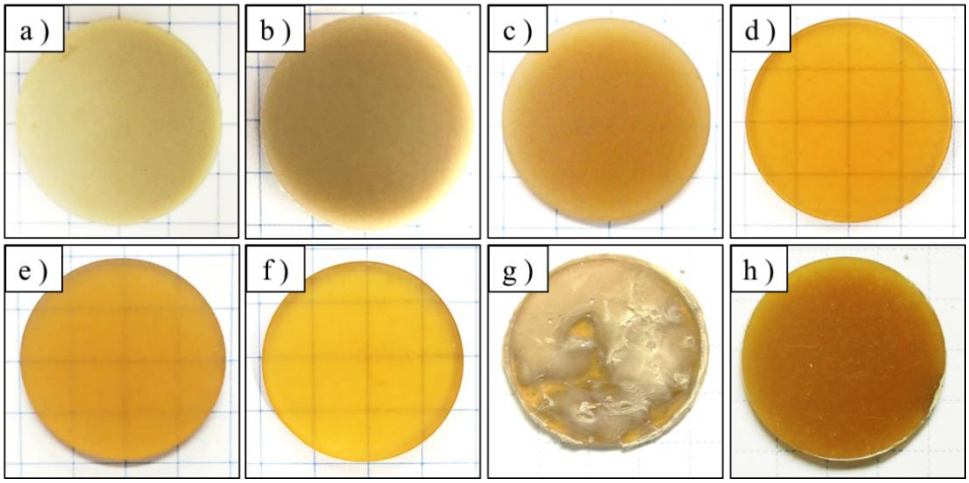

図 4-4. 所定の条件で作製した人工クモ糸樹脂（水添加の影響比較）

a) 80 °C, no added water, b) 100 °C, no added water, c) 120 °C, no added water, d) 170 °C, no added water, e) 120 °C, 10 wt% added water, f) 120 °C, 30 wt% added water, g) 170 °C, 30 wt% added water, and h) 170 °C, B. mori silk resin without added water (reference).

図 4-5 は、水を所定量添加した（0~30 wt%）粉末を 120 ℃で成形した樹脂と、水を添加せずに 170 ℃で圧縮した樹脂の 3 点曲げ試験から得られた曲げ応力－ひずみ曲線（代表的な曲線を抜粋）を示している。一般的な高分子材料の場合、その機械的特性は水分量の影響を受ける[10]。そのため、すべての樹脂を 3 日間の乾燥することにより、樹脂の含水率を 2%以下に調整した。結果から、いずれの樹脂も最大応力点を迎えた後、一瞬で応力が 0 まで低下する脆性的な破壊を示した。これらの樹脂は、例えばポリメチルメタクリレート（PMMA）のように硬くて脆性的な破壊を示す樹脂であることがわかる。また、水の添加量のちがいによる影響についてみると、水を一番多く添加した場合（添加量：30 wt%）に樹脂の最大応力が 140 MPa を超えており、水を添加していない場合よりも優れた強度を示した。

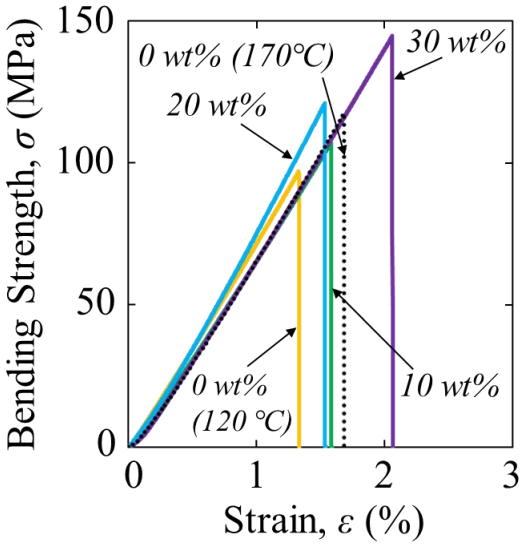

図 4-5. 可塑剤として水を添加して成形した人工クモ糸樹脂の曲げ応力－ひずみ曲線

表 4-3 に各樹脂の機械的特性（曲げ強度と曲げ弾性率とビッカース硬さ）の統計値を示した。統計データから、水の添加により曲げ強度と曲げ弾性率が緩やかに増加していくことがわかり、最大で 30 wt%の水を添加した場合に曲げ強度が 144.6 MPa、曲げ弾性率が 8.3 GPa まで増加した。一方、ビッカース硬さについては水の添加による影響は確認されなかった。

水を 30 wt%添加して作製した人工クモ糸樹脂の曲げ強度は、同タンパク質由来のシルク樹脂[10,13]だけでなく、エンジニアリングプラスチックであるナイロン 66（120 MPa）[28]よりも高かった。さらに、本研究内のクモ糸樹脂の曲げ強度の最大値（~144.6 MPa）は高性能プラスチックであるポリフェニレンサルファイド（PPS；100 MPa）と同等であり、曲げ弾性率の最大値（~8.3 GPa）は PPS（3.9 GPa）を凌駕した[29]。このような突出して優れた機械的特性を持つことから、この樹脂は石油由来の樹脂の代替材料として様々な用途に応用されようとしている[30]。

シルク樹脂は、本実験同様に粉末に 20 wt%の水を加えても、曲げ強度はほぼ変わらず、曲げ弾性率については大幅に低下している（6.8 GPa から 4.5 GPa へ低下）[9]。一方、人工クモ糸樹脂に有益な効果が見られたのは、人工クモ糸の親水性が水との相溶を可能とし、クモ糸を構成する全体の分子鎖の運動を促進させることができたと考えられる。添加された水の量が十分に多いと、人工クモタンパク質の分子鎖が可塑化され、その結果、より多くの箇所で様々な架橋結合を形成することができるようになる。これがクモタンパク質樹脂の均質化、曲げ特性の改善、密度の向上につながったと考えられる。

成形温度の影響と水添加が樹脂特性へ及ぼす影響を可視的に整理するために、図4-6に各水準の樹脂の曲げ特性と透光率を整理した。傾向は既に上述したため参照いただきたい。

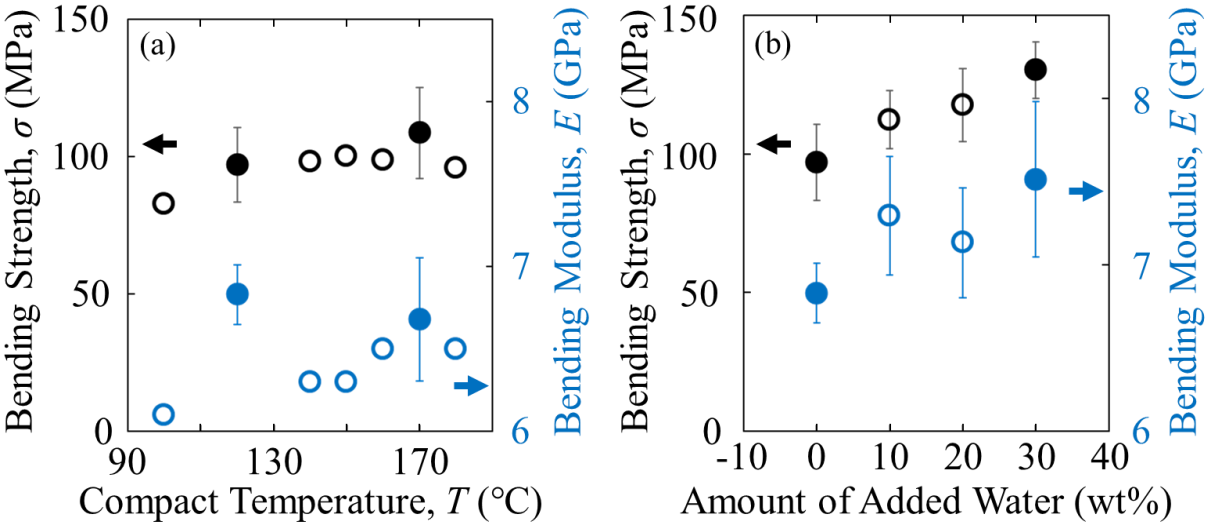

図 4-6. 人工クモ糸粉末から作製した樹脂の曲げ特性に及ぼす (a)成形温度、 (b) 可塑剤として添加した水の量の影響

Open symbols: n=3, filled symbols: n=10.

4-3-3. FTIR スペクトル

図 4-7-(a)は、原料のクモ糸粉末とそれに水を添加（10~30 wt%）した粉末から作製した樹脂の FTIR スペクトル（アミド I バンド）を示している。比較のために、シルク粉末とそれから作製した樹脂のスペクトルも示す（図 4-7-(b)）。アミド I は C=O 結合の伸縮振動に割り当てられており、高分子材料の分子鎖の二次構造を調べるために用いられる。それぞれの特徴的な二次構造に帰属するピークは、先行研究[15,31]に基づいて、次のように割り当てた。（分子内 β シート；1605-1615 cm^{-1}、凝集ストランド；1616-1627 cm^{-1}、分子間 β シート；1628-1637 cm^{-1}、ランダムコイル；1638-1655 cm^{-1}、α ヘリックス；1656-1662 cm^{-1}、β ターン；1663-1696 cm^{-1}、分子内 β シート；1697-1703 cm^{-1}）これらの基準データに基づいて波形を分離し、各波形の面積比からそれぞれの割合を求めた（表 4-4）。すべての樹脂において、対応する粉末（人工クモ糸またはシルク）に比べて β シート構造の含有量が増加しており、シルク樹脂はすべてのサンプルの中で最も高い含有量（50.4%）を示した。一方で、人工クモ糸については、30 wt%の水を添加した粉末から作製した樹脂が最も高い β シートの含有量（45.2%）を示した。水を加えずに 120 ℃で成形した樹脂（橙色の実線）と 170 ℃で成形した樹脂（黒色の点線）は、ほぼ同じスペクトルであった。120 ℃で成形された樹脂について、原料粉末への水添加量を増加させていくと、樹脂の β シート構造に由来するピークは徐々に増加する傾向がみられた。

人工クモ糸とシルクの樹脂に機械的特性や構造変化における差異が見られたのは、これら 2 つの繊維は β シート構造を形成し易いアミノ酸の配列の存在率が異なることに関係していると考えられる（表 4-1）。緒言で述べたように人工クモ糸（天然クモ糸）もシルクも β シートを形成し易いアミノ酸配列を持っているが、β シートを形成する配列は異なり、クモ糸はポリアラニン…-A-A-A-…（A がアラニンを表す）、シルクは-G-X-G-X-G-X-（G がグリシン、X がアラニンまたはセリンを表す）の領域である[6,11]。今回のアミノ酸組成の測定データから、シルク粉末ではグリシン、アラニン、セリンが 83.4%を占めるのに対し、人工クモ糸ではアラニン(A)が 19.8%しかないことから、シルクは結晶化する領域が広範囲であり、それに対しクモ糸は非晶領域のほうが多くを占める。そのため、シルクは加熱圧縮による β シート（結晶構造）の転移は容易であり水なしでも十分に転移が行える。しかし、人工クモ糸は水添加無しの場合、加熱圧縮により β シートを十分に形成することができなかったため、可塑剤として水を加えたことで分子鎖の β シートの形成が促進されて含有量が増加したと考えられる。

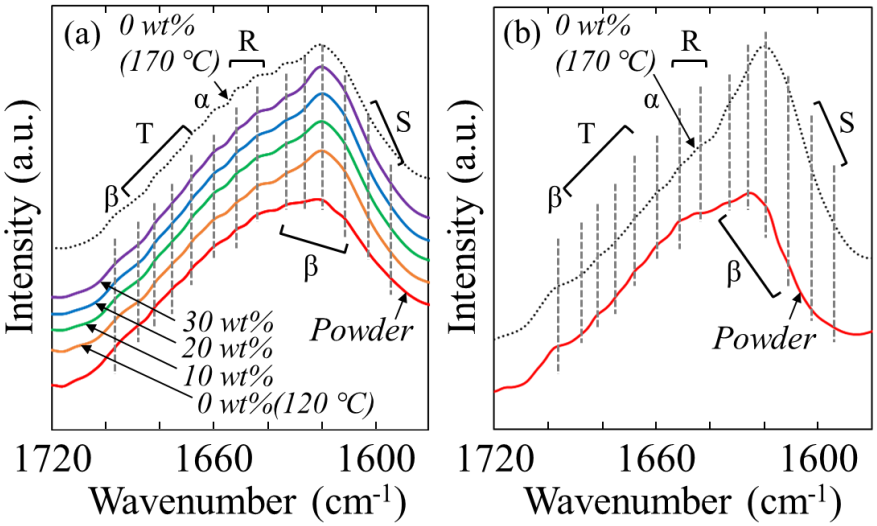

図 4-7. (a) 人工クモ糸粉末と粉末から作製した人工クモ糸樹脂、(b) シルク粉末と粉末から作製したシルク樹脂の FTIR スペクトル

Symbols: α: α helix, β: β-sheet, T: Turn, R: Random coil, S: Side chain.

表 4-4. FTIR スペクトルから求めた二次構造の相対的な割合(%)

Starting material	Silk		Spider protein					
State	Powder	Resin (0)	Powder	Resin (0)	Resin (10)	Resin (20)	Resin (30)	Resin (0)
Temperature	−	170° C	−	120° C				170° C
α-helix	10.1	6.8	8	7.2	10.4	10.3	10.2	10.5
β-sheet	48.9	50.4	39.8	43.9	44.5	45	45.2	44.4
Turn	16.1	13.4	18.8	17	14	13.7	13.4	14.3
Random coil	22.3	18.6	22.5	20.8	19.5	19.2	19	19.2
Side chain	2.6	10.7	11	11.1	11.5	11.9	12.2	11.5

※The numbers in ( ) is the additive amount (%) of water.

4-3-4. WAXS スペクトル

図 4-8 は、人工クモ糸粉末に水を添加していない粉末（0 wt%）と水を 30 wt%加えた粉末それぞれを 120 ℃で成形した樹脂の広角 X 線散乱（WAXS）スペクトルを示したグラフである。また、右側には比較のためにシルク粉末とそれから作製した樹脂のスペクトルを示した。人工クモ糸に関するすべてのスペクトルには、タンパク質材料の β シート構造に由来するの散乱ピーク（6.8、11.7、14.1、23.5 nm^{-1} それぞれ (100)、(020)、(210)、(211) 面による散乱[20]）が確認できた。また、(020) 面の散乱ピーク強度は、粉末よりも樹脂の方が高いことから、加熱圧縮によりアラニンが形成する β シート構造（結晶構造）が増加したことがわかる。図 4-8-(b)に示すシルク粉末についても人工クモ糸粉末と同様に、加熱圧縮によって β シート構造が形成されたことを示している。これらの測定データを各々のピークで波形を分離し、各波形の面積比からそれぞれの領域（非晶領域または結晶領域）の割合を求めた。非晶質領域は 14.5、17.0 nm^{-1} をピーク中心値として計算した。水を添加した粉末をから作製した人工クモ糸樹脂（水添加量：30 wt%）の結晶化度は（39%）、水を添加しない場合の樹脂（37%）よりもやや増加した。これらの値は、元の粉末の結晶化度（33%）よりも高く、シルク粉末の結晶化度（40%）と同程度であった。一方、シルク粉末から作製した樹脂の結晶化度は 50%と今回の測定物の中では一番高い値を示した。（図 4-8-(b)）

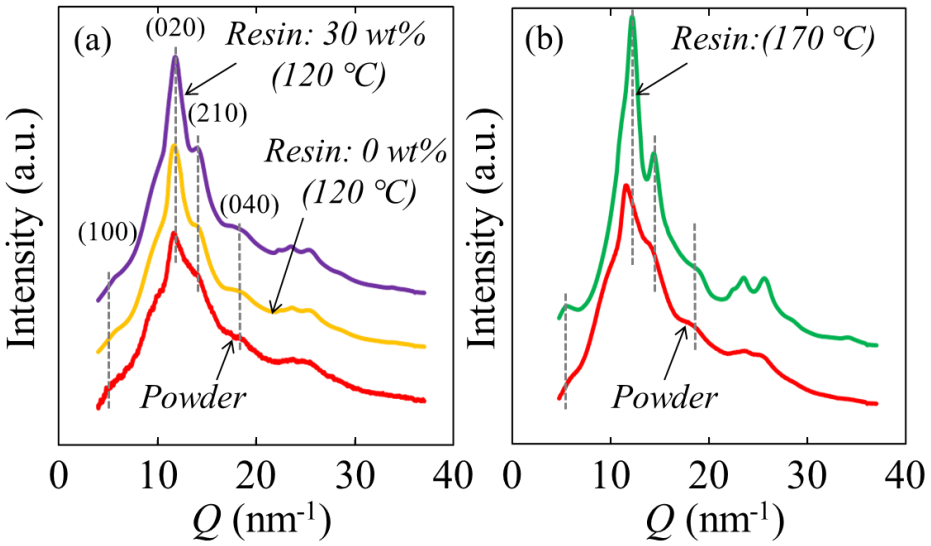

図 4-8. (a)人工クモ糸粉末と粉末から作製した人工クモ糸樹脂、(b) シルク粉末と粉末から作製したシルク樹脂の WAXS スペクトル

4-3-5. NMR スペクトル

図 4-9 は、人工クモ糸粉末とそれを 120 ℃で成形した樹脂（水添加あり／なし）の NMR スペクトルを示している。21、23、49 ppm 付近のピークは、ポリアラニンが β シート構造を形成するときに現れることが他の研究で確かめられている。[32-33] 。これらのポリアラニンの β シート構造に由来するピークの強度は加熱圧縮（樹脂化）によって増加した（赤色から橙色の線）。水を添加した粉末を 120 ℃で成形した樹脂（水添加量：30 wt%）は、水を添加せずに同条件で成形した樹脂に比べて、アラニンの β シート構造に由来するピークがわずかにシャープになった（橙色から紫色）。

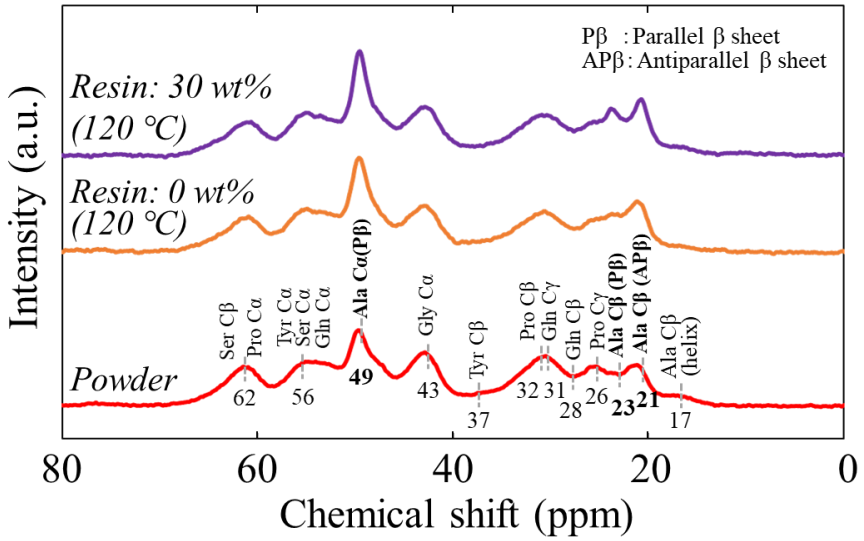

図 4-9. 人工クモ糸粉末と粉末から作製した人工クモ糸樹脂の NMR スペクトル

この結果は、クモ糸中のポリアラニンが優先的に結晶化するという報告[5]を反映した結果であり、本実験では加熱圧縮によりポリアラニンの β シート化（結晶化）が促進されたと言える。また、可塑剤として水を添加することでクモ糸を構成する分子鎖が動きやすくなり、ポリアラニン領域の分子鎖が加熱圧縮（樹脂化）によって、β シート構造に転移したことが確かめられた。これは WAXS のデータを支持する結果でもあり、さらに分子鎖内の構造転移した領域を決定付けるものであった。

クモ糸にはグリシンリッチ領域や、グルタミンやチロシンなどの親水性残基が多く含まれている領域が存在する（表 4-1）。これらの領域は、過剰な水分を導入することで、加熱時や応力負荷時の運動性が向上する[6]。そのため、高温高圧などの条件下でポリアラニン周辺の水素結合を切断する可能性があり、これは人工クモ糸が熱水に徐々に溶解することの説明ともなる[4]。本実験では、水を添加した人工クモ

糸粉末を加熱圧縮したときに、上記の現象が起きて分子鎖が活性化されている状態であると考えられる。この状態であれば、成形圧力によって分子鎖が初期方向とは異なる方向に配向し新たなβシートが容易に形成されると同時に、粉末同士が相溶して透光性の向上につながったと考えられる。さらに、可塑剤として水を添加することで、加熱圧縮中の親水性領域の分子鎖の流動性がさらに向上し、異なるドメイン間の水素結合の生成や絡み合いが促進されて、より均質な樹脂が得られたのであろう。これらが人工クモ糸樹脂の高強度化に複合的に関与していると考えられる。

シルクの場合においては、上記と逆の傾向が観察された（表 4-3 参照）。シルクは疎水性のアミノ酸残基（アラニンなど）からなる結晶領域がリッチであり、水と相溶性の高い領域が著しく少ない。そのため、シルクは人工クモ糸と異なり、加熱圧縮成形時に水と相溶することがない。その結果、シルク樹脂は外観が均一でもドメイン間を結ぶ水素結合や分子鎖の絡み合いが比較的少ない。そのため、結晶性が高いにもかかわらず、人工クモ糸樹脂よりも曲げ強度が低いことが推察される。したがって、樹脂の高い機械的特性は、βシートの含有量のみに依存しているのではなく、加熱圧縮時に分子鎖あるいはドメイン間に生じる水素結合や、分子鎖同士の絡み合いが関係している可能性がある。

4-3-6. 人工クモ糸から作製した樹脂の特徴

樹脂の透光性に着目すると、一見してわかるように人工クモ糸樹脂はシルク樹脂よりも高い透光性をもっている。両者の結晶性に着目すると、人工クモ糸の樹脂の結晶化度が 39%（XRD スペクトルより算出した値）と低いのに対し、シルク樹脂の結晶化度は 50%（XRD スペクトルより算出した値）であった。前述したようにシルクは結晶構造の安定性が高い。それに対し、非晶構造の安定性が比較的高い人工クモ糸樹脂は、加熱圧縮により結晶化されたものの、非晶構造の領域を多く残しながら樹脂状態になることができたといえる。これが人工クモ糸樹脂の高い透光性の理由と考えられる。

樹脂の透光性は、大別して２つの因子が関係していると考えられる。１つめは分子鎖の構造である。分子鎖の二次構造に寄与する水素結合の数が減少すると、分子鎖間の空間が β シート（結晶領域）、α ヘリックス（結晶領域）、ランダムコイル（非晶領域）の順に広くなっていく[34]。そのため、一般に、同じ基本材料を比較すると、アモルファス領域の数が多い材料の方が、透光過特性が優れている[35]。逆に、結晶性の β シート構造の領域が多い材料は、結晶面で光が散乱するため、透光性が悪くなる傾向にある。つまり本実験で言えば、加熱圧縮後に非晶領域を残したほうが樹脂の透光率向上につながる。また、分子鎖の構造以外にも考慮すべき点があり、それが２つめの材料内の空隙存在率である。クモ糸の屈折率は 1.53~1.56（450~650 nm）[36]であり、空気の屈折率（＝1）よりも高い。そのため、樹脂に空隙があると、両者の屈折率の違いにより、樹脂内で光が散乱して、樹脂の透光率が低下してしまう。この現象は、多孔質の高分子材料の透光率が低下するというこ現象と同じである[37]。人工クモ糸は、加熱圧縮前に水を添加することで透光率が向上したが、これは分子鎖の流動性が向上により成形中のに空隙を押し出して除去することで、より高密度の透光性の高い樹脂（表 4-3）を作製することができたと考えている。この２つの因子を制御することは非常に難しいが、本実験では人工クモ糸を原料とした場合、シルクよりも非晶領域を維持したまま空隙の少ない樹脂が作製でき、これが樹脂の優れた透光性に繋がっていると考えられる。

人工クモ糸粉末を加熱圧縮することで、今までにない優れた透光性や曲げ特性を持つタンパク質樹脂が得られた。さらに、加熱圧縮時に水を添加することで樹脂の高強度化も達成できた。

Spiber 社のタンパク質繊維を製造する技術は、今回使用した人工クモ糸だけにとどまらず羊毛やシルク、さらには、製造上流でアミノ酸の情報を書き換えることで、微生物に新たなタンパク質繊維を作らせることもできる。そのため、使用用途に合わせて適材適所の性能をもつタンパク質繊維を供給することができる。そのため、本実験のようにアミノ酸組成や配列をもとに樹脂特性の比較検討をしていくことで、よりニーズに合ったタンパク質樹脂が創製できると考えている。タンパク質樹脂は石油由来の樹脂とは異なり、生分解性を有しているため環境に優しい材料である。

4.4 結言

新たな動物繊維として人工クモ糸を原料に用いて高強度樹脂の作製を試みた。人工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うえに、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。このシルクとは全く異なる特徴をもつ人工クモ糸から高強度かつ透光性の優れた樹脂を作製することができた。さらに、可塑剤として水を添加することで、さらなる樹脂の高強度化に至った。これは、水を添加したことで加熱圧縮成形中の結晶化が促進されるためであると考えられる。NMR スペクトルから、加熱圧縮中の結晶化はポリアラニン領域における構造転移によるものと示された。

4.5 参考文献

[1] A. Rising, M. Widhe, J. Johansson, and M. Hedhammar, Spider silk proteins: recent advances in recombinant production, structure–function relationships and biomedical applications, Cell. Mol. Life Sci., **68** (2011) 169. https://doi.org/10.1007/s00018-010-0462-z

[2] B. Madsen, Z. Z. Shao, and F. Vollrath, Variability in the mechanical properties of spider silks on three levels: interspecific, intraspecific and intraindividual, Macromolecules, **24** (1999) 301. https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00094-4

[3] H. Chung, T. Y. Kim, and S. Y. Lee, Recent advances in production of recombinant spider silk proteins, Cur. Opin. Biotechnol., **23** (2012) 957. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.013

[4] K. Kotaka, T. Ishii, J. Ebara, R. Sato, and J. Noba, Patent, WO2017094722A1 (2017).

[5] L. W. Jelinski, A. Blye, O. Liivak, C. Michal, G. Laverde, A. Seidel, N. Shah, and Z. Yang, Orientation, structure, wet-spinning, and molecular basis for supercontraction of spider dragline silk, Macromolecules, **24** (1999) 197. https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00085-3

[6] N. A. Oktaviani, A. Matsugami, D. Malay, F. Hayashi, D. L. Kaplan, and K. Numata, Conformation and dynamics of soluble repetitive domain elucidates the initial β-sheet formation of spider silk, Nat. Commun., **9** (2018) 2121. https://doi.org/10.1038/s41467-018-04570-5

[7] R. E. Marsh, R. B. Corey, and L. Pauling, An investigation of the structure of silk fibroin, Biochim. Biophys. Acta, **16** (1955) 1. https://doi.org/10.1016/0006-3002(55)90178-5

[8] W. Yu, T. Kuzuya, S. Hirai, and Y. Tamada, Fabrication of Silk Resin Sheets Using a Hot-Rolling Equipment, Sen'i Gakkaishi, **68** (2012) 259. https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber/68/10/68_259/_pdf/-char/ja

[9] A. Kaneko, Y. Tamada, S. Hirai, T. Kuzuya, and T. Hashimoto, Macromol. Characterization of a Silk-Resinified Compact Fabricated Using a Pulse-Energizing Sintering Device, Mater. Eng., **297** (2012) 272. https://doi.org/10.1002/mame.201100112

[10] H. A. Tuan, S. Hirai, T. Tamada, and S. Akioka, Preparation of silk resins by hot pressing Bombyx mori and Eri silk powders, Mater. Sci. Eng. C, **97** (2019) 431. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.060

[11] Y. Cao and B. Wang, Int. Biodegradation of Silk Biomaterials, J. Mol. Sci., **10** (2009) 1514. https://doi.org/10.3390/ijms10041514

[12] J. Magoshi and S. Nakamura, Structure and Thermal Properties of Silk, Netsu Sokutei [in Japan], **14** (1987) 58.

[13] M. Tsukada, Effect of the casting temperature on the structure of silk sericin, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., **18** (1980) 501. https://doi.org/10.1002/pol.1980.130180707

[14] M. Tsukada, Effect of the drying rate on the structure of tussah silk(antheraea pernyi) fibroin, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **24** (1986) 457. https://doi.org/10.1002/polb.1986.090240219
[15] X. Hu, D. Kaplan, and P. Cebe, Determining Beta-Sheet Crystallinity in Fibrous Proteins by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy, Macromolecules, **39** (2006) 6161. https://doi.org/10.1021/ma0610109
[16] C. Xing, T. Munro, B. White, H. Ban, C. G. Copeland, and R. V. Lewis, Thermophysical properties of the dragline silk of Nephila clavipes spider, Polymer (Guildf), **55** (2014) 4226. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.046
[17] N. Jaramillo-Quiceno, C. Álvarez-López, and A. Restrepo-Osorio, Structural and thermal properties of silk fibroin films obtained from cocoon and waste silk fibers as raw materials, Procedia Eng., **200** (2017) 384. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.054
[18] X. Hu, K. Shmelev, L. Sun, E. S. Gil, S. H. Park, P. Cebe, and D. L. Kaplan, Regulation of Silk Material Structure by Temperature-Controlled Water Vapor Annealing, Biomacromolecules, **12** (2011) 1686. https://doi.org/10.1021/bm200062a
[19] J. Hosokawa, T. Endo, R. Kitagawa, and M. Nishiyama, Rep. Shikoku Nat. Ind. Res. Inst., **29** (1998) 79. https://ci.nii.ac.jp/naid/40005019928/
[20] Kenjiro Yazawa, Ali D. Malay, Hiroyasu Masunaga, Y. Norma-Rashid, and Keiji Numata, Simultaneous effect of strain rate and humidity on the structure and mechanical behavior of spider silk, Commun Mater, **1** (2020) 10. https://doi.org/10.1038/s43246-020-0011-8
[21] Y. K. Lee and J. M. Powers, Color changes of resin composites in the reflectance and transmittance modes, Dent. Mater., **23** (2007) 259. https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.01.019
[22] J. Lee, H. Jung, J. Lee, D. Lim, K. Yang, J. Yi, and W. C. Song, Growth and characterization of indium tin oxide thin films deposited on PET substrates, Thin Solid Films, **516** (2008) 1634. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.028
[23] I. Saarikoski, M. Suvanto, and T. A. Pakkanen, Nanoporous anodized aluminum oxide-coated polycarbonate surface: Tailoring of transmittance and reflection properties, Thin Solid Films, **516** (2008) 8278. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.03.011
[24] S. Meng, N. Sun, K. Su, F. Feng, S. Wang, D. Wang, X. Zhao, H. Zhou, and C. Chen, Optically transparent polyamides bearing phenoxyl, diphenylamine and fluorene units with high-contrast of electrochromic and electrofluorescent behaviors, Polymer, **116** (2017) 89. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.066
[25] N. Hong, J. Zhan, X. Wang, A. A. Stec, T. R. Hull, H. Ge, W. Xing, L. Song, and Y. Hu, Enhanced mechanical, thermal and flame retardant properties by combining graphene nanosheets and metal hydroxide nanorods for Acrylonitrile–Butadiene–Styrene copolymer

composite, Compos. Part A, **64** (2014) 203.
https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.015
[26] O. M. Doğan, G. Bolayir, S. Keskin, A. Doğan, and B. Bek, The evaluation of some flexural properties of a denture base resin reinforced with various aesthetic fibers, J. Mater. Sci. - Mater. Med., **19** (2008) 2343. https://doi.org/10.1007/s10856-007-3343-8
[27] H. A. Derazkola and M. Elyasi, The influence of process parameters in friction stir welding of Al-Mg alloy and polycarbonate, J. Manuf. Processes, **35** (2018) 88.
https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.07.021
[28] X. Hao, G. Gai, F. Lu, X. Zhao, Y. Zhang, J. Liu, Y. Yang, D. Gui, and C. Nan, Dynamic mechanical properties of whisker/PA66 composites at high strain rates, Polymer, **46** (2005) 3528. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.042
[29] P. Lin, S. Huand, Q. Liu, L. Zhao, H. Huang, C. Zhu, Y. Li, Z. Zhu, K. Nie, L. Wang, and H. Wang, Controllable mechanical and conductive performance of polyphenylene sulfide composite with quasi 2D ordered long carbon fiber forests, Composites Part B: Engineering, **204** (2021) 108484. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108484
[30] Spiber Inc. and Technohama Co., Ltd., Japan Patent, WO2018043698 (2018).
[31] Xiao Hu, Xiuli Wang, Jelena Rnjak, Anthony S. Weiss, and David L. Kaplan, Biomaterials derived from silk–tropoelastin protein systems, Biomaterials, **31** (2010) 8121.
https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.07.044
[32] D. Xu, X. Shi, F. Thompson, W. S. Weber, Q. Mou, and J. L. Yarger, Protein secondary structure of Green Lynx spider dragline silk investigated by solid-state NMR and X-ray diffraction, Int. J. Biol. Macromol., **81** (2015) 171.
https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.07.048
[33] T. Asakura, M. Okonogi, Y. Nakazawa, and K. Yamauchi, Structural Analysis of Alanine Tripeptide with Antiparallel and Parallel β-Sheet Structures in Relation to the Analysis of Mixed β-Sheet Structures in Samia cynthia ricini Silk Protein Fiber Using Solid-State NMR Spectroscopy, J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 6231.
https://doi.org/10.1021/ja060251t
[34] E. S. Sashina, A. M. Bochek, N. P. Novoselov, and D. A. Kirichenko, Russ. Appl. Chem., **79** (2006) 869.
[35] S. Miyata and N. Okui, Recent Advances in Polymer Science [in Japanese], Soc. Polym. Sci. Jpn., **30** (1981) 365. https://doi.org/10.1295/kobunshi.30.365
[36] D. J. Little and D. M. Kane, Image contrast immersion method for measuring refractive index applied to spider silks, Opt. Soc., **19** (2011) 19182.
https://doi.org/10.1364/OE.19.019182
[37] Y. Ohstuka, Optical properties of polymer materials [in Japanese], Soc. Rubber Sci. Technol. Jpn., **61** (1988) 805. https://doi.org/10.2324/gomu.61.805

第 5 章　総括

以下に、本研究の総括を述べる。

第 1 章では、動物繊維の生産やリサイクルの現状、本研究の背景及び目的について説明した。本論文では、羊毛樹脂の靭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なバイオプラスチックの創製を行って研究について記している。

第 2 章では、予め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で繊維状組織をもつ樹脂の作製を試みた。結果として、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すことを曲げ試験、アイゾット衝撃試験から確かめている。

第 3 章では、動物タンパク質が様々な官能基を有することに着目し、羊毛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なため、樹脂状態で吸着剤への応用を図った。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、樹脂状態にすることにより体積当たりの金属イオン保持量は大きくなることを示している。

第 4 章では、新たな動物繊維としてクモ糸を原料に用いて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ため、高強度樹脂となり得る。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ことに着目し、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。

2030 年までの世界目標として SDGs（Sustainable Development Goals）が掲げられており、中でも、海洋および土壌のプラスチック汚染問題や CO_2 の排出の問題ににについて世界的に警鐘が鳴らされている。世界的に ESG（Environment、 Society、 Governance を重視した）投資が積極的に行われていることから、地球全体で環境負荷を配慮した資源循環を構築していく必要がある。本論文に記した動物繊維由来のバイオプラスチック（タンパク質樹脂）の研究は未だ実用化手前の段階にある。今後は、環境流出時の分解性を調査や実際の工業設備に落とし込むための試作を通してこのバイオプラスチックの Feasibility（実用可能性）を検討していく必要がある。将来的には、これまで無駄に廃棄されてきた行き場のない動物繊維資源の有効利用の促進や、新たな素材の生産時に排出される CO_2 削減に繋がる技術になると信じている。

謝辞

本論文は筆者が、室蘭工業大学大学院工学研究科　工学専攻　博士後期課程　材料合成学研究室に在籍中の研究成果を纏めたものである。本論文を纏めるにあたり、ご懇切なるご指導およびご鞭撻を賜った　室蘭工業大学大学院工学研究科　工学専攻　材料合成学研究室　平井　伸治　教授に心より深く感謝の意を表します。また、本論文の作成・審査にあたりご指導ご鞭撻を賜った、主査の　室蘭工業大学大学院工学研究科　同専攻　環境材料学研究室　斎藤　英之　教授、ならびに　副査の　強相関電子物性研究室　関根　ちひろ　教授、　材料結晶学研究室　葛谷　俊博　准教授には、多数のご助言とご指導を戴きました。ここに深く感謝の意を表します。

また、東京農工大学　朝倉　哲郎　名誉教授、農研機構　生物機能利用研究部門絹糸昆虫高度利用研究領域　新素材開発グループ グループ長　亀田　恒徳　先生には、本論文で取り扱った人工クモ糸やシルクに関わるご助言とご指導を頂き、研究を基盤から支えて頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

また、日本毛織株式会社　伊勢　智一　様には、本論文で取り扱った羊毛に関わるご助言を頂き、研究を基盤から支えて頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

加えて、Spiber 株式会社、小島プレス工業株式会社、テクノハマ株式会社をはじめとする革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）参画企業および関係者各位に深く感謝の意を表します。

最後に、研究を実施する上で多大なご協力を頂いた　室蘭工業大学　工学部　先進マテリアルユニットの先生方、材料合成学研究室の OB・OG ならびに在学生、およびその他の研究領域の先生方および関係者各位に厚くお礼申し上げます。

皆様本当にありがとうございました。

最後に、研究生活をする上で経済面や心体面から長年支え続けてくれた母、弟、祖父、義父に感謝します。

2022 年 3 月　秋岡　翔太