

未利用・廃棄ケラチンのケミカルリサイクルによる再生毛髪の開発

金山賢治*1、平石直子*1

Development of Regenerated Hair by Chemical Recycle of Unused and Abandonment Keratin

Kenji KANAYAMA*1 and Naoko HIRAISHI*1

Mikawa Textile Research Center, AITEC *1

未利用・廃棄ケラチン（KR）含有物質のケミカルリサイクルと新規の頭髪代替繊維素材の開発とを目指して、可溶化 KR をコラーゲン繊維にコーティングした再生毛髪製造技術について研究した。羊毛布団綿、羽根、毛織物裁断屑、毛髪の各原料から KR を還元抽出して、高分子量で再架橋可能な可溶化 KR 液を得た。この可溶化 KR 液を透析・濃縮した後、コラーゲン繊維の表面にコートした。その結果、引張強度が約 1.6(cN/dtex)、水分率約 17%、パーマ液によるウェーブセット性を有し、繊維断面が二層構造を有する繊維を開発できた。今後は、KR とコラーゲンの密着性、櫛通り性、触感、連続加工技術等の課題を解決することで実用化が期待される。

1. はじめに

カツラ、ウィッグ、エクステンション等の人毛に代わる頭髪装飾用繊維として、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル等の合成繊維が使用される。これら合成繊維は、熱可塑性のためヘアードライヤー等の耐熱性に欠け、毛髪に比べ触感が劣る、櫛通りが悪い、パーマ液によるウェーブ形成ができない等の課題がある。また、合成繊維以外にコラーゲン（CL）を原料としたタンパク質再生繊維¹⁾がある。CL繊維は、触感や櫛の通りが自然の毛髪に近い。しかし、CLには毛髪特有のジスルフィド結合やチオール残基が無いため、合成繊維と同様にパーマ液によるウェーブ形成ができない。

一方、毛髪や羊毛の主成分タンパク質であるケラチン（KR）をケミカルリサイクルしたKR繊維²⁾を著者らは開発した。しかしながら、この繊維は引張強度が低い。引張強度の向上策等として、従前よりポリビニルアルコールやレーヨン等とのブレンドによる複合化技術の検討が行われたものの^{3),4)}、繊維の機能性や触感等に課題があった。このため、KRの強度向上と他素材との複合化技術の開発が求められている。

本研究では、上記課題を解決するため、CL繊維の表面にKRをコーティングした繊維を頭髪装飾用素材として利用することを目的とした。そして、KR原料に未利用・廃棄物を用いることで生体由来の天然資源の有効活用とケミカルリサイクルとを目指した。

2. 実験方法

2.1 原料の選定と適合性

工業的に優位な未利用・廃棄KR原料を選定するため、**図1**の原料を試料として用いた。各原料のKR収量、KR素抽出液濃度、粘度、分子量を比較してコーティング液の適合性を調べた。



W：羊毛布団綿（羊毛 100%）、 B：羽根、
S：毛織物裁断屑（毛 100～約 90%）、H：廃棄毛髪

図 1 未利用・廃棄 KR 原料

2.2 原料の前処理

KR原料に含まれるケラチン以外の「不純物」である夾雑物、加工剤、界面活性剤の影響を調べるため、**表 1**の

表 1 夾雑物・加工剤・界面活性剤を有する試料

記号	条件	不純物
Sz	羊毛・ポリエステル 50/50%混率の織物	夾雑物
Sk	ウレタン樹脂加工（BAP2%）した毛 100%織物	加工剤
Ss	カチオン系（第 4 級アンモニウム塩）2g/L をパッキングした毛 100%織物	界面活性剤

*1 三河繊維技術センター 開発技術室（現製品開発室）

毛繊維を用いて、KR収量、KR液濃度、粘度を比較し、これらの影響及び除去の必要性等について検討した。

2.3 KRの還元抽出・精製手法

2.3.1 KRの抽出(素KR抽出液)

KR原料を、タンパク質変性剤(尿素)、界面活性剤(ドデシル硫酸ナトリウム(SDS))、及び還元剤(トリス-3-ヒドロキシプロピルホスフィン)の混合水溶液とともにステンレスポットに入れて、100℃で30分間回転撹拌しながらKRを還元抽出した。圧搾ろ過して残渣を除去した液を素KR抽出液とした。還元抽出時のSDS添加量を増減して、原料の前処理(夾雑物)とともに最適薬剤使用量を検討した。

2.3.2 KR液の精製

素KR抽出液、塩析KR液及び透析KR液をそれぞれシャーレ上で乾燥し、KRキャストフィルムの状態を比較した。

塩析KR液は、硫酸ナトリウム水溶液中に素KR抽出液20%w/vを添加し、遠心分離後の上澄み液を除去して塩析部を回収した。

透析KR液は、素KR抽出液を透析用セルロースチューブ(分画分子量:12,000~14,000)に充填し、約2~4日間透析した後、蒸留装置にて素KR抽出液に対する容量比で約1/2~1倍に濃縮したものをを用いた。

2.4 二層構造化の制御

2.4.1 KRコーティング液

コーティングに用いる透析KR液(約10%w/v)の希釈倍率を変えて、濃度、粘度及び温度の関係を調べた。

2.4.2 コーティング方法

図2に示す1ロール並行式(1RP)、1ディップ2ロール式(2RP)、及び表面凹凸1ロール対向式(ロール回転と糸進行が逆方向:1RO)の各方法でコーティング状態を比較した。また、繊維の乾燥方向を縦方向(図2)又は横方向に乾燥する場合、糸速度、乾燥温度、乾燥炉内貯留糸長について可変し、コーティングの状態を目視観察した。

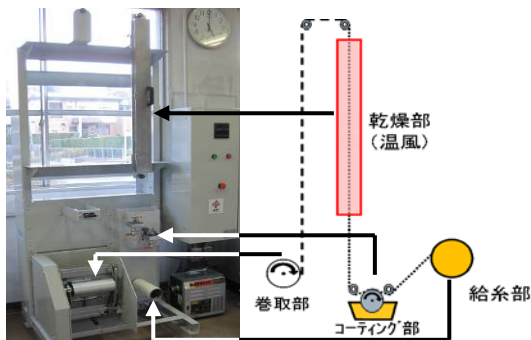
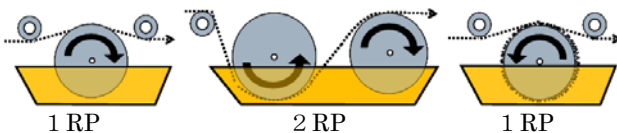


図2 コーティング方法及びコーティング機

2.5 性能評価

2.5.1 KR収量及びKR濃度

KR収量は、素KR抽出液の回収量及び溶液中のKR質量から算出した。KR質量は、素KR抽出液を20%トリクロロ酢酸(TCA)水溶液中に加えて変性沈殿後、上澄み液を除き更に過酸化水素水を加え、遠心分離後に吸引ろ過・洗浄した沈殿物を105℃で乾燥した質量を、KR収量とした。

溶液中のKR濃度は、酸変性KR質量を可溶化したKR質量と見なして算出した。

2.5.2 分子量

ポリアクリルアミドゲル電気泳動法により測定した。

2.5.3 粘度

コーンプレート型回転粘度計(東機産業(株)製RE-85L)を用いて回転数100~5rpm、温度10~40℃で測定した。

2.5.4 皮膜厚さ

顕微鏡にて繊維断面及びコーティング層の厚さを観察した。

2.5.5 引張強度

オートグラフにより、標準状態(20℃65%RH)の糸の強伸度を測定した。

2.5.6 水分率

絶乾質量(105℃)と標準状態(20℃, 65%RH)の質量から水分率を算出した。

2.5.7 架橋性(パーマネントセット性)

20本の繊維束を、図3に示すKirby法⁵⁾治具に取り付け、繊維束の両端を輪ゴムで固定した。

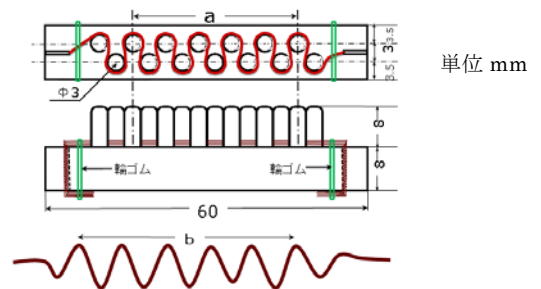


図3 Kirby法治具への取付

これを市販コールドパーマ第二液(臭素酸ナトリウム他)中に60℃で30分間浸漬処理して、流水で水洗後に繊維束を治具から取外して、更に水中で約1分間程洗浄し、縦方向に吊るして風乾した。乾燥した繊維束のウェーブ効率を次式により測定した。

$$\text{ウェーブ効率(\%)} = 100 - (100 \times (b - a)) \div (c - a)$$

a. 器具の第1ピンから第5ピンまでの長さ

b. カールした繊維の5山間の長さ

c. 5山間カールを直線に伸ばしたときの長さ

3. 実験結果及び考察

3.1 原料の選定と適合性

W、B、H及びSの各原料の分子量の電気泳動図を図4に、素KR抽出液のKR収率、KR濃度及び粘度を図5に示す。

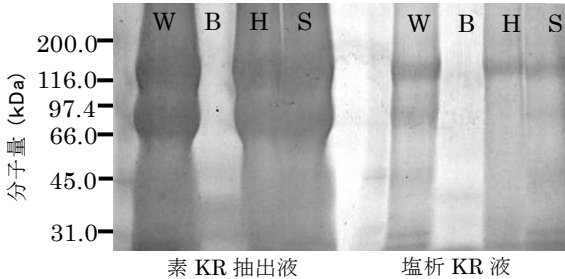


図4 各原料の塩析前後の分子量

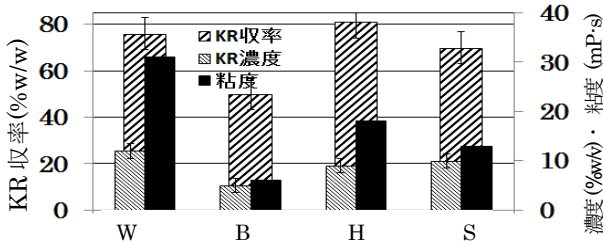


図5 各原料のKR収率・濃度・粘度

原料の分子量分布を相対比較すると、W、H及びSは高分子成分が多く濃度も高い。Bは低分子成分が多く濃度が低い。また、塩析KR液では、Hは高分子成分(200~116kDa)が多く、116kDa以下が少ない。このことから、Bは原料として適さず、W、S及びHは高収率で高分子量であることから、適性原料と考えた。

収率、濃度及び粘度の違いは、原料中の夾雑物等の影響、鳥類と哺乳動物の違い等が関係していると考えられる。特に、W及びSは羊毛由来であり、量的に入手が容易で工業的にも適用できる。

3.2 原料の前処理

原料中に夾雑物・加工剤・界面活性剤を有する試料、Sz、Sk、SsのKR収率、KR液濃度、粘度を図6に示す。

Szは、KR収率が約30%、KR液濃度が3%、粘度が5mP·sといずれも低い。Sk及びSsでは、KR収率が約70%、KR液濃度が約10~15%、粘度が15~20mP·sであった。

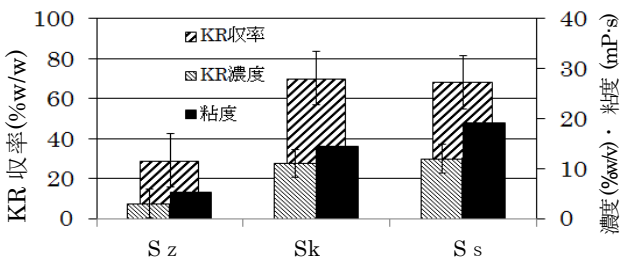


図6 夾雑物・加工剤・界面活性剤を有する試料のKR収率・濃度・粘度

夾雑物が多いと原料中のKRが少なくなり、KR収率、濃度、粘度が低くなる。

加工剤や界面活性剤は、対KR質量に対する割合が小さいことから、KR収率と濃度への影響は少ないと言える。

夾雑物の前処理方法として、PET繊維の混入に対してはフェノール四塩化エタン等の有機溶媒で、綿・ナイロン・レーヨン等に対しては70%硫酸でそれぞれ溶解して除去できる。しかし、これら夾雑物の除去には、事前の定性分析及び夾雑物に応じた溶解除去用の多量の薬品が必要である。夾雑物の除去は、工業的には環境負荷も大きく効率が悪い。そこで、夾雑物は除去せずに原料中のKR物質の量に応じて原料の量を調整することが適当と考えた。

3.3 KRの還元抽出・精製手法

3.3.1 KRの還元抽出

還元抽出時のSDS添加量を変えた素KR抽出液の、KR収率、KR濃度、粘度を図7に示す。

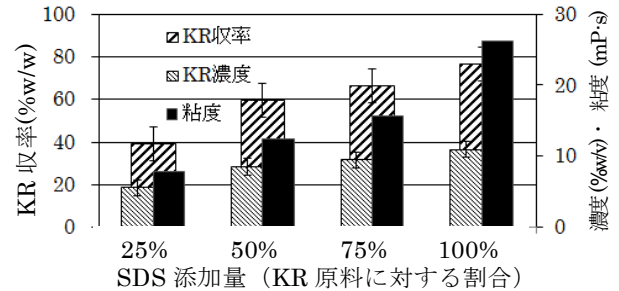


図7 SDS量とKR収率・濃度・粘度との関係

SDS添加量が増加するに従って、KR収率、KR濃度は高くなる。粘度は添加したSDS濃度に依存している。

3.3.2 KRの精製手法

KR素抽出液、塩析KR液、透析KR液の各キャストフィルムを比較した結果を表2に示す。

表2 KR液の精製法の比較

コーティング液	膜の状態	透明性	評価
素KR抽出液	SDS等析出	無	×
塩析KR液	塩の析出	無	×
透析KR液	析出物無し	有	○

コーティング液として使用するKR液は、塩等の析出が無い透析KR液が適すると考えた。

3.4 二層構造化の制御

3.4.1 コーティング液

コーティング液に用いた透析KR液の粘度と温度係数を表3、回転数、温度の影響等を図8に示す。

透析KR液の粘度は、回転数(せん断速度)の影響が小さく、温度依存性が大きい。 $\log \eta$ と温度はほぼ直線関係にあることから、ニュートン性液体と言える。透析KR液の粘度は水の約10倍で平均温度係数 $\alpha_{10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}} = -0.033$

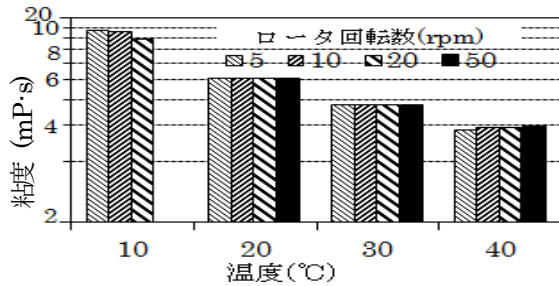


図8 透析 KR 液粘度-温度・回転数

表3 透析 KR 液の粘度と温度係数

温度(°C)	10	20	30	40
粘度 η (mPa · s)	16.9	10.2	7.6	5.9
温度係数 α_{t-t+10}	-0.036	-0.026	-0.022	
平均温度係数 $\alpha_{10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}}$	-0.033			

で、KR液の温度が1°C上昇すると約3%粘度が低下する。

透析KR液は、ニュートン性のコロイド溶液であり、適度な温度管理を行うことで、糸へのコーティング量の制御が容易である。

3.4.2 コーティング方法

1 RP と 2 RP とを比較すると、2 RP の方が KR 付着量は多く量を制御しやすい。また、1 RO では 2 RP と同程度に付着量が増した。ただし、付着量が多いと液ダレが生じる(図9)。KR 付着量の制御が容易で量の多い 2 RP 又は 1 RP を適法と考えた。



図9 付着量が多い場合の液ダレ

乾燥方向は、横方向よりも縦方向の方が繊維表面に偏り無く均一にコーティングできる。乾燥速度は 0.5~5m/min、温風 60~70°C、乾燥炉内の貯留糸長約 50cm 以上で、特に糸がべた付くこともなく乾燥できた。

3.4.3 試作繊維

2 RP でコーティングした試作繊維とその断面写真を図10に示す。

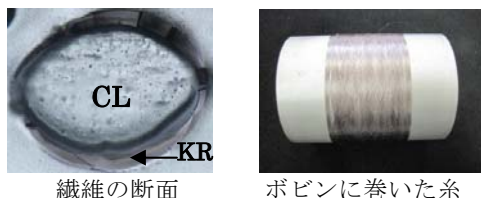


図10 KR コーティング CL 繊維

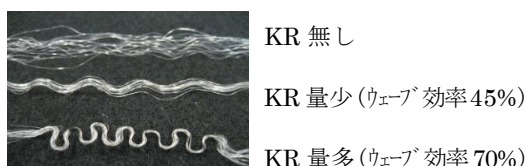


図11 パーマネントセット性 (Kirby 法)

CL繊維の表面にKRをコーティングした二構造を有するKR/CL複合繊維を試作できた。

また、試作繊維をKirby法にて評価した例を図11に、性能評価の一例を表4に示す。

表4 試作 KR コーティング繊維の性能の一例

性能	繊度 (dtex)	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)	水分率 (%)	ウェブ効率 (%)
KRコート CL 繊維	86	約 1.6	約 15	約 17	70
CL 繊維	74	1.6~1.8	30~40	約 20	45

原料 KR:S、透析 KR 液:10%w/v、KR コーティング量:約 20%

4. 結び

研究結果のまとめは次のとおりである。

- (1) 羊毛布団綿及び毛織物裁断屑は、高分子量、高収率で入手が容易なことから、KR 原料として適する。
- (2) KR 原料中の KR 混率を調べることで、KR 原料の前処理は必要ない。
- (3) 還元抽出は、SDS が 25~100%の範囲では、SDS 量の増加によって、収率・濃度は高くなる。精製方法は透析法が適する。
- (4) KR を CL 繊維にコーティングすることで、パーマ液によるウェブセット性を有する二層構造の繊維を開発できた。

謝辞

コラーゲン繊維を提供頂いた(株)カネカの松本氏、パーマ剤及び Kirby 法治具を提供頂いたホーユー(株)総合研究所の矢野氏及びアドバンス(株)の木村氏、並びに分子量を測定して頂いた愛産研食工セの半谷氏に感謝する。

付記

本研究は、「平成 22 年度研究成果最適展開支援事業フイジビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプ(独)科学技術振興機構」により行った。

文献

- 1) 特許第 3848621 号 (p3848621)「再生コラーゲン繊維の製造方法およびセット方法」
- 2) 金山賢治: 日本繊維製品消費科学学会誌, vol.50, 12, P37-40(2009)
- 3) 柴山幹夫, 加藤一徳: 愛知県尾張繊維技術センター研究年報, 19, P93-101(1998)
- 4) 阿部康次, 村手宏隆, 寺本彰, 長瀬好幸: ケラチンセルロース複合再生物の製造方法およびケラチン含有繊維製品の再生方法, 特願 2000-403825
- 5) 日本パーマメントウェブ液工業組合: SCIENCE of WAVE 改訂版, P32-34(2002), 新美容出版株式会社