

研究論文

ウールケラチンの再繊維化技術

金山賢治*¹、中西裕紀*²

Technology of spinning to regenerated keratin fiber

Kenji KANAYAMA*¹ and Yuki NAKANISHI*²Owari Textile Research Center, AITEC*¹ Research and Development Division, AITEC*²

羊毛・毛髪・羽根等は、アミノ酸のシスチンがジスルフィド結合した不溶性の硬質蛋白質である「Keratin (KR)」が主成分である。これらの規格外未利用物や使用済み品等は、殆ど再利用することなく廃棄処分されている。未利用・廃棄 KR 含有物のリサイクル技術の開発、並びにバイオベースの新規蛋白質繊維素材開発のために、KR 含有物を原料とした再生蛋白質繊維「ケラチンフィラメント」の開発を試みた。この結果、工業的に優れた KR の可溶性・濃縮方法を見出し、還元塩析 KR 液に曳糸性と粘性を付与することで、従来不可能であった 100%KR から成る再生 KR 繊維の紡糸技術を開発した。

1. はじめに

近年、自然と環境に優しい循環型社会の実現を目指して、廃棄物削減や資源の有効利用が求められている。繊維素材においても、環境負荷の低減、カーボンニュートラル及び生分解性のエコロジー素材に転換しつつある。

一方で、羊毛・毛髪・羽根など動物由来のケラチン蛋白質（以下 KR と記載）を主成分とする KR 含有物は、紡績に適さない原毛屑、食用鶏の廃棄羽根、理容・美容業での毛髪ゴミ等殆どが再利用されることなく、廃棄・焼却処分されている。

本研究では、このような背景の下に、廃棄・未利用 KR 含有物のリサイクル技術の開発及びバイオベースの新規素材開発の点から、羊毛等を原料とした再生蛋白質繊維「ケラチンフィラメント」の開発を試みた。

KR の再繊維化の研究については、シスチンのジスルフィド結合 (-SS-) を還元開裂して可溶化した S-スルホン化 KR を再架橋したフィラメントの報告がある¹⁾。しかし、この S-スルホン化 KR での可紡性は劣り、安定に連続した紡糸は不可能であった。そのため、KR 液を原料とした再架橋物として、従来の研究では専ら流延して得られるキャストフィルムの試作に留まっている²⁻³⁾。

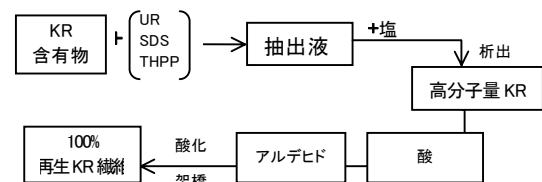
また、KR 系複合繊維の研究開発としては、KR とポリビニルアルコールとの複合繊維⁴⁻⁵⁾、及び KR とレーヨンとの複合化繊維⁶⁾の試みがある。しかし、これらは何れも KR と他素材との複合化繊維であり、KR100%から成る再生繊維の安定した連続紡糸技術はこれまで開発されていなかった。

本稿では、曳糸性と粘度を上げて可紡性を付与した還

元塩析 KR 溶液を紡糸液として、KR 単一素材からなる新規の再生 KR 繊維の紡糸技術を開発した。

2. 実験方法

KR 含有物から高分子量 KR を還元抽出し、再生 KR 繊維を紡糸するまでのフローを図 1 に示す。



UR:尿素、SDS:ドデシル硫酸ナトリウム、THPP:トリス-3-ヒドロキシプロピルホスフィン

図 1 再生 KR 繊維の製造のフロー図

2.1 試料

KR 含有物質として、羊毛トップと人の廃棄毛髪を試料とした。

2.2 ケラチン還元抽出（可溶性）

従来から行われている還元 KR 溶液の抽出・精製方法⁷⁻⁸⁾の還元剤の種類や薬剤使用量をスクリーニングして再検討した。工業的に優れた還元抽出方法を見出し、還元 KR 液を再生繊維化の紡糸液として使用するため、可紡性を付与する手法を検討した。

KR の可溶化剤として、蛋白質変性剤（尿素 (UR) 又はチオ尿素）、界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)）、及び 4 種類の還元剤（二亜硫酸ナトリウム (SM)、ジチオトレイトール (DTT)、トリス-3-ヒドロキシプロピルホスフィン (THPP)、2-メルカプトエタノール

* 1 尾張繊維技術センター 加工技術室 * 2 基盤技術部

(2-ME)) のいずれか1種類を夫々組み合わせ、最適使用量と可溶化条件とのスクリーニングを行った。

可溶化剤の混合水溶液に、上記の試料を入れて 100℃で30min 抽出処理した。還元抽出後に処理液からキューティクル部に相当する残渣を除去して、還元 KR 素抽出液を回収した。

2.3 ケラチン液の濃縮

還元 KR 素抽出液から抽出時に用いた可溶化剤を除去して KR を濃縮する方法として、従来の透析又は限外濾過後に減圧蒸留で濃縮する方法と各種溶液沈殿方法とを比較し、短時間に効率的に濃縮する最適方法を選定した。

2.4 抽出量と分子量測定

各還元剤により抽出した KR 抽出量と分子量を測定した。抽出量は KR 素抽出溶液 20ml に対して飽和になるまで硫酸ナトリウムを添加して、塩析 KR をメタノール 70%水溶液にて洗浄後、乾燥して KR 生成量とした。分子量は塩析 KR を再溶解して、ポリアクリルアミドゲル電気泳動により測定した。

2.5 紡糸液の調整

KR 液の粘性を 50Pa・sec 以上で、且つ、曳糸性を 50cm 以上付与することを目標 (at.20℃) とした。紡糸液の可紡性を得る手法として、抽出条件と濃縮・精製条件との関係を検討した。

2.5.1 曳糸性の測定

KR 液中に直径約 3mm のガラス棒先端部を挿入した後、毎秒約 10cm の速度で上方に引き上げた。その時に形成された液状糸が破断した時の試験液面からガラス棒先端までの距離を測定した。

2.5.2 粘度の測定

単一円筒型回転粘度計(ビスメトロン粘度計)を用いて、液温 20℃・回転数 0.3rpm とした時の粘度を測定した。

2.6 紡糸

曳糸性と粘性を上げて可紡性を付与した還元塩析 KR 液から、KR 単一素材からなる再生 KR 繊維の紡糸を試みた。

KR 液をドープ液としてノズルから吐出後、乾式、湿式及び乾湿式の各紡糸法 (図 2) にて KR 繊維を紡糸した。湿式及び乾湿式紡糸では、凝固紡糸可能な酸の種類、濃度及び温度条件の最適化の検討を行った。

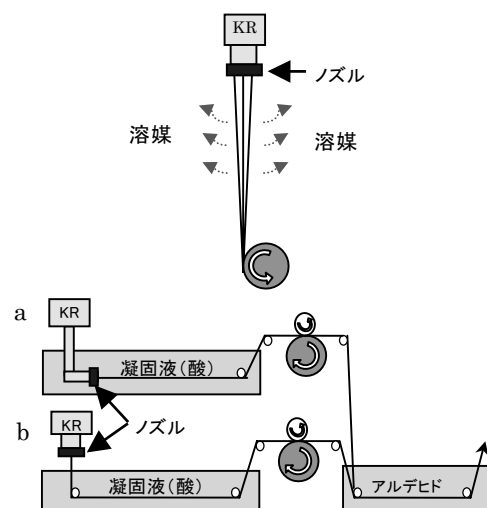
2.7 糸繊維の引張り強度

試紡した KR 繊維の強度を、定速伸長形の引張試験機にて、JIS L 1013-1999 の「引張強さ及び伸び率」の試験方法に準じて測定した(温湿度:20℃・65%RH、つかみ間隔:10mm、試験機の引張速度:10mm/min)。

3. 実験結果及び考察

3.1 ケラチン抽出 (可溶化)

各種還元剤で抽出した還元塩析 KR の分子量測定の結



上図:乾式紡糸法、下図 a:湿式紡糸法、下図 b:乾湿式紡糸法

図 2 湿式及び乾湿式紡糸の概略図

果を図 3 に示す。また、各種還元剤での抽出結果を表 1 に示す。

図 3 では還元剤が異なることによる還元塩析 KR 液の分子量には差が認められなかった。

表 1 では、DTT 及び THPP は還元力が大きく、特に THPP は KR 収率も高い。一方、SM はガスが発生し、2-ME は強い刺激臭が有る。コストは薬品類の購入価格から SM<2-ME,THPP <DTT の順に高くなる。このことから、THPP が工業的に優れた抽出用還元剤と考えた。

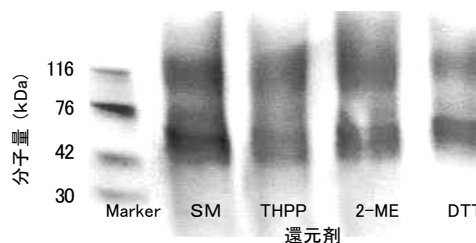


図 3 還元塩析 KR の分子量

表 1 KR への還元剤の適性

| 還元剤 | 分子量 | 還元力 ^{a)} | 生成量(g) ^{b)} | 取扱い易さ | 価格 |
|------|---------|-------------------|----------------------|---------|----|
| SM | | ○ | 2.02 | △ ガス | ◎ |
| DTT | 42~76 | ◎ | 1.38 | ○ | × |
| THPP | >116kDa | ◎ | 2.15 | ○ | ○ |
| 2-ME | | ○ | 1.98 | × | ○ |

a) 抽出残渣の色と溶液の状態から相対比較した。◎:強い ○:普通

b) KR 素抽出液 20ml 当たりの生成量

3.2 ケラチンの生成量

還元剤に THPP を用いた塩析 KR 生成量を調べた結果、高収率で KR を得る抽出液の条件は THPP 濃度が 0.1M 以上・UR 濃度が 3M 以上・SDS 濃度 50%以上であり、

抽出液初期 pH7~12 では収率に大きく関係しないことが分かった。

この抽出条件では、従来の方法⁸⁾(SM:0.5M、UR:8M、SDS:50%)と比較すると、還元剤を約80%、URを約60%減量可能とした。

3.3 ケラチン液の濃縮と紡糸液の調整

3.3.1 ケラチン液の濃縮法

KR素抽出液から尿素や還元剤を除去し、KRを濃縮する方法として、透析後に減圧蒸留する方法では3日以上の時間と透析膜及び多量の水を必要とする。これに対して、沈殿法は、処理時間の短縮と処理工程の効率化が可能な方法と考えた。各濃縮方法のKRへの適性結果を表2に示す。

表2から、KRが変性すること無く、チオール基(-SH)の反応活性を保持した濃縮方法は、塩析法であることがわかる。この方法ではKR素抽出から約10minで高分子量蛋白質のみを、容易に還元塩析KR液として素抽出液から分離できた。

表2 KRの濃縮方法

a) D:有り N:無し b) ○:析出 ×:未性出

| 方法 | Reagent | KR変性 ^{a)} | KRへの適性 ^{b)} | |
|------------|-------------|--------------------|----------------------|------|
| | | | SM | THPP |
| 塩析法 | 硫酸アンモニウム | N | ○ | ○ |
| | 硫酸ナトリウム | N | ○ | ○ |
| 有機溶媒沈殿法 | アセトン、エタノール | D | ○ | ○ |
| | トリクロ酢酸(TCA) | D | × | ○ |
| 酸変性沈殿法 | 硫酸 | D | ○ | ○ |
| | タンニン酸 | D | × | × |
| 水溶性ポリマー沈殿法 | デキストラン | N | × | × |
| | ポリエチレングリコール | N | × | × |

その原理は、蛋白質の分離精製に用いられる硫酸分画法⁹⁾である。即ち、KR素抽出溶液中の無機塩イオン濃度を上げることで、分子量の大きなKRから析出する。この時、多量のSDSが溶液中に存在すると、KRはSDSで完全会合状態を保持する。そして、KRはSDSを周囲に取り込んだ状態で塩析する。このため、KRの-SHは酸化や再架橋すること無く、架橋反応に必要な活性を保持して、高分子量のKRのみが溶液から分離される。

3.3.2 SDSの量と液性

KR抽出時に添加するSDSの量と還元塩析KR液の粘度及び曳糸性との関係を図4に示す。

図4から、還元塩析KR液の粘度及び曳糸性は、SDSの量により異なる。SDSの量が50%以下では、還元塩析KRは、ガム状に硬くなり粘度は2,000Pa・s以上(推定)となり、曳糸性が急激に失われる。また、SDSの量が100%を超えると、還元塩析KR液は、粘度が50Pa・s以下に低下し、曳糸性も10cm以下に低下する。

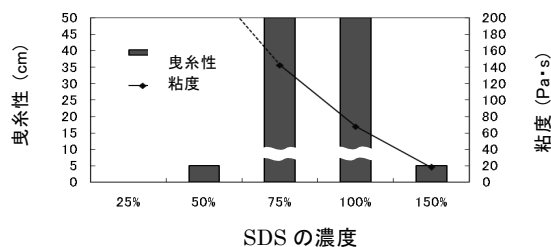


図4 SDS濃度と粘度及び曳糸性

3.3.3 無機塩の量と液性

KR素抽出液に添加する無機塩(硫酸ナトリウム)の量と、塩析される還元塩析KR液の粘度及び曳糸性との関係を図5に示す。

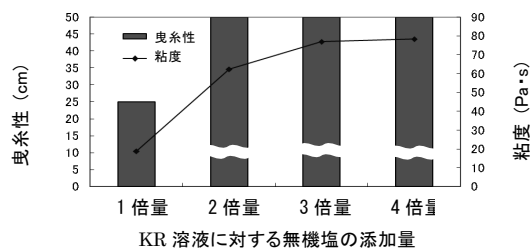


図5 塩添加量と粘度及び曳糸性

図5から、塩の量が増えると共に、還元塩析KR液の粘度及び曳糸性はどれも増すことが分かる。特に、塩の量を1倍から2倍に増加すると急激に粘性及び曳糸性は大きくなる。

3.4 ケラチン繊維の紡糸と繊維強度

3.4.1 乾式紡糸法

還元塩析KR液をノズルから気中に吐出しながら乾燥した。これを酸変性及びアルデヒド架橋後に延伸し自然乾燥した。この結果、KR繊維は架橋及び延伸により強度が高くなることが分かった。

3.4.2 湿式紡糸法及び乾湿式紡糸

湿式紡糸法として、還元塩析KR液を酸凝固液中にノズルから吐出し、酸変性及びアルデヒド架橋させて紡糸した。

乾湿式紡糸法として、ノズルと凝固液面と間にエアギャップを設けた以外は、湿式紡糸法と同様の方法で紡糸した。

紡糸した繊維の強度の一例を表3、諸性能を表4に示す。また、写真を図6に示す。

還元塩析KR液を繊維状に変性固化させる条件として、KR液の粘度・曳糸性、凝固浴の酸濃度、凝固浴温度、凝固浴中の時間、吐出流量と凝固浴中での延伸率等が相互に関連する。これらの条件を組み合わせることで最適紡糸条件を見出すことが出来た。

紡糸の原理は、ノズルから吐出された還元塩析KR液が凝固浴中の酸により表層から変性を起こし、同時にSDSが凝固液に溶出して脱ミセル化する。この時、球状のKR分子はゲル状流動と延伸により分子配向すると考

えられる。そして、アルデヒド処理及びその後の乾燥・延伸により、分子配向、-SHの酸化・再架橋、不溶化及び引張り強度の向上が進むものと推察される。

表3 紡糸した繊維の強度

| 原料 | 紡糸法 ^{a)} | 凝固温度(°C) | 糸強度(cN/dtex) |
|----|-------------------|----------|--------------|
| 人毛 | W | 20 | 0.25 |
| 羊毛 | W | 20 | 0.43 |
| 羊毛 | D-W | 20 | 0.24 |
| 羊毛 | D-W | 40 | 0.36 |
| 羊毛 | D-W | 60 | 0.40 |

凝固浴は TCA 水溶液を使用 a) W: 湿式紡糸法、D-W: 乾湿紡糸法

表4 紡糸した繊維のその他の性能

| 水分率 | 色 | 染色性 | その他 |
|-------|-------------------|-----|------------------|
| 9~10% | 淡黄色(羊毛) 茶色(人毛) | 良好 | 色材や他の機能剤の練り込みが可能 |

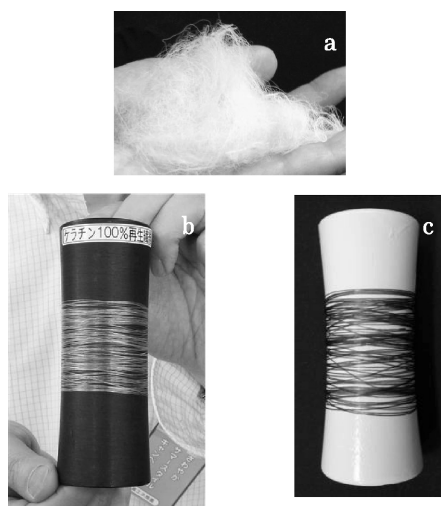


図6 再生ケラチン繊維の一例

a: 再生羊毛マルチフィラメント綿(乾式紡糸)

b: 再生羊毛モノフィラメント(乾湿式紡糸) c: 再生毛髪(湿式紡糸)

4. 結び

本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) 短時間で作業性が良く、節水と薬剤使用量の少ない処理で、工業的に優れた KR の可溶化・濃縮方法を見出した。

- (2) KR の還元抽出と塩析沈殿法との組合せの最適条件により、還元塩析 KR 液に粘性及び曳糸性を付与する手法を確立した。

- (3) 還元塩析 KR 液を紡糸液として、乾式・湿式及び乾湿式紡糸法により、100%KR の再生 KR 繊維の紡糸に成功した。

再生 KR 繊維は、繊維長、繊維径(織度)及び断面形状を自由に制御できて、生体適合性、生分解性、重金属吸着性、ガス吸着性、紫外線吸収、易染色性、制電性、耐酸性、原着色素や各種機能材料の練込による付加機能化等数多くの優位性を秘めている。

今後、更に研究を進めることで、現在羊毛の半分程度の引張り強度を向上させることで、生分解性植生ネット、重金属吸着材、細胞培養繊維基材、再生毛髪等への応用展開が大いに期待される。

参考文献

- 1) ケー. ロバート. ジェームス, ランキン. ガーラス. アレキサンダー, ロック. ランジ. ロック. アリサ. タウン, ブリソン. ワレン. グレン: 可溶性 S-スルホン化ケラチン誘導体からの生体高分子材料の薄膜、繊維、発泡体又は接着剤の製造, 特表 2005-501153
- 2) Joichi Koga, Yasuhiko Kawaguchi, Kiyoei Joko, Nobuo Iketa, Tsuneaki Hirashima: *Proc. of Cong. Membranes and Membrane Processes*, P277 (1987)
- 3) Joichi Koga, Yasuhiko Kawaguchi, Etsuo Nishio, Kiyoei Joko, Nobuo Iketa, Ikuo Abe, Tsuneaki Hirashima: *J. Appl. Polym.* **37**, 2131 (1989)
- 4) 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, **20**, 145 (1999)
- 5) Liu Yanwei, Liu Weijin, Liu Dongfa: *Hecheng Xianwei Gongye*, **29**, 27 (2006) 特開 2002-167401,
- 6) 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
- 7) 例えば, H Mies, H Zahn: *Das Leder*. **39**, 73 (1988)
- 8) 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**, 93 (1998)
- 9) E. J. Cohn: *Physiol. Rev.*, **5**, 349 (1935)