

ウールケラチンの製品化技術に関する研究 —ウールケラチン及びその複合物の繊維化技術—

柴山幹生、加藤一徳

要 旨

羊毛から抽出したケラチンタンパク質及び他の高分子と混合した溶液を用いて、湿式紡糸法により、繊維化する技術について検討した。まず、ケラチンの一種である α -ケラトースと絹フィブロインに対する溶媒として、無機塩/エタノール/水3成分混合溶液が有効であることが分かった。さらに、 α -ケラトースを3成分溶媒に溶解することで湿式紡糸用原液として適した高粘度溶液を調製することができた。 α -ケラトース溶液、フィブロインとの混合溶液、ポリビニルアルコールとの混合溶液の湿式紡糸への可能性を検討した。種々の凝固剤に対する凝固特性から判断して、 α -ケラトース/PVA複合物の繊維化が最も可能性が高いと考えられる。

1. はじめに

昨今、産業界では廃棄物処理段階におけるダイオキシンの発生や環境ホルモン等、環境問題がさげられないテーマとなり、環境に調和した素材又は製品の開発が求められている。そのような状況を背景に、各種廃棄物の再資源化、生分解性高分子の開発やその製品化、さらには天然高分子を用いた各種機能性製品の開発が活発に展開されている。

当センターでは、羊毛タンパク質であるケラチンの高度利用技術・製品化技術の開発を

進めている。平成7年度では羊毛からケラチンを抽出する技術¹⁾について、平成8年度には抽出したケラチン溶液を膜化する技術²⁾について検討を行い、成果を得ている。そこで、これまで得た知見を基盤として、平成9年度からケラチンを再生繊維化する技術の確立を目指し、研究を進めている。

タンパク質系繊維の再生紡糸については、プロミックス繊維も含め湿式紡糸法が多く採用されている。図1に湿式紡糸工程の概略図を示す。タンパク質を溶解した濃厚溶液をノズル（口金）から凝固液中に吐出して固化・再生する紡糸方法である。これまで、絹フィブロインの再生繊維化に関する検討例が最も多く、過去に多くの研究例及び製品化の例がある。最近の研究例では、臭化リチウム/エタノール/水3成分混合溶媒に絹フィブロインを溶解後、その溶液をノズルからメタノールに吐出して再生繊維化している³⁾。



図1 湿式紡糸工程の概略図

ケラチンの場合、まず板津らの方法により、羊毛を高温で還元処理しながらケラチンタンパク質を抽出し、その抽出液を適度に濃縮し

てケラチン濃厚水溶液を得ることができる。しかし、図2に示すように溶液粘度が非常に低いため、紡糸原液には適さないと考えられる。そこで、羊毛から酸化処理により抽出したケラチン (α -ケラトース) の粉末を用いて、それを溶媒に溶解することを考えた。

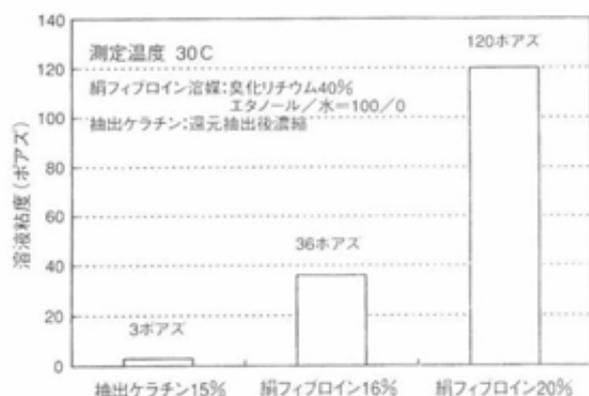


図2 ケラチン、フィブロインの溶液粘度の比較

本研究では、ケラチン用溶媒について検討し、ケラチン溶液及び絹フィブロイン混合溶液、PVA混合溶液の繊維化について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

(1) ケラチン

羊毛から酸化剤で抽出した α -ケラトース粉末を80℃で2時間乾燥して試料とした。これは、低シスチン含量の結晶性ケラチンで分子量は約3,500である。過酢酸による酸化抽出法を図3に示す。



図3 ケラチンの酸化抽出法

(2) 絹

生糸を炭酸カルシウム0.5% o.w.fとマルセル石鹼0.1% o.w.fを用い95℃で2時間精練して、風乾後80℃で2時間乾燥して試料とした。

(3) ポリビニルアルコール (PVA)

日本合成化学(株)製ゴーセノールN-300 (重合度1800) を試料とした。

2.2 溶媒

(1) 無機塩/アルコール/水3成分混合溶媒

絹フィブロインに対する溶媒には、塩化カルシウムや臭化リチウム、チオシアン酸カルシウムなどの濃厚水溶液が挙げられる。また、ケラチンや絹フィブロイン、大豆タンパクなどをアクリロニトリルと反応させてグラフト共重合体を作る際に、溶媒として塩化亜鉛水溶液が用いられる。さらに、このような無機塩水溶液にアルコールを加えるとタンパク質の溶解度が増加する^{3) 4)}。したがって、本研究で用いる溶媒として、無機塩/アルコール/水3成分溶液とした。無機塩には塩化亜鉛、臭化リチウム1水和物、チオシアン酸カルシウム4水和物 (以上すべて関東化学(株)製、1級) を用い、アルコールにはエタノール (関東化学(株)製、試薬特級) を、水には蒸留水を使用した。ただし、本報では、無機塩の種類を記載する場合、水和物を省き、臭化リチウム及びチオシアン酸カルシウムとする。

(2) 溶媒の調製

所定重量比のエタノール/水混合液を調製し、それに所定重量比の無機塩を溶解して調製した。たとえば、無機塩濃度が50%でエタノール/水=25/75の溶媒は、溶媒全体量に対して50%の無機塩をエタノール

ル/水=27/75の混合液に溶解して調製した溶媒である。

2.3 溶解性試験

(1) ケラチン

2.2 (2) の方法で調製した無機塩、エタノール、水3成分比の異なる種々の溶媒50gに、溶液全体量に対して6%になるようにケラチン粉末を加えた。十分浸せきした後、70℃で1時間加熱溶解した。不溶解物の有無を目視にて判断した。

(2) 絹フィブロイン

十分に乾燥した絹フィブロイン3gを3成分比の異なる種々の溶媒100gに十分浸せきして、70℃で1時間加熱溶解させた。溶解後の溶液をろ過し、残った不溶解物を十分水洗して乾燥して重量Wを秤量した。絹フィブロインの供試量3gから不溶解物の重量Wを差し引いて溶解量を求め、供試量に対する%で溶解度を求めた。

2.4 ケラチンおよび絹フィブロイン濃厚溶液の調製

2.2 (2) の方法で調製した3成分比の異なる種々の溶媒にケラチン、絹フィブロイン所定重量濃度になるよう加えて70℃で加熱溶解して調製した。

2.5 溶液の粘度測定

芝浦システム(株)製VDA-L型回転粘度計を用いて、測定温度30℃で溶液の粘度を測定した。

2.6 濃厚溶液の凝固性試験

溶解したケラチンや絹フィブロイン、PVA溶液もしくはそれらの混合溶液を注射器に

入れ、凝固溶液の入ったビーカー中に押し出して凝固特性を調べた。エタノール、メタノール、硫酸アンモニウム水溶液を凝固溶液とし、30℃で凝固性試験を行った。

2.7 湿式紡糸試験

図4に示した(株)中部化学機械製作所製試験用湿式紡糸装置を用いて、紡糸試験を行った。主な紡糸条件として、孔径(D) 0.5mm、L/D2、孔数1である単孔ノズルを用いた。ここで、L/Dとは孔長(L)と孔径(D)の比である。紡糸原液の温度や吐出量、凝固液の温度および巻取速度については、紡糸性(糸切れ頻度等)から判断して決めた。

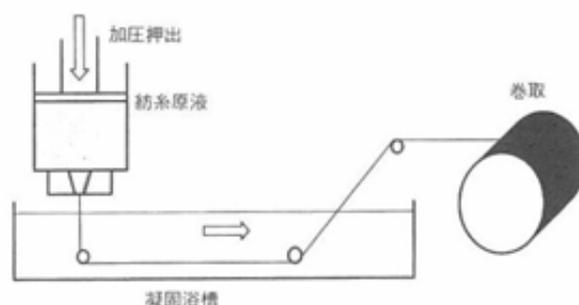


図4 湿式紡糸装置の概略図

3. 結果と考察

3.1 ケラチンおよび絹フィブロインの溶解性

(1) 絹フィブロインの溶解性

まずエタノール/水混合比を0/100と固定し、無機塩の濃度をそれぞれ30%、40%、50%に調製した2成分溶媒を用いて溶解性試験を行った。図5に示すように無機塩の濃度が増加するに伴い、溶解度は上昇した。したがって、以下無機塩の濃度を50%に固定し、種々のエタノール/水混合比に対して3成分溶媒を調製することとした。

エタノール/水混合比が0/100から100/0について絹フィブロインの溶解性を調べた。(図6)

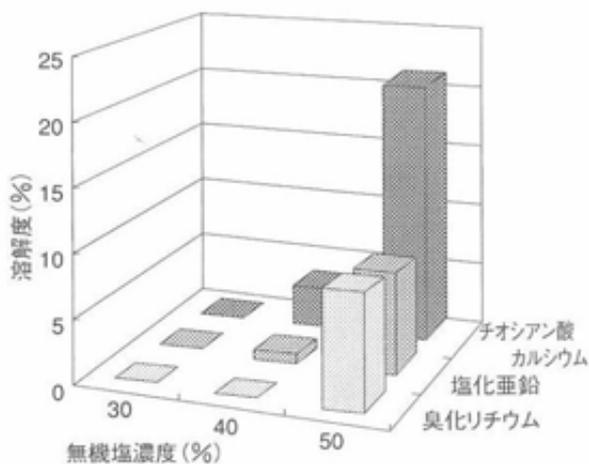


図5 各種無機塩に対する絹の溶解性

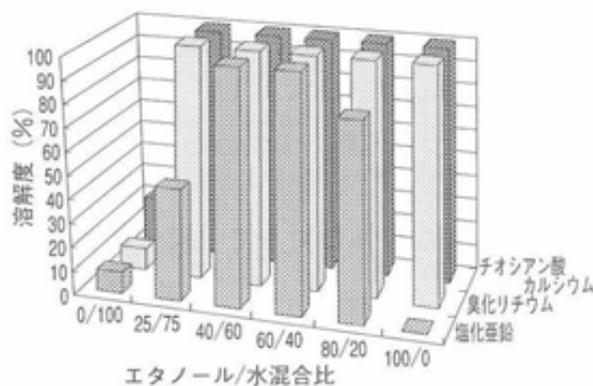


図6 絹溶解性のエタノール比依存性

臭化リチウム、チオシアン酸カルシウムともにエタノール/水混合比が0/100の場合を除いて、溶解度が100%で良好な溶解性を示した。塩化亜鉛の場合についてもエタノール/水混合比0/100では溶解度が低いものの、エタノール比の増加に伴い溶解性が向上し、40/60、60/40において溶解度100%を示した。さらにエタノール比を増加させると溶解度は減少し、100/0において絹フィブロインの溶解度は0%となった。

以上の結果より、無機塩の濃厚水溶液に対しエタノール比を増加させると、絹フィブロインの溶解性が向上することが分かり、無機塩として臭化リチウムやチオシアン酸カルシウムを用いた場合、良好な溶解性を示した。一方、塩化亜鉛の場合、エタノール/水混合比に対して適正範囲が存在することが分かった。

従来、絹フィブロインの溶媒として、臭化リチウム、塩化カルシウムやチオシアン酸カルシウムなどの濃厚水溶液がよく使われてきた。味沢、松本がそれぞれ塩化カルシウムや臭化リチウムを用いて行った研究例によると^{3) 4)}、エタノールを加えた3成分混合溶媒系を用いると、溶解性は飛躍的に向上する。本研究では、さらに無機塩として塩化亜鉛やチオシアン酸カルシウムを用いた場合にも同様な効果が認められた。

(2) ケラチンの溶解性

ケラチン (α -ケラトース) の溶解性を絹フィブロインの場合と同様に3成分混合溶媒系を用いて調べた。(表1)

表1 ケラチンの溶解性

無機塩	エタノール/水混合比					
	0/100	25/75	40/60	60/40	80/20	100/0
臭化リチウム	×	○	○	○	○	○
塩化亜鉛	○	○	○	○	○	×
チオシアン酸カルシウム	○	○	○	○	○	○

溶解：○、残留物有り；△、不溶；×

無機塩として臭化リチウムを用いた場合、エタノール/水混合比が0/100においてケラチンは不溶であったが、エタノールを加えることですべて溶解した。チオシアン酸カルシウムではすべてのエタノール/水混合比でケラチンの溶解を確認した。塩化亜鉛の場合、エタノール/水混合比が100/0で不溶であり、それ以外の混合比においてケラチンは溶解した。

無機塩の種類によっては適正なエタノール/水混合比の範囲が存在するものの、ケラチンも絹フィブロインと同様に3成分混合溶媒系で良好な溶解性を示すことが分かった。

3.2 ケラチン濃厚溶液の性状

(1) ケラチン濃厚溶液の調製

本研究で湿式紡糸に用いる紡糸原液（いわゆる紡糸ドープ）は、ケラチン含んだ高粘度溶液であるため、ケラチンを高濃度に溶解する必要がある。絹フィブロインの再生湿式紡糸の研究例⁴⁾を参考に16%ないし20%のケラチン濃厚溶液を調製することとした。

溶解性試験の結果よりケラチンの溶解が確認された溶媒において16%および20%のケラチン濃厚溶液を調製することができた。

(2) 溶液粘度のエタノール比依存性

種々のエタノール/水混合比の臭化リチウム/エタノール/水3成分溶媒を用いて16%ケラチン溶液を調製し、溶液の粘度測定を行った。図7より、3成分混合溶媒のエタノール比の増加に伴い、溶液の粘度は上昇している。エタノール/水混合比が100/0において溶液の粘度は56ポアズまで上昇した。

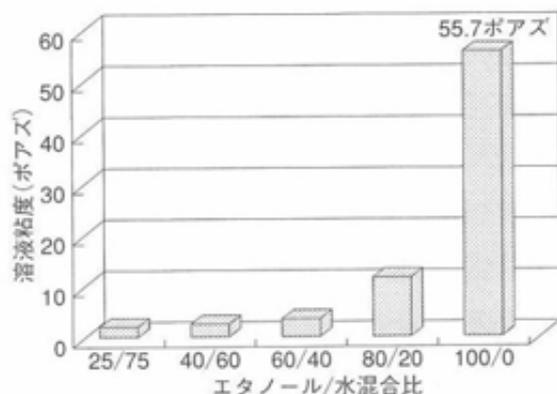


図7 ケラチン溶液の粘度(臭化リチウム系溶媒)

また、チオシアン酸カルシウムおよび塩化亜鉛を用いてケラチン溶液の粘度測定を行い、同様に粘度のエタノール比依存性を調べた。図8、図9より、3成分溶媒のエタノール比の増加に伴い、粘度は上昇したが、顕著な増粘効果は認められなかった。

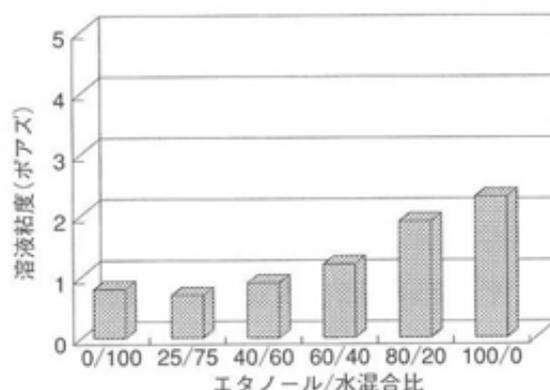


図8 ケラチン溶液の粘度(チオシアン酸カルシウム)

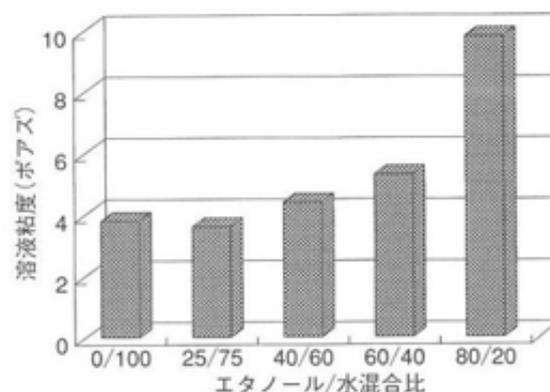


図9 ケラチン溶液の粘度(塩化亜鉛系溶媒)

エタノール比の増加に伴い溶液の粘度は上昇し、無機塩として臭化リチウムを用いた場合に、最も高い増粘効果が認められた。その結果、図2に示した15%還元型ケラチン水溶液の粘度が3ポアズであるのに比べ、16%ケラチン溶液(α -ケラトース)の粘度が56ポアズまで上昇した。粘度上昇の原因として、エタノールが3成分溶媒の中で良溶媒として作用しケラチン分子鎖の広がりを促進していると考えられる。これを調べるためには、ケラチンの希薄溶液を用いて固有粘度を測定する必要がある。固有粘度は分子鎖の広がり(コンフォメーション)、さらには分子量と関係があるからである。この点については、今後の検討課題としている。

(3) 濃厚溶液の粘度の濃度依存性

最も増粘効果の認められた臭化リチウム／エタノール／水3成分溶媒を用いて溶液粘度のケラチン濃度依存性を調べた(図10)。エタノール／水は100／0である。ケラチン濃度の増加に伴い、指数関数的に粘度が上昇し、20%ケラチン溶液において粘度は414ポアズとなり、かなり高い粘度が得られた。

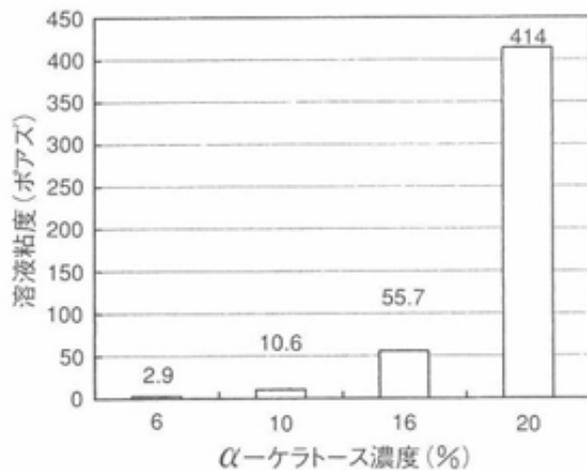


図10 ケラチン溶液の粘度(濃度依存性)

以上の粘度測定の結果より、臭化リチウム／エタノール／水3成分溶媒を用いた場合、エタノール比により顕著な増粘効果が認められ、ケラチン濃度によりさらに粘度を増加させることができた。一般的に湿式紡糸に適正な紡糸原液の粘度は数十から数百ポアズであり、本研究の3成分混合溶媒を用いることで適正な溶液粘度とすることが可能となると考えられる。

3.3 絹フィブロイン濃厚溶液の性状

(1) 絹フィブロイン濃厚溶液の調製

16%絹フィブロイン濃厚溶液の調製を行った。表2に示すように臭化リチウムおよびチオシアン酸カルシウムで種々のエタノール／水混合比の3成分溶媒を用いた場合には、比較的高いエタノール比で溶液の調製が可能で

あった。塩化亜鉛の場合、先の溶解性試験で溶解度100%を示すエタノール／水混合比40／60、60／40においても溶液の調製が困難で長時間70℃で加熱しても不溶解の絹フィブロインが残った。

表2 絹フィブロイン16%濃厚溶液の調製

無機塩	エタノール/水混合比				
	25/75	40/60	60/40	80/20	100/0
臭化リチウム	△	○	○	○	○
塩化亜鉛	△	△	△	△	×
チオシアン酸カルシウム	△	○	○	○	○

溶解；○、残留物有り；△、不溶；×

(2) 溶液粘度のエタノール比依存性

調製できた溶液の粘度を測定して粘度のエタノール比依存性を調べた。3成分溶媒のエタノール比の増加に伴う顕著な増粘効果が臭化リチウム溶媒において認められた(図11)。チオシアン酸カルシウムでは粘度が増加するものの4ポアズから10ポアズと非常に増粘の程度が低かった(図12)。ケラチンの場合と同様にエタノール比により絹フィブロイン分子鎖の広がりが促進されたと考えられる。また、最近の研究例⁵⁾において、臭化リチウム50%でエタノール／水混合比100／0である3成分混合溶媒を用いて20%絹フィブロイン溶液を調製し、溶液粘度の温度依存性が回転粘度計で調べられている。30℃における粘度は

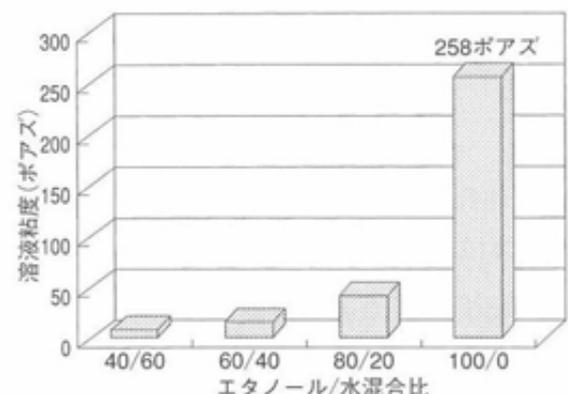


図11 絹フィブロイン溶液の粘度(臭化リチウム)

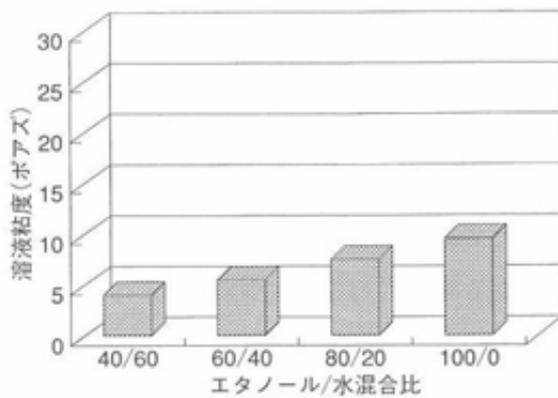


図12 絹フィブロイン溶液の粘度
(チオシアン酸カルシウム)

約数百ポアズであった。

臭化リチウム/エタノール/水を溶媒とすることで、エタノール比による増粘効果や絹フィブロイン濃度から、湿式紡糸に適正な粘度の紡糸原液を調製することができると思われる。

3.4 ケラチン/絹フィブロイン混合溶液の性状

これまで3種類の無機塩について3成分混合溶媒を調製し、ケラチン及び絹フィブロインの溶解性や濃厚溶液の粘度を調べた。その結果より、溶解性良好で、広範囲のエタノール/水混合比で濃厚溶液が調製できる溶媒は臭化リチウム/エタノール/水混合系であった。さらに、エタノール/水混合比による増粘効果が最も顕著に現れるため、ケラチン/絹フィブロイン混合溶液に用いる溶媒を臭化リチウム/エタノール/水混合系とした。

(1) ケラチン/絹フィブロイン混合溶液の調製

2.4の方法に従い、種々のエタノール/水混合比についてケラチン及び絹フィブロインそれぞれの16%溶液を調製した。続いて、同じエタノール/水混合比のケラチン及び絹フィブロイン溶液を重量比1:1で混合し70℃30分加熱してケラチン/絹フィブロイン混合溶

液を調製した。したがって、この混合液はタンパク質の濃度が16%でケラチンと絹フィブロインが1:1の混合溶液である。

図13に示すように6%ケラチン溶液と3%絹フィブロイン溶液のpHがそれぞれ強酸性と弱酸性域で異なるにもかかわらず、各エタノール/水混合比における16%ケラチン溶液と16%絹フィブロイン溶液の混合状態は均一で、相分離や沈殿物は認められなかった。

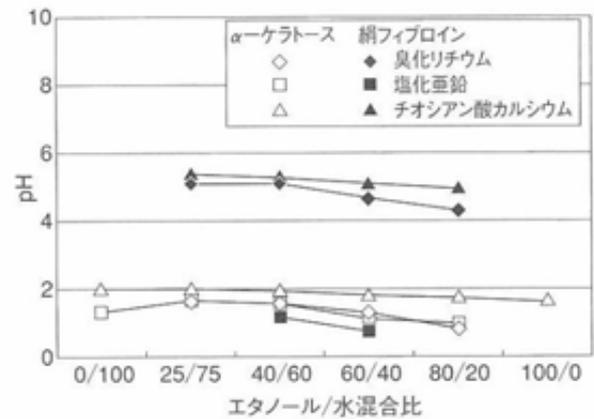


図13 ケラチンおよび絹フィブロイン溶液のpH

(2) 混合溶液の粘度

図14に示すように混合溶液の粘度はエタノール/水混合比の増加に伴って上昇し、ケラチン及び絹フィブロイン溶液と同様に増粘効果が認められた。そして、ケラチン及び絹フ

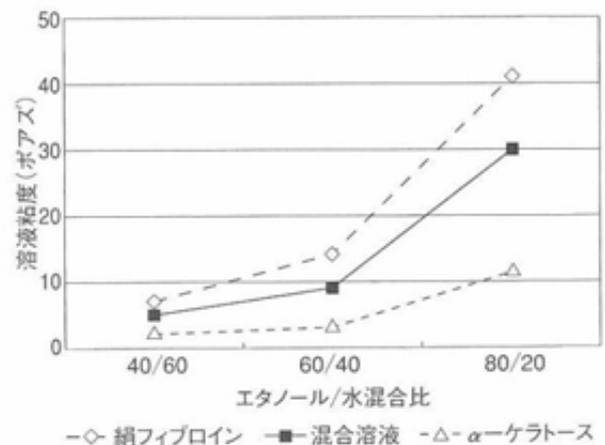


図14 ケラチン/絹フィブロイン混合溶液の粘度

イブロイン溶液それぞれの粘度の中間値を示した。したがって、ケラチンと絹フィブロイン分子間には強固な相互作用はないと考えられる。また、ケラチンと絹フィブロイン混合比や溶媒のエタノール/水比によって湿式紡糸に適正な粘度にすることができると考えられる。

3.5 各種濃厚溶液の凝固性

一般的にタンパク質の沈殿方法は、アルコールなどの有機溶媒による沈殿や、硫酸アンモニウムなどの無機塩濃厚水溶液による塩析が挙げられる。本研究で検討する凝固剤として蒸留水、硫酸アンモニウム水溶液、エタノール、およびメタノールを使用して、注射器による簡便な湿式紡糸を行って凝固物の状態を調べた。

(1) ケラチンの凝固性

16%ケラチン溶液を種々の凝固液に注射器で押し出して凝固性を調べた。ケラチン溶液の溶媒は、種々のエタノール/水混合比で調製した臭化リチウム/エタノール/水3成分混合溶媒である。表3で示すように糸状には凝固せず、凝固液の底に膜状となった。その凝固物は非常に脆かった。

表3 ケラチン溶液の凝固性

凝固液	エタノール/水混合比		
	40/60	60/40	80/20
蒸留水	△/B	△/B	△/B
硫酸アンモニウム10%	△/B	△/B	△/B
硫酸アンモニウム20%	△/B	△/B	△/B
硫酸アンモニウム30%	△/B	△/B	△/B
エタノール	△/B	△/B	△/B
メタノール	△/B	△/B	△/B

凝固物の形状：糸状；◎、塊状；○、底面に膜状；△、分散・溶解（未凝固）；×
弾力性：弾力性優良；AA、弾力性良；A、脆い；B

(2) 絹フィブロインの凝固性

3.5 (1) と同一の溶媒に絹フィブロインを溶解して調製した16%絹フィブロイン溶液の凝固性を調べた。蒸留水、硫酸アンモニウムに対して絹フィブロインの凝固性は悪く、塩析による凝固には適さないと考えられる（表4）。アルコールに対して凝固性が非常に良好で、塊状または糸状で弾力のある絹フィブロイン凝固物が得られた。松本の研究例³⁾と同様に、メタノールに対する凝固性が特に良好であった。

表4 絹フィブロイン溶液の凝固性

凝固液	エタノール/水混合比		
	40/60	60/40	80/20
蒸留水	×	×	×
硫酸アンモニウム10%	×	×	×
硫酸アンモニウム20%	×	×	△/B
硫酸アンモニウム30%	△/B	△/B	△/B
エタノール	○/A	○/A	○/A
メタノール	○/A	○/A	◎/A

凝固物の形状：糸状；◎、塊状；○、底面に膜状；△、分散・溶解（未凝固）；×
弾力性：弾力性優良；AA、弾力性良；A、脆い；B

(3) ケラチン/絹フィブロイン混合系の凝固性

3.4 (1) で得られたケラチン/絹フィブロイン混合溶液の凝固性を調べた。混合溶液の溶媒は臭化リチウム/エタノール/水である。表5に示すように糸状に凝固せず、凝固液の

表5 ケラチン/絹フィブロイン溶液の凝固性

凝固液	エタノール/水混合比		
	40/60	60/40	80/20
蒸留水	×	×	×
硫酸アンモニウム10%	△/B	△/B	△/B
硫酸アンモニウム20%	△/B	△/B	△/B
硫酸アンモニウム30%	△/B	△/B	△/B
エタノール	△/B	△/B	△/B
メタノール	△/B	△/B	△/B

凝固物の形状：糸状；◎、塊状；○、底面に膜状；△、分散・溶解（未凝固）；×
弾力性：弾力性優良；AA、弾力性良；A、脆い；B

底に膜状となった。その凝固物は非常に脆かった。

(4) ケラチン/ポリビニルアルコール (PVA) 混合系の凝固性

エタノール/水混合比25/75の臭化リチウム/エタノール/水3成分溶媒にケラチンとPVAを種々の混合比になるように加熱溶解して混合溶液を調製した。溶液中のケラチン/PVA濃度は20%である。溶液の粘度は、回転粘度計の検出限界2000ポアズを越える高粘度であった(表6)。表7に示すように各種凝固液に対する凝固性は良好で、糸状で弾力のある凝固物が得られた。特に濃厚硫酸アンモニウムに対して凝固性が良かった。しかし、混合溶液のケラチン/PVA比についてケラチン比率が増加すると、その溶液の凝固性が悪くなり、湿式紡糸に適した凝固物を得ることができなかった。

表6 ケラチン/PVA混合溶液の粘度

	α-ケラトース/PVA混合比			
	75/25	50/50	25/75	0/100
粘度(ポアズ)	308.5	2000以上	2000以上	2000以上

表7 ケラチン/PVA混合溶液の凝固性

凝固液	α-ケラトース/PVA混合比			
	75/25	50/50	25/75	0/100
蒸留水	△/B	△/B	×	×
硫酸アンモニウム10%	△/B	△/B	×	×
硫酸アンモニウム20%	△/B	△/B	○/A	○/A
硫酸アンモニウム30%	○/B	○/B	○/AA	○/AA
エタノール	△/B	○/B	○/A	○/A
メタノール	△/B	○/B	○/A	○/A

凝固物の形状：糸状；○、塊状；△、底面に膜状；△、分散・溶解(未凝固)；×

弾力性：弾力性優良；AA、弾力性良；A、脆い；B

3.6 湿式紡糸法による繊維化

図4に示した湿式紡糸装置を用いて紡糸試

験を行った。3.5(4)で用いたケラチン/PVA比が25/75である混合溶液を加圧してノズルより押し出し、30%硫酸アンモニウム水溶液中で凝固し、ドラムで巻き取った。ここで紡糸原液と凝固液の温度はそれぞれ30~60℃、30℃で、原液の吐出量を2g/minとした。また、ノズル-凝固液面間距離(エアギャップ長)を1cmとした。

(1) ノズルから紡糸原液の押出

紡糸原液の温度が30℃~約40℃付近では、吐出液がノズル直下で大きく膨らみノズル表面に付着した。これは、高分子濃厚溶液が粘弾性液体であるために起こるバラス効果のため、バラス比を低くするためには、紡糸原液の温度上昇、吐出量の減少、ノズルのL/D増加等が挙げられる⁶⁾。そこで、紡糸原液の温度を上げたところ、バラス比が低くなり、吐出液のノズル離れが良くなった。しかし、温度を60℃付近まで上げると、紡糸原液の粘度低下のため、加圧なしでノズルから原液が出てしまい、一定吐出量での加圧押し出しが不可能となった。したがって紡糸原液の温度を50℃とした。

(2) 紡糸性

バラス効果による吐出不良は改善されたものの、ノズル直下の空気層(エアギャップ)で糸切れするため紡糸性が非常に悪く、ドラムで巻き取れなかった。原因としてエアギャップ部分での空気温度や風の流れ等の雰囲気状態の影響、および糸掛け時に紡糸張力が乱れたためと考えられる。

今回使用した湿式紡糸装置は、いわゆるエアギャップ紡糸法を採用しているため、ノズル直下の空気層(エアギャップ)の雰囲気制御が非常に難しい。この方法は、紡糸原液の

最適温度と凝固液の最適温度が一致しない場合に適した方法ではあるがエアギャップの雰囲気は紡糸性や巻き取られた糸の性状に大きく影響し、そのコントロールが難しいという特徴をもつ。今後、エアギャップの制御法および条件の最適化、あるいは凝固液に浸せきしたノズルから直接吐出する浸せき型の湿式紡糸法を検討する必要があると考えられる。

4. おわりに

ウールケラチンおよびその複合物の繊維化について、溶媒の検討から湿式紡糸の基礎試験まで進めてきた。ケラチン単一の再生繊維を得ることはできなかったものの、ポリビニルアルコールとの複合物の湿式紡糸について、その可能性は高いと考えられる。湿式紡糸に関して、その研究報告例は熔融紡糸に比べて少なく、また現象論にとどまる場合が多い。したがって、試行錯誤を要するものの、この結果は、他のタイプのケラチンやPVAと

の複合物またはコラーゲン等天然高分子との複合物の繊維化に対して、参考になるものと考えられる。今後、それらの繊維化および延伸まで研究を進め、紡糸-延伸までの製糸方法の確立を図りたい。

参考文献

- 1) 板津ら；テキスタイル&ファッション、13、p.500 (1996)
- 2) 茶谷ら；テキスタイル&ファッション、14、p.227 (1997)
- 3) Matsumoto et.al；J.Appl.Poly.Sci., 60, p.503 (1996)
- 4) 味沢昭義；織学誌、24、61 (1968)
- 5) 山中ら；平成9年日本繊維機械学会年次大会予稿集、p.130 (1997)
- 6) 繊維工学刊行委員会編；“繊維工学（Ⅱ）繊維の製造・構造及び物性”、p.124、日本繊維機械学会 (1993)