

プログラム名：超高機能構造タンパク質による素材産業革命

PM名：鈴木隆領

プロジェクト名：大規模ゲノム情報を活用した超高機能タンパク質の設計及び製造

委 託 研 究 開 発

実施状況報告書(成果)

平成29年度

研究開発課題名：

構造タンパク質の樹脂化手法確立

研究開発機関名：国立大学法人室蘭工業大学

研究開発責任者

平井伸治

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

人工構造タンパク質の特性を活かした高機能性樹脂を作製することを目的とする。

(1) 構造タンパク質粉末を用いた樹脂の作製

昨年度より継続し、架橋材を添加しない樹脂の作製について取り組み、構造タンパク質粉末の樹脂化と特性に及ぼす水と粒径の影響を明らかにすることにより、三点曲げ強度の増加を図る。さらに、樹脂の量産化を想定し、加熱延伸機を用いた薄板樹脂の作製についても取り組む。構造タンパク質由来樹脂の弱点を補うために、構造タンパク質と較べて親水性アミノ酸が少ないために結晶度が大きく耐熱性、耐水性に優れた表面のみ家蚕シルク由来樹脂から構成されるハイブリット化した構造タンパク質由来樹脂を作製する。

(2) 架橋剤を用いた構造タンパク質粉末由来樹脂の作製

今年度の構造タンパク質樹脂の物性評価結果から、樹脂が高温下に曝されると劣化することが確認された。そのため、平成 27 年度に実施し、一旦は中止していた架橋剤を用いた樹脂の作製について H30 年度に再度検討を行うこととした。

(3) 構造タンパク質織布を強化材に用いたシルクコンポジット材料の作製

強靱な構造タンパク質織布の特徴を最大限に生かした構造タンパク質織布を強化材に用いたシルク／シルクコンポジット材料の作製も行う。

(4) 構造タンパク質樹脂の高機能化（金属イオンの選択吸着及び抗菌性の付与）

構造タンパク質織布あるいは樹脂を用いた廃液からの金属の回収の他、安価な希土類イオン吸着による抗菌性付与などの高機能化についても検討する。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

(1) 構造タンパク質粉末を用いた樹脂の作製

(1)-a) 構造タンパク質粉末の樹脂化と特性に及ぼす水と粒径の影響

本研究では、構造タンパク質素材が家蚕のシルクフィブロインよりも親水性アミノ酸を多く有することと、また熱水や高温水蒸気中ではその親水性の増大が期待されることから、構造タンパク質粉末に水分を添加したものを出発原料に用い、樹脂化することにした。今回、含水率等の条件を最適化することにより、TPI（熱可塑性ポリイミド）に匹敵する曲げ強度が得られた。また、樹脂の弾性率は、原料粉末への加水率には依存しないものの、樹脂中の含水率が低いほど増大したが、得られた樹脂の機械的特性は、構造タンパク質のそれを反映しているものとは言い難いものであった。

(1)-b) 加熱延伸機を用いた構造タンパク質樹脂薄板の作製

当初の計画は、積層した構造タンパク質フィルムホットプレスまたは加熱延伸機を用いた加熱圧縮を試みることに、さらには、同じ加熱延伸機を用い、直接構造タンパク質粉末からの樹脂薄板を作製することであった。本研究では、構造タンパク質樹脂の三点曲げ特性の即効的な向上を目指すために、ホットプレス法により予め作製した樹脂を回転するローラーの間に入れて、何度も延伸する加熱延伸機による結晶化に切り替えた。

結果的に、構造タンパク質樹脂に加熱延伸を複数回繰り返したところ、結晶化と配向により大幅に物性が向上し、強化材を加えていないバイオマス由来の樹脂では世界レベルの曲げ強度を得ることができた。また、加熱延伸加工の条件を調整することで耳割れを効果的に防止できることがわかった。

(1)-c) 家蚕シルク由来樹脂との複合化

家蚕シルクが構造タンパク質よりも親水性アミノ酸が少ないため、家蚕シルク由来樹脂は構造タンパク質樹脂よりも結晶度が大きく、耐熱性、耐水性にも優れる。そこで、構造タンパク質樹脂の弱点を補うために、表面のみ家蚕シルク由来樹脂から構成される構造タンパク質樹脂を作製する。しなしながら、本計画は、本研究により得られた樹脂の機械的特性が、構造タンパク質のそれを反映していることが前提であるため、本年度は(1)-b)に注力し、機械的特性の向上に努めた。本研究については平成30年度の研究計画に含める予定である。

(2) 架橋剤を用いた構造タンパク質粉末由来樹脂の作製

透明な構造タンパク質粉末由来樹脂を高温下において長時間保持すると次第に失透し、機械的強度が低下する。この原因として、繊維どうしの弱い結合が切れることによる空隙の形成によるものと考えられる。そこで、空隙を抑制するため、成形圧力、成形温度、成形時間等を見直しを図るとともに、架橋剤であるチタンアルコキシド系化合物と繊維（高分子）のエステル交換反応による繊維どうしの結合を試みようとした。しかし、機械的強度の向上を考えた場合、構造タンパク質繊維あるいは樹脂を繋ぐ架橋剤の効果よりも樹脂の結晶度を増した方が即効的であることが解ったため、今年度は(1)-b)の加熱延伸による結晶度の向上に注力した。

(3) 構造タンパク質織布を強化材に用いたコンポジット材料の作製

構造タンパク質織布と粉末を交互に重ねた後、樹脂化を図り、織布を強化材に用いたコンポジット材料を作製し、引張試験、三点曲げ試験の他、アイゾット試験により樹脂の破壊吸収エネルギーを求める。繊維方向による異方性を少なくするために、強化繊維を織編物のシート状にしたものに構造タンパク質から作製したフィブリン溶液を含浸させたブリプレグなど中間加工品を重ねて樹脂化する方法も試す。

構造タンパク質織布と粉末を交互に重ねた後、樹脂化を図り、織布を強化材に用いたコ

ンポジット材料を作製したが、十分な曲げ特性の増加には至らなかった。この結果を受け、機械的特性では構造タンパク質には及ばないものの、安定した機械的特性の発現が期待される家蚕の生糸あるいはシルクを裁断したものをフィラーに用いた構造タンパク質樹脂の開発を平成 30 年度の研究計画に加えることとした。

(4) 構造タンパク質樹脂の高機能化（金属イオンの選択吸着及び抗菌性の付与）

(4)-a) 構造タンパク質織布あるいは樹脂を用いた廃液からの樹脂の回収

構造タンパク質樹脂に含まれるイミダゾール基等のアミノ基が貴金属イオンに配位することを利用し、廃水中からの貴金属イオンの選択的回収を可能にする樹脂を開発する。親水性アミノ酸を多く有する構造タンパク質樹脂が大きな吸水性を有することを活かし、樹脂の内部まで貴金属イオンを含む廃水が浸入し、貴金属イオンが樹脂に吸着されるものと考えられる。

選択吸着性は確認された。しかし、今年度は(1)構造タンパク質樹脂の機械的特性の向上、さらには(4)-b)の抗菌性の付与に注力したため、詳細な検討には至らなかった。

(4)-b) 抗菌性物質吸着による抗菌性付与

構造タンパク質樹脂を構成するフィブロインタンパク質のアミノ酸残基の水酸基は硬い塩基であることを利用し、構造タンパク質樹脂表面に抗菌性物質を吸着させることは可能である。本研究では、抗菌性物質をスパイダーシルク樹脂に吸着させその抗菌性を確かめることを目的とした。

抗菌性物質を含んだ水溶液について、吸着前後の ICP 測定から、吸着前後で抗菌性物質の減少が確認され、構造タンパク質樹脂に対する抗菌性物質の僅かな吸着が確認された。次に、抗菌性物質を吸着させた樹脂および織布の抗菌性試験を行ったところ、樹脂・織布共に、抗菌性の判定基準値を上回った。また、菌液吸収法の静菌活性値評価においても、抗菌性が確認できた。

2-3 新たな課題など

なし。

3. アウトリーチ活動報告

なし。