

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28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

人工タンパク質粉末から人工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して以下の研究開発を実施した。

(1) 人工タンパク質粉末を用いた樹脂の作製

人工タンパク質粉末から架橋剤を添加することなく高い機械的特性を有した樹脂を作製する

(2) 架橋剤を用いた人工タンパク質粉末由来樹脂の作製

架橋剤の効果を最大限に引き出せる樹脂化条件の探求、樹脂の水中における膨潤に対する効果的な架橋剤の探索を行う。

(3) 人工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

シルクコンポジット化により機械的特性の向上を図る。

(4) 人工タンパク質樹脂への抗菌性付与

抗菌性物質を人工蜘蛛糸樹脂と人工蜘蛛糸織布に付加することで、大腸菌、黄色ブドウ球菌等に対する抗菌性付与する。

(5) 人工タンパク質樹脂を用いた金属イオンの選択吸着

複数の金属イオンを含有する溶液から貴金属を分離回収する手法を確立する。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況及び成果

(1) 人工タンパク質粉末を用いた樹脂の作製

a) 人工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

人工タンパク質粉末に水分のみを添加し、加熱圧縮により樹脂化を行い加水率と樹脂中の含水率が樹脂の三点曲げ特性に及ぼす影響について調べた。その結果、曲げ強度は樹脂の含水率が低くなるほど向上する傾向が見られた。また原料粉末への加水率が大きいほど三点曲げ強度が向上することも分かった。また、同じ含水率の樹脂の三点曲げ強度を比較した場合、無加水の樹脂に対し加水した樹脂は20%以上向上した。一方、弾性率については、非加水と加水の差は見られなかった。しかし、樹脂含水率が低下するほど三点曲げ強度と同様に弾性率が向上、すなわち樹脂が硬化した。

b) 加熱延伸機を用いた人工タンパク質樹脂薄板の作製

H29年度の予備実験として、人工タンパク質樹脂の三点曲げ特性の向上を目指すために、樹脂を回転するロールの間に入れて、加熱延伸機による結晶化を試みた。人工タンパク質粉末を出発原料に用いた。樹脂化は、シルク粉末を鋼製ジグ

に充填し、ホットプレスを用いて、加熱しながら加圧することにより行った。得られた樹脂について、とくに湿度を制御しない大気中において加熱延伸を行った。今回、一回の加熱延伸で目的の圧下率まで延伸した結果、圧下率が増加するにつれ、曲げ強度（弾性率）の増加が確認された。

c) 家蚕シルク由来樹脂との複合化

H29年度の予備実験として、人工タンパク質樹脂の脆性改善に先駆け、シルク樹脂の脆性を改善するために裁断した生糸をフィラーに用いたシルク樹脂を開発することを目的とした。ホットプレスによりマトリックスとなるシルク粉末が樹脂化する際に、生糸中に約 25 wt%含まれるセリシンと残り約 75 wt%のフィブロインも同時に樹脂化し、この樹脂化したセリシンがシルク樹脂全体の伸びの向上に寄与するものと考えた。シルク粉末（平均粒径：7 μm）及び約 1.5 mm と 5 mm に裁断した生糸（太さ：21 D）を出発原料に用いた。シルク粉末に対して生糸を 0~100 wt%の割合で加えたものをホットプレスにより樹脂化した。最初に、生糸の添加量を 50 wt%一定とし、樹脂研磨面の SEM 観察を行ったところ、フィブロインを囲むセリシンのみを残して、生糸のフィブロイン、マトリックスのシルク粉末が樹脂化していることが確認された。セリシンは本来、蚕が繭を作る際の接着剤として働くため、樹脂においてもセリシン/シルク樹脂界面における剥離は確認されなかった。脆性的に破断した生糸未添加のシルク樹脂に対して生糸を添加したところ、三点曲げ強度はその添加量とともに増加した。

(2) 架橋剤を用いた人工タンパク質粉末由来樹脂の作製

平成27年度に引き続き、架橋剤を用いたチタンアルコキシド系化合物と人工タンパク質樹脂のエステル交換反応による繊維どうしの結合について検討した。平成27年度は成形温度を因子とした架橋剤の効果について検討してきたが、エステル交換反応よりも先に粉末中水分による加水分解反応、あるいは樹脂化中への気化、さらには架橋反応よりも先に樹脂化してしまうなどの課題があり十分な架橋効果が得られなかった。その結果として、樹脂の大幅な物性の向上は達成できなかったが、樹脂架橋剤を加えることなく、水分の調整により三点曲げ強度が向上させることができたため、架橋剤の追究は断念した。

(3) 人工タンパク質樹脂を用いた金属イオンの選択吸着

自動車の排気ガス浄化用の触媒等に使われる貴金属について、人工タンパク質樹脂を使って分離回収することができるかを検討した。塩基性アミノ酸の側鎖を占めるイミダゾール基を始めとするアミノ基が貴金属イオンに配位することで吸着するものと考えられている。予備実験として羊毛及び羊毛樹脂を用いた予備実験を行い、特定の貴金属への選択吸着能を確認した。

(4) 人工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

近年、生分解性を有するポリエステルも開発されていることから、アジピン酸と 1,4-ブタンジオールの重縮合体であるポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA) に着目し、羊毛樹脂との複合化についても検討を加えた。樹脂化は、PBSA と従来の羊毛織布を交互に重ねたものを、ホットプレスを用い、大気中 60 MPa の加圧下で室温から 150 °C まで昇温後、直ちに冷却することにより行った。PBSA は曲げ強度がわずか 5 MPa の柔軟性を持つ樹脂であり、しかも 100°C 以上ではさらに軟化する性質を有するため、ホットプレス中に羊毛織布の隙間に入り込み羊毛樹脂の伸びの増加を目的とした。得られた樹脂の PBSA と羊毛樹脂の密着性は良好であることから、人工タンパク質樹脂への適用が期待される。

(5) 人工タンパク質樹脂への抗菌性付与

人工タンパク質のフィブロンタンパク質のアミノ酸残基の水酸基が硬い塩基となることを利用し、抗菌性物質をタンパク質樹脂に吸着させその抗菌性を確かめた。人工タンパク質粉末に対し蒸留水を添加し、ホットプレス装置を用いて樹脂化した。その後、真空中で乾燥させた。人工タンパク質樹脂を、抗菌性物質を含む水溶液中に対して投入し、攪拌しながら保持した。

人工タンパク質樹脂の場合は、JIS Z 2801:2010 に準じ、樹脂表面に黄色ブドウ球菌の懸濁液を滴下し、直後の生菌数を測定した。その後、試料表面に被覆フィルムを被せた後、細菌を試料から回収し、生菌数を測定した。抗菌性物質を含まない樹脂（対照試料）と生菌数を比較し、抗菌活性値として抗菌効果を数値化した。

$$\text{抗菌活性値} = \{ \log(\text{対照試料} \cdot \text{培養後生菌数}) - \log(\text{対照試料} \cdot \text{接種直後生菌数}) \} \\ - \{ \log(\text{試験試料} \cdot \text{培養後生菌数}) - \log(\text{試験試料} \cdot \text{接種直後生菌数}) \}$$

吸着前後の抗菌性物質含有水溶液の ICP 測定から、吸着前後で抗菌性物質の減少が確認され、人工タンパク質樹脂に対する抗菌性物質の吸着が確認された。次に、抗菌性物質を吸着させた樹脂の抗菌性試験を行ったところ、人工タンパク質樹脂及び織布共に抗菌活性値が抗菌性の判定基準値を上回った。

2-2 新たな課題など

人工蜘蛛糸樹脂の三点曲げ強度の向上には、加熱延伸が効果的であることが明らかになったが、加工条件によっては樹脂の周囲に耳割れが発生することが分かった。今後、耳割れの発生を低減させるための加工条件検討を進める。

3. アウトリーチ活動報告

なし