

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 27 日現在

機関番号：34312

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K16258

研究課題名(和文) 繊維加工技術による再生繊維への機能性色素の固定化

研究課題名(英文) Preparation of regenerated wool fiber and coloring with functional colorants

研究代表者

安川 涼子 (YASUKAWA, Ryoko)

京都ノートルダム女子大学・現代人間学部・講師

研究者番号：30646633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：限りある資源を温存しつつ、持続可能な社会の構築を目指すため、天然物の再生繊維化と再生繊維への色素付与を検討した。羊毛やヒト毛髪を用いてケラチンタンパク質を抽出し、電界紡糸法によってケラチンタンパク質の再生繊維化に成功し、溶液濃度、印加電圧、電極間の極板間距離等の適切な条件を見出すことができた。機能性色素のプルシアンブルー顔料、塩基性染料のメチレンブルーを添加し、色素添加したケラチン再生繊維の作製にも成功した。ケラチン再生繊維は電子顕微鏡観察などの分析を行ない、直径0.2～0.4 μm、色素の付与が確認された。以上より、タンパク質系繊維の再生繊維化と色素添加の初歩的な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、繊維材料・染色加工の複合的な視点から再生繊維の機能性色素の付与を目指すものである。複合的な視点から分野間の融合を計り、繋がりを広げて強化するという研究のネットワーク化を進めていく意味においても、学術的な意義を持つと考える。日本社会の課題解決に向けて、様々な可能性を見出すことは、生活の質の向上や生活環境の調和、持続可能な社会の構築など社会的に大きな意味を持つものである。各加工分野の手法は、既存の確立された方法で有効性が示されており、研究関係を構築することで新分野の開拓や新製品の開発なども将来に亘って期待できる。本研究の成果と意義は人類生活の向上に貢献することができると考えている。

研究成果の概要(英文)：We investigated the regenerated fibers of keratin protein and the addition of functional pigments to the regenerated fibers using wool or human white hair by electrospinning. First, we examined the extraction of keratin protein from wool and white hair using a solution of guanidinium chloride and tris(3-hydroxypropyl)phosphine. Then, we investigated the appropriate conditions of the keratin solution concentration, applied voltage and the distance between the nozzle and plate electrodes for making regenerated keratin fibers by electrospinning. We also succeeded in producing regenerated keratin fibers containing Prussian blue of functional pigment and methylene blue of basic dye. We analyzed the regenerated keratin fibers by electron microscopy and confirmed the addition of the pigment and single fibers 0.2 to 0.4 μm in diameter. These results give insights into the basic knowledge on the regenerated fiber of the keratin protein and the addition of the colorant.

研究分野：被服整理学 染色加工学

キーワード：再生繊維 羊毛 電界紡糸 色素

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

再生繊維は、廃棄物、製品利用できない繊維屑、間伐材等から繊維成分を抽出・溶解して作製される。このため、再生繊維の化学的な性質は天然繊維と似ているものが多い。限りある資源を温存しつつ持続可能な社会を目指す観点から既存資源の再生製品の利用が望まれる。セルロース系の再生繊維は、レーヨン、キュプラ、リヨセル(テンセル)等の既存の繊維があり、すでに市販化されている。一方でタンパク質系繊維では、牛乳から抽出したカゼインとアクリル繊維の原料であるアクリロニトリルを結合させて作った半合成繊維のプロミックスがあるが、現在はほとんど製造されていない。タンパク質系の再生繊維の市販化はほとんどされておらず、研究段階では、ヒト毛髪由来のケラチンフィルム材料の開発[1]、羊毛由来のケラチン材料の開発[2]、再生医療分野へのケラチン材料の展開[3]などが試みられており、再生繊維の研究余地はある。

一方、2011年の東北地方太平洋沖地震に伴い発生した福島第一原子力発電所の事故は、水や土壌等の放射性物質汚染を招いた深刻な問題である。放射性物質の除去にあたり、放射性セシウム吸着能を有する顔料のプルシアンブルーを綿布へ付与する研究、ゼオライトやベントナイト等の無機化合物に関する研究など、粒子レベルでの材料設計や様々な研究が進められている[4-6]。プルシアンブルーは、1704年に最初の青色合成顔料として製造され、絵具やプリンタインクなどに使用されている色素である。プルシアンブルーの綿布以外の適用については、羊毛布への適用[7]が行われているが、再生繊維では行われていない。ピュアな綿布や羊毛布は、食料と同様にこれからの人口増加に必要な不可欠であることから、放射性物質の除去にはできるだけ再生品の利用が好ましいと考えられる。また、プルシアンブルー以外の機能性色素によって新たな機能性繊維としての応用展開も考えられ、再生繊維への適応はこれから必要とされてくると考えられる。このような研究背景により、繊維材料、繊維加工、染色加工の複合的な視点を結びつけることで持続可能な社会の構築に繋がっていきたいと考えている。

### 2. 研究の目的

本研究では、持続可能な社会の構築の観点から羊毛などのタンパク質系繊維の再活用方法を目指して、ケラチンの再生繊維化、ならびに再生繊維へ色素を付与させることを検討する。ここでは、羊毛やヒト由来の毛髪からのケラチンタンパク質抽出法の検討、電界紡糸法によるケラチン再生繊維の作製を試みる。その際、ケラチン溶液の濃度、印加電圧、電場強度、極板間距離などの紡糸条件を検討する。さらに、機能性色素のヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸鉄(Ⅱ)(=プルシアンブルー顔料)ならびに塩基性染料のメチレンブルーを用いた再生繊維への色素付与について基本的情報を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料

試料は、羊毛繊維トップ(日本毛織株式会社)、人毛白髪(100%、株式会社ビューラックス)を用いた。羊毛および白髪は、クロロホルム(富士フィルム和光純薬株式会社)、エタノール(富士フィルム和光純薬株式会社)を5:1の混合液中に入れ、20分間、常温で超音波洗浄を2回行い、不純物を取り除いて精製した。羊毛および白髪からのケラチン抽出には、還元剤はトリス 3-ヒドロキシプロピルホスフィン(THPP、濃度40%、日本化学工業株式会社)、2-メルカプトエタノール(濃度99%、富士フィルム和光純薬株式会社)の2種類を用いた。変性剤は、グアニジン塩酸塩(GdmCl、富士フィルム和光純薬株式会社)、尿素(富士フィルム和光純薬株式会社)の2種類を用いた。再生繊維の作製には、ポリエチレングリコール(PEG、M/W 500000、富士フィルム和光純薬株式会社)、ギ酸(濃度98%、富士フィルム和光純薬株式会社)を用いた。色素は、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸鉄(Ⅱ)(PB、東京化成工業株式会社)、塩基性染料のメチレンブルー(MB、東京化成工業株式会社)を用いた。

#### (2) ケラチンの抽出

ケラチン抽出は、THPP 4 wt%、尿素 8 mol/l、2-メルカプトエタノール 5 wt%、尿素 8 mol/l、THPP 4 wt%、GdmCl 5 mol/l、2-メルカプトエタノール 5 wt%、GdmCl 5 mol/l の4種類の組み合わせで混合溶液を調製した。短く切断した羊毛および白髪 1g に対し、各混合溶液 50 ml を加え、50℃で3日間浸漬し、ケラチンを還元抽出した。浸漬した羊毛繊維は、ろ過後のろ液を数日間蒸留水で透析した。透析で析出したものを凍結乾燥させてミルで粉碎し、粉末状のケラチンを得た。

#### (3) 再生ケラチン繊維の作製と分析

抽出した粉末ケラチンは、ケラチンのみで電界紡糸することができないため、ケラチンとPEGを8:2の割合で混合し、ケラチン濃度3.5~5 wt%でギ酸に溶解させてドープ液を作製した。ドープ液にプルシアンブルーおよびメチレンブルーを0.25~0.5 wt%添加したのも同様に作製した。ドープ液は、注射筒に入れてシリンジポンプ(YSP-101、株式会社YMC)にセットし、電界紡糸用高電圧電源装置(HVU-30P100、株式会社メック)を用いて高電圧を溶液にかけ、アルミ板にアルミホイールを巻いたターゲットに向けて噴射することで、再生ケラチン繊維の不織布を作製した。紡糸条件は、シリンジポンプの送り量0.5 ml/hr一定、印加電圧8~20 kV、シリンジからターゲットまでの電極間の距離である極板間距離を13~20 cmで変化させた。実験環境は25℃、50%の

恒温恒湿下で行なった。

作製した再生ケラチン繊維、色素付与の再生ケラチン繊維は、走査型電子顕微鏡(SEM)(JSM-6390LM、JSM-IT100、日本電子株式会社)とエネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)(JSM-IT100、日本電子株式会社)により繊維の観察および元素分析を行なった。再生ケラチン繊維はデジタル低電位測定器(KSD-3000、春日電機株式会社)により表面電位の測定を行なった。

#### 4. 研究成果

##### (1)ケラチン抽出溶媒の検討

羊毛繊維で 4 種類のケラチン抽出溶媒を検討した。～ の全てでケラチンを抽出することはできたが、2-メルカプトエタノールを用いた と の条件では、ケラチン抽出物にギ酸を添加してドープ液を作製する際、ギ酸には溶解しなかった。ではケラチン抽出物はギ酸に溶解するが安定的に繊維を作製できなかった。ではケラチン抽出物はギ酸に溶解し、再生ケラチン繊維を作製することができたことから、ケラチンの抽出溶媒は、 の条件で行なうこととした。また、 の条件で白髪からケラチンを抽出し、再生ケラチン繊維を作製することができた。羊毛繊維の紡糸と比べてドープ液の粘性が高くなり、紡糸条件の調製が困難であった。人の毛髪と羊毛では繊維を構成するタンパク質のアミノ酸組成が異なるためと考えられる。以下、安定的に繊維の作製をするために羊毛由来のケラチン抽出物を用いた。

##### (2)再生ケラチン繊維の紡糸条件

再生ケラチン繊維の電界紡糸による作製は、ドープ液のケラチン濃度(以下、ケラチン濃度)、印加電圧、極板間距離、電場強度(極板間距離あたりの印加電圧)などの影響が考えられる。

印加電圧 10 kV、極板間距離 15 cm 一定でケラチン濃度 3.5 wt%、4.0 wt%、5.0 wt% に変化させたときの再生ケラチン繊維の電子顕微鏡写真を図 1 に示す。ケラチン濃度 3.5 wt% では約 0.25 μm、4.0 wt% では約 0.3 μm、5.0 wt% では約 0.35 μm となり、濃度が高くなるにつれて繊維径がごくわずかであるが太くなる傾向がみられた。また、3 wt% 以下の濃度では繊維中にビーズ状の塊が見られ、濃度を高くするとギ酸に完全に溶解しないこともわかった。

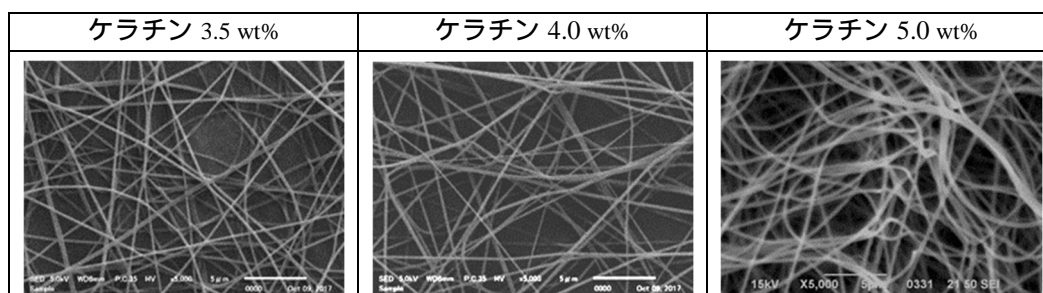


図 1 ケラチン 3.5 wt%、4.0 wt%、5.0 wt% での再生ケラチン繊維(倍率:×5000)

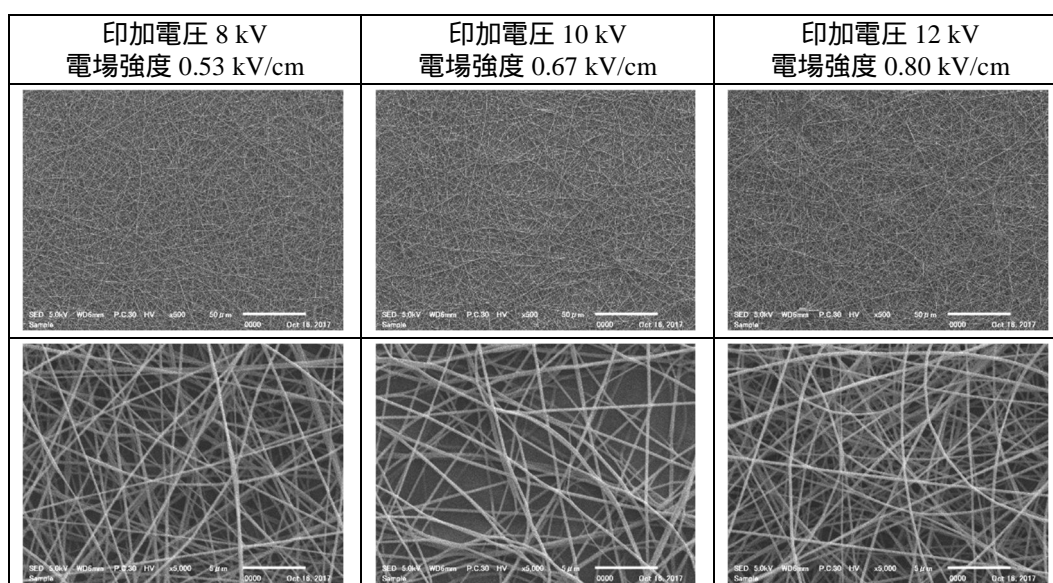


図 2 ケラチン 3.5 wt%、極板間距離 15 cm での再生ケラチン繊維(倍率:×500(上)、×5000(下))

ケラチン濃度 3.5 wt%、極板間距離 15 cm、印加電圧 8 kV、10 kV、12 kV に変化させて作製した再生ケラチン繊維の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。各電場強度は、印加電圧 8 kV で 0.53 kV/cm、10 kV で 0.67 kV/cm、12 kV で 0.80 kV/cm である。いずれの条件でも直径 0.25~0.3 μm の繊維が得られたが、電圧が上がると繊維がわずかに細くなる傾向が見られた。この電場強度では全体的に繊維の出来具合に違いは見られなかった。

さらに、電場強度が 0.75 kV/cm の一定となるように、ケラチン濃度 4.0 wt%、印加電圧 10 kV、12.5 kV、15 kV のときに極板間距離 13.3 cm、16.7 cm、20 cm に変化させて作製した再生ケラチン繊維の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。同じ電場強度であっても、印加電圧 15 kV で極板間距離 20 cm にすると繊維のできる量が減る傾向がみられた。電場強度よりも極板間距離の影響を受けると考えられ、繊維の作製には適度な極板間距離があることがわかった。

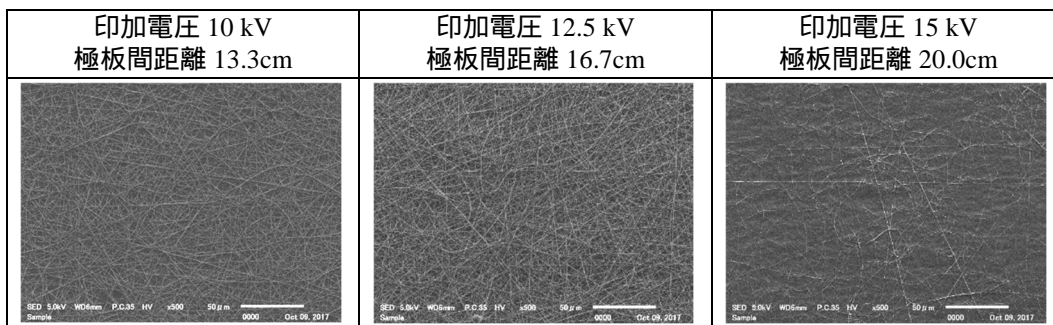


図 3 ケラチン 4.0 wt%、電場強度 0.75 kV/cm での再生ケラチン繊維(倍率:×500)

### (3)色素添加再生ケラチン繊維の作製

再生ケラチン繊維への色素付与を目指すために、プルシアンブルーとメチレンブルーの添加を検討した。図 4 にケラチン濃度 3.5wt% の再生ケラチン繊維とケラチン濃度 3.5wt% に各色素を 0.5 wt% 付与した再生ケラチン繊維の写真を示す。色素を付与した繊維は、いずれも青色に着色されており、色素が見た目には付与されているように見える。図 5 に PB 濃度 0.5 wt% を添加した再生ケラチン繊維を示す。PB は顔料であるため、ドープ液中で溶解せず、分散状態と考えられるが、PB 濃度 0.25 wt%、0.5 wt% の両方で再生ケラチン繊維を作製することができた。しかしながら、500 倍の画像を観察すると、一部に塊状の繊維が見られた。EDS 分析による PB 色素添加の再生ケラチン繊維の原子濃度を表 1 に示す。表 1 より、PB 顔料に由来すると考えられる Fe が検出され、PB の分布が確認された。PB が繊維に分散して存在していると考えられる。図 6 に MB 濃度 0.5 wt% を添加した再生ケラチン繊維を示す。MB を添加した場合にも、再生ケラチン繊維を作製することができた。MB は、塩基性染料であり酸性溶液に溶解することから、安定して繊維を作製できると考えられたが、MB 添加の再生ケラチン繊維では、いずれの印加電圧においても枝分かれや棘状の分岐が多く観察された。紡糸時の電流量を調べたところ、MB 添加の印加電圧 12 kV の電流量は、7.0 μA 以上になり、多くなった。色素添加なしや PB 添加の再生繊維作製時とは異なる傾向がみられた。電流量の違いは枝分かれや棘状の分岐の繊維形成と関係することが考えられる。

表 1 EDS 分析による再生ケラチン繊維の原子濃度

ケラチン濃度	原子濃度 /at%			
	C	N	O	Fe
ケラチン 3.5wt%	65.0	4.2	30.8	-
ケラチン 3.5 wt% + PB0.5 wt%	67.0	4.2	28.3	0.5

再生ケラチン繊維ならびに色素添加の再生ケラチン繊維の帯電性について表面電位の測定評価を行なったところ、表面電位は 0V となり、ほとんど帯電しないことがわかった。

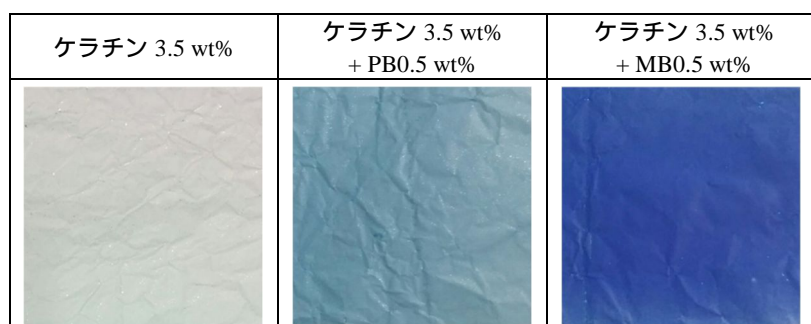
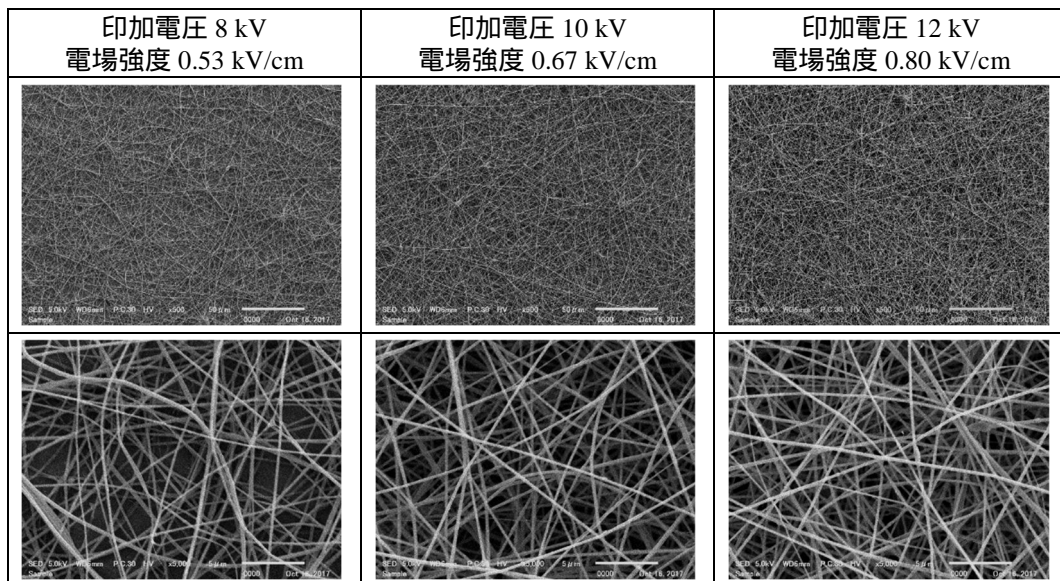
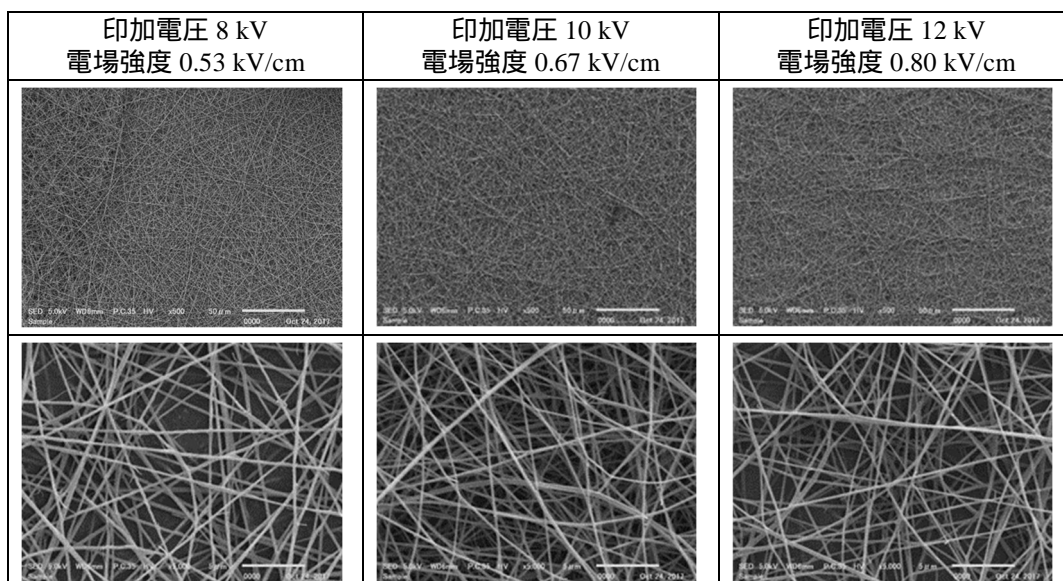


図 4 ケラチン 3.5 wt% における再生ケラチン繊維と色素添加再生ケラチン繊維  
印加電圧 10kV、極板間距離 15cm、アルミ箔上



極板間距離 15cm

図5 ケラチン 3.5 wt%、PB 濃度 0.5 wt%での PB ケラチン再生繊維(倍率:×500(上)、×5000(下))



極板間距離 15cm

図6 ケラチン 3.5 wt%、MB 濃度 0.5 wt%での MB ケラチン再生繊維(倍率:×500(上)、×5000(下))

#### (4)まとめ

本研究では、持続可能な社会の構築を目指して主に羊毛を用いてタンパク質の再生繊維化ならびに再生繊維への機能性色素の付与を検討した。電界紡糸法によるケラチンタンパク質の再生繊維化に成功し、ケラチン溶液の濃度、印加電圧、極板間距離等の適切な条件を見出した。機能性色素を添加したケラチン再生繊維の作製にも成功した。タンパク質系繊維の再生繊維化と色素添加の初歩的な知見を得ることができた。

#### <参考文献>

- [1]藤井敏弘, 荻原大祐, 松岡和法, 奈倉正宣, 繊維学会誌, **62**(11), 245-250, 2006
- [2]金山賢治, 中西裕紀, 愛知県産業技術研究所 研究報告 2009, 126-129, 2009
- [3]T. Aoyama, K. Sawada, T. Fujisato, TISSUE ENGINEERING: Part A, Vol.21, S-244, 2015
- [4]伊藤翼, 宮脇健太郎, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, **24**(0), 593, 2013
- [5]川本徹, 田中寿, 伯田幸也, 高橋顕, PARAJULI Durga, 南公隆, 保高徹生, 内田達也, Synthesiology, **9**(3), 2016
- [6]石井和之, 小尾匡司, 赤川賢吾, 藤井隆夫, 高橋勇介, 黒岩善徳, 市原孝之, 榎本恭子, 立間徹, 工藤一秋, 迫田章義, 配管技術, **55**, 1-4, 2013
- [7]横田かほり, 中村立子, 吉田博久, 伊藤美香, 大津玉子, 福西興至, 大森英城, 岡部孝之, 平成27年度繊維学会年次大会予稿集, 2014

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 安川涼子, 浅野早耶, 澤田和也
2. 発表標題 再生ケラチン繊維における機能性色素付与の検討
3. 学会等名 平成29年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 安川涼子, 浅野早耶, 山田裕久, 澤田和也
2. 発表標題 機能性顔料を用いた再生ケラチン繊維の着色
3. 学会等名 平成28年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Ryoko YASUKAWA, Saya ASANO, Hirohisa YAMADA, Kazuya SAWADA
2. 発表標題 Coloration of regenerated keratin fibers utilizing functional pigment
3. 学会等名 9th International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	澤田 和也  (SAWADA Kazuya)	大阪成蹊短期大学・生活デザイン学科・教授  (44413)	