

# 天然シルク由来の構造タンパク質 を乾式法で自在に成形する！

鶴岡工業高等専門学校 創造工学科  
化学・生物コース 講師 佐藤 涼

2021年7月6日

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：高分子物質成形体の製造方法
- 出願番号：特願2019-102231  
(特開2020-012224)
- 出願人：独立行政法人国立高等専門学校機構
- 発明者：佐藤貴哉、森永隆志、佐藤涼

# 構造タンパク質を乾式成形するためのコア技術

## 【コア技術】

発明者：佐藤貴哉 (現 高専機構本部)  
森永隆志 (鶴岡高専)  
佐藤 涼 (鶴岡高専)

## 『高分子物質成形体の製造方法』



### ✓ 請求項のポイント

- 高分子物質を用いる。
- 後工程として加熱延伸とイオン液体洗浄を含む。
- タンパク質, イオン液体, 揮発性溶媒を用いる。

## 新技術の特徴・従来技術との比較

- 高分子 (タンパク質) を原料として乾式での成形が可能で、発生する廃液の量を低減した。
- 繊維成形後の熱延伸プロセスを達成し、タンパク質素材であっても固化・再溶融を経て、配向性および強伸度の向上の可能性がある。

## 従来技術とその問題点

シルクタンパク質を原料として成形加工を行う際にはフッ素系溶媒（ヘキサフルオロイソプロパノール、トリフルオロ酢酸）などが用いられてきた。

しかしながら、シルク溶液から溶媒を揮発、あるいは凝固浴中で脱溶媒して得られた成形体は、硬く脆くなりやすく、加工性に乏しいほか、延伸による強伸度向上プロセスへの適用も困難であった。

# 構造タンパク質を乾式成形するためのコア技術

## 【背景】

- 近代日本の隆盛は**紡績業**により支えられてきた。

帝人 (≒ 帝国人造絹絲)	旭化成 (≒ 旭絹織)
クラレ (≒ 倉敷紡績)	カネボウ (≒ 鐘淵紡績)
日清紡 (≒ 日清紡績)	東レ (≒ 東洋レーヨン)



富岡製糸場

写真提供：富岡市

- 汎用繊維の製造方法：コスト・生産効率などの経済性から最終的に**乾式紡糸**へ向かう。

## ～ 3つの紡糸法とその特徴～

### 湿式紡糸

溶剤に溶けた原料を凝固液に吐出して繊維化

- ・レーヨンやアクリル繊維
- ・有害な薬液を使用
- ・紡糸速度が遅くコスト高

### 乾式紡糸

原料溶液から溶媒のみを揮発させて繊維化

- ・ビニロンやアセテート繊維
- ・低コスト・高効率生産
- ・湿式/熔融を併せた利点

### 熔融紡糸

原料の加熱融解液を冷却固化させて繊維化

- ・ナイロンやポリエステル
- ・熱分解・酸化などの問題
- ・高度な工程管理

# 構造タンパク質を乾式成形するためのコア技術

## 【着目した経緯】

### ・ 鶴岡の伝統産業

- ⇒ 国内最北限の絹産地
- ⇒ 養蚕から縫製までを唯一集約

平成29年 日本遺産認定  
～サムライゆかりのシルク～



殖産興業の時代。  
旧庄内藩士が刀を鋤に替えて興した。

### ・ 鶴岡の先端的バイオベンチャー群

- ⇒ 人造クモ糸で鋼よりも強い  
次世代基幹素材を創製



超高機能構造タンパク質による  
素材産業革命

特願2017-109974

『タンパク質成形体及びその製造方法、  
タンパク質溶液、並びにタンパク質  
成形体用可塑剤』

絹やクモ糸は、環境に優しい天然高分子：構造タンパク質からなる。

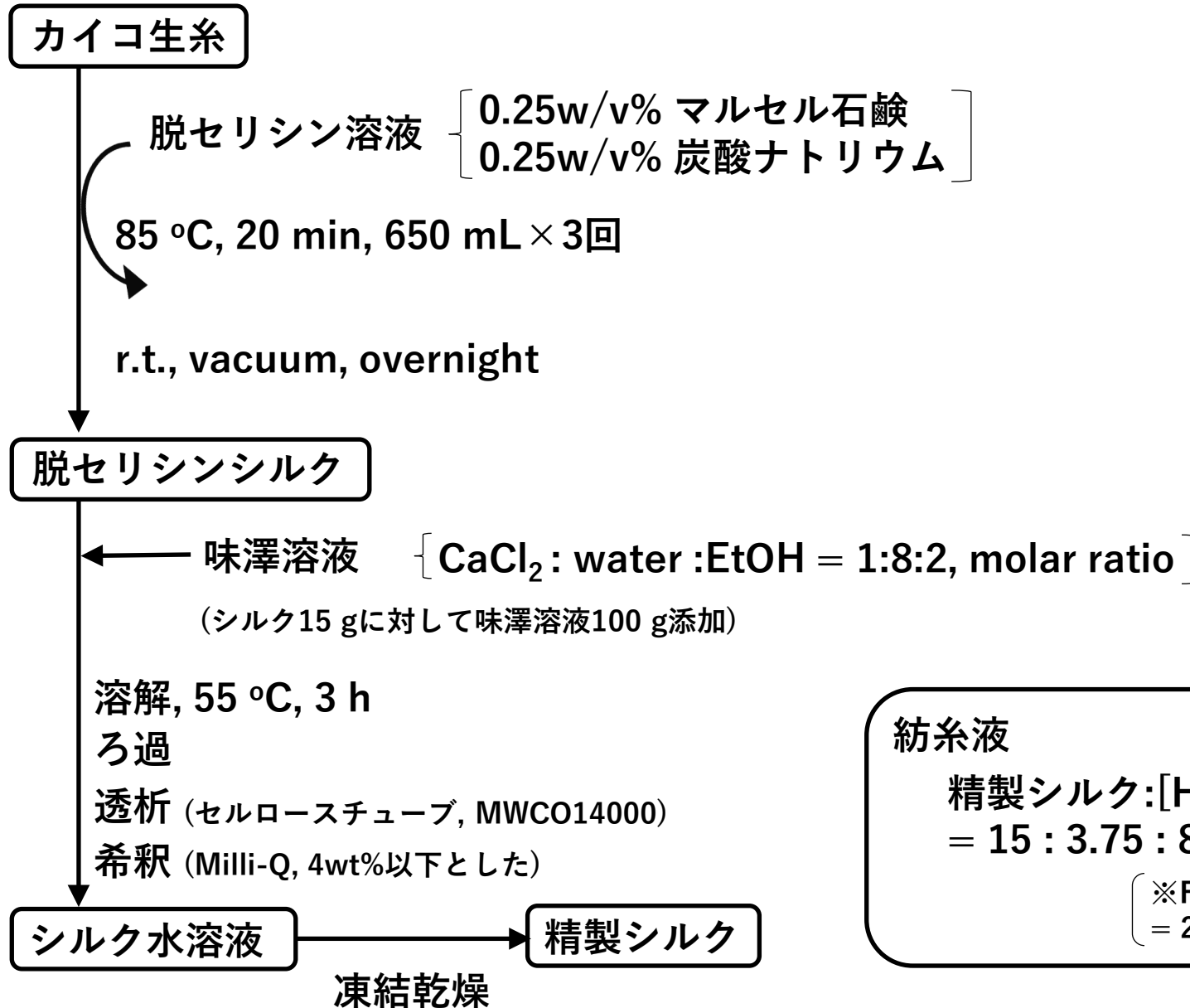


三大化繊（ナイロン、ポリエステル、アクリル）と比べて紡糸技術が未開拓であるため、次世代繊維の製造において産業化/収益化可能なブレークスルーをもたらすことを目的に開発した。



# カイコ生糸の精練、紡糸液の調製

- 脱セリシン～透析～凍結乾燥



## 紡糸液

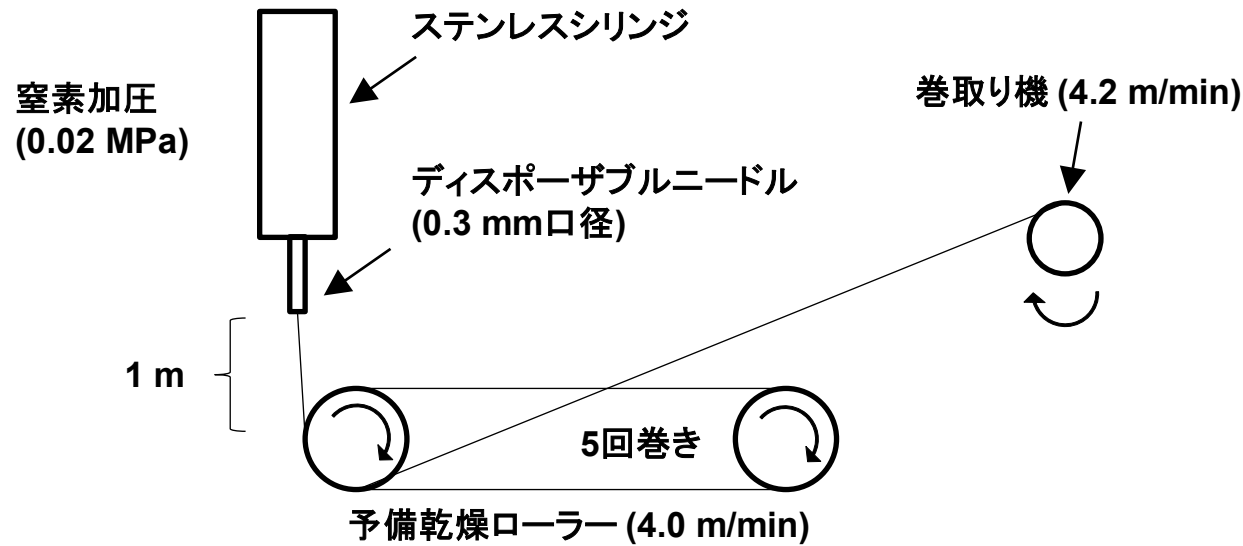
精製シルク:[Hmim][Cl]:HFIP  
= 15 : 3.75 : 81.25 (w/w/w)

{ ※Final material, [Hmim][Cl]  
= 20wt%となる計算 }

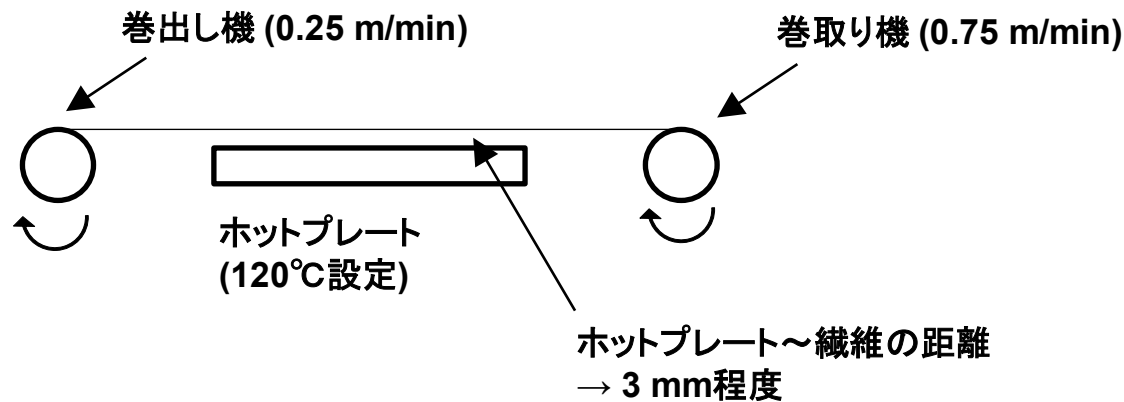


# 装置の模式図

## • 吐出～巻取り



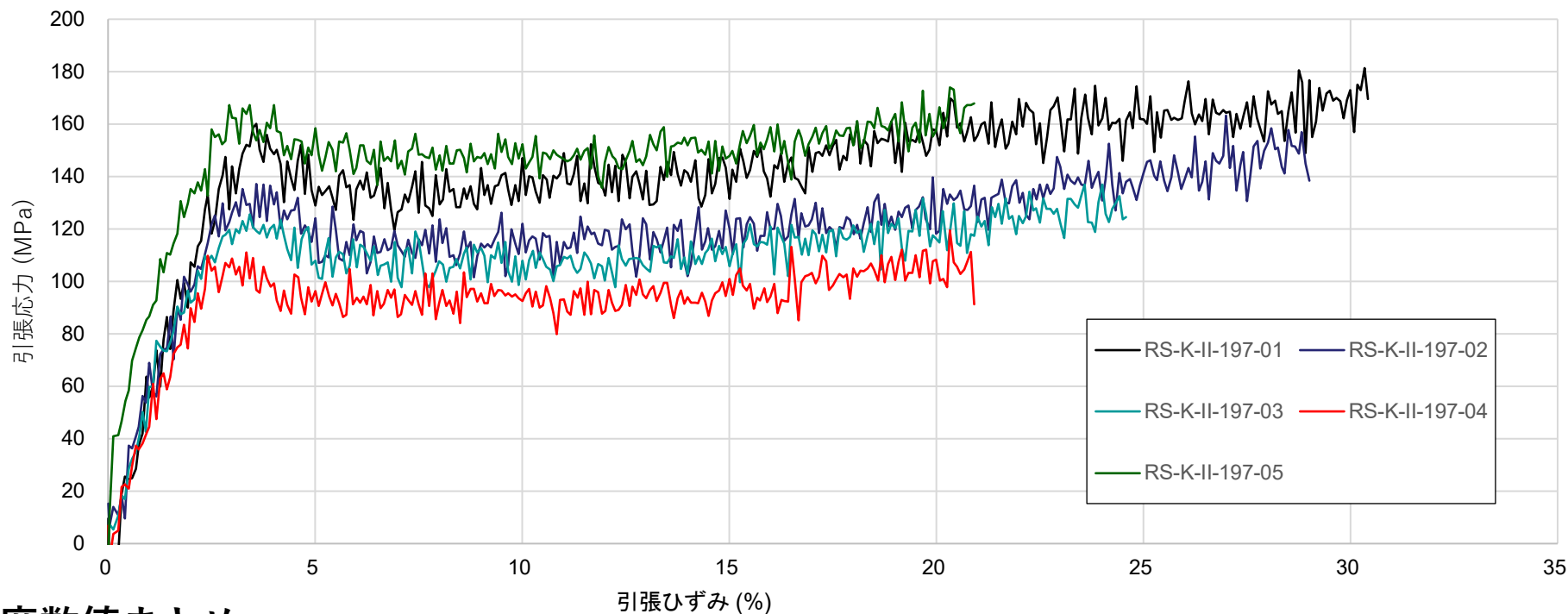
## • 巻き出し～熱延伸～再巻取り



## • 熱延伸後の繊維



## • 応力-ひずみ曲線



## • 強伸度数値まとめ

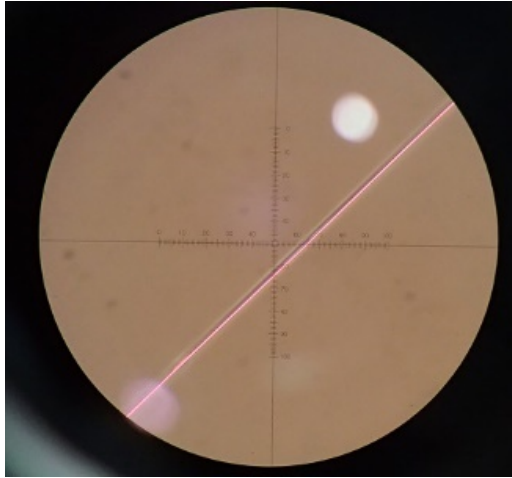
試験片No.	破断点ひずみ (%)	破断点応力 (MPa)	タフネス (MJ/m <sup>3</sup> )	ヤング率 (GPa)	断面積 (μm <sup>2</sup> )
RS-K-II-197-01	30.4	169.6	43.2	5.49	229
RS-K-II-197-02	29.0	138.3	34.9	4.96	255
RS-K-II-197-03	24.6	124.5	26.8	5.48	286
RS-K-II-197-04	20.9	91.2	19.2	4.33	302
RS-K-II-197-05	20.9	167.9	30.8	13.1	284
Average ± S.D.	25.2 ± 4.4	138.3 ± 32.7	31.0 ± 9.0	6.67 ± 3.62	271 ± 29

引張試験装置, INSTRON Model 5943; クロスヘッド速度, 10 mm/min;

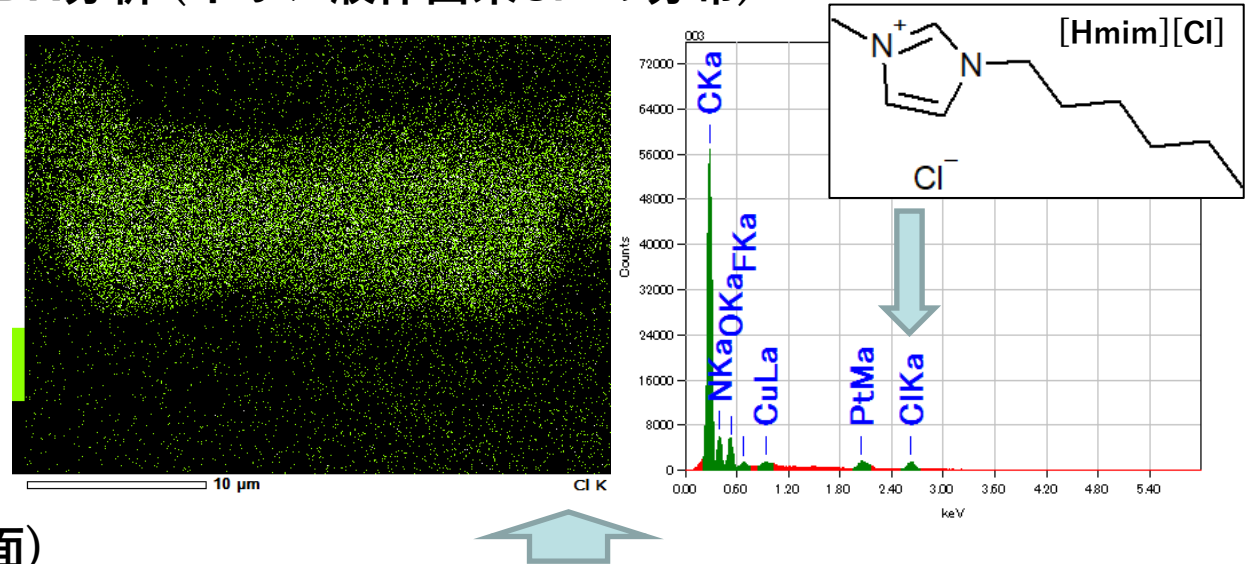
※S.D.: 標準偏差

# 形態観察 (偏光顕微鏡・SEM-EDX)

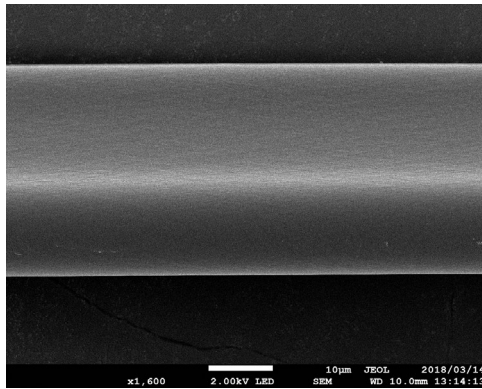
- 光学的観察 (偏光の有無)



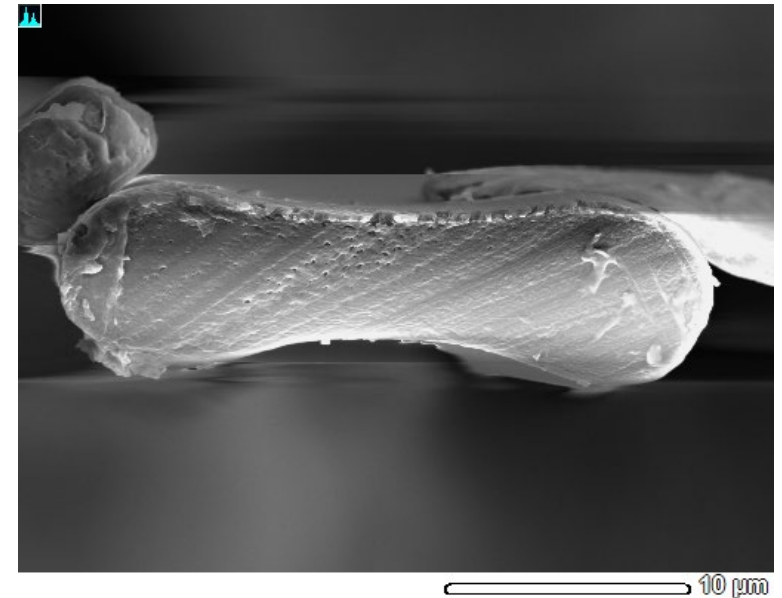
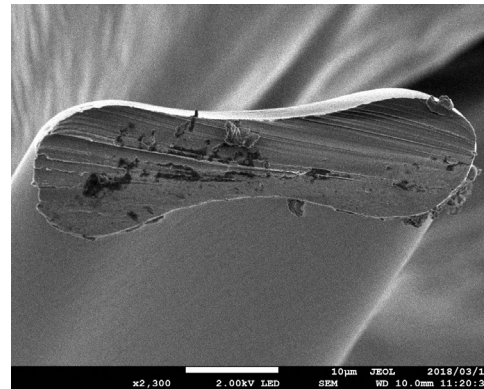
- EDX分析 (イオン液体由来Cl<sup>-</sup>の分布)



- SEM像 (側面)

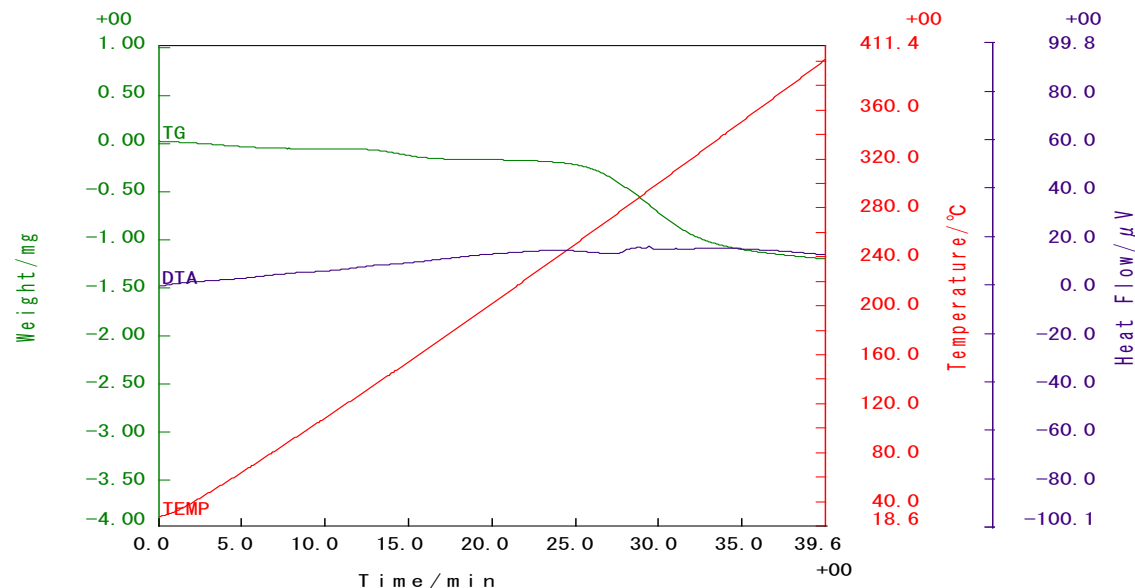


- SEM像 (断面)



偏光顕微鏡, Olympus CX31, 接眼10倍, 対物20倍; 電子顕微鏡, JSM-7100F;

## • 熱安定性 (TG曲線)

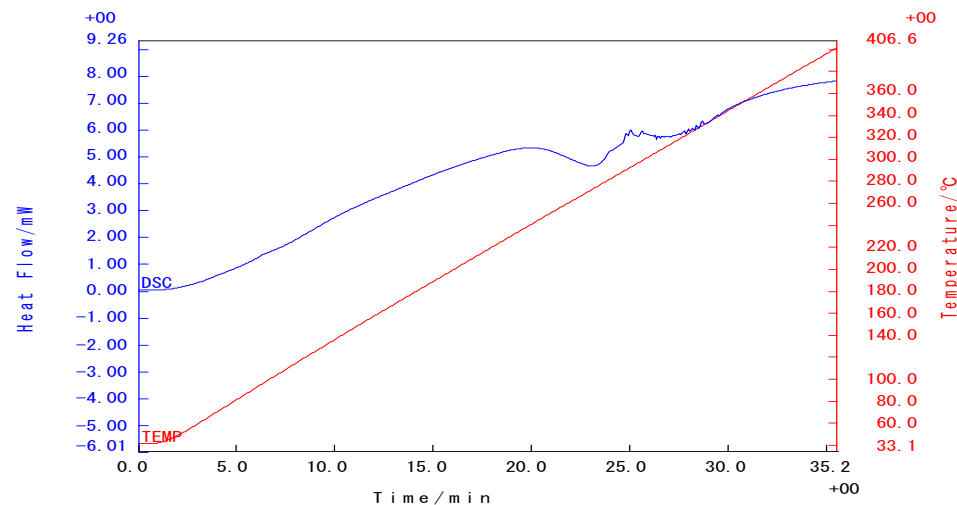


10wt%重量減少温度：238 °C

(150 °Cにも重量減少)

⇒ 残存HFIPの解離?

## • 熱安定性 (DSCカーブ)



2nd runの実験

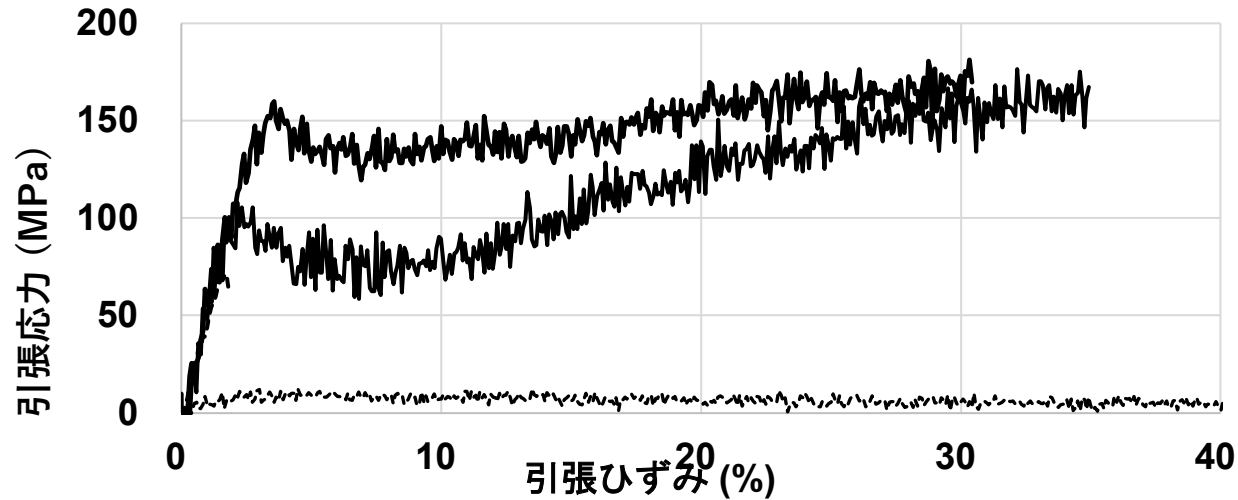
⇒ 融点は見出せなかったため、  
熱履歴の分析は行えなかった。

熱重量測定装置, TG8120; 示差走査熱量計, DSC8230; ガス, N<sub>2</sub>, 175 mL/min; 昇温速度, 10 K/min;

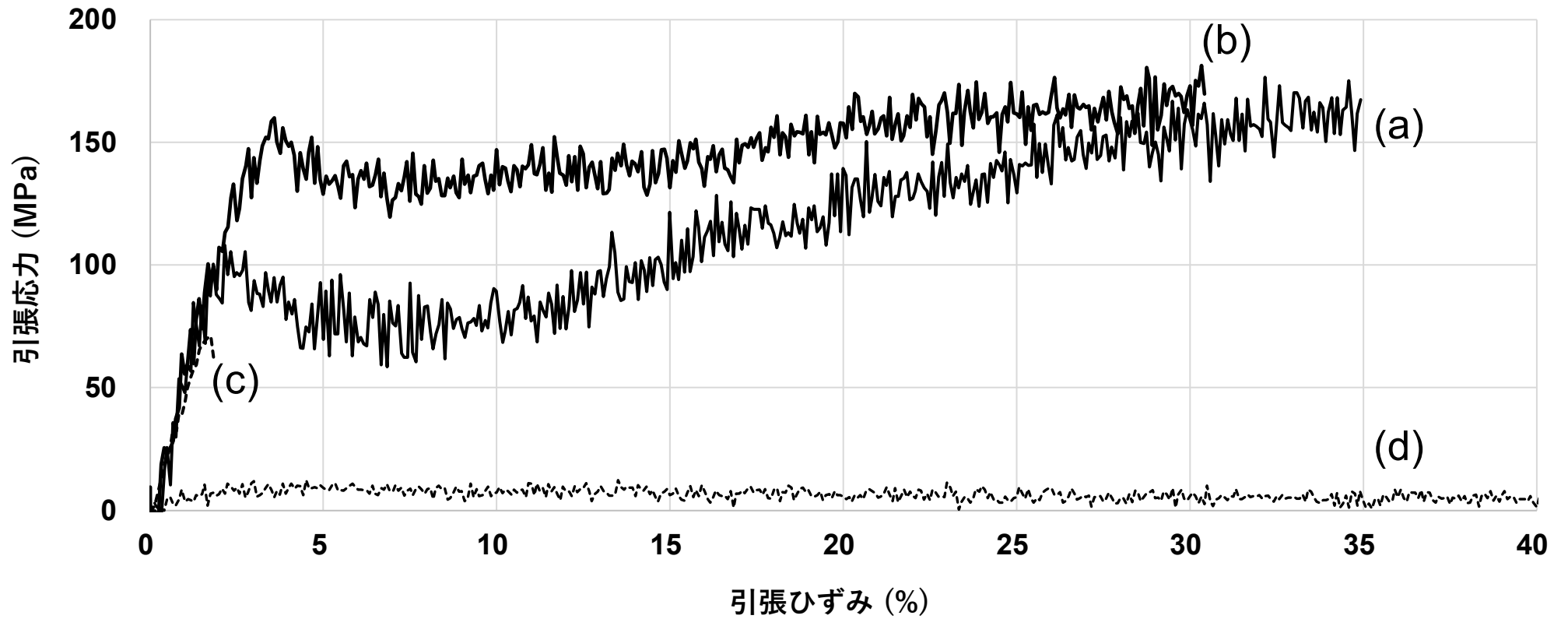
# 実施例まとめ①

## ・実施例まとめ

イオン液体	実施例	メタノール洗浄	偏光観察	SEM	EDX	引張試験	TG-DTA/DSC
(+)	未延伸系	(+)	✓	✓	未	✓	未
		(-)	✓	✓	未	✓	未
	熱延伸系	(+)	✓	✓	✓	✓	✓
		(-)	✓	✓	✓	✓	未



# 実施例まとめ②



# 発展：天然多糖（コンニャクグルコマンナン）への応用

## 【国内での利用】



コンニャク芋

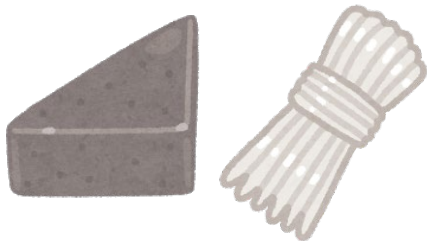
- 国内生産：年間5~6万t
- その9割以上：群馬県
- 277%の関税率  
(一部の国々を除く)

荒粉 (93%) ・ コンニャク芋の切干

精粉 (60%)

飛粉 (40%)

廃棄



コンニャク食品

- でんぷん
- 水溶性多糖 (G-M)
- 微量成分 (脂肪酸・アミノ酸)

## 【海外コンニャク原料の利用】

- 食用外コンニャク芋の全利用
- 飛粉の再利用



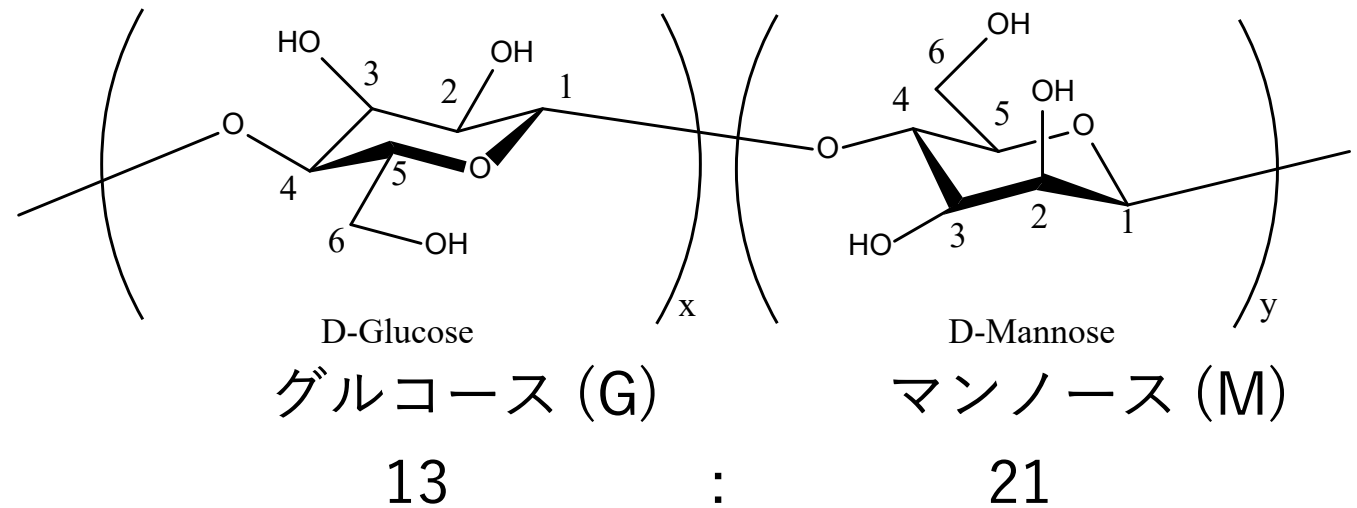
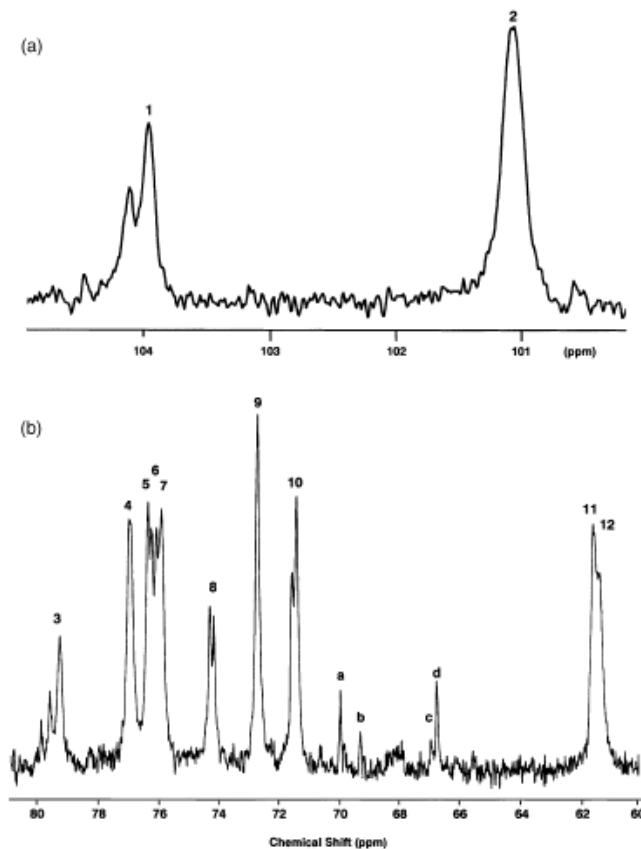
- 生分解性プラスチックの開発
- 生体適合材料の開発



# 背景:コンニャクグルコマンナン (KGM) の単糖組成

K. Katsuraya, K. Okuyama, K. Hatanaka, R. Oshima, T. Sato, and K. Matsuzaki.  
*Carbohydrate Polymers* 53, 183–189 (2003).

## 【NMR法による組成の決定】



- $M/G = 1.6$  (unit ratio)
- 8%が分岐 (1,6-グリコシド結合)

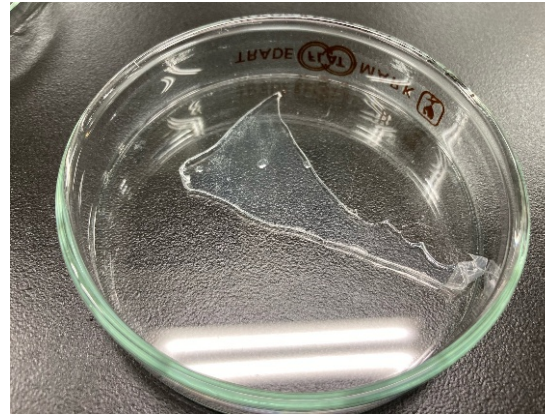
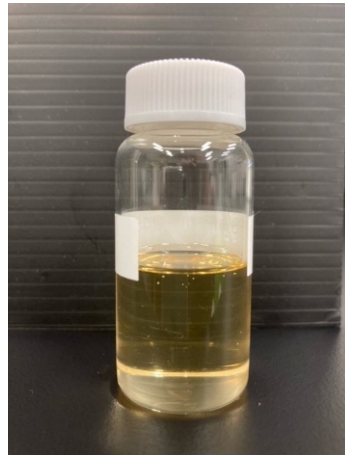
Fig. 2.  $^{13}\text{C}$  NMR 1D spectra of konjac glucomannan  
(A): C1 region. (B): C2 – C6 region.

# KGMの抽出と溶液化～湿式成形による予試験

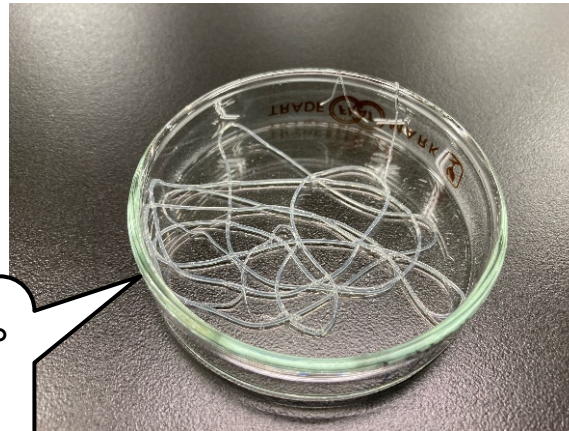
## 【KGMの抽出】



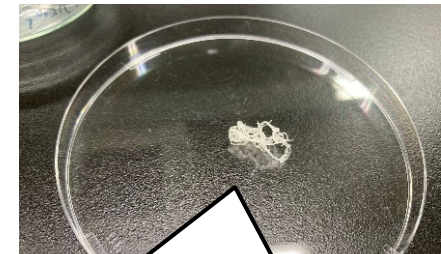
## 【極性溶媒への溶解】



- テフロンシートにキャスト後エタノールに浸漬。ぷるぷるのフィルムになった。



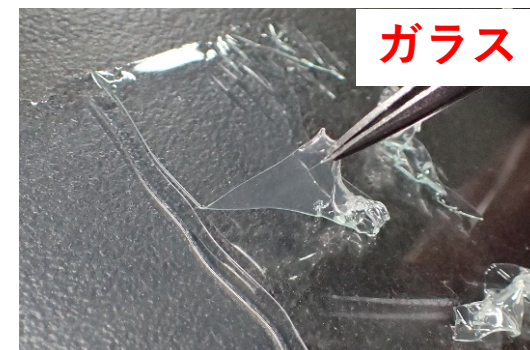
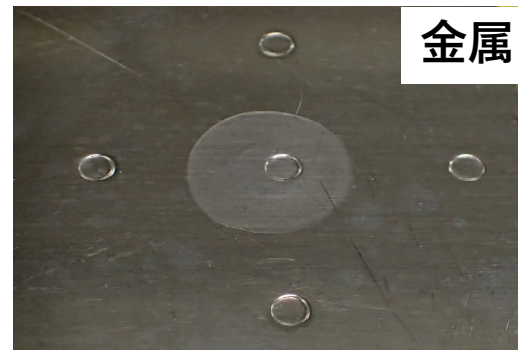
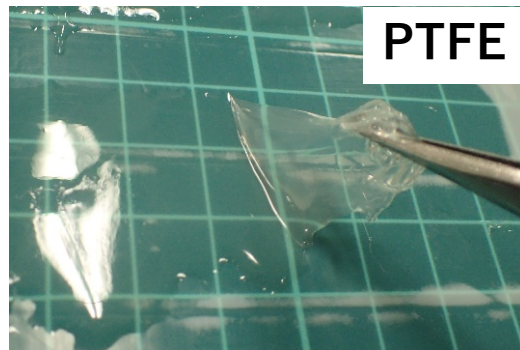
- エタノール浴で湿式紡糸。しらたきの様な弾力ある太い糸になった。



- アセトニトリルで乾湿式紡糸。ボロボロのくずとなった。

# 塗布基材材質の検討～乾式成形に向けて～

基材材質	静置場所	固化	色	フィルム厚	状態
PTFE	引き出し内	○	わずかに白濁	塗布時より厚い (溶液が凝集)	ゲル～寒天状
金属	実験机上 (大気)	○	わずかに白濁	薄い	硬い、基材から剥がれない
ガラス	引き出し内	○	わずかに白濁	塗布時と同等	ゲル～寒天状

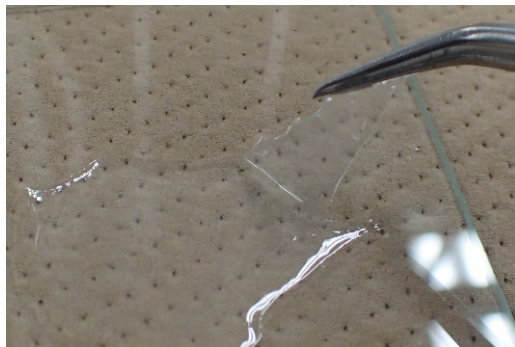


塗布基材に最適な基材材質は、ガラス板である。

# 乾燥雰囲気の検討

雰囲気	時間/hrs	固化	色	状態
実験机上(大気)	3~4	○	わずかに白濁	ゲル~寒天状
乾燥機内で送風	終夜	×	クリア	ネバネバ
真空引き	1	×	クリア	ネバネバ+白色の析出物、 (しばらく放置するとクリアに戻る(吸湿?))

実験机上(大気)



乾燥機内で送風



真空引き



- ・ 実験机上にて数時間放置することで、フィルム化が可能。
- ・ 長期的な安定性(吸湿や潮解有無)については、今後要確認。



## 想定される用途

- 本法による製造方法では、繊維の実施例を既に得ているため、フィルム・ナノファイバー不織布、樹脂、ゲルなど、多くの材料形態に応用すべく開発可能だと想定される。
- 原料のタンパク質や多糖は天然成分であるため、生体親和性に優れる。人体に接触し得る医療用器具（不織布マスクなど）の実用化が想定される。

## 実用化に向けた課題

- 不揮発性可塑化剤 (イオン液体) を含めた繊維の物性研究を行う設備・人材は万全である。
- 実用化に向けた、もう少し具体的な試作品を作る設備・ノウハウが不足しており、困っている (繊維製造も、簡易な巻き取りモーターを組み合わせて行っている。フィルムもアプリケーションを用いた手作りである)。

## 企業様への期待

- 具体的な実用化製品像を定め、基礎研究設備と人材は我々が請け負うので、本格的な製造設備を共有して製品化のための共同開発をしたい。
- 製造設備は、従来の紡糸製造、フィルム製造、不織布製造などで使われていたものを利用可能である。



# お問い合わせ先

**国立高等専門学校機構**

**本部事務局 研究推進課**

**TEL 03-4212-6832**

**FAX 03-4212-6810**

**e-mail [KRA-contact@kosen-k.go.jp](mailto:KRA-contact@kosen-k.go.jp)**