

1. 背景と目的

鶏羽は国内だけで年間数億キロ廃棄されており、焼却するとアミノ酸由来の窒素酸化物や硫黄酸化物が排出されることや埋立処分には広大な土地を必要とする問題がある。鶏羽の主成分はケラチンで、その中のジスルフィド結合による架橋構造が硬さや強さといった性質を持つ反面、不溶不融であるため利用されにくい。抽出したケラチンを原料に成型加工性を有する材料を調製した報告はいくつかあるが¹⁾、本研究では、鶏羽を出発原料とし成型可能な高分子材料を調製することを目的とした。鶏羽を溶解するイオン液体中に重合開始剤を加えることでラジカルを発生させ、ジスルフィド結合を開裂しアクリル系モノマーを加えポリアクリル酸エステルラジカルがケラチンと再結合することによってグラフト共重合体を得た。

2. 実験

イオン液体の塩化 1-アリル-2,3-ジメチルイミダゾリウム (ADMICI) または塩化 1-アリル-3-メチルイミダゾリウム (AMIMCI) を用い、鶏羽を加熱溶解または膨潤させ、重合開始剤のイソブチルニトリル (AIBN) を加えラジカルを発生させた。溶液にアクリル酸エチル (EA) (鶏羽に対し 60-150 wt%) を加えラジカル重合した。異なるアクリル系モノマーとしてメタクリル酸エチル (MMA) (鶏羽に対して 100 wt%) を加え重合した。重合溶液を 1-ブタノール中に投入し未反応のアクリル系モノマーおよび単独重合物を取り除き、沈殿物を鶏羽ケラチン由来材料として得た。反応機構を図 1 に示す。反応はフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) および示差熱・熱重量計測 (DSC) を用いて確認した。溶解性試験を行い成型性を調べ材料物性を計測した。

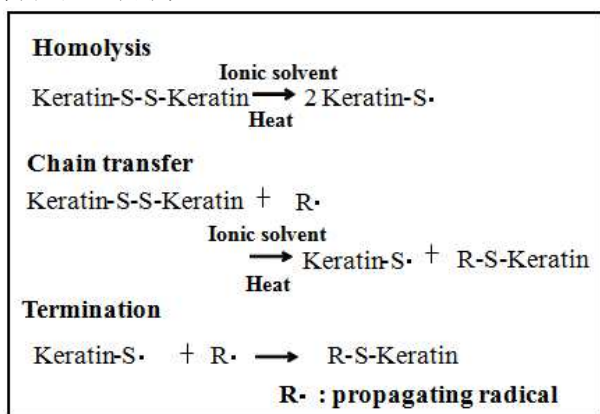
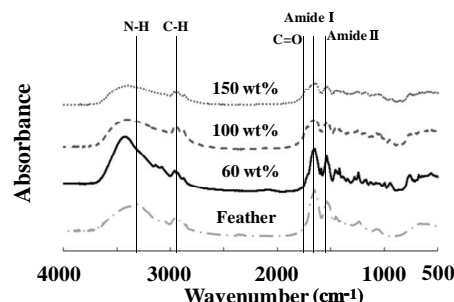


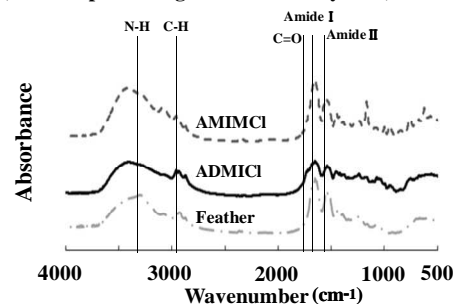
Fig.1. Mechanism of graft copolymerization.

3. 結果と考察

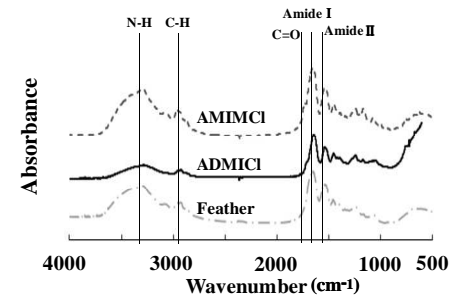
3.1 FT-IR 計測 図 2 に実験によって得られたケラチンの FT-IR を示す。(a) は ADMICI と AIBN により鶏羽を溶解した後 EA を重合し、EA の重量分率の影響を調べた。(b) はイオン液体の種類による影響、(c) は各イオン液体においてアクリル系モノマーに MMA を用いたときの影響を調べた。図 2 (a) から EA を加えた量に関わらずアクリル酸由来の 1750 cm⁻¹ と 1260 cm⁻¹ にピークがみられたことから、鶏羽に EA が付加したことがわかった。また EA 量の増加に伴い強いピークが得られた。図 2 (b) から ADMICI および AMIMCI を用いて得られたグラフト共重合体にもそれぞれアクリル酸エステル由来の吸収がみられたことから鶏羽を溶解する溶媒が異なった場合でも EA を付加できることがわかった。図 2 (c) から重合するアクリル系モノマーを MMA に変更した場合も得られたグラフト共重合体にアクリル酸エステル由来の吸収がみられたことから異なるアクリル系モノマーであっても鶏羽に付加できることがわかった。



(a) FT-IR spectra of grafted keratin by EA (ADMICI).



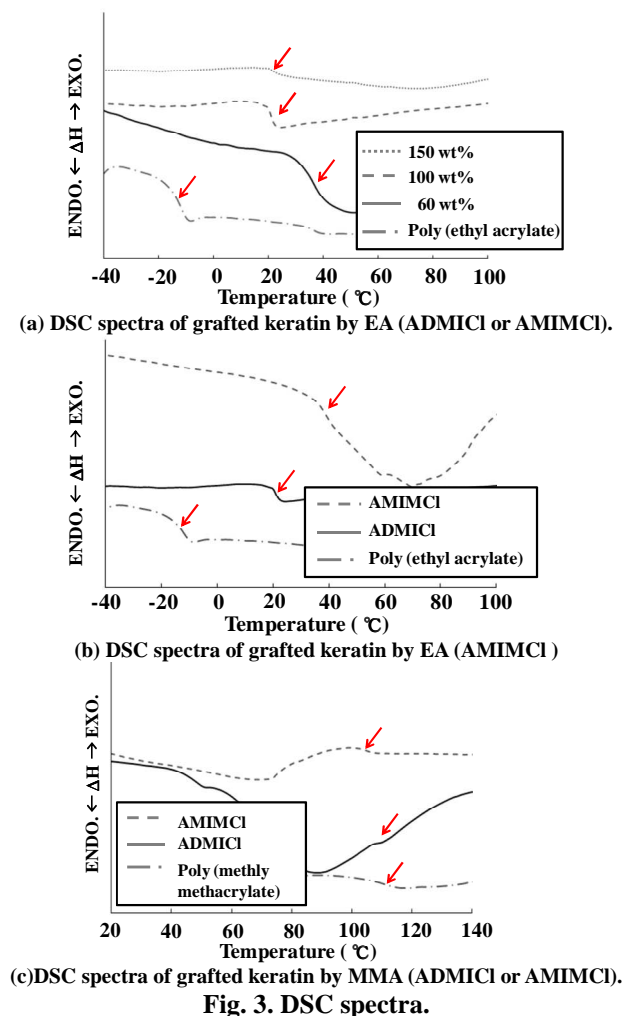
(b) FT-IR spectra of grafted keratin by EA (AMIMCI or AMIMCI)



(c) FT-IR spectra of grafted keratin by MMA.

Fig. 2. FT-IR spectra.

3.2 DSC 計測 図3に実験によって得られたケラチンのDSCを示す。(a)はADMICIとAIBNにより鶏羽を溶解した後EAを重合し,EAの重量分率の影響を調べた。(b)はイオン液体の種類による影響,(c)は各イオン液体においてアクリル系モノマーにMMAを用いたときの影響を調べた。図3(a)からEAのガラス転移温度は -20°C であり,鶏羽がEAを拘束したためガラス転移温度が上昇したと推測される。鶏羽溶解時に加えたEA量が増加に伴いガラス転移温度はEAに近づいていくことが確認された。図3(b)からADMICIおよびAMIMCIにより鶏羽を溶解した後EAを重合し得られたグラフト共重合体はそれぞれ 29.8°C , 31.5°C にガラス転移温度がみられた。イオン液体の違いに関わらずEAが重合したことが確認された。図3(c)からMMAのガラス転移温度は 110°C 付近であり,MMAを付加した鶏羽もガラス転移温度が確認されたことから異なるアクリル系モノマーであっても鶏羽に付加できることがわかった。



3.3 フィルム成膜 AMIMCIまたはADMICIを用い,EA(鶏羽に対し100 wt%)を重合し得られたグラフト共重合体およびAMIMCIまたは

ADMICIを用い,MMA(鶏羽に対し100 wt%)を重合し得られたグラフト共重合体を有機溶媒である N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)に加熱しながら溶解し, 150°C のオーブンで乾燥する方法でほぼ均一なフィルムを成膜した(図4(a),(b),(c),(d)).また1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)やジメチルスルホキシド(DMSO)にも溶解した。

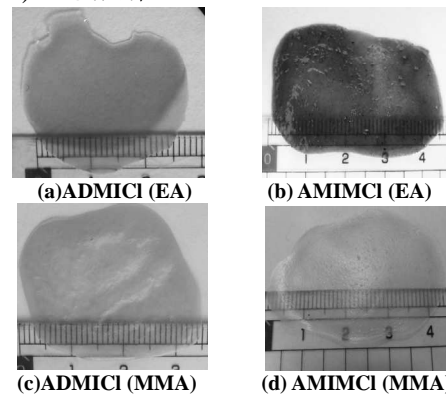


Fig. 4. Digital photographs of films separated from grafted feather.

3.4 強度測定 3.3で成膜したフィルムの引張試験を行い,機械特性を測定した。計測したヤング率の値を表1に示す。どちらのイオン液体を用いた場合もEAを重合した場合に比べMMAを重合した鶏羽のヤング率は高い値となった。またMMAのヤング率は $1.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ 程度であり,鶏羽にグラフトするモノマーに依存して物性を变化したことが明らかになった。しかし,EAを用いた試料は計測前に亀裂や破れてしまったものがあり,十分なサンプルで計測できず,MMAを用いた場合もフィルム表面に残留物が残っていることがあり値にバラつき改良点がある。

Table 1. Young's modulus of films from grafted feather.

	ADMICI		AMIMCI	
	EA	MMA	EA	MMA
Young's modulus (MPa)	$1.1 \times 10 \pm 3.9$	$8.6 \times 10^2 \pm 4.5$	$1.1 \times 10^2 \pm 9.7$	$9.2 \times 10^2 \pm 15$

4. まとめ

本研究では,鶏羽を溶解するイオン液体中に重合開始剤を加えることでラジカルを発生させ,ジスルフィド結合を開裂しアクリル系モノマーを加えポリアクリル酸エステルラジカルがケラチンと再結合することによってグラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合体は汎用有機溶媒に溶解し,成膜することができた。

参考文献

1) 菊池俊彦, "ケラチンを用いた機能性材料の研究", 筑波大学学位論文, 2010.