

〈第 68 回鈴木賞 準賞〉

カゼインプラスチックの形状について

静岡県立清水東高等学校

3 年 土戸海人 他 5 名

1 動機

カゼインプラスチックとは、牛乳に最も多く含まれるたんぱく質であるカゼインを主成分としたプラスチックで、自然環境下で H_2O と CO_2 に分解されるという「生分解性」を持つ、生分解性プラスチックの一種である。この性質のため、生分解性プラスチックというのは環境に優しく、環境問題が叫ばれる現代において、これから更に需要が高まると考えられている。

しかし、牛乳という身近なものから作られるプラスチックであるにも関わらず、このカゼインプラスチックは未だ使用用途が狭いという問題を抱えている。現在使われているカゼインプラスチックの製品はボタンや印鑑などであって、プラスチックの特性を考慮すると、使用例はかなり少ないように思われる。そのため広く普及しているプラスチック製品である、ビニール袋やストロー、更にはボトルなどといった形への加工が出来ないか、詳しく調べることにした。

2 研究の目的

今回の研究では、カゼインプラスチックの特性である、「生分解性を生かした製品への加工を目標とし、具体的には「ポイ捨てしても自然環境下で分解される薄膜」と「海洋中に残らず分解されるカゼイン糸」の作成を目指して、実験を行った。

3 研究の方法

(1) 『従来のカゼインプラスチック』

カゼインとはリン酸化タンパク質の一種である。また、牛乳中では負の電荷を帯びたカルシウム-カゼイン-リン酸複合体としてゾルの形で存在し、中でも κ -カゼインの働きにより、カゼインミセルを形成している。

カゼインプラスチックを作成するには、酸を加えることで負の電荷が打ち消され(電荷が 0 に打ち消される pH を等電点という)、溶液中でカゼイン同士の反発が無くなることで、カゼインが沈殿する。

この沈殿物を乾燥させることで水分子が抜け、強く結びつき(縮合)、軽量で高い強度と生分解性を持つカゼインプラスチックを作成することが出来る。

(2) 『カゼインにおける糸への加工』

本研究で目指す「糸」とは、釣り糸のように細長く、ある程度の耐久力がある状態を指す。

ア 実験①「カゼイン糸の試作」

目的 カゼインから糸を作る方法を探る。カゼイン製品の一つである「カゼイン糊(カゼインを塩基に溶かして作る天然系接着剤)」を参考にして、カゼインを塩基性水溶液中に溶かし、その後中和することで発生する溶液の粘性を利用して、カゼイン糸を形成することを考えた。

方法 1.0mol/L の水酸化ナトリウム水溶液にカゼイン(乳製、ここからは特に断りがなくとも乳製である)5.0g を溶かす。このカゼイン水溶液を加熱しつつガラス棒で攪拌し、そして 10 倍希釈

した酢酸を徐々に入れ溶液を中和しながらカゼインを沈殿させた。その沈殿物に含まれている水を蒸発させることで、カゼイン糸を作れるような粘り気を出させた。

結果) 加熱する中でカゼインに多少の粘り気は出たが、糸を形成できるほどの粘り気は得られなかった。沈殿物は指で触ると脆く崩れてしまった。

考察) 単純に水溶液にただのカゼインでは、糸に成形することは難しいということが分かった。

イ 追加考察1「糸の工業的製法からカゼイン糸の作り方を探る」

ここで、糸の工業的な製法を調べ、そこからカゼイン糸の作成のヒントを得ることにした。

まず糸の工業的製法として、以下の5つが挙げられる。

(ア)溶解紡糸: 原料を熱で溶かし、口金から押し出して繊維状にした後、冷やして固める。

(イ)乾式紡糸: 原料を熱で気化する溶剤に溶かした状態で、金口から押し出し、溶剤を蒸発させる。

(ウ)湿式紡糸: 原料を溶剤に溶かした状態で、凝固浴と呼ばれる溶液中で口金から押し出して化学反応させた後、溶剤を除去する。

(エ)ゲル紡糸: 柔軟な高分子を、分子が引き伸ばしやすい中間段階を経て、非常に高倍率に延伸する。

(オ)液晶紡糸: 高分子材料の液晶状態(液体のような流動性を持ちながら分子がある規則性を持った配列している状態)を利用し、高度に分子鎖を結合させながら紡糸をする。

このうち、iiの製法は実験①に近い手法であった。それを含めて本研究では、下線を引いた3つの方法について、カゼイン糸の作成を試みた。

また、下線を引いていないiとvに関しては、カゼインの融解が難しいこと、カゼインが液晶状態をとるのかを、ネットや文献などで調べても分からなかったことから、実験を行わなかった。

ウ 実験②「糸の作成 I (湿式紡糸)」

目的) 湿式紡糸による繊維の一つであり、教科書にも載っていたビスコースレーヨンの製法を参考にして、カゼイン糸を作成する。ビスコースレーヨンを選んだのは、比べたときに生分解性に優れていたり、加工に必要なヒドロキシ基を持っていたりなど、共通点があるためである。

方法) カゼインを濃水酸化ナトリウム溶液と反応させ、酸として働くヒドロキシ基を中和する。次に二硫化炭素と反応させた後、希水酸化ナトリウム溶液に溶かし、粘性の強いコロイド溶液を作成する。その後、注射器で希硫酸中に溶液を析出させ、カゼインを繊維状に再生する。

結果) ある程度強度のある糸を作ることが出来たものの、すぐに切れてしまう脆い糸であった。

考察) この方法で作成した糸では、強度が不十分であった。



(写真1) 作成したコロイド



(写真2) 湿式紡糸による糸

エ 追加考察2「糸の紡績におけるドラフト工程」

湿式紡糸が失敗した原因を探るべく紡糸工程に着目したところ、紡糸工場では糸を作る際に、ドラフト(延伸、引き伸ばし)工程を行っていることが分かった。この工程には、固まっていない太い

状態の糸を細く引き伸ばし、繊維を構成する分子の配列を整えて、糸としての強度を上げる働きがある。今回の湿式紡糸では、希硫酸中でドラフト工程が行えず、十分な強度を確保できないため、カゼイン糸を作る上では不向きな製法であると考えた。

オ 実験③「カゼインの溶解と pH の関係を調べる実験」

目的) ゲル紡糸を行うために、カゼインがもっともよく溶ける pH を調べ、“分子を引き伸ばしやすい中間段階”を探る。

方法) 1.0mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 20ml にカゼイン 10g を入れる。この溶液をガスバーナーで加熱した後、0.10mol/L 酢酸水溶液を 5.0ml ずつ入れ、目視で濁度が最も低くなる量を探す。

結果) 酢酸水溶液を 20ml 入れたとき、もっとも濁度が低かった。そしてこの溶液を冷ましたところ粘性が増し、再び過熱すると液状に戻った。この反応は加熱、冷却、を繰り返しても続いた。

考察) ゲル紡糸を行う上での最適な比率として、1.0mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 20ml あたりにカゼイン 10g と、加熱の後に 0.10mol/L 酢酸水溶液を 20ml 注げばよいことが分かった。またこの溶液は、加熱すると粘度が減少し、冷却することで段々と粘度が上昇するという性質を持ったため、熱可塑性を持ったゲル状のカゼインに変化したのではないかと考えた。

カ 実験④「糸の作成Ⅱ (ゲル紡糸)」

目的) 糸の工業的製法の中でも、ゲル紡糸法を参考にしながらカゼイン糸を作成する。

方法) 実験③で調べた比率のカゼイン溶液を作成して、ガスバーナーある程度加熱し、粘り気が出たところでカゼイン溶液を細く引き伸ばした。そして、出来上がった細長いカゼインを乾燥させ、糸を作った。

結果) 実験②の湿式紡糸よりはボロボロとはせず、目標に近い、細長い糸状のカゼインにすることは出来た。しかしまだ糸としての強度は足りず、力を加えるとすぐに折れてしまった。

(写真3) 実験④作成したカゼイン糸



考察) 含まれていた水分が蒸発したことによって空間が生まれ、カゼイン同士が隙間なく結合することが出来ずに、柔軟性に乏しい糸となってしまったと考えた。

キ 追加考察3「生分解性プラスチックと可塑剤」

作成したカゼイン糸の柔軟性が足りないという問題を解決すべく、今までに開発されている様々な生分解性プラスチックについて調べた。すると、多くの企業の中で開発される生分解性プラスチックには、可塑剤を添加することで、用途に合わせた柔軟性を与えたり、加工しやすくしたりすることがあると分かった。

そこで、私たちが作成した糸にも適度に可塑剤を添加し、耐久性に優れた糸を作れると考えた。

ク 実験⑤「糸の作成Ⅲ (ゲル紡糸+可塑剤)」

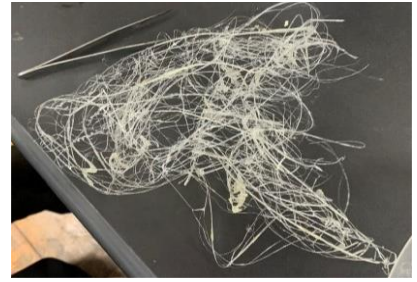
目的) 実験④の結果と、追加考察3を踏まえ、より柔軟性のある糸を作る。

方法) 実験④と同様に溶液を作り、加熱を止めた後に可塑剤のグリセリンを加え、糸を作成した。

※可塑剤であるグリセリンの少量の添加では、生分解性に影響はない。

結果) 多少の力を加えても折れにくく、千切れにくい糸となった。また、糸を完全に折り曲げても折れることはなく、元に戻るほどの柔軟性があった。

考察) 可塑剤であるグリセリンを添加し、カゼインと複合化することで、カゼイン中のポリマー鎖が隙間なく繋ぎ合わされ、強度と柔軟性を得ることが出来たと考えた。



(写真4) 実験⑤で作成したカゼイン糸

ケ 追加考察4「カゼインの熱硬化性と熱可塑性」

この研究をクラスで発表した際に、「カゼインプラスチックは熱硬化性のプラスチックであるため、糸や薄膜といった加工は不適切なのではないか」というご指摘を頂いた。ここで言う“熱硬化性”とは、「物質が加熱されることで硬化し、その後分子間に形成される『架橋結合』によって液状に戻らなくなるという性質」のことを指す。またよく対比される性質として“熱可塑性”があり、「物質が加熱されることで可塑性(固体に力を加えて変形させたとき、その力を除いても元に戻らない性質)を獲得する性質」を指している。分かりやすい例として、熱硬化性は「柔らかいビスケット生地に通すと硬いビスケットになる」こと、熱可塑性は「チョコレートを加熱すると溶ける」ことが挙げられる。研究の動機で述べたボタンや印鑑は、カゼインの熱硬化性を利用した製品であり、私たちが目指す糸や薄膜といった製品は、熱可塑性を生かしたものである。

それではカゼインは熱可塑性を示さないのかというと、そうではなく、文献(論文)によれば中性では熱硬化性のプラスチックを形成し、酸性条件下ではカゼインが加熱によりゲル化し、熱可塑性を持つプラスチックとなることが分かった。しかし実験③、④、⑤では、酸と塩基の量的関係からも、溶液は塩基性になっていることが分かる。これは実験①で参考にしたカゼイン糊と同じ状態である。そしてこの、カゼイン糊というのは、詳しく調べてみると架橋型接着剤と呼ばれる、分子間に架橋結合を形成する状態であり、熱硬化性を示すことが分かった。そのため、実験③の「熱可塑性を持ったゲル状のカゼイン」という考察は、間違っていると考えられる。実験③のカゼイン溶液が結果のような性質を示したのは、溶液中のすべての分子が架橋結合を形成していなかったためであろう。

しかし実験⑤では、糸に近い状態のカゼインの作成が可能であったことが分かり、その点も含め、カゼインへの熱可塑性の付与についての考察は今後の課題とした。

(3)『カゼインにおける薄膜状への加工』

本研究で目指す「薄膜状」とは、薄く伸縮性を持ちながら、耐久性にも優れる状態を指す。

ア 実験⑥「薄膜状のカゼインプラスチックの試作」

目的) カゼインを薄く伸縮性、耐久力を持つ薄膜状に加工を行い、考察を行う。

方法) 1.0mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 100ml にカゼイン 5.0g を溶解した後、10 倍希釈した酢酸を徐々に入れて、pH を 4.2~4.6(等電点)に調整し、カゼインを沈殿させる。そして沈殿物を取り出して水を絞り、電子レンジ 500W で 2 分加熱をすることで、カゼインが膨張するため、それを利用して膜を作る。



結果) 3 回の実験を行った結果、1, 2 回目は少し焦げていて隙 (写真5) 実験⑥の 2 回目の実験

間の多い、脆い膜が出来た。またとても乾燥していた。
3回目では焦げがなく、多少の柔軟性を持つ膜を作ることが出来た。しかし数日放置すると乾燥したためか、触ると脆く崩れてしまった。

考察) ここでのカゼインの膜の柔軟性は、どれだけ水分が含まれているかに依存しているため、時間が経つと強度が下がってしまう。またこの実験方法では、実験ごとにある程度の誤差が生じてしまうことが分かった。



(写真6) 実験⑥の3回目の実験

イ 実験⑦「薄膜状のカゼインプラスチックの作成Ⅰ」

目的) 実験③の溶液を使用し、再度薄膜状のカゼインプラスチックの作成を試みる。

方法) 1.0mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 20ml にカゼイン 10g を溶解する。十分に溶解したら、加熱を続けながら 0.10mol/L 酢酸を 20ml 加え、溶液をゾル状にする。加熱を終えた後、ホイルシートに液体を垂らしてヘラで薄く伸ばし、乾燥させた。



結果) いくつか作成した中で、1つだけ薄膜状に加工することに成功した。しかし、その他の殆どは乾燥しているために耐久力や柔軟性に乏しく、力を加えると割れてしまった。(写真7) 実験⑦で作成した薄膜

考察) 出来上がったカゼインの厚さが、1mm ほどと薄膜にしては厚過ぎたと考えられる。ホイルシート上に薄く、均等に広げる作業が必要であり、また、場所によって濃度勾配があったため、綺麗な薄膜状に加工出来なかったと考えられる。

ウ 実験⑧「薄膜状のカゼインプラスチックの作成Ⅱ」

目的) 実験⑦の考察のような、均等に広げることや濃度勾配といった課題は、大がかりな設備がないと難しいことが分かったため、柔軟性を与える手段として、糸と同様に可塑剤を添加し、考察を行う。

方法) 実験⑦と同様の方法でカゼイン溶液を作成し、中に可塑剤としてグリセリンを添加する。

結果) かなり綺麗で大きな膜を作ることが出来た。実験⑦で出来たものと比べ、引っ張っても破れにくく、折っても割れることがない。

考察) 可塑剤を添加することで、糸と同様に柔軟性を確保した薄膜を作成することが出来た。なので、薄膜状のカゼインの作成にも可塑剤は有効であると考えた。



(写真8) 実験⑧で作成した薄膜

4 まとめ

カゼインプラスチックの加工を工夫することで、今までとは異なった形で利用することが出来た。この加工にはカゼイン粉末を塩基性の水溶液に十分溶解した溶液として利用することが不可欠であった。またこの溶液のみでは、すぐに乾燥してしまい脆く崩れやすくなるため、可塑剤を添加する必要があることも分かった。以上の方法で、カゼインを糸状と薄膜状にすることが可能となる。

5 今後の展望

(1)カゼインへの熱可塑性の付与

酸性条件下でのカゼイン糸の作成方法を探り、熱可塑性を持つ糸の作成をしていきたい。

(2)カゼイン糸の耐久性の向上と、強度の測定

この研究である程度の強度は確保できたものの、一般的な糸に比べれば劣ってしまう。工場で行われるような「撚り」をかける工程など、糸の強度を上げる手段は多くあるため、カゼインに合った加工方法を採用したい。また、強度が具体的な数値で表せていないため、比較の上で必要だと考えた。

(3)海洋中での分解における厳密な調査

本研究でカゼイン糸は、海に取り残されてしまうことの多い、釣り糸としての利用を想定している。そのため、海洋中でのカゼイン糸の分解を調べる必要があった。海水を採取し、目視で分解を確認したものの、実用化においては不十分である。したがってより厳密に、「日本バイオプラスチック協会」の生分解性プラスチックの基準にのっとり、調査を行っていきたい。

(4)様々な可塑剤の使用

耐熱性や耐候性を付与するもの、また可塑剤自体が低揮発性のものなど様々あるため、使う可塑剤を変えることによって、幅広い用途にカゼインプラスチックを応用していきたい。

6 参考文献

(1)創成化学工学実験 (2021 年/ 2 月/ 3 日)

<https://www.ichinoseki.ac.jp/che-site/sosei/hei27/hei27-01.html>

(2)牛乳からできたボタンってご存じですか？-クロップオザキの社長ブログ(2021 年/ 2 月/ 3 日)

<http://ceo.cropozaki.com/accessories/about-button/casein-button20180712/#i-5>

(3) α -カゼイン(90-95)/83471-50-5 (2021 年/ 2 月/ 3 日)

https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_JP_CB3189234.html

(4)熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とは？ 湯本電機株式会社 (2021 年/ 3 月/13 日)

<https://www.yumoto.jp/material-onepoint/thermoplastic-thermosetting>

(5)(論文)「酸性条件下におけるカゼインの熱挙動特性-J-Stage」著者:中野智木 (2021 年/ 3 月/13 日)

https://www.jstage.jst.go.jp/article/milk/67/3/67_186/_article/-char/ja

(6)紡糸 日本化学繊維協会(化繊協会) (2021 年/ 3 月/13 日)

https://www.jcfa.gr.jp/about_kasen/knowledge/word/04.html

(7)でん粉由来のバイオプラスチック 農畜産業振興機構 (2021 年/ 3 月/13 日)

https://www.alic.go.jp/joho-d/joho08_000076.html

(8)プラスチックのお話 (2021 年/ 3 月/13 日)

http://www.orientblack.com/jushi/jushi_1.html