

—生物由来高分子を工業原料に—

細川 純^{*} Hosokawa Jun

元工業技術院四国工業技術試験所／(独)産業技術総合研究所

はじめに

産総研四国センター（旧工業技術院四国工業技術試験所）における紙パルプ製造研究から出発した”生物由来高分子を用いた工業原料化研究”について、担当した研究プロジェクト・テーマを振り返ってみた。取り上げた研究対象は、紙パルプの木材セルロース成分と、カニ殻甲殻成分のキチン・キトサン、絹蛋白のフィブロインなどである。従来、生物由来高分子については木材加工や機能性食品などの応用研究は多く見られるが、工業原料化への研究は酢酸セルロースなど一部を除くと盛んではなかった。

我々の研究テーマの実用化（企業の製造工程に技術が取り入れられたあるいは試供品サンプル製造に至った）・商品化（製品販売に至った）については成功した例もいくつかあるが、残念ながら失敗したものがほとんどである。あの時にこうやっていれば良かったなど反省しきりであるが、今となってはこれらのプロジェクトの研究余話、秘話をここに記させていただき、皆様に読んでいただいて研究を進める上で参考にしていただければと思う。

その1 紙パルプ製造工場排水の高度処理技術開発プロジェクト

私の工業技術院四国工業技術試験所への入所は1972年であり、当時は高松市の田んぼの中の試験場所であった。四国工業技術試験所の前身は香川県立工業試験場であり、工業技術院大阪工業技術試験所の支所等を経て5年前に独立したばかりであった。独立当時は香川県の有力産業であった紙パルプ産業、溶接熔断工業、製塩産業の試験分析や技術指導が主体であったが、工業技術院直属の国立研究所となったからにはこれらの業務を研究開発にステップアップすることが至上命題となった。そのため、紙パルプ分野では製造工程で排出される排水や大気による瀬戸内海環境汚染・公害を低減防止する研究に舵が切られた。

私の入所後の研究の手始めは、従来の製紙工場でパルプ製造工程中に排出される高濃度有機排水の処理技術開発を目的とした公害対策プロジェクト研究であり、私は有機化学研究室メンバーとして既にスタートしていたプロジェクトの処理水脱塩研究に5年間従事した。このプロジェクトで開発された公害対策技術は、住友重機(株)および大昭和製紙(株)との共同研究を行った後、(財)造水促進センターにおいて300トン／日の紙パルプ廃水処理テストプラントの実証設計に活かされ、データ取得のための長期試験運転が行われた¹⁾。

このプロジェクトは紙パルプ公害対策のテーマであり、プロジェクト終了後に紙パルプ

分野の研究をどのような方向に発展させるかが、有機化学研究室の課題となった。

「参考文献」

1)クラフトパルプ廃水の消石灰処理及び活性炭吸着処理の基礎研究

紙パルプ技術協会誌 33巻11号, 頁709-717, 1979年 赤松勲、上嶋洋、藤井利郎、細川純

その2 紙パルプのオゾン漂白技術の開発

1974年になると、有機化学研究室長であった木村裕氏（後に所長）が、「クラフトパルプ廃液は何とか浄化処理できたが、パルプ漂白で出る廃水は浄化処理が困難だ。ならば漂白工程自体を塩素から酸素系漂白剤に転換して処理しやすくするしかないだろう。酸素系漂白剤としてはオゾンを使おう。オゾンなら漂白後に酸素に変化して無害だから」と提案された。オゾンは高圧電気放電で作るが、塩素よりも非常に高価である。私自身は心の中では「オゾンはコストがかかり過ぎてパルプ漂白の採算が合わないだろう。研究のための研究になるのだろうか」くらいに思っていたが、今から考えれば木村室長の発想は慧眼であった。

その当時の日本の上質白色紙を作る紙パルプ工場周辺では、大気は塩素の臭いが強烈で胸苦しくなるほどであった。またパルプ漂白廃水には塩素化有機物が混じっており、そのため廃水浄化は困難であった。

数年間研究を行った後に環境庁から公害特別研究プロジェクト予算がつき、高効率でオゾン漂白する技術の開発、漂白の際の木材パルプ繊維の劣化損傷抑制技術の開発、紙の白色度を向上させ色戻りしないようにする技術の開発、得られたパルプの強度解析研究などの研究分担を室内チームとして行うことになった。私はオゾン漂白によるパルプの白色度向上と色戻り防止研究を担当した。たまたま実験室にあった高圧電気放電オゾン発生器を使ってパルプ漂白・洗浄を繰り返し、得られた漂白パルプの性質を調べた研究成果は満足行くものであった²⁾³⁾。室員の上嶋洋氏たちは東京大学農学部と組んで、セルロース繊維の損傷を最大限抑制してパルプ強度を保持できる技術を開発し、学会等で注目された。私の担当では、オゾンでパルプのセルロース繊維に生じるカルボニル残基を酸化処理することにより色戻りを防止でき、紙の白さが保持されることなども分かった⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

この一連のチーム研究「パルプのオゾン漂白に関する研究」（四国工業技術試験所：小林武、細川純、久保隆昌、木村裕、赤松勲、上嶋洋、藤井利郎）に対して、日本紙パルプ産業界などで構成される紙パルプ技術協会から昭和51年度紙パルプ技術協会賞が授与された。

日本の紙パルプ業界は厳しくなりつつあった環境規制をクリアーするために、四国工業技術試験所のオゾン漂白研究に注目していたが、工場既設の塩素漂白設備に改良を加えれば塩素漂白からオゾン漂白への切り替えが可能であると判断し、オゾン漂白の実用化研究

に注力し始めた。本腰を入れると企業は早い。オゾン漂白の研究とともに高能率オゾン発生装置開発も電機メーカーと共に積極的に推し進めてオゾン製造のコスト削減にも成功し、私たちの実験室での研究終了後10年も経たないうちに、日本の大手紙パルプ企業のほとんどは塩素漂白（塩素-アルカリ抽出の5回程度繰り返し）から撤退してしまい、オゾン漂白に転換し終えてしまった。大企業が本気になりさえすれば、実用化のスピードは速いと感心した次第であった。ちなみに日本での上質紙向け木材化学パルプ生産量は年間970万トンと莫大な量であるが、今やそのパルプの殆どがオゾン漂白されている。正確に言うクラフトパルプは「酸素蒸解-オゾン漂白-二酸化塩素後処理」が現在の日本での紙パルプ漂白工程の標準となり、皆さんが使っている白い紙はオゾン漂白されているものがほとんどである。

四国工業技術試験所でのパルプ廃水の浄化研究や上質紙用パルプのオゾン漂白研究は、ほんの先駆けに過ぎない。紙パルプ企業等がその後競って実用化技術を研究開発した結果をパルプ産業界が取り入れ、紙パルプ工場からの水質・大気公害防止の課題をクリアしたものである。現在はもう我々が紙パルプ工場へ行っても胸苦しくなるようなことは無いし、40年前にヘドロの海と揶揄されていた瀬戸内海も、紙パルプ工場を含む全業種の工場排水排出規制によって浄化が進み、見違えるくらいにきれいになった。今では海苔養殖業者から、海中の栄養分が不足してノリの育ちが悪くて困ると苦情が出るほどである。

四国工業技術試験所のオゾン漂白研究は公害対策プロジェクトであったため特許などは申請しなかったが、実用化の影響と紙パルプ企業で使われたオゾン漂白装置の規模は巨大であった。国立研究所職員として紙パルプ産業の環境対策技術開発に貢献できたことは、非常に有り難いことであった。

「参考文献」

2)パルプのオゾン漂白に及ぼすパルプシートの厚さ並びにpHの影響

紙パルプ技術協会誌 30巻4号, 頁226-231, 1976年 細川純、小林武、久保隆昌、木村裕

3)多段オゾン漂白法の効果

紙パルプ技術協会誌 30巻6号, 頁330-335, 1976年 小林武、細川純、久保隆昌、木村裕

4)過酸化水素によるオゾン漂白KPの色戻り防止処理

紙パルプ技術協会誌 30巻8号, 頁450-455, 1976年 細川純、小林武、久保隆昌、木村裕

5)オゾン漂白パルプの色戻りに関する研究(第1報:オゾン漂白KPの特性と色戻り)

木材学会誌 22巻12号, 頁683-688, 1976年 細川純、小林武、久保隆昌、木村裕

6)オゾン漂白パルプの色戻りに関する研究(第2報:色戻り関与の官能基)

木材学会誌 24巻9号, 頁638-642, 1978年 細川純、小林武、久保隆昌、木村裕

その3 南洋材等を活用したパルプ製造技術開発

1975年に東レ(株)から小林良生氏が化学繊維紙室長として入所され、1977年から国際産

業技術特別研究（ITIT事業）や重要地域技術プロジェクトが次々と始まった。化学繊維紙研究室と有機化学研究室は他のプロジェクト遂行とも並行しながら、海外の紙パルプ研究所や四国公設試験場も加わった新しいパルプ製造技術開発に約10年間携わってゆくことになった。パルプ原料もパーム椰子の葉柄⁷⁾、パラゴムやジャイアント豆の木、ユーカリ、アカシア⁸⁾などの未活用南洋材、各種草木韌皮繊維、サトウキビ絞り滓であるバガスにまで広げた。パルプ化については、ペクチン分解酵素を使うバイオ蒸解手法、クレゾール蒸解手法あるいは蒸気加圧摩砕と化学薬品を組み合わせるケミサーモメカニカル手法などについて企業等と共同研究を行い、木材や草本などの原料毎に種々のパルプ蒸解法や漂白法を適用して得られたパルプの特性や製造コストなどを評価した。パルプ特性が良かった原料とパルプ化法については、日立造船(株)、三木特種製紙(株)、四国製紙(株)、大昭和製紙(株)、大王製紙(株)、三島製紙(株)、丸住製紙(株)、IHI、大倉工業(株)などの共同研究先あるいは技術指導先の紙パルプ企業に取り入れて実用化した。これらの具体的な成果は、A I S T研究秘話No.45 [『四国は紙國』の研究開発連携組織として歩んだ道](#)で小林良生氏が掲載されているとおりである。

「参考文献」

- 7) CHEMITHERMO-MECHANICAL PULPING OF OIL PALM FRONDS USING BUNCH ASH EXTRACT AS CHEMICALS. **Appita Journal** 42巻6号, 頁429-432, 1989年 細川純、松尾隆吉、上嶋洋、赤松勲、Husin Miswan, Ramli
- 8) CHEMITHERMO-MECHANICAL PULPING OF ACACIA AURICULIFORMIS FOR USE AS A RAW MATERIAL IN NEWSPRINT. **Appita Journal** 37巻8号, 頁658-660, 1984年 Namprasert, 小林良生、西山昌史、松尾隆吉、久保隆昌、細川純

その4 紙パルプ以外の生物由来高分子の活用研究

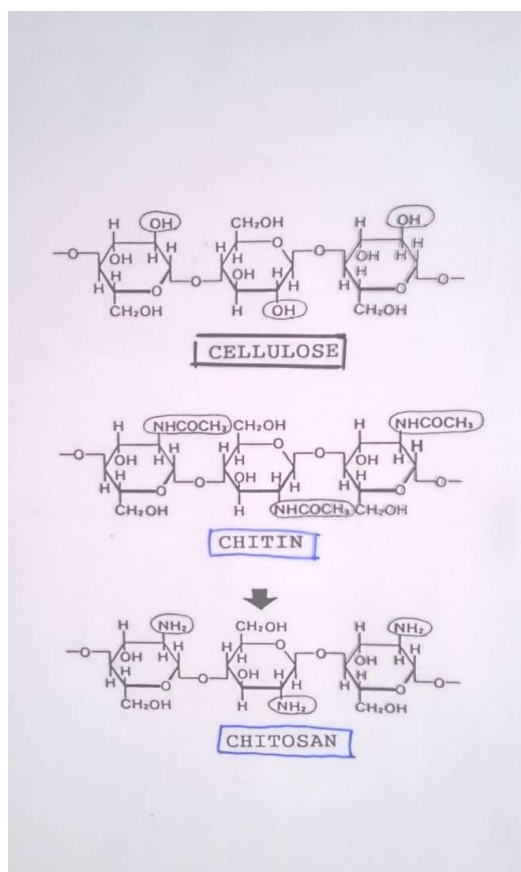
(特にキチン・キトサンを用いる生分解性シート開発)

さて、有機化学研究チームでは1988年頃になると種々の草木のパルプ原料についての蒸解手法を調べおわり、紙パルプ分野の研究として次の展開を考えることになった。そもそもパルプ原料のセルロース繊維やペクチンはいずれも生物由来高分子であり、それから紙パルプという工業製品を作ったものである。セルロースは生物由来高分子としての生産量が多く、バイオマス資源量としては地球上最大で膨大である。他にも資源量豊富で工業原料になりうる生物由来高分子としては、菌糸体やエビ、カニ、昆虫甲殻成分であるキチン・キトサンがある。資源量はセルロースに次いで多いが、それでもセルロースの1割ほどにすぎない。キトサンは生物由来高分子としても存在するが、工業的にはエビや蟹殻のキチンを熱アルカリ水溶液で脱アセチルして製造することが多い。

バイオマス資源としてデンプンやペクチンも資源量が多いが、主たる用途は食用原料で

あり工業原料に使用することは少なかった。ちなみにデンプンは人間にとって最も重要な糖質エネルギー食料であり、ペクチンはジャムの原料になる。同じ糖質であるがセルロースについては、ヒトはセルロース分解消化酵素を持たないので、食料エネルギー源にはならない。

下の図にあるようにセルロース、キチン、キトサンはいずれも糖鎖骨格を有しており、生物が進化の過程でそれぞれ作り出した天然ポリマーである。デンプンやペクチンも同様である。これらの糖鎖構造はいずれも水酸基を多量に有しており、水酸基同士が水素結合で架橋する。そのため糖鎖構造中の水酸基の位置によって水溶性（キトサン塩）であったり、水不溶性（セルロース、キチン）であったり、ゲル状（加熱デンプン、ペクチン）であったり、多様な形態をとる。水がなければこのような現象は起こらない。セルロースやキチンのような水に不溶性の直鎖ポリマーでは、生物はまず直鎖の糖鎖ポリマーを撚り合わせてマイクロフィブリルを作り、それをさらに編み上げる。それらのフィブリル類をさらに撚り合わせてセルロースの木材細胞壁や甲殻類の表皮細胞繊維を生物化学的に生産している。



セルロースの場合は、木材を薬品などで煮てパルプすなわちセルロース繊維の束を取り

出せるし、綿花であればそのままセルロース繊維束である。セルロースの場合は水素結合が強固で水中でも溶解せず、そのためにパルプを水中に分散して抄き取り、乾燥して紙を作る抄紙法が開発された。パルプ抄紙法は汎用プラスチックのように熱溶融でシートを作るよりも効率が悪そうだが、技術の積み重ねにより新聞用紙製造などでは時速100kmの高速で抄紙できるようになっている。

さて、この頃になると日本ではプラスチック製品が溢れてそのゴミ処理が環境問題になっていた。使用済みプラスチック製品は土に埋めても腐朽せず半永久的に残存する。石油からの合成物であるために腐朽菌などの細菌が取りつかないからである。多量に焼却すると高温を発生して焼却炉を傷めてしまう。合成プラスチックは便利なものだが、ゴミ廃棄後の処理に世界中で困っていた。天然素材については、細菌やキノコが数億年かけて分解消化酵素を生みだして、腐朽してエネルギー源になるようにしたものである。合成プラスチックも遠い将来には分解消化できる細菌が生まれてくるかも知れないが、残念ながら材料の進化に細菌の進化が追いついていない。結局のところ、土中で腐朽して無くなってしまふ素材の原料には、セルロースなどの生物由来の天然素材を使うしかない。そこで私たちは、木材セルロース繊維と蟹殻からのキトサンを原料に使用して、ビニルシートのような材料を作れないかと考えた。これであれば土中で腐朽分解され、燃しても安全である。

木や草の木質繊維は、セルロース鎖が撚り合わせられてセルロースマイクロフィブリルとなり、さらにセルロースマイクロフィブリルが撚りあわされて木質繊維となっている。その木質繊維を漂白処理することによって、木材中の不純物であるリグニンやヘミセルロースを取り除いたパルプを作る。紙やパルプは基本的に漂白された木質繊維から成り立っているが、これを抄紙法でシート化してもいわゆる紙であり白色不透明素材にしかない。繊維同士は水素結合で仮に接着している状態だから、水に漬ければ元の木質繊維に戻ってしまう。しかしながら、木質繊維に高圧の機械的衝撃を加えてセルロースマイクロフィブリルまで解きほぐしてやると水中で懸濁分散する状態となり、乾燥後は半透明のシートを得ることができる。なお、セルロースマイクロフィブリルはパルプと比較してあまりに微細であるために紙製造のような抄紙手法は採れず、シートを得るには懸濁水溶液を乾燥して水を飛ばす必要がある。乾燥シートは、水に漬ければやはり分散して元のマイクロフィブリルに戻ってしまう。

一方、エビや蟹の甲殻成分でありカビ細胞壁にも含まれるキチン質も資源量の大きな生物資源であるが、水には溶けない。しかしキチン質の一種であるキトサンはキチン質にも一部含まれているほか、キチンを熱アルカリ水で処理して得ることもできる。このキトサンは糖鎖アミノ基が塩型になれば水溶性になる、すなわち希薄な酸性水には溶ける。この透明なキトサン水溶液は乾燥すればシートやフィルムなどの固体になるが、水を加えれば再び溶けてしまう性質がある。

しかし、セルロースマイクロフィブリルとキトサン水溶液を混合した溶液であれば、乾燥後に水に溶けないシートとなることが分かった。これは後に、セルロースマイクロフィブリルには漂白損傷等で生じたカルボニル基が僅かに存在しており、このカルボニル基とキトサンのアミノ基が結合して両者の間にシフ塩基架橋ができていたためだと理解できた。このセルロースマイクロフィブリルとキトサン架橋物は、土中に埋蔵しておく数ヶ月で土壌微生物によって分解されることも分かった。石油系プラスチックが土中で分解されず残存するのとは比べてゴミ処理可能な素材という面では画期的であった⁹⁻¹³⁾。

この一連の研究「微生物分解性プラスチックの開発¹⁵⁾」については、材料物性研究室長の西山昌史氏及び私に(財)環境調査センターと日刊工業新聞社から平成3年度環境賞(環境庁長官優秀賞)が授与された。

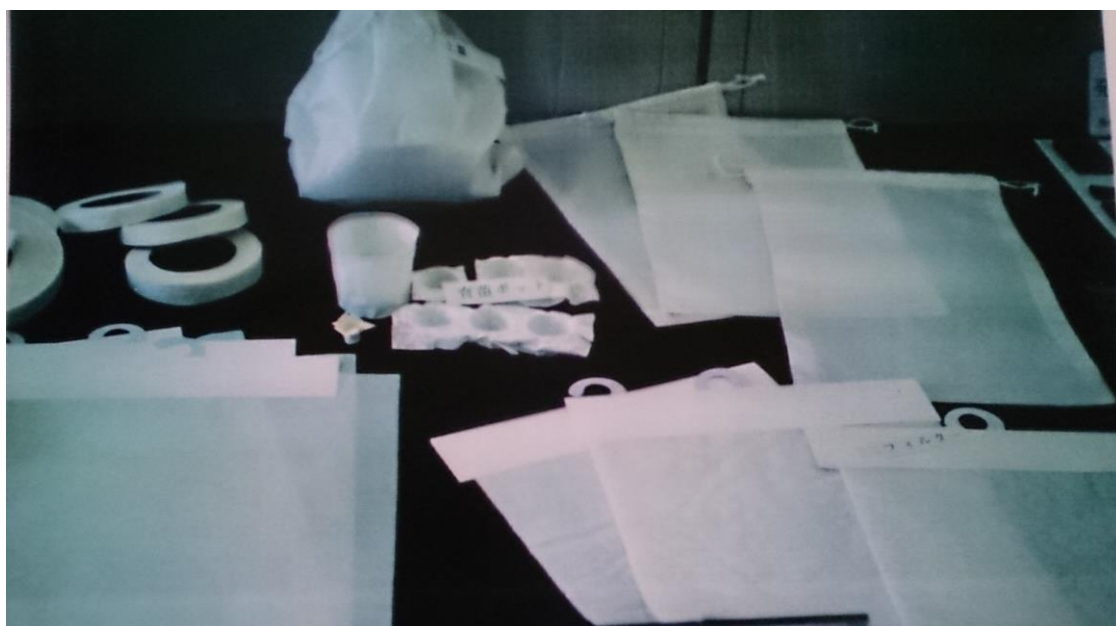
この研究の実用化の検討のため企業との共同研究が始まり、O社(プラスチック工業系企業)やA社(化学工業系企業)ではシート製造を担当していただいた。セルロースマイクロフィブリル-キトサン酢酸塩水溶液を流延して乾燥すれば、下の写真のような半透明シートができた。水溶液中にグリセリン系などの柔軟剤を添加しておけば、柔軟なセルロース-キトサンからなるシートが得られた。シートの引っ張り強さも十分であった。A社と新技術開発事業団との共同研究も始まり、その予算で半透明シートの製造パイロットプラントが設計されて、A社は開発事業団から研究開発の成功が認定された。



N社(ゴム工業系企業)とはスポンジ発泡体製造の共同研究を行った。水溶液に発泡剤を入れておき加熱乾燥すれば、次の写真のような種々のスポンジ体できた。



また、K社（不織布関係企業）とはセルロース不織布のバインダーとしての用途が検討された。使用後にそのまま微生物分解される下の写真のような農業用資材を作ろうと言うことであった。



この他の応用についても、いくつかの共同研究をスタートさせた。プラスチック廃棄物の環境汚染が問題となっていた時代であったため、土壌中で分解するプラスチックへの興味が大きかったのであろう。

しかしながらこの研究の実用化・商品化は製造コストの問題があり、あまり芳しくはなかった。石油系プラスチックは一般的に加熱すれば熔融し、インフレーション成形などに適している素材である。それに対してこのセルロースキトサン系素材は、水溶液を乾燥しながらシートやスポンジを作る手法をとるため、成形に時間とコストがかかる。自然分解しゴミ処理しやすいだけでは製造コストを賄えないことが最大の難点であり、なかなか商品化に至らなかった。

ところが数年後になって、あるメーカーがこの技術を使って機能性化粧品用スポンジを製造し広く販売していることが、共同研究先企業のN社の調査により判明した。N社と我々が知財取得した素材スポンジ製造特許が無断使用されていたのである。我々だけの特許であれば我々には十分な調査能力はないため、無断使用されていることなど全く気がつかなかったであろう。N社の嚴重抗議によってその企業から特許料が支払われることになり、工業技術院にも百数十万円の特許料が入ることになった。安価な汎用プラスチックとは異なり、自然志向の機能性化粧品用素材であれば価格が高額であっても気に入った消費者は購入してくれる。新技術製品の商品化には、このような視点も必要であると勉強させられた。

実は、私どもはこのキトサン素材が創傷治癒に有効であろうと考えて、香川医科大学と共同研究したことがある。ユニチカ(株)がキチン繊維の火傷治癒素材を病院向けに販売していたからだ。キトサンをコットンに塗布して作る我々の不織布素材は、キチン繊維よりもずっと安価に製造できる。文献を調べてみて、キトサンもキチンに劣らず創傷治癒機能があるはずと考えたのだ。香川医科大学との共同研究によって、ラットの傷をこの素材で覆ってやると傷の治りが早いとの実験結果も出たので¹⁴⁾、K社に医用素材としても検討されてはいかがですかとお誘いした。しかしながら、K社には医用素材開発の経験が無いし、厚生省の医療承認を得るには臨床試験費など数億円と長い研究期間が必要になるので難しいと断られ、そのままになってしまった。

最近になって傷絆創膏テープにキトサン・セルロース素材を使っている製品が出ていると聞く。もう我々の特許も切れてしまったので我々とは無関係だが、傷絆創膏商品に数億円の臨床試験費をかけたとも思えないので承認の便法があったのだろう。特に医療素材の商品化の場合には、許認可機関ともつながりを持っておくことが大事であると考えさせられた。

なお、この「天然高分子の複合化フィルム成形技術の研究開発」については、後の絹フィブロインの研究とも合わせて平成10年に、(財)新技術開発財団から第30回市村学術賞貢献賞を授与さ

れた。

「参考文献」

- 9) BIODEGRADABLE MATERIAL DERIVED FROM CHITOSAN AND CELLULOSE.
Proceedings of International Symposium on Biodegradable Polymers (October 29-31, 1990, Tokyo), 頁144-148, 1990年発刊 細川純、西山昌史、吉原一年、久保隆昌
- 10) BIODEGRADABLE FILM DERIVED FROM CHITOSAN AND HOMOGENIZED CELLULOSE.
Industrial & Engineering Chemistry Research 29巻5号, 頁800-805,
1990年、細川純、西山昌史、吉原一年、久保隆昌
- 11) REACTION BETWEEN CHITOSAN AND CELLULOSE ON BIODEGRADABLE COMPOSITE FILM FORMATION. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 30巻4号, 頁788-792,
1991年、細川純、西山昌史、吉原一年、久保隆昌、寺部亮
- 12) NEW APPLICATION OF CELLULOSE AND CHITOSAN FOR BIODEGRADABLE POLYMER MATERIAL., **Proceedings of the Third International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, Osaka, Japan**, 発行所 ELSEVIER, Amsterdam, (Eds. Y.Doï and K.Fukuda) p451-458, 1994年発刊、北川良一、西山昌史、細川純、久保隆昌、吉原一年、遠藤貴士、壁谷洋
- 13) BIODEGRADABLE PLASTICS DERIVED FROM MICRO FIBRILLATED CELLULOSE FIBER AND CHITOSAN. **Proceedings of Symposium of the 3rd IUMRSICAM('93 Tokyo)** 発行所 ELSEVIER, Amsterdam, p459-462, 1994年発刊、西山昌史、細川純、吉原一年、久保隆昌、壁谷洋、遠藤貴士
- 14) キトサン・セルロース不織布のラット皮膚全層欠損創への影響について
熱傷学会誌 18巻2号, 頁83-88, 1992年、松賀一訓、秦維郎、矢野健二、伊藤理(以上は香川医大)、細川純、西山昌史
- 15) A BIODEGRADABLE MATERIAL COMPOSED OF POLYSACCHARIDES.
Shikokukogyokenkyusho Hokoku 26巻3号, 頁127-132, 1995年、細川純、西山昌史、吉原一年、久保隆昌

その5 絹フィブロインを用いる鼈甲（タイマイ甲）代替素材の開発

1992年頃になって通商産業省から一つの研究テーマが舞い込んできた。ワシントン条約で鼈甲細工の原料であるタイマイ亀が捕獲禁止になるので、タイマイの甲羅の代用品を開発してみないかとのお話しであった。研究と言うよりは材料開発そのもので私としても面食らったが、他にテーマを引き受けてくれる工業技術院メンバーが居ないということで、分かりましたと御返事した。

タイマイの甲羅というのは蛋白繊維が絡み合って積層した板で出来ており、この板を加湿状態で90℃くらいに加熱すると軟化して板同士を接着させたり板の曲げ加工を行えるよ

うになる。鼈甲職人はそのような性質を利用してタイマイ甲羅の鼈甲細工をする。

私はタイマイ甲がどのようなものかも知らなかったが、長崎県工業技術センターの担当者や鼈甲職人さん達から教えてもらい、また電子顕微鏡や示差熱分析でタイマイ甲の物性を調べてみた。その結果、タイマイ甲の蛋白繊維そのものを作り出すことは無理だが、カイコが作る絹のなかの絹フィブロインとタイマイ甲の性質は良く似ていることに気がついた¹⁶⁾。カイコ繭や絹糸はフィブロインとセリシンの2種類の蛋白から成り立っているが、セリシンの性質はタイマイ甲とは全く似ていないため、アルカリ水で精製して取り除いておく必要がある。

絹フィブロインは水に溶けないが、濃い塩化カルシウム熱水には溶解する。そこでその溶解液中の塩化カルシウムだけを半透膜で取り除いてやれば、不安定ではあるが絹フィブロインだけの水溶液が出来る（冷蔵庫でも1週間くらいしか保たず、それ以上ではゲル化してしまう）。この水溶液に柔軟剤を加えて、ガラスなりステンレスの平たい容器に流して常温で一晩送風乾燥すれば、厚さ0.3mmくらいのシートが得られた。このシートを50枚くらい重ね合わせて（そのシート間にはフィブロイン水溶液を含ませる）減圧下で加熱プレスをする、厚さ5mmほどの絹フィブロイン板を得ることが出来た。減圧加熱プレスするための治具開発は試行錯誤して何とか作り上げた。減圧無しでプレスすると、せっかくのフィブロイン板に気泡が入ってしまい、装飾用材料にはならなかった。

絹フィブロイン水溶液の製造と入手については、たまたま絹フィブロイン粉末化粧品原料製造を請け負っている工場を見つけて、製造工程途中のフィブロイン水溶液を分けてもらうことにして、1週間ごとに30リットルずつフィブロイン水溶液を冷蔵配送してもらった。問題は、その工場の原料がロット毎に異なる廃棄屑マユであったために、フィブロイン水溶液の品質もロットによってばらつきがあり、透明なフィブロイン水溶液であったり不透明であったりするが、当方としては好みは出来ないことであった。透明な水溶液からは綺麗な透明フィブロイン板が出来るが不透明な水溶液からは濁った板しか出来ず、装飾用材料としての価値は落ちる。しかしとにかく出来たフィブロイン板の性質を調べ¹⁷⁾、長崎県の鼈甲職人さんに加工試作してもらおうと、「タイマイ甲とは接着性や加工性などが違うが、加工できないことはない」との評価を頂いた。

そこで、研究室でアルバイトを雇用して約20cm角で厚さ5mm程度のフィブロイン板を大量に作成して提供し、鼈甲細工の試作をしてもらったのが下の写真（ブローチとタイピン）である。残念ながら、透明なフィブロイン水溶液だけを入手できなかったので透明板は少なく、染料で色付けした板が多くなってしまった。



作成した絹フィブロイン板について鼈甲代替開発の研究協議会メンバーの御意見を賜ったが、「代替品が高く売れた試しはなく、素材がプラスチックに見られたら鼈甲細工加工賃も取れない」「フィブロイン板を作る工程が複雑でコストもかかりそうだが、もっと安価に作成できないのか。そもそもフィブロイン板を製造して鼈甲職人に供給してくれるのはどこなのか」「やっぱり鼈甲と比べると加工の感触が違っているので興味がわからない」など、手厳しい評価を頂き、この絹フィブロイン素材が商品化することはなかった。やは

り希少価値と伝統ネームバリューの鼈甲細工を別の素材で代替すること自体が、ちょっと無理なテーマ設定であったのだろう。装飾用宝石だって天然と人工物では100倍くらい販売価格が異なるのだから。

なお、この「天然高分子のシート化複合成形技術に関する研究」については、平成6年に工業技術院の院長表彰を頂いた。

「参考文献」

- 16) 絹を用いる鼈甲代替素材の開発－鼈甲とホットプレスファイブロインの熱・力学物性－
高分子論文集 50巻12号, 頁929-934, 1993年、細川純、遠藤貴士、西山昌史、
森田孝男、舟橋宗夫
- 17) PROPERTIES OF NOVEL ORNAMENTAL MATERIAL BOARDS MADE FROM SILK
FIBROIN SHEET, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 29巻 6号, 頁1057-1059,
1996年, 細川純、遠藤貴士、北川良一、西山昌史、森重之、迫口明浩、上岡龍一

おわりに

1972年に工業技術院に入所以来、約30年現場で実験に取り組んだテーマの概要とその内輪話をとりまとめてみた。ここに取り上げた以外にも、時代の要請に応じたいろいろなテーマに予算を付けていただき研究を行ってきたが、全体を振り返ってみると「生物由来高分子の工業原料化」が私のライフワークであったと思う。研究テーマの目標は達成していても真に商品化まで至ったものは僅かであり自分の力不足を感じているが、研究が商品化していなくてもそこに至る知見等は学会などで全て発表しており、同分野の研究者や技術者の興味を惹いていただけているのであれば幸いである。

研究を遂行するにあたり、プロジェクトテーマに予算を付けていただいた通商産業省工業技術院の方々、それから研究を共に進めていただいた四国工業技術試験所の木村裕所長、赤松勲部長、小林良生部長、西山昌史室長、小林武氏、久保隆昌氏、吉原一年氏、上嶋洋氏、藤井利郎氏、壁谷洋氏、松尾隆吉氏、北川良一氏、遠藤貴士氏他の方々、共同研究して下さった企業の方々に深甚の謝意を表します。

著者略歴

氏名 細川 純 Hosokawa, Jun

昭和47年 4月 熊本大学大学院工業化学修士課程修了後

通商産業省工業技術院四国工業技術試験所入所。

昭和 62 年 3 月 九州大学より農学博士号。
平成 8 年 5 月 四国工業技術試験所 研究企画課長。
平成12年 4月 同所 海洋資源研究部部長。
平成 13 年 4 月 (独)産業技術総合研究所の発足に伴い、
海洋資源環境研究部門 四国部門長。
平成 15 年 4 月 産総研を退職し、福岡県商工部理事
(兼) 福岡県工業技術センター所長。
平成 17 年 4 月 福岡県庁を辞職し、
産総研産学官連携部門コーディネータ。
平成 25 年 3 月～ 産総研を退職後、プチソーラー発電所と農耕生活を楽しむ。

受理日：2016年11月16日