

皮革廃棄物の有効利用“多孔質シリカの合成”

キーワード：皮革廃棄物、コラーゲン線維、多孔質シリカ、マイクロ孔、メソ孔

はじめに

皮革製造工程では様々な皮革廃棄物が排出され、原料皮から最終の皮革製品が出来上がるまでに原料皮の約 68%が廃棄物として排出されると言われています。これらの皮革廃棄物の中には表 1 に示すように、食品や医療、化粧品分野に有効利用されているものもあります。

表 1 コラーゲンの利用分野

食品	ゼラチン、 ソーセージケーシング
衣料	皮革
写真	ゼラチン
工業用	にかわ
医療	カプセル、人工臓器、 人工皮膚
化粧品	コラーゲン
健康食品	加水分解コラーゲン

しかし、2002 年に BSE（牛海綿状脳症）が狂牛病という大きな言葉で社会問題となったことで、食品や化粧品分野における家畜由来の廃棄コラーゲンの有効利用は忌避されるようになりました。

また、多孔質シリカはその大きな比表面積と均一な細孔を有することから、吸着剤、調湿剤、触媒担体など、様々な分野で利用されています。

そこで、当研究所では皮革廃棄物の新たな有効利用方法として、皮革廃棄物の主成分であるコラーゲン線維の構造に注目し、多孔質シリカの合成における鋳型材料としての可能性について検討しました。本稿ではその結果の一部を紹介します。

コラーゲン線維の構造

皮革廃棄物の主成分はコラーゲン蛋白質で

あり、図 1 に示すような、直径が約 100 nm のコラーゲン線維の集合体です。このコラーゲン線維は直径約 1.5 nm、長さ 280 nm のコラーゲン分子が約 7000 本集まって形成されています。コラーゲン線維間およびコラーゲン分子間にはナノ空間が存在し、シリカなどの無機材料の合成場として利用することが可能であると考えられます。

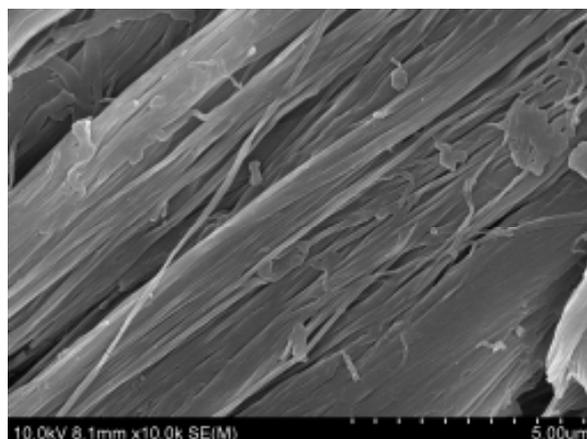


図 1 コラーゲン線維の SEM 写真

多孔質シリカの製造

鋳型となるコラーゲン線維には、牛皮を粉碎した皮粉を用いました。シリカ源としてテトラエトキシシラン（以下 TEOS）を用いて、酸性条件化でゾルーゲル法によりコラーゲン線維 / シリカ複合体を合成し、得られた複合体を 600℃で 5 時間焼成、あるいは 60℃の塩酸水溶液中で 24 時間、酸処理を行うことにより鋳型であるコラーゲン線維を除去し、多孔質シリカを得ました。

得られた多孔質シリカの特性

図 2 に、pH = 0.5 でコラーゲン線維 / シリカ複合体を合成し、600℃で 5 時間焼成したときに得られた多孔質シリカの SEM 写真を示します。鋳型に用いたコラーゲン線維と同様

の繊維状のシリカが合成されており、直径は約 120 nm でした。さらに拡大して詳細な観察を行うと、この繊維状のシリカは粒子径が 10 nm 程度の微粒子状のシリカの凝集体であることがわかりました。pH を変えて合成しても、シリカの形状は同じ繊維状でありましたが、pH が高くなるにつれ、繊維状シリカを形成している微粒子状のシリカの粒子径が大きくなるということがわかりました。

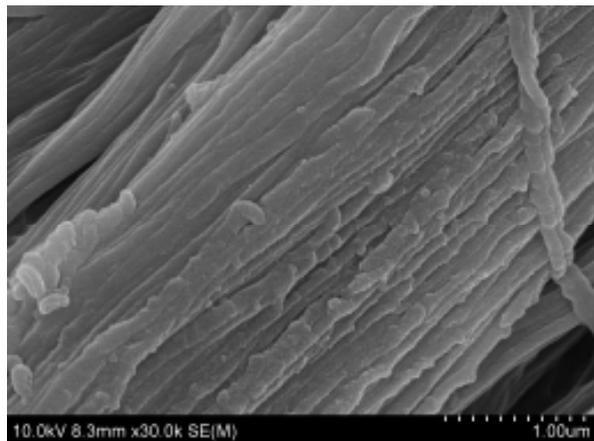


図 2 pH = 0.5 で合成したシリカの SEM 写真

次に、合成したシリカの様々な物性を窒素吸脱着等温線測定により評価した結果を示します。窒素吸脱着等温線は IUPAC I 型から VI 型までの 6 種類に分類され、細孔の有無、細孔径の領域（マイクロ孔、メソ孔、マクロ孔）を判断でき、比表面積、細孔径、細孔容積などを求めることができます。図 3 に pH = 0.5 および pH = 3.0 で合成したシリカの窒素吸脱着等温線を示します。pH = 0.5 で合成したシリカでは窒素の相対圧力 (P / P_0) が低い領域でほぼ窒素の吸着が飽和し、相対圧力を高くしてもそれ以上吸着が起りません。この吸着等温線は IUPAC I 型に分類され、マイクロ孔（細孔径が 2 nm 以下）のみを持つ多孔質材料で観測されます。このことから、pH = 0.5 で合成すると、マイクロ孔のみを持つ多孔質シリカが合成できることがわかりました。一方で、pH = 3.0 で合成すると、基本的には pH = 0.5 の場合と同じ I 型の吸着等温線ですが、相対圧力 0.5 付近に小さな立ち上がりが観測

されました。この立ち上がりはメソ孔で見られる毛管凝縮によるものであり、pH = 3.0 で合成すると、マイクロ孔以外にメソ孔も存在することが明らかとなりました。B. E. T. 法で求めた比表面積はいずれも 700 m^2 / g 以上の非常に大きな表面積を有していました。また、マイクロ孔分析の結果、pH = 0.5 で合成したシリカでは 0.9 nm 程度の、pH = 3.0 では 1.3 nm 程度のマイクロ孔を有していることも明らかとなりました。さらに、pH = 3.0 では 4 nm 程度の粒子間隙に相当するメソ孔も存在していました。

以上のように、皮革廃棄物であるコラーゲン線維を鋳型材料として多孔質シリカを合成できることがわかりました。

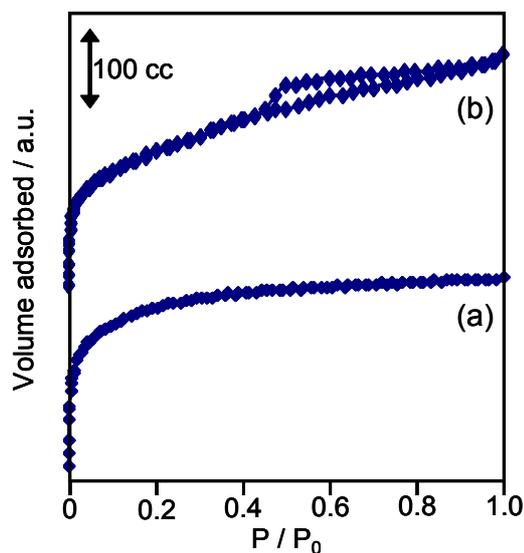


図 3 pH = 0.5 (a) および 3.0 (b) で合成したシリカの窒素吸脱着等温線

用途

合成した多孔質シリカは吸着剤、調湿剤、触媒担体として利用できます。調湿性能に関しては、市販のシリカ系調湿剤と同程度の性能を示しました。また、触媒担体としても、最も簡便な触媒担持方法で 2 nm 程度の非常に小さな貴金属触媒を調製できることもわかりました。

上記内容にご興味がありましたら、是非ご相談下さい。