

## SPI 成型物に適した可塑剤の検索実験

山添泰宗・相合谷修平・山内 清\*

大阪市立大学工学部

## Search of Plasticizers for Soy Protein Isolate-Films

Hironori YAMAZOE, Shuhei SOGOYA and Kiyoshi YAMAUCHI

Faculty of Engineering, Osaka City University, Osaka 558-8585

### ABSTRACT

About 80 chemicals were examined in order to search the plasticizers for a soy protein isolate-film. The film was prepared by casting a mixture of SPI, plasticizer and formaldehyde (weight ratio ; 1 : 0.1-0.4 : 0.01-0.1). The resulting films were evaluated on the basis of ultimate elongation strength, elongation extent, Young's modulus, swelling extent (in water) and tolerancy to bending (by 90 degree). Although structural factor of plasticizers for SPI was not evaluated well, it appeared that (i) the most compounds, which showed the plasticizer-effect, had the molecular-weight less than about 1000, (ii) the compounds having plural OH, SH, NH<sub>2</sub>, COOH, S=O groups often played a role of a plasticizer, (iii) cyclopropane and cyclohexane groups are more effective than the similar member-aromatic rings, (iv) a combinational use of plasticizers is more effective than the use of single plasticizer. *Soy Protein Research, Japan* **3**, 29-33, 2000.

Key words : chemical modification, plasticizer, protein film, soy protein isolate

SPI はよく知られてきた天然の高分子素材であるが生活用品等の製造に使われた例が少ない。Kaplan の近著に“Soy protein as biopolymer”の章があって、その中に大豆たん白質を使った自動車ボディーの写真がある<sup>1)</sup>。ところがこれまでに流通した形跡がないところをみると走らせるうちに困った問題が起こったのだろう。確かに大豆たん白質だけでシートを作ると剛性は並はずれて大きく、エンジニアリング・プラスチック

を凌駕するのだ。しかし、耐衝撃性に乏しく、曲げたり、何かの角に当たるとするとすぐ割れてしまうのである。

もっともこのような力学的脆さは多くの合成高分子でも同様に見られることである。が、それらの合成高分子用品にはいろいろな可塑剤が混ざってあって実用可能な域の剛性と強度に調節されているのである<sup>2)</sup>。一般に可塑剤は高分子 1 繰り返しユニット当たり 3~7 分子を要するといわれており、それらが疎水またはイオンの相互作用しつつ、応力が加わった時に高分子間にズレを起こさせて破断を防ぐ機能を示すものであ

\*〒 558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

る。この点、合成高分子は単純なモノマー構造の繰り返しであるので可塑剤の設計に有利といえよう。合成高分子に比べて、たん白質ははるかに複雑な構造をしており、その多様なアミノ酸組成と繰り返し構造の複雑さによりうまく組み合わせるような可塑剤の予測が大変むずかしい。

よく知られているたん白質用の可塑剤にグリセリンがある。また、生体のたん白質組織では水分子が可塑効果を発揮している。これらはたん白質成型品にしなやかさを付加するには大変有効であるが、同時に強度を大幅に低下させてしまう。生活用品の多くは乾燥および水浸の正逆条件で使われることが多いだろうから、その生活環境で働くような可塑剤の発見が必要と考えざるを得ない。私どもはSPIを使用したフィルム等の性質について研究している。現在でもなお不十分な内容であるが<sup>3,4)</sup>、内容を紹介したい<sup>3,4)</sup>。

## 方 法

### 可塑剤

候補化合物として次の諸点を満足するものを市販の試薬カタログ (Aldrich, Wako, Tokyo Kasei) から約80種選択した：(1) 元素はC, H, O, N, P, S, Siまでの低分子化合物；(2) 炭素数は2-5まで；(3) 毒性が低いもの<sup>5)</sup>；(4) 水溶性であること、あるいは難溶性であってもSP値 (solubility parameter) がたん白質と同程度であるもの<sup>6)</sup>、および(5) 以上の諸点に合う高分子水溶液または乳濁物。

### SPI水溶液の調製

大豆たん白質 (SPI：フジプロ-R；水分0.5%) (10.5 g) と純水 (100 mL) の混合物に1.5 Mol/L 苛性ソーダ水溶液を加えて溶解し、pH 8～8.5程度に調整した後、セロファン膜で透析した。透析物を2000 gで遠心して少量の沈澱部 (湿潤体積、約10 mL) を除いて、淡黄色のSPI溶液を得た、約120 mL；たん白質濃度、約8重量%。

### フィルムの調製

SPIの水溶液 (30 mL) に可塑剤を適量 (SPIに対して20～50 wt%) 加え、必要ならば、激しく攪拌しながら1重量%のホルマリン水溶液を (SPIに対して0.5 wt%程度) を添加した後、水平なポリプロピレン板に約60 cm<sup>2</sup>の面積に展開し、室温で乾燥した。その後、フィルムを80℃で15分加熱した；フィルム厚、30～50 μm。

### 可塑剤としての評価

**柔軟性：**フィルムを相対湿度65±3%において直径1 mmの角で90度折り曲げた場合、割れる場合を一 (効

果無) で、曲げられた場合を++ (効果有) で、部分的に破断が生じた場合を+- (効果小) と評価した。

**引張強度と剛性：**相対湿度65±3%において幅5 mm、長さ4 cm、厚さ30～60 μmのフィルムを20 mm/secで延伸したとき、破断に至る最大の伸びと強度を測定した。また、応力と歪みの関係から剛性としてのヤング率を求めた。

**膨潤度：**初期長 (L<sub>0</sub>) のフィルムを室温水に漬けて約10分後の伸び (L) から膨潤度 (%) = 100(L-L<sub>0</sub>)/L<sub>0</sub> を求めた。結果をTables 1～4に例示した。

## 結果と考察

SPIを素材とした実験でフィルムの化学修飾を行ってきたので、その結果を少し振り返ってみたい。周知のように、たん白質に対する反応性試薬の多くはリジンやヒスチジン残基などのアミノ基やアスパラギン酸やグルタミン酸残基のカルボン酸基を修飾するものが多い<sup>7)</sup>。イオン性基が変化するわけであるから、当該たん白質分子の等電点の変化を伴うことになる。なかでも、SPIをメチルエステル化すると等電点はアルカリ側に変化し、中性水に対して水溶性となった。その溶液は無色透明であり、著しく大きい粘度を示すのが特徴である。エステル化によりSPIがその構成ユニットに解離しただけでは、粘度の著しい増加は起こらないであろう<sup>8)</sup>。むしろ、COOH基がCOOCH<sub>3</sub>基へと無極性となった結果、正に荷電しているNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基の反発によって、球状形態がほどけて棒状に幾分か伸びたためと思われる。すなわち、化学修飾によって、修飾基である側鎖自身の効果による疎水性・親水性が変化することのみならず、球状分子形状の変化も誘起して繊維性が加わることを示唆しているといえる。実際、SPIフィルムとSPIメチルエステルフィルムの引張強度を比べたところ、後者のほうが優れている。本稿では可塑剤について述べるが、エステル化にみられるように化学修飾も工業素材向きにSPIの性質を変える一つの方策であるに違いない。

さて、可塑剤の検索結果の主たるところをTable 1に示す。可塑剤候補として低分子たん白質、脂質、複数のOH基やアミノ基を有するポリオール、ポリアミン、S=O基を持つスルホンやスルフォキシド、天然ゴム原料のラテックスなどを使った。おおむね次のようにまとめることができる。

(1) オリーブ油、トリパルミチン、パルミチン酸などのような単純脂肪、脂肪酸は可塑効果を示さない。卵黄レシチンなどリン脂質も可塑効果を有さないが、こ

Table 1. Effects of some plasticizers on SPI film

| Plasticizer                                           | Plasticizer/SPI<br>weight-ratio (%) | Effect | Notes (ultimate elongation strength is<br>given in kg/cm <sup>2</sup> unit)      |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Natural rubber (Latex)                                | 25%                                 | —      | c.f., Table 3                                                                    |
| Gluten hydrolysate                                    | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Gluten hydrolysate / Glycerol                         | 25% / 25%                           | ++     | transparent ; 120 kg/cm <sup>2</sup>                                             |
| n-Octanol                                             | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Palmitic acid                                         | 25%                                 | + —    | translucent                                                                      |
| Olive oil                                             | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Lecithin                                              | 10%                                 | —      |                                                                                  |
| Lecithin / Formalin                                   | 10% / 0.4%                          | —      | translucent ; evaporation of water from a<br>semi-dried film was very slow.      |
| 1, 4-Dioxane-2, 3-diol                                | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Threitol                                              | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Erythritol                                            | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Polyethyleneglycol 600                                | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Polyethyleneglycol 4,000                              | 25%                                 | + —    | transparent                                                                      |
| Carboxyvinyl polymer                                  | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Tetraethylene glycol (TEG)                            | 25%                                 | ++     | transparent, 230 kg/cm <sup>2</sup> , cf., Table 2.                              |
| Ethyleneglycol diglycidyl ether                       | 25%                                 | +      | transparent, 180 kg/cm <sup>2</sup>                                              |
| Pectin                                                | 25%                                 | —      | cf., Table 3.                                                                    |
| Arabian gum                                           | 25%                                 | —      | cf., Table 3.                                                                    |
| Di(ethylene glycol)                                   | 25%                                 | +      | transparent, 140 kg/cm <sup>2</sup>                                              |
| 2- (2-Amioethylamine) ethanol                         | 25%                                 | +      | transparent, 130 kg/cm <sup>2</sup>                                              |
| 2, 2-Dimethyl-1, 3-propanediamine                     | 25%                                 | +      | transparent, 130 kg/cm <sup>2</sup>                                              |
| Poly(ethyleneimine)                                   | 25%                                 | +      | transparent, 210 kg/cm <sup>2</sup> ; Young modulus,<br>7,000 kg/cm <sup>2</sup> |
| [ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P=O | 25%                                 | —      |                                                                                  |
| Sulfolane                                             | 20%                                 | ++     | 220 kg/cm <sup>2</sup> ; cf. Table 2.                                            |
| Tetramethylene sulfoxide                              | 25%                                 | ++     | 220 kg/cm <sup>2</sup> ; cf. Table 2.                                            |
| Sulfonyldiethanol                                     | 30%                                 | ++     | 170 kg/cm <sup>2</sup> ; cf. Table 2.                                            |
| 2-Mercapto-1, 3-propanediol                           | 30%                                 | +      | 140 kg/cm <sup>2</sup>                                                           |

Table 2. Effects of plasticizers

| Plasticizer                         | Plastizer/SPI<br>weight-ratio<br>(%) | Ultimate<br>elongation<br>strength<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Ultimate<br>elongation<br>(%) | Swelling<br>extent<br>(%) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Glycerol                            | 20                                   | 38                                                          | 20                            | 100                       |
| Tetramethylene Sulfoxide            | 25                                   | 220                                                         | 6                             | 120                       |
| Sulfonyldiethanol                   | 30                                   | 170                                                         | 6                             | 110                       |
| Sulfolane                           | 20                                   | 220                                                         | 5                             | 100                       |
| Sulfolane + Glycerol                | 25 (2:1)                             | 220                                                         | 4                             | 130                       |
| Tetramethylene Sulfoxide + Glycerol | 25 (6:1)                             | 130                                                         | 25                            | 140                       |
| Tetraethylene glycol (TEG)          | 20                                   | 230                                                         | 15                            | 110                       |

Table 3. Effects of plasticizers and crosslinking on SPI film (examples)

| Plasticizer                                           | Plasticizer/SPI weight-ratio, %     | Effect | Note                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TEG / formalin                                        | 24% / 1.5%                          | ++     | 230 kg/cm <sup>2</sup> ; swelling, 20%.                                                                              |
| TEG / 5% PVA / formalin                               | 24% / 3% / 1%                       | ++     | 200 kg/cm <sup>2</sup> ; swelling, 40%.                                                                              |
| Poly(ethylene imine)                                  | 25%                                 | +      | 210 kg/cm <sup>2</sup> ; swelling, 200%.<br>The imine prohibited formalization.                                      |
| TEG / natural rubber latex / formalin                 | 25% / 12% / 0.6%                    | ++     | 230 kg/cm <sup>2</sup> , 10% (elongation), 11,000 kg/cm <sup>2</sup> (Young modulus), swelling in boiling water 35%. |
| TEG / natural rubber latex / formalin                 | 21% / 25% / 0.4% (viscous solution) | +      | 280 kg/cm <sup>2</sup> , swelling 15%.                                                                               |
| TEG / natural rubber latex / formalin                 | 18% / 33% / 0.4% (viscous solution) | + -    | ...                                                                                                                  |
| Isopropylene glycol / natural rubber latex / formalin | 18% / 26% / 0.4%                    | + -    |                                                                                                                      |
| TEG / pectin / formalin                               | 35% / 45% / 0.08%                   | ++     | 280 kg/cm <sup>2</sup> , 80 kg/cm <sup>2</sup> (in water), swelling 35%.                                             |
| TEG / arabian gum / formalin                          | 30% / 20% / 0.08%                   | ++     | 190 kg/cm <sup>2</sup> , 30 kg/cm <sup>2</sup> (in water), swelling 40%.                                             |

Table 4. Films of SPI, reduced SPI and methyl esterified SPI

| Protein and Plasticizer<br>(Weight-ratio to protein, %)          | Mechanical properties of film              |                   |                                          | Swelling in water    |                         |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------|----------------------|-------------------------|
|                                                                  | Ultimate strength<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Elongation<br>(%) | Young's modulus<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | at room temp.<br>(%) | in boiling water<br>(%) |
| SPI and glycerol (20%)                                           | 135                                        | 40                | 1,800                                    | 250                  | fragmentation           |
| Reduced SPI and glycerol (20%)                                   | 200                                        | 10                | 7,700                                    | 30                   | 0                       |
| SPI, sulfolane (20%) and glycerol(80%)                           | 155                                        | 13                | 2,200                                    | 100                  | 0                       |
| SPI and poly(ethylene imine) (25%)                               | 210                                        | 8                 | 7,000                                    | 200                  |                         |
| SPI, TEG (25%), natural rubber latex (12%) and formalin (0.5%)   | 230                                        | 10                | 11,000                                   | 35                   | 20                      |
| Methylated SPI (methylation extent : ca. 13%) and glycerol (20%) | 250                                        | 30                | 7,000                                    | 200                  | fragmentation           |

れらは架橋処理と組み合わせたときに大きな保湿効果を示した。

(2)たん白質(大豆, グルテン, シルクフィブロイン)は, その加水分解物(分子量1,000~2,000程度)を含めて, 全く可塑剤として働かない。組成がSPIと相同に近くては効果が無いことを示す好例である。

(3)バクチンやアラビアゴムのような多糖類やポリビニルアルコール(PVA;分子量約9万), poly(ethylene glycol)(分子量約4,000)も期待するような可塑効果がなかった(しかし, 強度維持する補助的な効果がある)。

(4)ポリオール類ではあっても低分子であるグリセロール(これは今までに実用化されている唯一といっ

てよいたん白質の可塑剤であるが, 既報したようにフィルムは吸湿性を増し, また引張強度の低下を引き起こす欠点がある)やtetraethyleneglycol(TEG), diethyleneglycol, isopropylene glycolなどは良好な成績を示した。

(5)第一級アミン, 第二級アミン類は可塑効果を示したが, アルコール類と比べると, 同条件化で最大伸びは小さく, 可塑効果は劣る。ポリ(エチレンイミン)は小さな可塑効果を有した。また, そのフィルムには強度が加わった。

(6)含イオウ化合物でもスルフォラン類は大変良好な可塑剤である。以上に加えて, 非極性基としてはシク

ロアルカン基>芳香族, 直鎖炭化水素鎖の順で有効である。また, これらの化学基が, 異種でも, 合計して 2, 3 点含まれていることが必要である。SPI に SP 値が近いものは透明な膜になる傾向があった。ミクロ的な相溶性が必要であるが, このとき添加しても膜透明であることが多く, 逆に不透明化するような化合物は可塑効果が無いといえる。良い成績を示した TEG とスルフォランによる可塑効果 (強度, ヤング率) を Table 2 に示す。たん白質膜の強度は前に述べたようにホルムアルデヒド, グルタルアルデヒドなどによる架橋によって (フィルム強度には目立った効果を示さないが) 耐水性は向上する。統一した条件でなく, 最適化していないが, Tables 3, 4 に例を示す。

## 今後の展望

目的にあった可塑剤の発見と選択は非常に重要である。メチルエステル化といった化学修飾は SPI を球状から繊維状に伸ばす効果があるので, 化学修飾と可塑剤の効果を組み合わせることは一方策であろう。可塑剤として検索したなかで, 可塑効果を示さないが, 膜強度を上げたり維持する働きを示すものがあった。架橋処理はフィルムの耐水性をあげることができる。今回は述べなかったが, 耐水性のある極薄膜を用意して, これを SPI フィルムの外層に重ねたラメラ構造体は有効な方法であろう。SPI 膜の架橋処理など特別な処理を要せずに耐水性や印刷特性を得ることができるからである。

## 要 約

キャスト法で作成した SPI フィルムに対して約 80 種の試薬を選びその可塑効果を調べた。フィルムの組成は SPI : 可塑剤 : フォルムアルデヒド = 1 : 0.1~0.4 : 0.01~0.1 (重量比) とし, フィルムの最大破断強度, 最大破断伸度, ヤング係数, 膨潤度, 90 度曲げによる亀裂の目視と強度変化より可塑剤としての必要な構造条件等を推測した。

## 文 献

- 1) Ly YT-P, Johnson LA and Jane J (1998): Soy protein as biopolymer. In : *Biopolymers for Renewable Resources*, Kaplan D ed., Springer, Berlin, pp. 144-176.
- 2) Draby JR and Seras JK (1964): Plasticizers. In : *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark HF and Gaylord NG eds., Interscience Publishers, New York, Vol. 10, 228-306.
- 3) 山内 清, 徳田拓弥, 山添泰宗 (1998): 大豆たん白質の化学修飾—溶質性の改質。大豆たん白質研究, **1**, 36-40.
- 4) 相合谷修平, 山内 清 (1999): 非食品素材としての大豆たん白質—SPI フィルムでの可塑剤と力学特性。大豆たん白質研究, **2**, 44-48.
- 5) Lenga RE and Votoupal KL (1992): The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data. Aldrich Chemical, Milwaukee.
- 6) Brandrup J and Immergut EH (1975): Polymer Handbook, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, IV-337.
- 7) Feeney RE and Whitaker JR (1982): 蛋白質の修飾。荒井綜一監訳, 学会出版センター, 1-86.
- 8) 山内文夫 (1980): 大豆タンパク質の構造と機能特性。New Food Industry, **22**(8), 26-44.