

新たな天然系高分子材料開発のためのシルク単繊維の結晶弾性率測定 Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Silk Single Fiber for Development of a Novel Natural Polymeric Materials

小寺 賢^a, 高橋 健太^a, 鳥田 一哉^a, 小林 一稔^b, 玉田 靖^c
Masaru Kotera^a, Kenta Takahashi^a, Kazuya Torita^a, Kazutoshi Kobayashi^b, Yasushi Tamada^c

^a神戸大学大学院工学研究科, ^b日立化成工業(株), ^c(独)農業生物資源研究所
^aGRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, KOBE UNIV., ^bHITACHI CHEMICAL CO.,LTD.,
^cNATIONAL INSTITUTE OF AGROBIOLOGICAL SCIENCES

結晶弾性率(E)を測定することにより,シルク単繊維に対する放射光 X 線回折法の適用性を検討した。シルクフィブロイン II 型(002), (006)面の E_f 値として 21.4GPa の値が得られ, 繊維束を用いた測定結果(20GPa)と誤差範囲内で一致した。これより, 各単繊維間での応力不均一性などが無視できる単繊維試料を用いて, 精度良く結晶弾性率測定を行えることが明らかとなった。

キーワード: シルク単繊維, 結晶弾性率, X 線回折法

背景と研究目的:

環境とエネルギー,そして持続可能な社会の構築は最重要課題として挙げられている。この課題に対する解決策として,有機材料の観点からは脱石油材料・天然系材料へのシフトにより,利用可能な原材料の選択肢を拡げることが考えられている。現在,ポリ乳酸系材料の展開が行われているが,これはトウモロコシ等の植物を原料として合成されるため,バイオエタノールとしてのエネルギー源や食糧との競合から,原料の安定供給という観点においては不安定要素が多い。なかでも,カイコから得られるシルクは古来より高級衣料用繊維として用いられてきた生物系有機材料であり,既に工業的生産技術が確立され利用の観点からも有望な材料である。

近年,遺伝子組換えカイコ作出技術が開発され,分子設計されたシルクタンパク質の生産が可能となった。これにより,天然系材料であっても,石油由来の汎用高分子材料が行ってきた分子設計法と同様に,その分子構造および物性を人為的にコントロールすることを可能とするため,たとえば力学物性を異にする新規高性能シルク繊維の作出も期待できる。

本課題では,今後の新規天然系材料開発に資する力学的な基礎知見を得るため,結晶領域のみの力学特性である結晶弾性率(E)を評価することにより,シルク材料の極限力学物性値を正確に求める測定技術の確立を目的とした。

実験:

試料として,家蚕生糸を用いた。この生糸では,フィブロインの周囲にセリシンが被覆されているため,0.02M 炭酸ナトリウム水溶液にて 80°C で 30min.間精練した後,洗浄することで除去した。得られたシルクフィブロイン単繊維を,そのまま測定に用いた。重量と浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系@30°C)による試料密度(1.398cm³/g)から求めた試料断面積は $5.4973 \times 10^{-11} \text{m}^2$ であり,繊維断面は異形ではあるが真円と仮定すると繊維直径は約 8.36 μm であった。シルクフィブロイン(silkII)は,格子定数として $a=9.46 \text{ \AA}$ (水素結合方向), $b=10.54 \text{ \AA}$ (逆平行鎖 β -シートに対して垂直方向), $c=6.92 \text{ \AA}$ (繊維軸)の斜方晶である[1]。本実験では, silkII 型の 002 および 006 子午線反射について

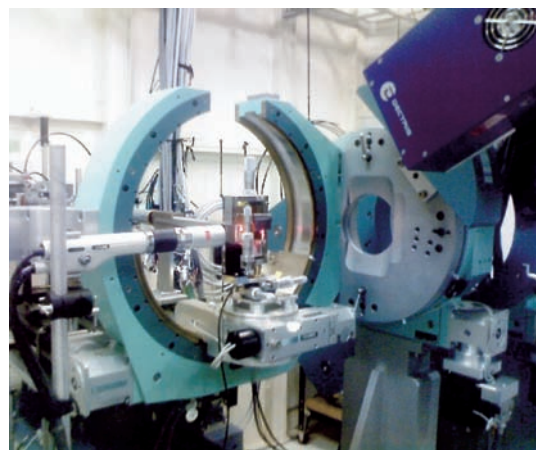


図 1. BL46XU での測定セットアップ

分子鎖軸方向の結晶弾性率の測定を行った。

図1には、測定の設定アップを示した。紙製のサンプルホルダーに取り付けた単繊維試料をチャック間距離30mmにて自作引張り器に取り付け、BL46XUに設置のHuber社製多軸回折計上に設置した。回折計回転中心への試料位置合わせは、CCD顕微鏡カメラにより確認しながら引張り器に付随したX-Y-Zステージにて調整した。引張り器のマイクロメーターにより試料を歪ませ、試料にかかる荷重はロードセルにて検知した。応力緩和が収束したことを確認し、定応力下にて対称透過法によりX線回折測定を行い、二次元検出器PILATUS（ピクセルサイズ:172 μ m、カメラ距離:333.69mm）にて各子午線反射を検出した。なお、X線エネルギーは10keV、照射時間は $2\theta=20.3\text{deg.}$ の(002)面については10sec.、 $2\theta=64.3\text{deg.}$ の(006)面については100sec.の条件にて測定を行った。

結晶格子のひずみ(ε)は、次式より算出した。

$$\varepsilon=(d-d_0)/d_0 \quad (1)$$

ただし、 d :応力下での面間隔、 d_0 :無応力下での面間隔である。結晶領域にかかる応力は、試料に加えた応力(σ)が試料全体に均等にかかるかと仮定して、次式より E_f 値を算出した。

$$E_f=\sigma/\varepsilon \quad (2)$$

結果および考察：

X線ビームサイズに対して引張り器のチャック間が大きいと、試料下流側にチャック上部より取り付けたPb板(厚み:0.5mm)によりバックグラウンドの原因である空気散乱を低減させた。この状態での、子午線(002)面からの回折像を図2に示した。照射時間10sec.という短時間で、十分な回折強度が得られた。

図3には、応力付加前後におけるsilkII型002反射の回折プロファイルを示した。応力を付加することにより、回折ピーク位置は低角度側にシフトしており、結晶面間隔が大きくなった。このことから、結晶格子は応力方向に歪むことが明らかとなった。

図4には、silkII型の(002) (○) および(006)面 (●) を用いて測定を行った、結晶格子の応力-ひずみ曲線を示した。結晶格子のひずみはいずれも可逆的であり、各測定点は原点を通る一本の直線で表すことができた。その勾配より、 E_f 値として21.4GPaが得られた。この際、ピーク位置の読み取り誤差から考えると、ひずみの誤差は $\pm 0.023\%$ となる。これまでに繊維束を用いて報告された値(20GPa)[2]の結果を破線で併せて図示したが、今回単繊維を用いて得られた結果は誤差範囲内で一致していると考えられ、単繊維を用いても精度良く結晶弾性率測定を行えたことが明らかとなった。また、約250MPa手前の応力で繊維は破断した。

Marshらにより提唱されているsilkIIの分子鎖骨格構造より、分子鎖はアミノ酸残基ごとに大きく屈曲した構造を有しており、伸び切った平面ジグザグ構造を仮定した鎖長に比

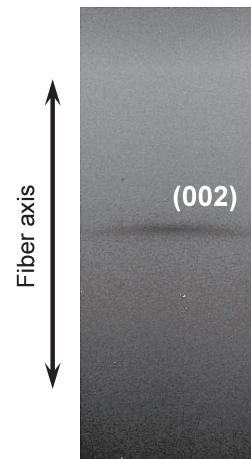


図2. SilkII型(002)面からの回折像

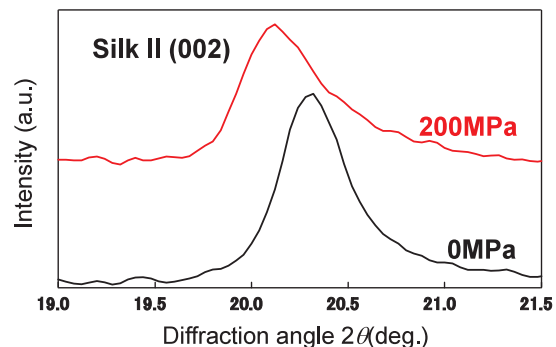


図3. 応力付加前後におけるsilkII型(002)面からの回折プロファイル

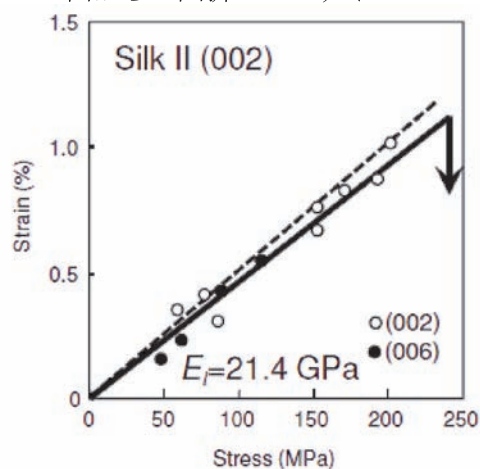


図4. Silk II (○)(002)および(●)(006)の面を用いて測定した結晶領域の応力-ひずみ曲線実線:単繊維@BL46XU 破線:繊維束@実験室

較して 5.8%短縮している。今回得られた E_f 値は、結晶内に平面ジグザグ構造を有するポリエチレン($E_f=235\text{GPa}$)[3]や、同じく代表的な天然繊維であるセルロース I 型($E_f=138\text{GPa}$)[4]に比較して、それぞれ 1/11, 1/6 と極めて低い値である。分子鎖骨格の変形については、(1)結合距離の伸長、(2)結合角の変角、(3)内部回転、の 3 つの機構で生じ、これらの変形に要する力の定数はおおよそ 100:10:1 である。つまり、シルクフィブロインは屈曲した骨格構造を有するため、分子鎖骨格の変形が、力の定数の最も小さな内部回転に大きく依存し、その結果として低い E_f 値を示したと考えられた。

以上より、放射光 X 線回折測定を行うことで、シルクフィブロイン単繊維の E_f 値として 21.4GPa が得られ、各単繊維間での応力不均一性などが無視できる単繊維試料を用いることにより、精度良く結晶弾性率測定を行えることが明らかとなった。また、この値はシルクフィブロインの屈曲した分子鎖骨格構造に起因することが考えられた。

今後の課題：

遺伝子組換え体についても同様に測定を行い、 E_f 値を通して遺伝子組換え操作が与える分子鎖骨格構造、ひいては力学物性への影響を検討する。この相関が解明されることにより、構造および物性を自由にコントロールしうる遺伝子組換え操作技術の確立を目指す。

参考文献：

- [1]R.E.Marsh, R.B.Corey and L.Pauling, *Acta Crystallogr.*, **8**, 710 (1955).
- [2]T.Nishino, K.Nakamae and Y.Takahashi, *Polymer*, **33**, 1328 (1992).
- [3]K.Nakamae, T.Nishino and H.Ohkubo, *J.Macromol.Sci.-Phys.*, **B30**, 1(1991).
- [4]T.Nishino, K.Takano and K.Nakamae, *J.Polym.Sci., Part B: Polym.Phys.*, **33**, 1647(1995).