

(室工大・院生) ○西村肇, 秋岡翔太 (室工大) 平井伸治, 葛谷俊博

1. 緒言 これまで、スパイダーシルク粉末を用いてホットプレスで加熱圧縮することにより曲げ強度（弾性率）が 140 MPa (8 GPa) のフィブロインタンパク質樹脂を作製してきた。樹脂の曲げ強度は、樹脂中の含水率が多いと減少した。また、この樹脂について複数回加熱延伸を繰り返すと、結晶相を構成する β シート構造の増加とその配向により、曲げ強度が 300 MPa を超すことを報告してきた⁽¹⁾。この強度は、同じフィブロインタンパク質であるシルク樹脂を加熱延伸した場合よりも高く⁽²⁾、スパイダーシルクを構成するアミノ酸の 14 % を占めるプロリンがポリプロリン II ヘリックス構造を形成し、 β シート構造の増加を補助⁽³⁾するためと考えられる。また、延伸前の樹脂の含水率を増加させると、加熱延伸時の耳割れを低減することができた。これは、スパイダーシルクを構成するアミノ酸の 35 % が親水基を有することから自由水を含みやすく、これにより分子の運動が活性化することに起因すると考えられる。以上、樹脂の高強度化に向けた研究がなされてきたが、出発原料からホットプレス、加熱延伸、乾燥に至るプロセス全体を俯瞰的視点から含水率の影響について眺めた研究は行われてこなかった。本研究では、ホットプレス後の樹脂（以降、前駆体樹脂）の含水率が加熱延伸後の樹脂の高強度化に及ぼす影響を明らかにし、最終的にどのプロセスの含水率が最も高強度化に影響するかについて明らかにした。
2. 実験方法 出発原料のスパイダーシルク粉末（モード径 24 μm ）を 35×15 mm のジグに充填し、ホットプレスを用いて 30 MPa の圧下率 150 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、5 分間保持することにより前駆体樹脂を作製した。その後、圧下率 60～70 % まで複数回加熱延伸を行い、樹脂とした。なお、前駆体樹脂の含水率を変化させるため、予めスパイダーシルク粉末を高湿度のデシケータ内に所定時間放置した。加熱延伸後の樹脂の含水率が強度に与える影響を調べるために 100 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機で 3 日間の真空乾燥を行った。含水率は、カールフィッシャー法で測定した。また、加熱延伸時の圧下率（R）は（1）式から算出した。

$$R = (h_1 - h_2)/h_1 \quad (1) \text{ 式}$$

ここで、 h_1 は延伸前の試料厚さ、 h_2 は延伸後の試料厚さを表わす。

さらに、樹脂について三点曲げ試験他、FT-IR、XRD 測定を行った。

3. 結果と考察 前駆体樹脂の含水率が 11 % 以上では、加熱延伸時に樹脂内部に気泡が発生したため、含水率 11 % 以下で含水率が加熱延伸後の樹脂の曲げ特性に及ぼす影響を調べた。その結果、含水率が 2.4, 3.1, 7.8, 9.4 % と増加すると曲げ強度（弾性率）も 130 (6.3), 185 (8.0), 159 (7.3), 193 MPa (6.8 GPa) と増加し、この増加は、加熱延伸時において高含水率の樹脂ほど容易に分子鎖運動し易いことと、結晶化やポリプロリン II ヘリックス構造の補助による β シート構造の増加、配向によるものと考えられる。さらに加熱延伸後に乾燥を行った樹脂の曲げ強度（弾性率）も同様に、前駆体樹脂の含水率が 2.5, 6.0, 6.8, 9.3 % と増加すると 110 (7.3), 215 (9.8), 205 (8.4), 219 MPa (8.3 GPa) と、増加の傾向を示した。加熱延伸後の樹脂の XRD、FT-IR 測定結果から、前駆体樹脂中含水率に比例した β シート構造の配向と結晶化度の増加が確認された。

以上、スパイダーシルク粉末の含水率が前駆体樹脂や加熱延伸後の樹脂に及ぼす影響、前駆体樹脂の含水量が加熱延伸後の樹脂や乾燥後の最終樹脂に及ぼす影響をこれまでの研究を含めて俯瞰すると、前駆体樹脂の含水率が加熱延伸後の樹脂の高強度化に最も寄与することがわかった。

(1)井上他: 平成 30 年度繊維学会秋季研究発表会要旨集,(2018)186. (2)井上他: 平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会要旨集,(2017)131. (3)N.Oktaviani et al.: Nat Commu.,9, (2018) 2121.

Influence of Moisture on Resinification of Spider Silk, Hajime NISHIMURA, Shota AKIOKA and Shinji HIRAI, Toshihiro KUZUYA: Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran, 050-8585, Tel&Fax: 0143-46-5636, e-mail: hirai@mmm.muroran-it.ac.jp