

貧溶媒を少量添加したシルク/HFIP 溶液の乾式紡糸と 繊維の構造・物性

(信大・繊維) ○後藤康夫、中込雅俊

【緒言】 シルクフィブロイン (SF) は、重要なたんぱく質繊維のひとつであり、優れた生体信和性や生体分解吸収性を有することからメディカル材料などへの応用に関して長年検討されてきた。一方でネイティブな精練シルクの繊維径は非常に小さく (10 μ m 程度)、また径も決まっていることから、ネイティブシルク並みの強度とより大きな繊維径を有する再生シルクの作製は重要な研究課題と考えられる。当研究室では、従来検討例が極めて限られる“乾式紡糸”によりヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) を溶媒に用いた再生シルクの作製と 160 $^{\circ}$ C の乾熱気中での二次延伸 (3 倍延伸) を行ったが、強度は 1.3cN/dtex (170 MPa) にとどまっていた。低強度の要因として、スキニングにより繊維断面構造が異形で不均一であることや、乾熱延伸しても繊維中に溶媒が残留していることが考えられた。本研究では、HFIP 溶媒に SF の貧溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) を少量添加することで、SF 溶液の乾式紡糸時の固化様式を変化させ、繊維断面形状の円形化ならびに水中二次延伸による高強度化を可能にしたので報告する。

【実験】 凍結乾燥した再生 SF スポンジを HFIP に加熱溶解させた後、少量の DMSO を添加して加熱攪拌・脱泡を行うことで紡糸溶液を調製した。紡糸溶液は SF 濃度 12wt% として、溶媒は HFIP : DMSO 質量混合比が 100:0、99:1、98:2、96:4 の異なる 4 種類について検討した。乾式紡糸は、HFIP 単体溶媒ではノズル直下にヒーターを設置し 55 $^{\circ}$ C に加熱し、DMSO 添加溶媒では室温で相対湿度 60~70%RH の雰囲気下で実施した。二次延伸は温水中で連続的に行った。

【結果および考察】 HFIP 単独溶媒の紡糸液から乾式紡糸する場合、ノズル直下をヒーターで加熱し溶媒蒸発を促進し紡糸線表面を固化させる必要があった。この際、スキニングと繊維内部に残存する HFIP を蒸発除去するのに時間を要したことに関係して異形断面が形成される。一方、HFIP/DMSO 混合溶液では、ヒーターを使わなくても紡糸液がノズルから吐出されると速やかに固化した。この際、紡糸線速度は大幅に低下し、これに伴って As-spun の繊維径が 80 μ m を超える太径試料が得られた。また断面形状は円形に近くなった。繊維化工程中の紡糸線の観察より、DMSO を少量添加した紡糸溶液では、通常の乾式紡糸でみられる溶媒蒸発による乾燥固化によって繊維が形成されるのではなく、少量 DMSO 添加によって SF の溶解状態に変化が起こり、紡糸線の冷却にともなって SF 同士の凝集・ゲル化によって、固化 (繊維化) が進んだと推定された。ゲル化は速やかに起こるため顕著なスキニングを形成することなく円形断面状に固化、その後、溶媒蒸発にともなう繊維の収縮が均一に起こったため、断面形状を円形に保持できたと考察される。

温水中で二次延伸を行った結果、HFIP 単独溶媒から作製した繊維は水に膨潤し延伸中に溶断した。これに対して、HFIP:DMSO が 98:2 および 96:4 では、水中延伸が可能となった。特に 98:2 の場合、最大延伸倍率は 3.4 倍でもっとも高くなり、強度 3.52 cN/dtex (458 MPa)、弾性率 97.2 cN/dtex (12.6 GPa) で良好な物性を有する繊維が得られた。X 線回折像測定の結果、再生 SF は Silk II 型結晶が高配向した構造を有しており、残留 HFIP の散乱は認められないことが確認された。

Dry Spinning of Silk Fibroin/HFIP Solution Containing Small Amount of Poor Solvent, and Structure and Properties of Regenerated Silk, Yasuo GOTOH, Masatoshi NAKAGOMI: Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan, Tel: 0268-21-5366, E-mail: ygotohy@shinshu-u.ac.jp