

## シルクフィブロイン樹脂の特性に及ぼす作製条件の影響

(農工大院・工) ○秋岡翔太, 中澤靖元

【緒言】現在使用されている樹脂材料の多くは非分解性であり、使用後の環境流出による生態系への悪影響が喫緊の課題である。そのため、既存樹脂に替わる新規生分解性樹脂の研究開発が求められる。そこで我々は家蚕が産生するシルクフィブロイン (SF) タンパク質に着目した。SF 水溶液を凍結乾燥後に粉碎して得た粉末を加熱圧縮成形すると、エンジニアリングプラスチックに匹敵する機械的特性を有する生分解性樹脂が作製できる。これまで、加熱圧縮により SF の二次構造がランダムコイルから Silk II 型である  $\beta$ -sheet 構造へ転移することが確認されている<sup>[1]</sup>が、樹脂作製条件の違いが樹脂特性へ及ぼす影響については未知である。本研究では、成形パラメータ (温度と圧力)、原料の二次構造の違いが樹脂特性へ及ぼす影響について検証するため、様々な条件で成形した樹脂の構造解析や物性試験を実施した。

【実験方法】原料の SF 粉末 1 g を内径 20 mm の円筒形の鋼製金型に充填し、ホットプレスで加熱圧縮し、成形温度まで昇温後ただちに空冷することで成形体を作製した。成形パラメータについて、まず成形圧力を 60 MPa に固定し、成形温度 100, 120, 140, 160, 170, 180, 200 °C で成形体 (T100, T120, T140, T160, T170, T180, T200) を作製した。また、成形温度を 170 °C に固定し、成形圧力 15, 30, 45, 60 MPa で成形体 (P15, P30, P45, P60) を作製した。一方で、粉末に対し、高湿度の密閉容器に 0, 24, 48, 72 時間静置する処理 (結晶化処理)、または遊星型ボールミルによりせん断応力を負荷する処理 (非晶化処理) を行った。非晶化処理はアルミナ製の容器及び直径 15 mm のボール 10 個を用い、1 分間 300 rpm で回転後に 5 分間静止する操作を 60, 360 回繰り返した。各処理を施した粉末を 170 °C、60 MPa で上記同様に加熱圧縮し、結晶化粉末の成形体 (CR24, CR48, CR72)、非晶化粉末の成形体 (AM60, AM360) を得た。成形体について、三点曲げ試験、全反射法赤外分光光度計 (FTIR) 測定、X 線回折 (XRD) 測定により物性評価及び構造解析を行った。曲げ試験片 (2×14×2 mm) は卓上マイクロカッター MC-250 (マルトー株式会社) で切り出した。

【結果・考察】成形温度のみを変化させた場合、160 °C 以上で均一褐色の成形体を得られた。XRD 測定結果より、低温で得た成形体と比較し T200 の  $\beta$ -sheet 構造由来ピーク ( $2\theta=20\text{--}21^\circ$ <sup>[2]</sup>; Peak  $\beta$ -sheet) が低角度側へシフトし、 $\beta$ -sheet 構造のシート面間距離が増加した。成形体の曲げ強度や弾性率は、成形温度依存的に高温ほど低値を示す傾向があった。一般的に高圧下ではポリマーの結晶緩和温度が低下することから、本実験系では、成形温度が 180 °C 以上で SF の  $\beta$ -sheet 構造の一部が熱緩和したと考えられる。成形圧力のみを変化させた場合、30 MPa 以上で均一褐色の成形体を得られた。XRD 測定結果より、低圧で得た成形体と比較し P60 の Peak  $\beta$ -sheet が高角度側へシフトし、Silk I 型である  $\beta$ -turn 構造由来ピーク ( $24\text{--}25^\circ$ <sup>[2]</sup>; Peak  $\beta$ -turn) の強度が微増した。成形体の曲げ強度、弾性率、破断歪は成形圧力の上昇に伴い増加した。これらの結果から、成形圧力が高い場合は SF の  $\beta$ -sheet 構造のシート面同士の近接、 $\beta$ -turn 構造とランダムコイルの形成が誘導され、曲げ特性値が増加すると考えられる。

結晶化粉末から得た成形体を比較すると、結晶化処理時間が長いほど成形体円周部に白色粉末が残存し、とくに CR72 は成形後の金型取出時に亀裂が生じた。XRD 測定結果より、未処理粉末から得た成形体と比べ、CR72 では Peak  $\beta$ -sheet がブロード化していた。曲げ試験結果より、粉末の結晶化進行に伴い、成形体の弾性率は向上したが、強度や破断ひずみは低下した。非晶化粉末から得た成形体を比較すると、処理回数に関わらず成形体外観は同様であった。XRD 測定結果より、未処理粉末から得た成形体と比較して AM360 では Peak  $\beta$ -sheet と Peak  $\beta$ -turn および  $19\text{--}20^\circ$  の  $\beta$ -turn 構造由来ピーク<sup>[2]</sup>の強度が増加した。曲げ試験結果より、粉末の非晶化により成形体の強度と弾性率が増加した。各々処理法は異なるが、原料粉末の予備処理の効果を俯瞰すると、粉末の結晶化は成形体の  $\beta$ -sheet 構造を相対的に増加させるが、強度を低下させた。これは、粉末が予め結晶ドメインを形成することで、加熱圧縮による構造転移やドメイン間の結合形成を阻害したためと考えられる。

以上のように本研究では、成形パラメータや原料の二次構造の違いが樹脂の構造や物性に及ぼす影響が明らかとなった。発表では、FTIR 測定結果も含め成形前後の SF の違いについても議論する。

【参考文献】 [1] *Materials Science and Engineering: C* **97** (2019). [2] *Polymers* **11** (2019).

【謝辞】 本研究は一部、科研費補助金 若手研究(23K13573)の助成により実施した。また成形体加工にご助力頂いたマルトー株式会社に謝意を表する。

---

Effect of Fabrication Conditions on the Properties of Silk Fibroin Resins,  
Shota AKIOKA\* and Yasumoto NAKAZAWA : Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-chou, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan,  
Tel: +81-42-388-7612, \*E-mail: sakioka@go.tuat.ac.jp