

蚕シルク繊維から成る高強度繊維の微結晶構造解析 Analysis of crystallite structure in high strength re-*Bombyx mori* silk fiber by SAXS/WAXD simultaneous measurements

栗山 直人^a, 岩田 阿佑美^a, 前野 隆^a, 竹内 宏充^a, 中井 孝憲^a, 荒川 祐太^a
佐々木 園^b, 櫻井 伸一^b

Naoto Kuriyama^a, Ayumi Iwata^a, Takashi Maeno^a, Hiromitsu Takeuchi^a
Takanori Nakai^a, Yuta Arakawa^a, Sono Sasaki^b, Shinichi Sakurai^b

^a豊田合成(株), ^b京都工芸繊維大学,
^aToyoda Gosei. Co. Ltd., ^bKyoto Institute of Technology,

豊田合成(株)では、バイオベースマテリアルであるシルクを用いた研究を行っている。その検討過程において、熱処理によって引張破断強度の増加が確認された。その理由を SPring-8 BL40B2にて構造解析を行った結果、結晶構造の違いが確認された。

キーワード： 再生シルク繊維、フィブロイン、熱処理、微結晶

背景と研究目的：

我が国の養蚕産業は、2005年比31.7%減と縮小傾向にある。一方、高強度繊維の需要は高まりつつあるものの大半は石油に依存している現状もある。もし、蚕シルク繊維の強度が増加すれば、脱石油繊維として社会的に受け入れられるのみならず、国内の養蚕産業へ貢献できる。そのためには繊維中の結晶配向度を大幅に増加させる必要があり、その精密構造解析手段としてSPring-8を利用した。

実験：

市販の繭から脱セリシン工程を経てフィブロイン繊維を取り出した。そのままサンプルとしたものを天然シルク繊維と呼ぶことにする。天然シルク繊維の一部を溶解、凍結乾燥を実施後HFIP(ヘキサフルオロイソプロパノール)溶液に再溶解し、エタノールを凝固槽とした湿式紡糸を行うことで繊維を得た[1]。この繊維を、空気雰囲気下にて手動で3倍に延伸した。これによって得られた繊維を再生シルク繊維と呼ぶことにする。

天然シルク繊維と再生シルク繊維は、80℃で所定の時間熱処理を行った。得られた繊維について、引張速度10mm/min、チャック間距離10mmにて引張試験を行った。

さらに、引張試験前の繊維を20本程度束ねて台紙に固定し、SPring-8(BL40B2)にて室温下、波長1Å、カメラ長25mm、露光時間30secにて広角X線回折(WAXD)像を測定した。

結果および考察：

①熱処理による物性変化

天然シルク繊維および再生シルク繊維の熱処理による力学強度の変化を図1に示す。天然シルク繊維は初期の引張破断強度は高いが、熱処理によって低下していった。一方、再生シルク繊維では、初期の引張破断強度は天然シルク繊維と比較して低いが、熱処理によって一旦引張破断強度の向上が認められた。これは、内部の結晶構造の変化によるものと考えら

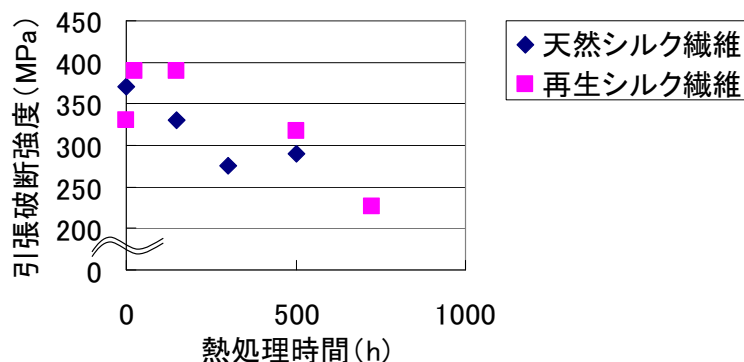


図1. 測定サンプルの引張破断強度の変化

れ、高次構造解析を実施した。

②各サンプルの高次構造解析

図2には、天然シルク繊維と、再生シルク繊維のそれぞれ熱処理前のWAXD像を示す。再生シルク繊維の方が赤道上に強く出ている(200)面からの回折ピーク[1]がより強く出ているものの、全体的に反射スポットが不鮮明である。このことから、熱処理前においては、再生シルク繊維中の微結晶が天然シルク繊維中のそれより小さいことが伺える。

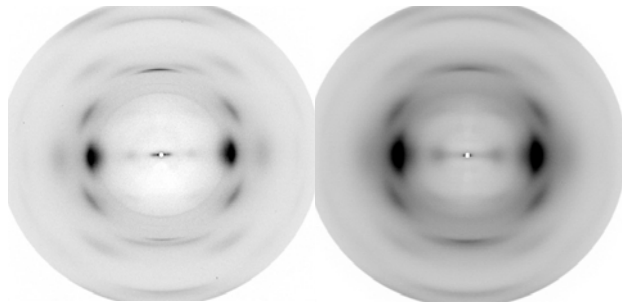


図2. 熱処理前のWAXD画像
(左：天然シルク 右：再生シルク)

次に、2次元WAXD像を円環平均して1次元化し、散乱ベクトルの大きさ q ($= 4\pi / \lambda \sin\theta$; ここで λ はX線の波長、 θ は回折角)に対して回折強度をプロットした(図3)。

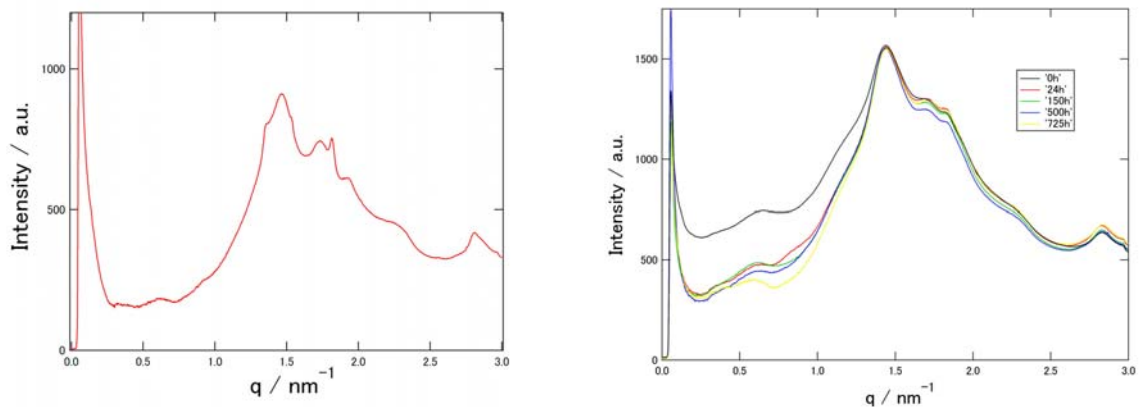


図3. 一次元散乱強度曲線の熱処理による変化
(左：未処理天然シルク繊維 右：再生シルク繊維の熱処理過程における変化)

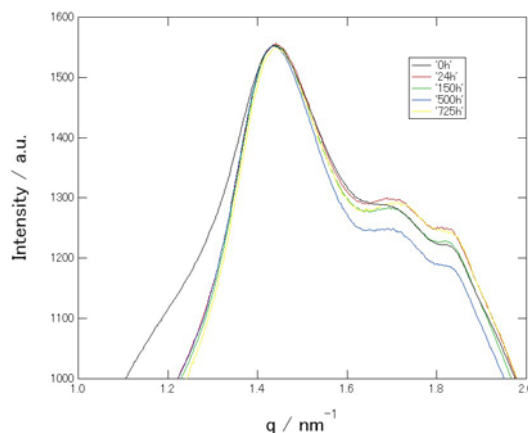


図4. 再生シルク繊維の一次元散乱強度曲線拡大図

図3の結果から、天然シルク繊維は再生シルク繊維と比べて鋭いピークがいくつか見られた。Scherrerの式(式1)によると、ピークがよりシャープになるほど微結晶サイズが増加していくことになる為、天然シルク繊維の方がより微結晶サイズが大きい事が推測された。

$$L = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad \dots (1)$$

(L : 微結晶の大きさ K : 定数 λ : 波長 β : ピークの半値幅 θ : 回折角)

再生シルク繊維の熱処理前後のピークについては、 $q = 1.0 \sim 2.0 \text{ nm}^{-1}$ の領域を拡大すると (図 4)、熱処理を実施していくことによりシャープなピークに変化する事が分かった。式 1 から、再生シルク繊維を熱処理する事によっても、微結晶サイズが大きくなるものと推測できる。

以上の事から、再生シルク繊維は熱処理によって微結晶の成長が示唆され図 1 の引張試験結果と相関しているように思われるが、熱処理とともに先鋭化したと言えども、再生シルク繊維は天然シルク繊維と比較すると回折ピークがまだまだ不明瞭である事から、HFIP にて処理して得た繊維はさらに微結晶の成長が可能であることが期待でき、ひいては、引張破断強度のさらなる増加が期待できる。

今後の課題：

微結晶サイズの解析のみならず、微結晶の配向の解析も行い、構造制御の指針を確立していく。

参考文献：

[1] Z.H.Zhu, K.Ohgo, T.Asakura, *eXPRESS Polymer Letters*, **2**, 885-889, (2008)