

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」
平成10年度採択研究代表者

馬越 淳

(農業生物資源研究所 室長)

「エネルギーミニマム型高分子形成システム技術の開発」

1. 研究実施の概要

生物はエネルギーを極めて有効に使い、生物の構成成分である高分子の製造を常温で行っている。本研究では生物が作る天然高分子の構造形成のメカニズムを解明し、タンパク質などの低エネルギー型の合成方法の探索、精密分子配列制御方法の検討して、エネルギーミニマム型の機能性高分子の生産システム技術の基礎研究を行っている。カイコの糸を作る方法を研究した結果、カイコの紡糸は合成繊維に用いられている紡糸方法数十種を兼ね備えている。カイコは非常に巧みな方法で糸を作っていることを解明した。今後、タンパク質のメゾフェーズ(中間相)の構造解明と自己凝集のメカニズムの解明し、カイコが行っている低エネルギーの紡糸方法をシステム化したい。

2. 研究実施内容

植物、動物、微生物など生物はエネルギーを極めて有効に利用し、その構成成分である高分子を常温で作っている。植物は太陽エネルギーを元として、水と炭酸ガスでセルロースやデンプンを作り、動物は植物を摂取し、また植物を摂取した動物を食べ、タンパク質やコラーゲンを作っている。生物が巧みな方法で作っている天然高分子に比べ、合成高分子を作るには、多量のエネルギーと化石燃料が必要であり、放出される炭素ガスの量も多い。地球環境を守るために、生物が巧みに作る低エネルギー生体高分子の構造形成機構を模倣し、構築することは、高分子を作る際のエネルギーの放出を減少させる。この低エネルギー高分子の構造形成の研究を推進するために、生物が作る生体高分子の構造形成、特に、生体高分子のメゾフェーズ(中間相)の制御方法を解明することが非常に重要である。

昆虫であるカイコは桑の葉を食べ、絹タンパク質を合成し、体内から繭の形で外に出す。カイコの絹タンパク質の構造形成は生体膜からタンパク質を合成し、巧みな方法でメゾフェーズ(中間相)を制御し、ゲルゾル転移を行ない、常温で繊維形成をする。この優れた高分子形成のシステム技術を解明するために、実験材料をカイコとして紡糸について研究を行った。

1) 絹フィブロインの結晶化と分子形態の変化について

低エネルギーの生体高分子形成のシステム技術の解明のため、絹フィブロインの分子形態の変化と結晶化について検討した。

(a) 絹フィブロインの分子形態の変化

液状絹フィブロインはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの有機溶媒処理により、 β 型の構造変化をする。無定形フィブロインフィルムも同様に有機溶剤処理により、 β 型に構造変化をする。しかし、双極子モーメントを持たないキシレン、ベンゼンなどは構造変化が起こり難い。

(b) 絹フィブロインの結晶化

無定形フィブロインフィルムを200℃で加熱すると結晶化が起こり、 β 型構造になる。さらに、フィブロイン分子の側鎖の運動は-80℃、ガラス転移温度は175℃付近にあることを走査型熱量測定(DSC)、誘電吸収の測定から明らかにした。

(c) 絹フィブロインエピタクシャル成長

ナイロン6.66の表面上に希薄なフィブロイン水溶液を流し、20℃で乾燥すると、ナイロンの表面の効果で β 型に結晶化する。しかし、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル上では無定形の構造である。

(d) 無定形フィブロインの温水

無定形絹フィブロインフィルムを40℃以下の水の中に浸漬し、乾燥した後の構造は β 型で、60℃以上の温水では β 型の構造に変化した。

2) 絹フィブロインの繊維形成

カイコの紡糸機構を解明するために、カイコ体内に含まれる液状絹の性質を検討し、繊維化に必要な物性を検討した。

(a) カイコ体内の絹糸腺内液状絹の粘度

熟蚕あるいは紡糸中のカイコ体内の絹フィブロインが作られる部分の後部絹糸腺の粘度は弱いゲル状態である。中部絹糸腺中区は粘度が一番高く、強いゲル状態である。しかし前部絹糸腺の液状絹は粘度が低く、ゾル状態である。

(b) 絹フィブロインの液晶

紡糸中の前部絹糸腺内の液状絹の溶液を偏光顕微鏡で観察すると、球晶と同じ消光十字線が観察され、断面方向には偏光しないことから、ネマチックの液晶であることが分かった。

(c) 繊維化における延伸速度の効果

カイコ体内にある中部絹糸腺後区の液状絹フィブロインを速い速度で延伸すると繊維化する。しかし、遅い速度では繊維化は起こらない。また液状絹フィブロインを速い速度で延伸しても、最大延伸倍率は20倍しか延伸できない。カ

イコは巧みな方法で延伸を行っている。すなわち、液晶紡糸の方法を用いて、延伸を行っていることが分かった。

3) 絹フィブロインの分子の構造

絹フィブロインの分子の構造を解明することは繊維形成を考える上で重要である。ここでは希薄溶液を乾燥したときのフィブロインの表面構造を検討した。

絹フィブロインの希薄溶液をマイカ劈界面に展開させ、乾燥した後、原子間力顕微鏡で観察した結果、絹フィブロインの分子は剛直な円筒形(長さ60nm)の両端にひも状の柔軟な部分に取り付けられた形態が観察された。この柔軟な部分の絡み合いによって会合体を形成している。柔軟な部分は剛直部分の両端に位置するために、絡み合いによってできる会合体は一次的に長く伸びたものとなり、このことが絹の繊維形成のメカニズムとなっていることを明らかにした。

4) 希薄溶液の物性

絹フィブロインの構造形成のメカニズムを考えるために、希薄溶液の状態を詳細に検討することが大切である。

希薄溶液の静的および動的光散乱

後部絹糸線から得られるフィブロイン分子の溶液を光散乱で調べた結果、動的光散乱では拡散モードが速いものと遅いものの2つのモードの存在を確認した。それらの流体力学半径は16nmと240nmであった。また、フィブロイン鎖は単独に孤立鎖とカルシウムによってフィブロイン分子が会合して形成された会合体が共存した状態であり、会合体は7から8本の腕から形成された多分散星型枝別れの高分子であると推測された。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

柿ノ・カダ カル サダト, Dynamic and Static Light Scattering of Dilute Aqueous Solutions of Silk Fibroin Collected from Bombyx Mori Silkworms, Langmuir, Volume 15 Number12 Pages4114-4119, 1999年

柿ノ・カダ カル サダト, Rheological Study on Aqueous Solutions of Silk Fibroin Extracted from the Middle Division of Bombyx Mori Silkworm, NIHON REOROJIGAKKAISHI, Volume27 Number2 Pages129-130, 1999年

馬越 淳, Crystallization of silk fibroin from solution, Thermochimica Acta, 5070, 1999年