

令和6年1月24日

国立大学法人福井大学  
国立大学法人横浜国立大学  
国立大学法人東京農工大学

## 圧力による天然シルクの構造転移のリアルタイム追跡に成功

### 〈概要〉

福井大学工学系部門生物応用化学講座の鈴木悠准教授、横浜国立大学の内藤晶名誉教授、東京農工大学工学部の朝倉哲郎特任教授（研究当時）らの共同研究グループは、カイコが生産した天然のシルク水溶液を用いて、圧力によりシルクが繊維化前の構造から繊維化後の構造に変化する様子をリアルタイムで追跡することに成功しました。

共同研究グループは、カイコの天然シルク水溶液を用い、**固体NMR測定<sup>注1</sup>**において**マジック角回転<sup>注2</sup>**下で測定試料に遠心力由来の圧力がかかる点を利用し、**圧力下でシルク水溶液が繊維化前の構造から繊維化後の構造に変化することを明らかにし、その構造転移メカニズムを提案しました。**本研究により、カイコの繊維生産プロセスにおいて、せん断応力や張力に加えて、圧力が繊維形成に重要な因子であることを初めて実験的に示しました。

今後、圧力によるシルク水溶液の構造転移メカニズムが明らかになったことで、**シルクの繊維生産方法の解明、およびそれを模倣した新しい紡糸技術の開発に大きく寄与すると期待できます。**

本研究は、「Journal of the American Chemical Society」（ジャーナルオブザアメリカンケミカルソサエティ）（2023年10月12日付）に掲載されました。

### 〈研究の背景と経緯〉

一般的な化学繊維の生産では、高温や有機溶媒を用いてポリマーを溶解、高圧で押し出し、高温や有機溶媒によって固化させて繊維にします。これに対して、カイコは高温や有機溶媒を使用せず、常温で水に溶けたシルクから繊維を生産します。そのため、カイコの繊維生産方法を模倣することができれば、環境に優しくエネルギー効率の高い紡糸技術の開発につながると期待されます。しかし、今のところカイコの繊維生産方法の再現には至っておらず、その理由のひとつとして、カイコの紡糸において、瞬時に水溶液から固体の繊維を形成するメカニズムが未解明であるという点があります。

### 〈研究の内容〉

共同研究グループは、シルクが水溶液から繊維に変化する要因として、カイコの吐糸口でかかる圧力に着目しました。カイコの体内に存在する天然シルク水溶液を用い、圧力下でシルク水溶液が繊維化前の構造(Silk I)から繊維化後の構造(Silk II)に変化

する過程を、固体NMR測定によりリアルタイムで追跡しました。(図1)

固体NMRでは、高分解能なスペクトルを得るために、測定中に試料管を高速で回転させました。これをマジック角回転といいます。本研究では、このマジック角回転により測定試料に遠心力由来の圧力がかかる点を利用し、圧力下でのシルク分子の構造転移をリアルタイムで追跡することに成功しました。次に、相対的に運動性の低い成分と、運動性の高い成分を区別して観測できる測定を交互に繰り返して測定することで、Silk IとSilk IIの構造変化を別々に追跡することにも成功。(図2) 構造転移において中間体構造が存在することを示し、中間体構造が単層ラメラ構造<sup>注3</sup>であると提案できました。

次に、リアルタイムモニタリングによる繊維化後構造の強度変化から、構造転移はラグタイムとフィブリル成長<sup>注4</sup>の二段階からなることを明らかにしました。さらに、圧力を大きくするとラグタイムが短く、かつ、フィブリル成長速度が大きくなることから、構造転移速度は圧力依存的であることを示しました。(図3(a))

これらの結果から、圧力によるシルクの構造転移は二段階自己触媒反応メカニズムで説明できることがわかりました。(図3(b))

本研究により、カイコの繊維生産プロセスにおいて、せん断応力や張力に加えて、圧力が繊維形成に重要な因子であることを初めて実験的に示しました。

### 〈今後の展開〉

カイコの繊維生産方法は環境負荷の低い紡糸技術として注目されていますが、本研究で圧力によるシルク水溶液の構造転移メカニズムが明らかになったことで、シルクの繊維生産方法の解明、およびそれを模倣した新しい紡糸技術の開発に大きく寄与すると期待できます。

### 〈参考図〉

図1：(左上) 固体NMR試料管がマジック角で回転している様子 (下) マジック角回転による圧力印加で明らかになった、圧力によるシルク分子の構造転移の模式図

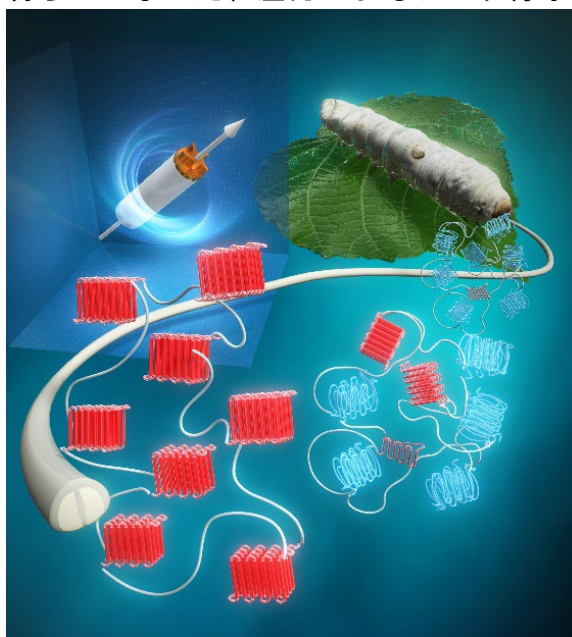


図 2 : 固体 NMR 測定によってリアルタイムで追跡した、圧力によるシルク分子の繊維化前構造 (Silk I)、繊維化後構造 (Silk II)、中間体構造 (単層ラメラ構造) の存在量の変化

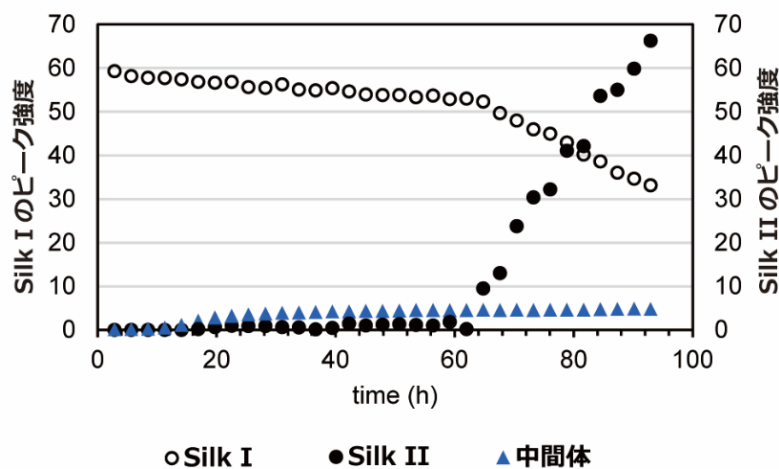
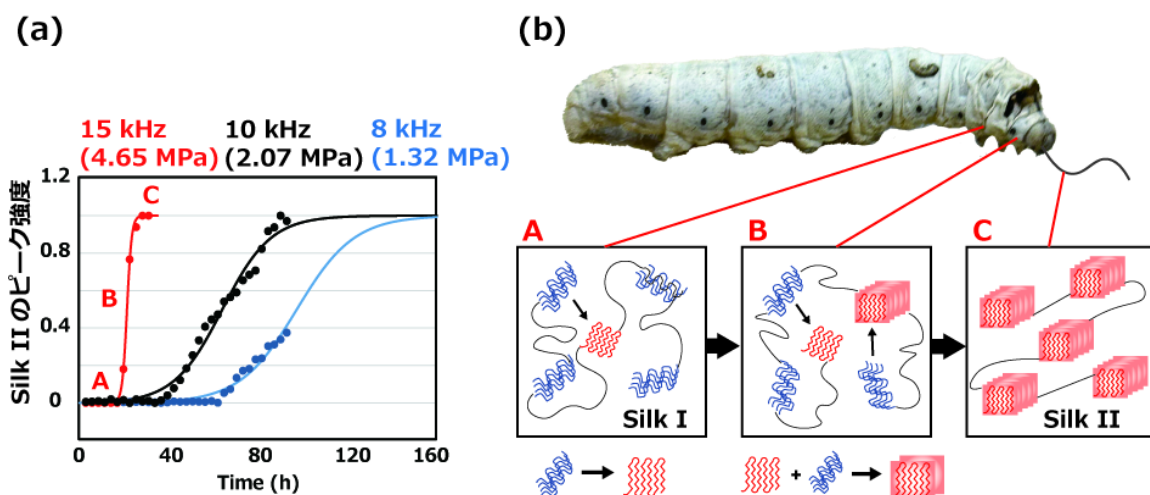


図 3 : (a) 異なるマジック角回転速度における構造転移速度の変化。回転速度が大きい、すなわち圧力が高いほど構造転移が速く進む。

(b) 今回明らかになった、圧力下でのシルク分子の構造転移メカニズムの模式図。Silk I から単層ラメラ構造が形成され、単層ラメラ構造および Silk II が自己触媒として働き Silk I が Silk II に転移して Silk II が成長するモデルが提案できた。



### 〈用語解説〉

(注 1) 固体 NMR 法 : 固体試料を磁場中に置きパルスを与えた際の核磁気の振る舞いから、試料の構造情報を得る測定法を NMR (核磁気共鳴) 法といい、液体ではなく固体やゲルなどの試料を観測対象とする手法を固体 NMR 法という。用途として、繊維やプラスチックなどの固体状態での構造情報を得る、溶媒に溶けない試料の構造情報を得る、などがある。

(注 2) マジック角回転 : 固体 NMR 測定において、高分解能なスペクトルを得るための要素技術。試料を充填した試料管を磁場に対して 54.7 度傾けて高速回転 (数 kHz ~

数十 kHz) する。

(注3) ラメラ構造: 分子鎖が規則的に折りたたまれた板状の構造で、フィブロインにおいてはこの構造が積層し結晶構造となる。

(注4) フィブリル: 繊維を構成している微小な組織単位。ラメラ構造が積層した結晶構造と非晶構造からなる繊維状の構造のこと。

### 〈論文タイトル〉

Real-Time Monitoring of the Structural Transition of Bombyx mori Liquid Silk under Pressure by Solid-State NMR

「固体 NMR 法を用いた、圧力下における家蚕液状絹の構造転移のリアルタイム追跡」

### 〈著者〉

Suzuki, Y., Morie, S., Okamura, H., Asakura, T., Naito, A.

筆頭著者

鈴木悠 福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学講座 准教授

責任著者

鈴木悠 福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学講座 准教授

内藤晶 横浜国立大学 名誉教授

### 〈発表雑誌〉

雑誌名「Journal of the American Chemical Society」(ジャーナルオブザアメリカンケミカルソサエティ)(2023年10月12日に掲載)

*J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 42, 22925–22933

ウェブストラク URL : <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.3c04361>

DOI 番号 : <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04361>

〈配信先〉 文部科学記者会、科学記者会、福井県スポーツ・教育記者クラブ、神奈川県政記者クラブ、府中市政記者クラブ、科学新聞、日刊工業新聞

### 〈お問い合わせ先〉

(研究に関すること)

鈴木 悠 (すずき ゆう)

国立大学法人福井大学 学術研究院工学系部門 生物応用化学講座

〒910-8507 福井市文京3丁目9番1号

TEL : 0776-27-9733 E-mail : [suzukiyu@u-fukui.ac.jp](mailto:suzukiyu@u-fukui.ac.jp)