

シルクーポリプロピレン複合材における水の貯蔵庫としてのシルクの役割*

The Role of Silk Protein as a Reservoir for Water in Silk-polypropylene Composites

岩瀬 勝則
Katsunori IWASE

Yaxi Tian
Yaxi TIAN

糠塚 明
Akira NUKAZUKA

亀田 恒徳
Tsunenori KAMEDA

Silk is a natural material with excellent heat resistance and mechanical properties, and has been used exclusively in clothing. When silk is added to polypropylene (PP), there is a concern that the formation of “dama” (lumps) of silk will occur when it is directly fed into the injection molding machine. It has been reported that the addition of water or other substances improves the dispersibility of additives in the resin when the molten resin and additives are combined, while the exposure of silk to temperatures of 170°C or higher causes the generation of superheated vapor due to dehydration.

In this paper, we have worked to suppress the formation of “dama” by actively using the superheated vapor generated from silk in order to improve the thermal and mechanical performance of the composite material. As a result, we were able to achieve good dispersion of silk within the PP, and we were able to confirm the performance improvement effect we were aiming for. The main reason for this was that we set the mixing temperature of the resin to 210°C. In summary, we discovered a new property of silk: it has the ability to retain water until it reaches this high temperature, and it functions as a kind of “water reservoir”.

Keywords :

Silk, polypropylene, composite, water vapor, thermal dehydration decomposition

1. 緒言

樹脂原材料の生産実績によると、最も生産量の多い樹脂はポリプロピレン（略：PP）¹⁾であり、自動車での使用量が多い樹脂^{2) 3)}として知られている。通常、これらの樹脂の製品適応時には基本性能や耐久特性の改良のためフィラー（例えば、ガラス繊維）⁴⁾が添加された複合材として用いられるが、製造時の二酸化炭

素発生や使用後の難燃性に問題を抱えている。そのため、昨今ではカーボンニュートラルな材料の使用が求められ、天然素材やバイオマスの活用に注目が集まっている^{5) 6)}。特に、シルクは機械的強度や耐熱性が優れている天然素材^{7) 8)}であることから、もっぱら衣服⁹⁾に使われてきたシルクのPP添加物への利用が模索されている^{5) 10)-14)}。これまでに報告されたPP—シルク複合材の多くは、射出成型法ではなくプレス成型法

により作製されていた。この理由は、射出成型機にシルクを直接投入するとシルクが“ダマ”になる¹⁰⁾からである。しかしながら、量産性を考慮すると、既存設備を活用した射出成型機による複合材の作製が望ましい。ここでの“ダマ”とは、糸状のシルクが絡み合った状態にあり、樹脂との接触面積は小さくなっていると言える。そのため、シルクが樹脂全体に均一分布している理想的な複合材の状態にすることが求められている。

溶融した樹脂と添加物との複合化では、水あるいは水溶液を溶融時に導入する方法（Water Assisted Production, 略：WAP）¹⁵⁾⁻¹⁷⁾が報告されている。水が介入することで添加物は樹脂との相互作用を強め樹脂内に均一に分散できるようになる。このWAPと同様の水介入がPPとシルクの複合化に応用できれば、射出成型機によるシルクの“ダマ”化が解消され理想的な分散化が達成できるかもしれない。2024年、亀田ら¹⁸⁾はシルク熱分解機構の研究において、170°C辺りからのその重量減少とともに脱水分解による水蒸気が発生すること、および、その発生速度は200°Cを超えたあたりから急激に上昇することを明らかにした。ここで、我々は、熱分解によってシルクから発生する水蒸気を積極的に利用することでWAPと同様の機序によるシルクの“ダマ”化抑制が達成できるのではないかと考えた。過去のシルクーPP複合材の報告^{5) 11)-14)}では、複合化温度が190°C以下（シルク熱分解による水蒸気がまだ十分に発生する温度ではない）であり、結果として複合材中のシルクが“ダマ”¹⁰⁾になったと考えれば、上記の期待もあながち否定できるものではない。

そこで、本稿では、シルクの脱水熱分解による水蒸気発生が活発化する210°Cを複合化温度に設定し、直接射出成型法によるシルクーPP複合材を作製し、熱的特性および引張特性の把握、そして分散形態観察を試みた。その際、工業的に相溶剤¹⁹⁾として用いられる無水マレイン酸変性ポリプロピレン（略：MP）の影響についても検討を行った。

詳細な分析の結果、シルクを“水の貯蔵庫”として活用することで、PPおよびMP添加PP（略：PP-MP）内でのシルク的良好な分散が実現でき、次のよう

な熱的および機械物性的な効果を確認することに成功した。熱的效果としては、シルクの添加により、その熱分解温度を19°C上昇させた。その上、MPを添加することで、さらに11°C上昇することを明らかにした。これらの事実は、シルク添加によりその複合材の熱的安定性が高まったことを示唆する。また機械物性的な効果としては、シルクーPP-MP複合材の引張試験において、応力とひずみが、基材樹脂に対してともに向上することを確認した。これは複合材の吸収可能なエネルギーの総和が増大することと同意である。これらの結果は、工業製品へのシルクの展開可能性を示唆する。

2. 材料と方法

2.1 材料

シルクは、セリシン含有率25%の生糸（春嶺×鐘月、21デニール、宮坂製糸製）を用いた。シルクと複合化する樹脂は、汎用樹脂であるPP（ポリプロピレン、日本ポリプロ製、MA3）およびMP（無水マレイン酸変性ポリプロピレン、理研ビタミン製、MG-670P）を用いた。MP添加率はPP重量に対して5 wt%とした。

2.2 複合材料のペレット品と成型品の作製

PPおよびPP-MPとシルクの複合化は、ペレット品および成型品の二段階での作製を行った。ペレット品作製では、Thermo Fisher Scientific製の混練機（Process11 卓上二軸スクリュエエクストルーダー）を用いた。その際の温度および圧力（出口）条件は、それぞれ210°Cおよび2.5 MPaとした。作製手順は、シルクを5 mm程度にカット後、混練機内での混練後、2—3 mm角のペレット品とした。シルク添加率は樹脂重量に対し10±1 wt%とした。

成型品の作製では、ペレット品を80°C—2時間の減圧乾燥後、射出成型機に供した。成型品の形状は、JIS K 7161-2-1Aに準じた引張試験片とした。成型機は、ピストン式射出成型機（Thermo Fisher Scientific製、HAAKE™ MiniJet Pro）を用いた。射出成型条件をTable 1に示す。ここで、シルクを添加したPPおよびPP-MPの複合材を、それぞれPP-sおよびPP-MP-sと称す。

*日本シルク学会の了承を得て、「J. Silk Sci. Tech. Jpn., Vol. 33, August (2025), p5-15」より一部修正して転載

Table 1 Injection Molding Conditions

Process parameters	
Nozzle temperature / °C	210
Mold temperature / °C	90
Packing pressure / MPa	70
Packing time / sec	4
Cooling pressure / MPa	30
Cooling time / sec	5

2.3 複合材の評価

原料であるシルク，および作製した複合材（ペレット品および成型品）の評価として，熱分析，化学分析，機械的物性評価試験および形態観察を行った。

2.3.1 熱分析

熱分析では，ペレット品の熱分解開始温度（ T_d ）の決定を行った。 T_d の把握では，熱重量測定計（略：TG，NETZSCH 製，STA 2500 Regalus）を用いた。分析時の昇温速度，キャリアガス種（流量）は，それぞれ $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ および N_2 （ 100 ml min^{-1} ）とした。なお，シルクの T_d 測定時には，キャリアガスを空気とする評価も行った。また， T_d の決定ではオンセット温度を採用した。

2.3.2 固体 NMR

^{13}C CP/MAS スペクトルは固体核磁気共鳴分光法（略：SS-NMR，ブルカー社製，Avance 600 WB）を用いて 150.96 MHz の ^{13}C 共鳴周波数で測定した。 $4.0\text{ mm } \phi$ ジルコニアローターを試料管にして MAS 速度 13.5 kHz で測定し，アダマンタンを外部標準にして CH_2 ピークを 29.5 ppm とした。

2.3.3 成型品の引張試験

作製した成型品の引張試験は，JIS K 7161-1 に準じて行った。使用した装置は，精密万能試験機（島津製作所製，オートグラフ AG-IS 100kN）とビデオ式非接触伸び幅計（島津製作所製，TRViewX）を用いた。試験は $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ で行い，試験速度，標線間距離およびつかみ具間距離は，それぞれ 50 mm min^{-1} ， 50 mm および 115 mm とした。

2.3.4 X線コンピュータ断層撮影

成型品内部でのシルクの状態把握は，X線コンピュータ断層撮影（略：CT）を用いることで行った。測定では，成型品の厚さを考慮し，放射光（あいちシンクロトロンセンター，ライン：BL11S3）による測定を採用した。X線源は，白色光X線（エネルギー： 13 keV ）であり，アルミニウム 0.3 mm のフィルターを介し，露光時間 200 msec の条件下で照射した。三次元データの解像度を示すボクセルサイズは $1.33\text{ }\mu\text{m}$ であった。

2.3.5 走査電子顕微鏡による観察

走査電子顕微鏡観察（略：SEM）は，ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-IT800-SHL（日本電子製）を使用した。検出器は下方二次電子検出器を用い，作動距離 6 mm ，加速電圧 1.00 kV ， 45 pA 条件下で帯電抑制機能を使った通常モードとした。シルクおよび成型品の観察では，それへの蒸着を行うことなく観察した。

3. 結果

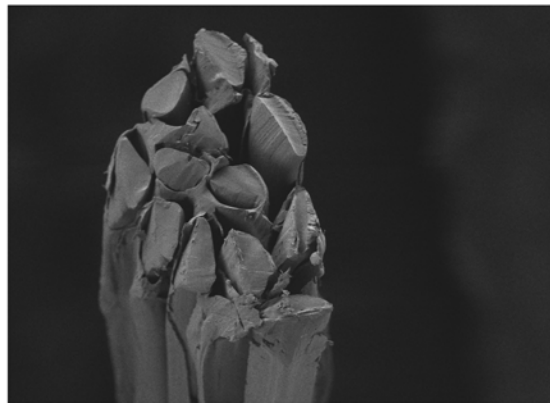
3.1 シルクの断面構造とその熱的特性

実験に供したシルクは，Fig. 1 (A) に示した通り直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の繭糸が10本程度の束になった生糸であった。その熱に対する重量の変化は， $\text{R.T.}-100^{\circ}\text{C}$ 回り（ $T_d\text{-I}$ ）までの連続した重量減少，および 266°C （ $T_d\text{-II}$ ）での重量減少が確認された (Fig. 1 (B))。既往の研究⁷⁾¹⁸⁾ ²⁰⁻²²⁾ から，前者はシルク含水の蒸発，後者はシルク本体の熱分解に相当する。また，シルク本体の分解が始まる 250°C 回りまでは，酸素の影響を受けにくいことも分かる。

シルクの PP への混練は， 210°C の温度下で約 3 min の処理を行った。TG 結果によると，混練温度（ 210°C ）での重量減少は確認できない。その一方で，TG 測定とペレット品作製では， 210°C の保持時間が異なる。そこで保持時間がシルクの熱分解性に与える影響の把握を目的とし，保持時間をパラメータとしたサンプル（処理時間： 0 min ， 3 min ， 20 min および 2 h ）を空気中にて 210°C での熱処理により作製した。そして，それら

の SS-NMR スペクトルからシルク構造変化を追跡した。SS-NMR の結果 (Fig. 2) は，セリン (Ser) の C_β と C_α に由来するピーク ($75 - 65\text{ ppm}$) が未処理 (Original) のそれに対し変化することから，シルクの熱分解反応の進行が示唆された。亀田ら¹⁸⁾ は，この温度域で進行するセリン側鎖の脱水反応によって熱分解初期に発生するガス種は水蒸気であると報告している。

(A)



(B)

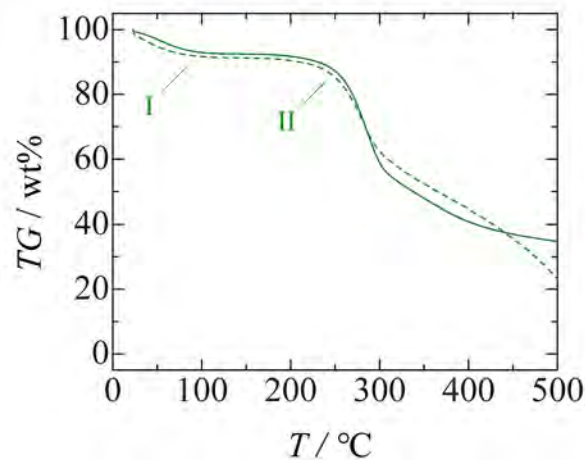


Fig. 1 Cross-sectional SEM image (A), and thermogravimetric (TG) analysis curve (B) of raw silk. The scale bar in (A) is $10\text{ }\mu\text{m}$. The carrier gas species used in the solid and dotted curves in (B) are, respectively, N_2 and air

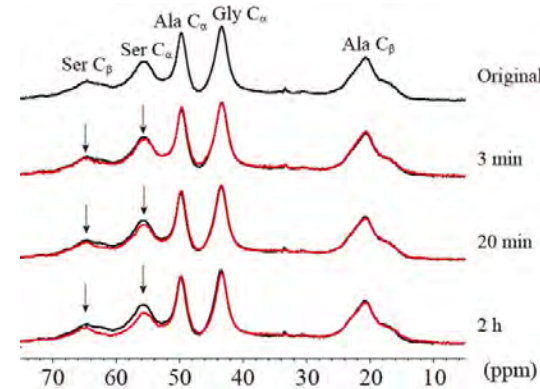


Fig. 2 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of raw silk and raw silk heated at 210°C for 3 min , 20 min , and 2 h : only the high-field region of $5-75\text{ ppm}$ is shown. Spectra for each heating duration are shown as red curves, overlaid with the spectrum of untreated (original) raw silk, shown in black. Arrows in the figure indicate peaks assigned to serine (Ser)

3.2 PP-s および PP-MP-s ペレットの熱的特性

PP-s の熱分解挙動では，3つの重量減少温度（ T_d ）が確認された (Fig. 3 赤点線)。その温度は，それぞれ $\text{R.T.}-100^{\circ}\text{C}$ （ $T_d\text{-III}$ ）， 264°C （ $T_d\text{-IV}$ ）および 396°C （ $T_d\text{-V}$ ）であった。 $T_d\text{-III}$ と $T_d\text{-IV}$ での重量減少は，シルクの TG カーブで確認された温度帯でのそれと同様であった (Fig. 1(B))。ここで， $T_d\text{-III}$ の温度域は $T_d\text{-I}$ に相当する温度であり，その減少率は $1\text{ wt}\%$ であった。シルク添加率が $10\text{ wt}\%$ であることを考えると，シルク (Fig. 1, 緑実線) の含水率（ $10\text{ wt}\%$ 程度）のちょうど $1/10$ に相当していることから，この重量減少はシルク由来であることが分かる。興味深いことに， $T_d\text{-V}$ は，樹脂の熱分解に由来する T_d であるが，PP-MP（青実線）の T_d とほぼ同じ温度（ 396°C ）であった。PP（黒実線）の T_d が 377°C であったことから，シルク添加が PP の T_d を 19°C も上昇させ，PP-MP 並の熱的効果を示したことになる。

PP-MP-s の熱分解挙動においても，PP-s と同様に，3つの T_d が確認された (Fig. 4)。それぞれの T_d を，低温側からそれぞれ $T_d\text{-VI}$ ， $T_d\text{-VII}$ および $T_d\text{-VIII}$ と呼称する。シルク由来の $T_d\text{-VI}$ は PP-s と同様な温度域であった。一方で， $T_d\text{-VII}$ および $T_d\text{-VIII}$ は，それぞれ 269°C および 407°C であり，シルクおよび PP-MP の T_d よりも 3°C および 14°C 高かった。特に $T_d\text{-VIII}$ は，MP（青点線）の T_d （ 407°C ）とほぼ同じ温度であった。

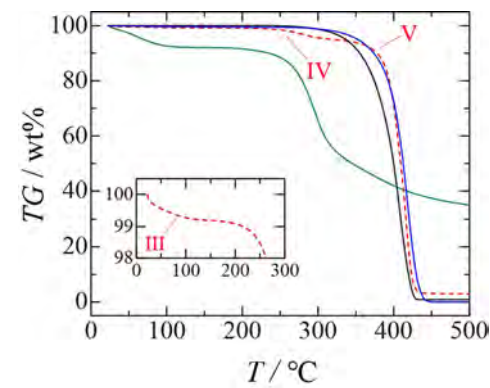


Fig. 3 Thermogravimetric (TG) analysis curve for PP-s pellets (red dotted line). The green solid curve showing results for silk, the black solid curve for PP, and the blue solid curve for PP-MP are presented for comparison

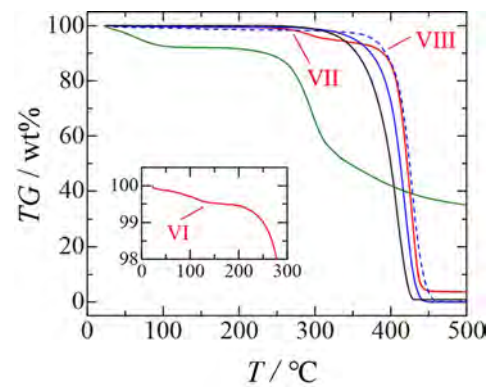


Fig. 4 Thermogravimetric (TG) analysis curve for PP-MP-s pellets (red solid curve). The green solid curve showing results for silk, the black solid curve for PP, the blue solid curve for PP-MP, and the blue dotted curve for MP are presented for comparison

3.3 PP-s および PP-MP-s 成型品の引張特性

PP-s および PP-MP-s の熱分析の結果から、樹脂へのシルクの添加により、シルク樹脂間で強力な相互作用形成が起っていたと考えられる。そうであるならば、PP-s および PP-MP-s 成型品での機械的物性の向上も期待できる。そこで、PP-s および PP-MP-s 成型品の引張応力およびひずみの評価を実施した。PP および PP-MP の応力・ひずみ曲線（略：S-S カーブ）は、弾性変形から塑性変形への遷移がなめらかな連続降伏を示す延性破壊挙動を示した（Fig. 5 (A, 青線）および Fig. 5 (B, 青線））。PP-s および PP-MP-s における S-S カーブでも、樹脂（PP と PP-MP）と同様な延性破壊挙動を示した（Fig. 5 (A, 赤線）および Fig. 5 (B, 赤線））。PP-s の最大応力とその際のひずみの値は、PP と比較してほとんど変化しなかった。一方、PP-MP-s のそれらの値は、それぞれ 43.0 ± 0.1 MPa および $11.0 \pm 0.6\%$ であり、PP-MP と比べ、それぞれ約 1.2 倍および約 1.7 倍であったことから、期待通りの結果と言える（Table 2）。PP-MP-s 成型品の S-S カーブに見られた応力とひずみの両増加は、この成型品が吸収できるエネルギーの総量、すなわちタフネスが増加（PP-MP に対して 1.7 倍）したことを示唆する（Fig. 5 (B, 赤線））。また、PP-s および PP-MP-s 成型品での弾性率は、それぞれの樹脂に対して 2% および 7% の向上であった。

Table 2 Tensile parameters for PP, PP-MP, PP-s and PP-MP-s

Sample	Elastic Modulus ¹⁾ MPa	Stress ¹⁾ MPa	Strain ^{1, 2)} %
PP	1983 ± 81	36.1 ± 0.5	7.9 ± 0.2
PP-MP	2100 ± 59	36.7 ± 0.1	6.5 ± 0.4
PP-s	2020 ± 40	35.4 ± 0.3	7.9 ± 0.2
PP-MP-s	2256 ± 212	43.0 ± 0.1	11.0 ± 0.6

¹⁾ Mean value $\pm$ standard deviation ($n=3$)

²⁾ These values indicate the value at maximum stress.

3.4 成型品内のシルクの状態

複合材の引張特性は、樹脂内でのシルクの状態に大きく依存する。すなわち、樹脂内でのシルクの分布状態と、繭糸の束である生糸の分散状態がともに重要となる。そこで、シルクの樹脂内での分布および分散状態の把握のために、それぞれ CT および SEM を用いて観察を行った。前者では引張前成型品の内部のシルク分布を、後者では成型品破断後の断面のシルク分散の観察を試みた。

Fig. 6 (A) および Fig. 6 (B) の CT 像は、成型品の引張方向に対して垂直な面の像を示している。ここで、CT 像における灰色部は樹脂、白色部はシルク、そして黒色部は空隙を示す。PP-s および PP-MP-s 成型品の CT 像では、シルクは“ダマ”状の塊を作ることなく、樹脂内に分布していることがわかる。そして、面積的には小さいが、数 $10 \mu\text{m}$ サイズの空隙が PP-s および

PP-MP-s に確認された。

一方で、引張後の成型品破断面を SEM で確認した（Fig. 7）。PP-s の破断面には、樹脂内から伸びたシルク、およびシルクが抜けた孔が確認された（Fig. 7 (A)）。それに対し、PP-MP-s では、PP-s に見られたような伸びたシルクや孔は確認されず、破断面で切断されたシルクが確認された（Fig. 7 (B)）。この結果より、PP-s と PP-MP-s では、シルクと樹脂間での相互作用の大きさに相違があることが強く示唆された。また、シルクの径サイズに目を向けると、成型品に供したシルクは、シルク径 $10 \mu\text{m}$ 程度の繭糸が 10 本程度の束になった状態であった（Fig. 1 (A)）。一方で、Fig. 7 (A) や Fig. 7 (B) で確認されたシルク径は繭糸一本のそれに近い長さ（ $10 \mu\text{m}$ 程度）であった。このことから樹脂の中でのシルクは、混練と成型の工程を経て、束が解けた一本の繭糸で存在しているといえる。

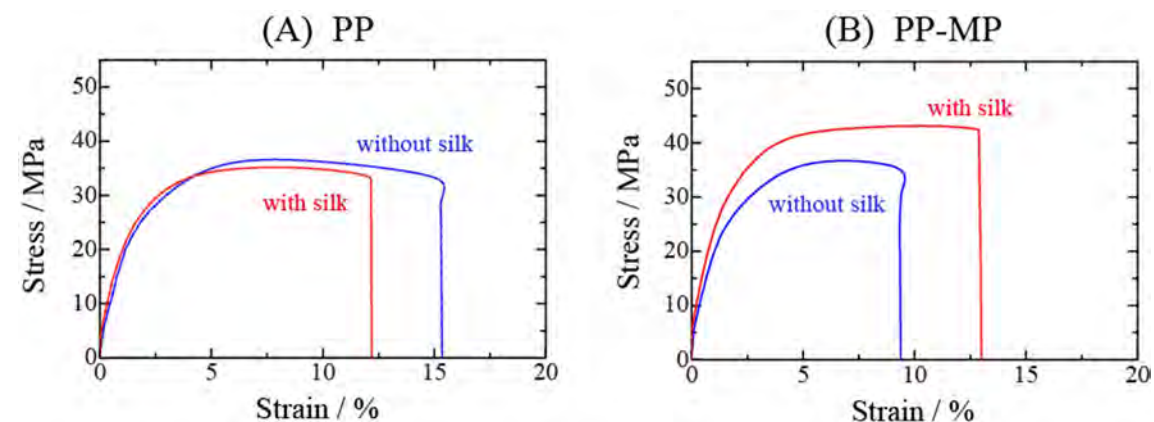


Fig. 5 Effect of silk addition to PP and PP-MP on tensile test results: Stress-strain curves of (A) PP without silk (blue) and with silk (red), and (B) PP-MP without silk (blue) and PP-MP with silk (red)

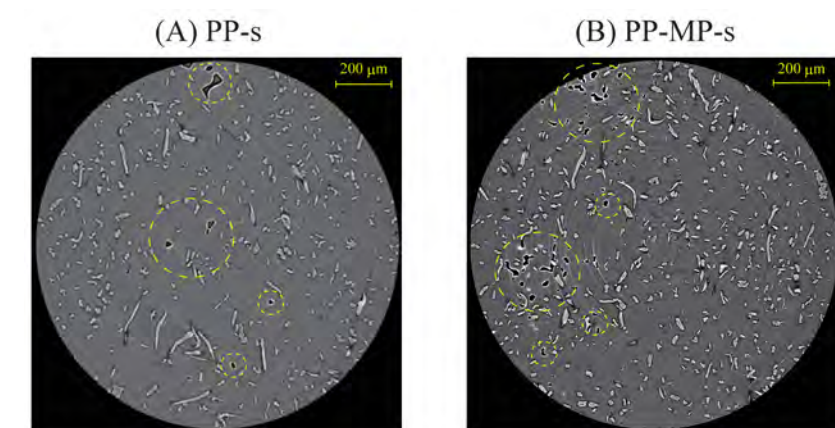


Fig. 6 Overviews of silk distribution inside PP-s (A) and PP-MP-s (B) dumbbell-shaped test specimens. Scale bars in (A) and (B) are $200 \mu\text{m}$. Yellow dotted circles in the diagram represent voids

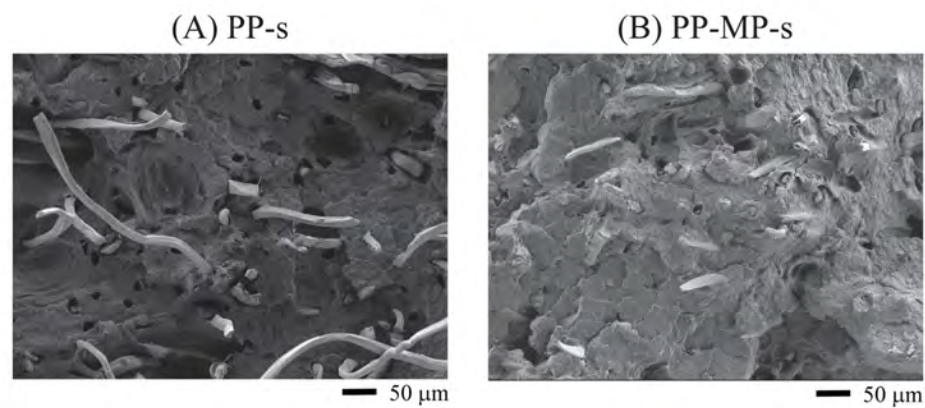


Fig. 7 SEM images of the fracture surfaces of (A) PP-s and (B) PP-MP-s dumbbells. Scale bar in (A) and (B) are 50 μm

4. 考察

4.1 成型品内におけるシルクの分布と分散

PP-s と PP-MP-s の成型品内シルクは、生糸が絡み合った“ダマ”状の塊を作ることなく、かつ、複数の繭糸からなる生糸を解き、一本の繭糸として樹脂内に分散している様子が確認できた (Fig. 6, Fig. 7)。ここでの分散とは、複合材の機能発現に必要な分散を指す。この分散は、シルクを構成するアミノ酸の一つであるセリンの側鎖が脱水熱分解したことで発生した水蒸気が WAP と同様の水介入となり、さらに装置内の圧力と攪拌力が加わることによって、シルク自身の分散性が向上した結果もたらされたと解釈した。具体的なメカニズムは以下の通りである。繭糸の束からなる生糸が 210℃ に加熱されることで、シルク内のセリン側鎖の脱水分解反応¹⁸⁾ が進行する。そして、それにより発生した水蒸気が、生糸内のセリシンの膨潤と軟化を進行させる。シルク内では、その分子鎖間で形成されていた水素結合に発生した水分子が入り込むことで、それらの水素結合を切断し、シルク分子鎖の運動性を高めた、すなわち、可塑化 (plasticization)²³⁾ が進行したと考えられる。そして、その状態に混練器内の圧力と攪拌力が作用することで、生糸 (繭糸束) の分散が進行した。セリシンの軟化現象は、繰糸工程での煮繭や精練での現象^{24) 25)} と原理的には同じと考える。ここに WAP と同様の機序で水蒸気がシルクと PP の相互作用を強めたことで、シルク同士が“ダマ”化することなく、かつ機能発現に必要な分散状態を実現した。

亀田らによると、170℃ 辺りからシルク内セリンの側鎖脱水反応による水蒸気発生が起こる¹⁸⁾。この現象は、SS-NMR スペクトルの乖離 (75—65ppm) として確認された (Fig. 3)。本検討でのシルクー樹脂の複合化温度は、既往研究^{5) 10) 14)} でのそれ (180—190℃) よりも高い 210℃ であった。210℃ でのシルクからの蒸気発生速度は、180℃ でのその約 38 倍 ($0.18 \rightarrow 6.83 \text{ ppm sec}^{-1}$) になる¹⁸⁾。そのため、PP-s および PP-MP-s の作製時には、複合材 1 g 当たり 1 mg- H_2O の水添加環境が存在していたと試算された。一般的な WAP での水分添加量は 7.5—30wt% であり¹⁷⁾、混練温度に達した時点でもそのほとんどが混練機内に保持されていることから、この発生水蒸気量は微量といえる。しかしながら、結果として、本実験で使用した装置内の圧力と攪拌力により、複数の繭糸からなる生糸から一本の繭糸への分散が可能であったのは、水がシルク内部から発生し、その場で活用されたためと考えられる。

セリン熱分解による水蒸気発生は、一見すると後ろ向きな現象と捉えられるが、本ケースでは前向きな現象と捉えることができる。すなわち、本検討におけるシルクは、樹脂内での分散に必要な水を混練温度まで保持する“水の貯蔵庫”としての役割を担っていたと言え、本ケースはシルクの潜在的なポテンシャルを引き出した例と言える。その一方で、現状の複合材には、シルク分布の偏りと空隙 (Fig. 6, 黄色円) が確認された。これらは応力集中の要因となることから、改善の余地がある。

4.2 複合材の熱的特性と機械的特性に与えるシルクの影響

生糸は、Fig. 1 に示した通り、繭糸 10 本程度が束になった糸であった。シルクを添加した複合材の熱的特性と機械的特性を高めるには、生糸が繭糸ごとに解れた上で樹脂内に分布し、さらに、分散した繭糸が樹脂と強く相互作用、すなわち界面接着性 (なじみ) が必要となる。生糸の分布と繭糸の分散は Fig. 6 と Fig. 7 で確認できたことから、ここでは、シルク表面と樹脂との“なじみ”について議論する。

PP はオレフィン系の樹脂であり、それ自体には極性基を持たない。そのため、極性基を導入した MP を PP に添加することで、極性基を持つ添加材とのなじみを改善することが工業的に行われている¹⁹⁾。一方で、シルクは芯となるフィブロインの外側をセリシンが覆った二重構造を取っている²⁶⁾。そのため未精練シルクと樹脂との複合化では、樹脂とセリシンとの相互作用が想定され、それらが如何になじむかによって、熱的特性や機械的特性が影響を受けると言える。セリシンのアミノ酸組成は、グリシンやアラニンなどの無極性アミノ酸およびセリンやグルタミン酸などの極性アミノ酸からなる。従って、シルクとの相互作用では、PP を用いた際はセリシン表面の非極性アミノ酸が担い、他方の PP-MP を用いた際には、セリシン表面の非極性アミノ酸に加え、極性アミノ酸も相互作用の起点となることが期待できる。家蚕 (*Bombyx mori*) のセリシンにおける無極性および極性アミノ酸の含有率は、それぞれ約 20% および約 80% と報告²⁷⁾ されていることから、PP-MP へのシルク添加では、PP よりも強い相互作用が期待できる。本検討での PP-MP-s の熱的特性および機械的特性の結果は、想定通り PP-s に対して優位な結果であった。すなわち、熱的特性では、その複合材の熱分解温度を 14℃ 高温化し、機械的特性では、引張時に複合材の吸収できる総エネルギーが 1.7 倍になることを明らかにできた。これらの結果は、セリシン中の極性アミノ酸と MP との“なじみ”にその要因があると考えられた。ここで、セリシンのアミノ酸組成は、繭糸の場所 (外側や内側)²⁸⁾ やカイコ品種の違い²⁹⁾ などにより変化することから、それに対応した MP の分子構造やその濃度の検討は必要と言える。

5. 結言

樹脂への添加物は、樹脂の新たな機能の付加に不可欠である。添加物の多くは、シリカやカーボンなどの無機物が使われてきたが、昨今のカーボンニュートラルへの動向を契機に、天然素材やバイオマスに注目が集まっており、その中でもシルクは、優れた熱的および機械的な特徴を持つことから、衣料や医療だけでなく広い分野での応用が検討されている。

本稿では、工業製品への適用の一つとしてポリプロピレンへのシルクの添加を試みた。添加にあたっては、溶融状態の樹脂に対して行う必要があり、その環境でのシルクの分散が求められた。それを可能にしたのはシルクの部分的な熱分解から生じた水蒸気であった。この水蒸気は、フィブロイン間の糊としての役割を持つセリシンを軟化させ、“ダマ”状のシルクを解く効果があった。その要因は、200℃ を超える混練温度を採用したことにある。この温度によりシルク自身からの水蒸気発生によって、シルク分子鎖の“可塑化”を生じさせたことにより、熱的・機械的な効果発現に必要な分散を獲得することができた。そして、セリシン表面のアミノ酸組成に対応した樹脂との密着により、その効果発現を実現することができた。これらの結果は、これまでの長いシルクの歴史で培われたセリシンに対する技術をベースにしている。本稿では、それらの知見に加え、セリシンの新たな活用法とシルク応用先を提案する。そして、本稿に端を発し、他の天然素材の工業製品への適応可能性の扉が開かれんことを期待したい。

謝辞

成型品の CT 測定は、科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL11S3 (実験番号: 2025DE209, 2025DE511) で行いました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) プラスチック原材料生産実績: <https://www.jpif.gr.jp/statistics/> (2025.3.21 閲覧)

2) 井沢 省吾：自動車をより軽くするプラスチック複合材料，化学と教育，69 (2021)，364-369.

3) 森富 悟，渡辺 毅，神崎 進：自動車用ポリプロピレン複合材料，住友化学：技術誌，I (2010)，4-17.

4) 永田 員也，相馬 勲，野村 学：初歩から学ぶファイラー活用技術：二十一世紀の素材を創る，工業調査会（2003）.

5) K. Shigetaka, K. Teruo: Mechanical Properties of Injection Molded Silk Fiber/Polypropylene Composites, J. Text. Mach. Soc. Jpn., 55 (2002), 82-88.

6) 木村 照夫，井野 晴洋，花田 功治，香取 重尊：シルク織物複合材料の成形品特性におよぼすセリシンの効果，成型加工，22 (2003)，251-258.

7) H. Zhang, J. Magoshi, M. Becker, J. Y. Chen, R. Matsunaga: Thermal properties of *Bombyx mori* silk fibers, J. Appl. Polym. Sci., 86 (2002), 1817-1820.

8) H.-P. Zhao, X.-Q. Feng, H.-J. Shi: Variability in mechanical properties of *Bombyx mori* silk, Mater. Sci. Eng. C, 27 (2007), 675-683.

9) I. M. Badawy, B. A. Ali, W. A. Abbas, N. K. Allam: Natural silk for energy and sensing applications: A review, Environ. Chem. Lett., 19 (2021), 2141-2155.

10) 木村 照夫：プラスチックとシルクとの複合化，成型加工，15 (2003)，598-601.

11) Q. T. Shubhra, M. Saha, A. Alam, M. Beg, M. A. Khan: Effect of matrix modification by natural rubber on the performance of silk-reinforced polypropylene composites, J. Reinforc. Plast. Compos., 29 (2010), 3338–3344.

12) Q. T. H. Shubhra, A. K. M. M. Alam, M. A. Gafur, S. M. Shamsuddin, M. A. Khan, M. Saha, D. Saha, M. A. Quaiyyum, J. A. Khan, M. Ashaduzzaman: Characterization of plant and animal based natural fibers reinforced polypropylene composites and their comparative study, Fibers Polym., 11 (2010), 725-731.

13) R. Govindaraju, S. Jagannathan: Optimization of mechanical properties of silk fiber-reinforced polypropylene composite using Box-Behnken experimental design, J. Ind. Text., 47 (2016), 602-621.

14) K. Shigetaka, K. Teruo: Mechanical Properties of Injection Molded Silk Fiber/Polypropylene Composites, J. Text. Mach. Soc. Jpn., 55 (2002), 82-88.

15) M. Czepiel, M. Ban'kosz, and A.S. Kupiec: Advanced Injection Molding Methods: Review, Materials, 16 (2023), 5802.

16) J. Karger-Kocsis, A. Kmetty, L. Lendvai, S.X. Drakopoulos, T. Barany: Water-assisted production of thermoplastic nanocomposites: a review, Materials, 8(2015), 72-95.

17) L. Lendvai: Water-assisted production of polypropylene/boehmite composites, Period. Polytech. Mech. Eng., 64(2020), 128-135.

18) T. Kameda, Y. Tian, K. Iwase, A. Nukazuka: Initial Thermal Decomposition Mechanism of Un-degummed Silk, J. Silk Sci. Tech. Jpn., 32 (2024), 21-28.

19) 青木 憲治：ポリプロピレン系複合材料における無水マレイ

ン酸変性 PP の機能と役割，日本接着学会誌，57 (2021)，65-70.

20) Y. Liu, L. Yang, C. Ma: Thermal analysis and kinetic study of native silks, J. Therm. Anal. Calorim., 139 (2020), 589-595.

21) S. Mazzi, E. Zulker, J. Buchicchio, B. Anderson, X. Hu: Calorimetry, comparative thermal analysis of Eri, Mori, Muga, and Tussar silk cocoons and fibroin fibers, J. Therm. Anal. Calorim., 116 (2014), 1337-1343.

22) M. Babu and K. Sen: Thermal behaviour of silk, Res. J. Textile Apparel, 11 (2007), 21-27.

23) K. Yazawa, K. Ishida, H. Masunaga, T. Hikima, K. Numata: Influence of water content on the b-sheet formation, thermal stability, water removal, and mechanical properties of silk materials, Biomacromolecules, 17(2016), 1057-1066.

24) 富岡製糸場辞典：機械・技術編，上毛新聞社（2014），100-109.

25) カイコの科学：シルク（絹糸）は特有な工程を経て作られる，朝倉書店（2020），16-17.

26) A. G. Temesgen, Ö. F. Turşucular, E. D. Turşucular: A Review on Silk Fibers and Their Medical Applications, Recent. Prog. Mater., 6(2024), 1-13.

27) 皆川 基：絹の酵素精練，繊維と工業，5(1972)，26-38.

28) 小松 計一：絹－その魅力をささえるもの (2)，生物と化学，13 (1975)，591-600.

29) R. Aad, I. Dragojlov, S. Vesentini: Sericin protein: structure, properties, and applications, J. Funct. Biomater., 15 (2024), 322.

著者



岩瀬 勝則
いわせ かつのり

マテリアル研究部 博士（理学）
高機能有機材料の探索とその技術開発に従事



糠塚 明
ぬかづか あきら

マテリアル研究部 博士（理学）
バイオテクノロジーを応用した研究技術開発に従事



Yaxi Tian

国立研究開発法人 農業 食品産業技術総合研究機構 生物機能利用研究部門 絹糸昆虫高度利用研究領域 新素材開発グループ
シルクの高機能化ならびに物性・機能性の評価に関する研究に従事



亀田 恒徳
かめだ つねのり

国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 生物機能利用研究部門 絹糸昆虫高度利用研究領域 新素材開発グループ
博士（工学）
多様なシルク資源の探索，素材化に関する研究に従事