

# ギ酸を溶媒としたフィブロインフィルムの固体 NMR 測定 ～派遣先研究室での成果報告～

○山田 美空<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>福井大学 工学部技術部

## 1. はじめに

本学の工学部技術部職員は、学科や研究室へ技術職員の派遣を行う教室系技術職員である。派遣形態は様々で、私は研究テーマに沿って NMR 装置を駆使し材料の構造解析を行った。現在、高性能であると知られるギ酸に溶解した *B. mori* シルクフィブロイン (SF) フィルムだが、その構造-物性相関は解明されていない部分が多い。また、蚕が紡ぐ繊維のような再生材料は人口的に再現されておらず、更なる材料開発のためフィブロイン系材料の構造-物性相関を解明する必要がある。これについて固体 NMR を用いた構造解析の成果として、<sup>13</sup>C DD-MAS による二次構造評価、 $T_1 \cdot T_{1\rho}$  測定の結果を報告する。

## 2. 試料作製・測定方法

[SF フィルムの作製] <sup>13</sup>C 安定同位体ラベル家蚕精練糸から SF スポンジを作製し、ギ酸に溶解後シャーレに展開し、乾燥させることでギ酸溶解フィルム(SF-FA)を作製した。さらに、80 %メタノール浸漬 (MeOH 処理, SF-FA-MeA) および高湿度環境への静置 (Water Annealing: WA 処理, SF-FA-WA) によりフィルムのアニーリングを行った。

[固体 NMR 測定]各フィルムについて、<sup>13</sup>C DD-MAS NMR 測定、 $T_1$  測定 (Torchia 法)、 $T_{1\rho}$  測定 (Spin Lock 法) を行った。装置は、JEOL 製 ECA600 II を使い、3.2 mm 固体プローブにて MAS 速度 10 kHz で測定を行った。

## 3. 結果・考察

ギ酸に溶解させた SF は、<sup>13</sup>C 溶液 NMR の結果から水や DMSO と同様にランダムコイルを示し明確な二次構造をとらない。しかし、乾燥を経た SF フィルムの <sup>13</sup>C DD-MAS 測定の結果、ギ酸から作製したすべての SF フィルムにて Silk II ( $\beta$  シート) が 60%程度、ランダムコイルまたは Silk I が 40%程度となり、ギ酸が Silk II を誘発する溶媒であることが分かる。しかし、アニーリングを行ったフィルム間で二次構造に大きな変化を示さないことが分かった。そこで、緩和時間測定 ( $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ) による分子運動性評価を行ったところ、 $T_1^H \cdot T_{1\rho}^H$  から SF フィルムの各ドメインサイズが 5~20 nm 程度であることが明らかとなった。また発表では、 $T_1^C$ ,  $T_{1\rho}^C$  測定を行い、分子鎖の運動性評価についても報告する。

## 3. まとめ

2 年間の派遣業務を通し、NMR 装置に関する多様な測定技術ならびにメンテナンスなどの技術習得を行った。特に、材料作製から自分で行い、固体 NMR をはじめとする各種測定を行う事でより深く分析を行う事が出来た。固体 NMR 測定では緩和時間測定等を経験することができ、測定幅が広がったと感じている。現在は違う研究室へ派遣されているが、ここでの経験を今後の業務に役立てたい。

## 謝辞

ご指導いただきました福井大学 工学系部門生物応用化学講座 鈴木悠准教授に感謝申し上げます。