| | |
|---|---|
| | はなのうち　ともひこ |
| 氏　　名 | 花 之 内　智 彦 |
| 学位(専攻分野) | 博　士（工 学） |
| 学 位 記 番 号 | 博 甲 第 ３ １ ７ 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 15 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規程第３条第３項該当 |
| 研 究 科 ・ 専 攻 | 工芸科学研究科　先端ファイブロ科学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 野蚕絹シートの製造に関する基礎的研究 |
| 審　査　委　員 | 主　査　木村　照夫 |
| | 委　員　西村　太良 |
| | 委　員　秋山　隆一 |
| | 委　員　河原　豊 |

## 論文内容の要旨

本研究では，マーケットイン型の新しい繊維生産流通システムの構築を目指す中で，再生可能資源であるバイマスに着目し，未利用の野蚕絹資源を高度に利用する生産プロセスとして，連続抄紙技術の応用による絹 100%からなるシート状の新規繊維素材の生産に必要な基礎的技術の検討を行っている．本論文は，以下に述べる６章から構成されている．

第１章では，本研究に関係する従来の研究及び本研究の目的とその概要を述べている．

第２章では，各種の絹をフィブリル化し，それらのフィブリル化挙動を比較することで，シート化に不可欠なフィブリル化処理における繊維構造の影響について検討している．広く流通している家蚕絹と異なり，野蚕の一種である天蚕から得られる絹はフィブリル間にボイドを含む構造であるために，湿潤状態でせん断力を加えると容易にフィブリル化し，それより調製した天蚕絹パルプからシートが得られることを実験室レベルで明らかにしている．また，水で膨潤させた状態で強くフィブリル化処理を行うと，家蚕絹では簡単に微粉化されてしまうのに対して，天蚕絹，柞蚕絹では，リボン状のフィブリルが得られ，一部には微小部位で結合し，どちらのフィブリルを起源としているか，区別のつかない交差部位を有する網状のフィブリルの得られることを明らかにしている．この原因として，野蚕絹に特徴的なタンニン色素による分子鎖間の架橋結合の存在が作用していることを指摘している．また，天蚕絹，柞蚕絹及び家蚕絹について，強くせん断力を加えるとフィブリルは非晶化するが，これは β シートの積層が乱されるためであり，絹フィブロインの β シート構造は維持されていることを明らかにしている．

第３章では，酵素精練した天蚕絹をジメチルスルフォキシド（DMSO）で含浸熱処理し，フィブロインやセリシンの高次構造・物性の変化を解析し，DMSO 処理による構造変化の機構及び加工した天蚕絹のフィブリル化挙動を調べ，本処理のフィブリル化制御技術としての有効性について検討している．DMSO 処理は天蚕絹フィブロインの表面に残留するセリシンを溶解し，フィブロインの膨潤によって一部をフィブロイン表層に侵入させて β 化させるために，表層のフィブリル間が膠着して繊維の力学的性質を向上させることを突き止めている．そして，この機構を利用することで天蚕絹のフィブリル化が制御可能なことを明らかにしている．

第４章では，天蚕絹，柞蚕絹及び家蚕絹などのフィブリル化処理をＰＦＩミルを用いてセミパイロットスケールで行い，パルプの製造条件について検討している．その中で DMSO 処理は各絹糸

の初期段階におけるフィブリル化の制御に有効であることを示している．また，製造したパルプから自動抄紙機でシートを作製し，その引張特性の測定から野蚕絹シート間では引張特性に顕著な差は認められないが，家蚕絹のシートでは，フィブリルが天蚕絹や柞蚕絹に比べて細く短いために絡み合いが弱くなり，野蚕絹シートに比べて強伸度特性が劣ることを明らかにしている．次に，天蚕絹シートの最大荷重の叩解度に対する依存性においてはDMSO処理による差は認められないが，フィブリル長を反映する最大荷重時の伸度と破断時の伸度との差については叩解度によらずほぼ一定となる現象を確認し，均一な長さのフィブリルの生成にDMSO処理が効果的であることを明らかにしている．

第５章では，絹シートとキトサンやハイドロキシアパタイト（HAp）との複合化について検討している．天蚕絹シートにおいて，キトサン処理によって風合いに直接，影響するシートの曲げ特性を損なうことなく引張り強度を増加させ，シートの補強が可能であることを確認し，絹シートのバインダー剤としてキトサンの有効性を指摘している．また，HAp の堆積処理による重量変化の測定から，天蚕絹シートは，柞蚕絹織物及び家蚕絹羽二重よりも HAp の堆積による重量増加率が高く，HAp の堆積基材として有望なことを示している．

第６章は，総括であり，本研究で得られた主な研究成果をまとめている．本研究で得られた野蚕絹シートの製造に関する基礎的な成果は，再生可能資源である野蚕絹の利用を促進させ，将来，マーケットイン型の新しい繊維生産流通システムの構築につながると指摘し，本研究の重要性を強調している．

## 論文審査の結果の要旨

本論文で申請者は，野蚕絹を用いたシートの製造には，パルプ化工程でのフィブリル化挙動の制御がきわめて重要であり，野蚕絹のフィブリル化挙動を広く流通している家蚕絹と比較しながら，フィブリル化における繊維構造の影響を明らかにするとともに，フィブリル化の制御を目的として，野蚕絹にジメチルスルフォキシドを用いた化学加工を行い，フィブロインやセリシンの高次構造・物性に及ぼす影響を解明して，フィブリル化の制御技術として，本処理が有効であることを明らかにしている．さらに，絹パルプの製造条件とシートの力学的性質との関係について検討するとともに，野蚕絹シートの用途開拓を目指して，キトサンとの接着性を調べ，また，医療用材料への応用の可能性を探るために，ハイドロキシアパタイトの野蚕絹シート上への堆積を試みている．これらの絹シートの製造及び工業的利用に関する研究成果は今後，新たな繊維生産流通システムを展開していく上できわめて重要であり，高く評価できる．

本論文の内容は，審査規定のある学術雑誌に以下のように公表されている．

1. Yutaka Kawahara, Masaki Tsuji, Tomohiko Hananouchi, Hidetoshi Tamura, Teruo Kimura, and Shinzo Kohjiya ( 2000 ) Fobrillation Behavior of Silk Fibers from Japanese-oak-silkworm, *Antheraea yamamai*. 繊維学会誌, 56, 462-465.
2. 河原　豊，花之内智彦，辻　正樹，木村照夫，糊谷信三（2001） 天蚕絹のフィブリル化．日本蚕糸学雑誌，70，109-115.
3. 花之内智彦，河原　豊，木村照夫（2002）DMSO 処理した天蚕絹のフィブリル化挙動．日本蚕糸学雑誌，71，15-20.

4. 花之内智彦, 河原　豊, 木村照夫(2002)野蚕絹シートの特性. 日本シルク学会誌, 11, 129-136.
5. Tomohiko Hananouchi, Yutaka Kawahara, Teruo Kimura (2002) Wild Silk Sheets. *Int. J. Wild Silkmoth & Silk*, 7 pp. 85-88.