室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

シノレクフィブロイン樹脂の作製と加熱延伸による強化

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2019-12-24 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: ホアン, アン　トュアン メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00010097

氏　　名	HOANG ANH TUAN
学位論文題目	シルクフィブロイン樹脂の作製と加熱延伸による強化
論文審査委員　主査	教授　平井　伸治
	教授　関根　ちひろ
	教授　亀川　厚則

論文内容の要旨

本論文は、シルク粉末からホットプレス法によりフィブロインタンパク質が樹脂化した樹脂を作製し、さらにこの樹脂にエタノール処理や沸騰水処理を施し、最後に加熱延伸を施すことにより三点曲げ特性の向上を図るものである。

まず、精練を施していないベトナム産家蚕のシルク、野蚕のエリシルクからボールミルにより粉砕紛を用意し、樹脂化を試みた。圧力 31.2MPa、温度 150℃のホットプレス条件において、7 日間乾燥後の樹脂の三点曲げ強度と弾性率は、野蚕のエリシルクの場合の 95 MPa と 8.2 GPa に対し、家蚕のシルク粉末の場合は 122 MPa と 8.7 GPa まで増加した。これらの三曲げ特性は、乾燥時間が長時間ほど増加した。これまで、精練した屑絹を中性塩水溶液に溶かした後、脱塩・乾燥により得られたシルク粉末の樹脂化が報告されているが、精練前のシルク粉末を用いることにより工程の大幅な省略ばかりか、樹脂の三点曲げ特性の向上を確認した。なお、樹脂化と乾燥による二次構造の変化は、家蚕のシルク粉末からの樹脂の場合、樹脂化と乾燥によりランダムコイル構造からβ-sheet 構造が増加し、一方、エリシルク粉末からの樹脂の場合は、樹脂化により一時的にβ-sheet が伸びきった状態のβ-strand 構造が増加し、さらに乾燥によりβ-sheet 構造の増加することが確認された。

次に、樹脂の 160℃における加熱延伸を行った。液状シルクからキャスト法により作製したシルクフィルムでは、エタノールのような極性溶媒に浸漬したり、水蒸気処理を施したり、さらには圧縮、延伸のような機械加工を施したりするとシルク II（β-sheet 構造）を生成する。そこで、樹脂についてもこれらの効果を試すことにした。先ず、精練を施していないベトナム産家蚕のシルク、野蚕のエリシルクの粉砕粉から作製した樹脂の場合、いずれの場合も僅か 10%の圧下率で耳割れが生じてしまった。これらの場合は、樹脂に流動性をもたらす結合水が不足し、十分な延伸が出来なかったものと推定される。一方、精練した屑絹から作製したシルク粉末の場合、50%の圧下率まで加熱延伸が可能であった。また、三点曲げ強度（弾性率）は、ホットプレス後の樹脂を所定濃度の常温のエタノールに浸漬するエタノール処理を施してから加熱延伸を施すと、エタノール濃度 50%、圧下率 50%において 192 MPa（10.2 GPa）、一方、樹脂を沸騰水に浸漬する沸騰水処理を施してから加熱延伸を施すと、同じく圧下率 50%においてスーパーエンプラを凌駕する 229 MPa（12.5 GPa）まで達した。

三点曲げ特性は樹脂中の水分量に依存し、2.4wt%付近の水分量で最大値に達していた。エタノール処理は脱水、沸騰水処理は加水しながら可塑剤として作用する水分量を制御しているに過ぎないことがわかった。樹脂の三点曲げ特性は、アミドＩ／アミドＩＩの強度比に依存し、β-sheet 構造の Aggregate strands と Intramolecular link が多いほど増加し、樹脂に加熱延伸が加わっても二次構造に大きな変化は見られず、むしろ XRD により結晶化度の僅かな増加と、配向が確認された。

ＡＢＳＴＲＡＣＴ

This thesis focuses on fabricating the fibroin resins through resinification of silk powder with the hot-pressing process and subsequently strengthening by the hot-rolling process with ethanol treatment and water boiling treatment.

First, silk powders are obtained from *Bombyx mori* and Eri silk waste fibers before the degumming process. The powders are fabricated into resins via simple hot pressing under a pressure of 31.2 MPa at a temperature of 150 °C. The results indicate that the *B. mori* resins have higher micro-Vickers hardness, three-point bending strength, and elastic modulus (66 Hv, 122 MPa, and 8.7 GPa, respectively) compared to the Eri silk resins (58 Hv, 95 MPa, and 8.2 GPa, respectively). The better mechanical properties of the fibroin resins are related directly to longer drying times. Comparing to the resin of the previous study, it is confirmed that the use of the silk powder before degumming improved the mechanical properties of the fibroin resins. In the case of *B. mori* silk resins, the β-sheet structure was transformed from the random coil structure upon resinification and drying.

Furthermore, the secondary structure of the Eri resin was converted from a random coil structure to the β-strand structure and continued converting to the β-sheet structure upon resinification and drying, respectively.

Then, the silk resins produced by the hot-press was strengthened by hot-rolling with ethanol treatment or water boiling treatment. The maximum rolling reduction ratio was 50% for resin derived from commercially available silk powder, however, it was not possible even at lower reduction ratio (10%) for both resins derived from the pulverized powders of *B. mori* silk and Eri silk threads. It is clear that the resins derived from the pulverized powder of *B. mori* silk thread and Eri silk thread cannot be processed by hot-rolling; this possibly due strong silk fibroin peptide strand structure. In the case of silk resins derived from commercial available silk powder, the maximum bending strengths and elastic modulus reached up to 192 MPa and 10.2 GPa for ethanol treatment, and 229 MPa and 12.5 GPa, for water boiling treatment, which is higher than those of polyether ether ketone (PEEK) resin which is one of super engineering plastics were obtained. The three-point bending characteristics depended on the water content in the resin and reached the maximum value at a water content around 2.4 wt%. It has been found that the ethanol treatment and the water boiling treatment only control the amount of water

acting as a plasticizer by dehydration and water addition, respectively. On the other hand, findings show that the silk resin after treatment with the higher Amide I intensity promoted to the hot-rolling process better than that of the silk resins before hot-rolling with the lower Amide I intensity. Finally, higher content of aggregate strands and Intramolecular link of β-sheets analyzed by ATR-FTIR and XRD data, respectively and higher the crystallinity index and higher orientation of the crystal structure, directly reflected higher bending properties.

論文審査結果の要旨

本論文は、シルク粉末からホットプレス法によりフィブロインタンパク質が樹脂化した樹脂を作製し、さらにこの樹脂に加熱延伸を施すことにより三点曲げ特性の向上を図るものである。

まず、精練を施していないベトナム産家蚕のシルク、野蚕のエリシルクからボールミルにより粉砕粉を用意し、樹脂化を試みた。圧力 31.2 MPa、温度 150℃のホットプレス条件において、7 日間乾燥後の樹脂の三点曲げ強度と弾性率は、野蚕のエリシルクの場合の 95MPa と 8.2GPa に対し、家蚕のシルク粉末の場合は 122MPa と 8.7GPa まで増加した。これまで、精練後の屑絹から製造された市販のシルク粉末の樹脂化が報告されているが、精練前のシルク粉砕粉を用いることにより工程の大幅な省略ばかりか、樹脂の三点曲げ特性の向上を確認した。なお、樹脂化と乾燥による二次構造の変化は、家蚕のシルク粉末の場合、樹脂化と乾燥によりランダムコイル構造から β-sheet 構造が増加し、一方、エリシルク粉末の場合は、樹脂化により一時的に β-sheet が伸びきった状態の β-strand 構造が増加し、さらに乾燥により β-sheet 構造が増加することが確認された。

次に、樹脂の 160°C における加熱延伸を行った。先ず、精練を施していないベトナム産家蚕のシルク、野蚕のエリシルクの粉砕粉から作製した樹脂の場合、いずれの場合も僅か 10%の圧下率で耳割れが生じてしまった。これらの場合は、樹脂に流動性をもたらす結合水が不足し、十分な延伸が出来なかったものと考察した。一方、精練した屑絹から作製したシルク粉末の場合、50%の圧下率まで加熱延伸が可能であった。また、三点曲げ強度（弾性率）は、ホットプレス後の樹脂を所定濃度の常温のエタノールに浸漬するエタノール処理を施

してから加熱延伸を施すと、エタノール濃度 50%、圧下率 50%において 192MPa (10.2 GPa)、一方、樹脂を沸騰水に浸漬する沸騰水処理を施してから加熱延伸を施すと、同じく圧下率 50%においてスーパーエンプラを凌駕する 229MPa (12.5 GPa) に達した。
三点曲げ特性は樹脂中の水分量に依存し、2.4wt%付近の水分量で、最大値に達していた。エタノール処理は脱水、沸騰水処理は加水しながら可塑剤として作用する水分量を制御しているに過ぎないことがわかった。樹脂の三点曲げ特性は、アミド I／アミド II の強度比に依存し、β-sheet 構造の Aggregate strands と Intramolecular link が多いほど増加し、樹脂に加熱延伸が加わっても二次構造に大きな変化は見られず、むしろ XRD により結晶化度の僅かな増加と、配向が確認された。

これらの成果は、材料学の視点からシルク廃棄物のサーマルリサイクル以外の新たな有効利用法を提案するものであり、日本及びベトナムのこの分野に貢献するところが大である。