OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	絹フィブロインの結晶化に関する研究
Author(s)	馬越, 淳
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31437
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【24】

氏名・(本籍)	馬越(ま こし)　淳(じゅん)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第3487号
学位授与の日付	昭和50年12月15日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**絹フィブロインの結晶化に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 角戸　正夫 (副査) 教授 藤田　博　教授 田所　宏行 教授 笠井　暢民

論文内容の要旨

本論文は絹フィブロインの固体構造およびその繊維形成能の解明を最終目的としま，ずその基礎的知見を得るために絹フィブロインの結晶化とその機構に関する一連の研究をまとめたものである。すなわち，絹フィブロインの水溶液からの結晶化条件とその構造，球晶の生成条件とその形態および内部構造との関係，非晶性絹フィブロインの生成条件，非晶性フイルムの熱処理およびメタノール処理による結晶化とその機構などについて多くの新しい事実を見出し，絹フィブロインの分子構造とその凝集条件ならびに形態とその関連性を詳細かつ総合的に比較検討し，同時に測定した諸物性から絹フィブロインの結晶化について分子論的に解明したものである。

第1章では絹フィブロイン水溶液の乾燥による結晶化について詳細に検討し，従来不明であったα型及びβ型の結晶化条件を明らかにし，結晶化過程も究明した。また凍結前処理によるβ型結晶化条件を初めて見出し，その機構を解明した。

第2章では絹フィブロイン水溶液からの球晶の生成条件と内部構造とを検討した。乾燥温度が低い場合には，負のα型の球晶が生成し，高温では正のβ型の球晶が生成することを明解にした。乾燥温度・湿度が一定の場合(20℃, 65%)，乾燥速度が早いと負のα型の球晶に生長するが，乾燥速度が遅いと正のβ型の巨大球晶が成長する。またα型の球晶が生成する条件下でもβ型の結晶核の存在下では正のβ型球晶性絹長することを見出した。

第3章では非晶性絹フィブロインの生成条件とその結晶化について検討した。絹フィブロイン水溶液中に結晶核が発生しない程に希釈（3%以下）して，比較的低温（30℃以下）で乾燥した場合，非晶性絹フィブロインが生成されることを発見した。また非晶性絹フィブロインが乾熱処理によってβ

型に結晶化することを見出し，その機構を明らかにした。一方湿熱処理によってもβ型に結晶化するが，一部α型に結晶化することも明らかにした。

第四章では非晶性絹フィブロインのメタノール及び有機溶剤前処理による結晶化とそれを熱処理及び延伸した場合の結晶化を検討した。非晶性絹フィブロインをメタノール，その他の親水性溶媒で処理するとβ型に結晶化することを見出し，その結晶化機構も明らかにした。液状絹フィブロインをメタノール前処理後延伸し，その構造変化から延伸倍率1～4倍で配向がほぼ達成することを見出した。

論文の審査結果の要旨

絹フィブロインは絹糸の主成分であり，そのβ型結晶状態については既にPaulingらによって明らかにされたものであるが，特にそのα型構造とα,β型の相互関係や結晶化の条件などについては全く不明のままに残されていた。

馬越君の論文は，これら残されたフィブロインの結晶化の動態について乾燥，溶液，凍結など諸条件下において詳細な解析を行なったものである。

まず乾燥による結晶化実験から45℃を境として低温でα型が，又高温でβ型が晶出することを確認した。この結晶化起因を考察する一つの方法として，濃溶液中のフィブロイン分子凝集核の構造破壊を予想して凍結処理をしたフィブロイン溶液からの結晶化実験を行った。凍結したものは予想どおり20℃の乾燥の場合ですらβ型を晶出することが見出され，前記乾燥結晶化の2型の区分は溶液中の分子凝集核の構造に大きく依存することが発見された。

同君はこの凍結前処理による結晶化の過程において，20℃乾燥の場合フィブロインが球晶を作ることを新しく発見した。

この球晶もまたα,β2型を示し，それぞれの晶出の条件を見出し，その起因を考察して前述の結果と矛盾しないことを確認した。さらに同実験から希薄溶液の場合，全く結晶性のないフィブロイン膜の生成を見出した。

さらに，フィブロインの有機溶媒からの晶出についても実験され，フィブロイン――水――溶媒の3成分系における晶出条件についても前記結晶化の考察の正しいことを確認した。

同君は以上結晶化における，X線回折，赤外吸収などの追跡以外に，各条件下の晶出試料の熱示差分析，動的弾性など物性諸定数の測定結果をも総合して結晶化条件を統一的に解析したもので，理学博士の論文として十分価値あるものと認められる。