

博 士 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏名	青木 正朗
学位名	博士 (工学)
学位番号	甲 第 775 号
論文題目	Study of molecular size influences on processability and gelation of regenerated silk fibroin aqueous solution (再生シルクフィブロイン水溶液の加工性とゲル化における分子サイズの影響に関する研究)
論文審査委員	主査 下坂 誠 後藤康夫 玉田 靖 橋本朋子 寺本英敏 (国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構) Thomas Rosenau (University of Natural Resources and Life Science, Vienna)

(博士論文審査の結果の要旨)

シルクは高級衣料用繊維素材として活用されているが、近年天然素材であるシルクタンパク質(シルクフィブロイン、SF)を多様な産業分野への活用するための研究が活発化している。そのためには、シルクタンパク質の加工技術やその産業化技術の開発が不可欠となる。本研究では、従来十分な検討がなされていなかった SF の分子量変化による加工性への影響や原料水溶液の安定性について検討を加え、加工性に及ぼす分子量の影響や SF 水溶液の保管時のゲル化について分子量の変化に着目したメカニズムを提案した。

第 1 章では、本研究の基礎となるシルク、SF 加工技術、分子量と材料物性およびバイオマテリアルとしての SF について文献を引用して説明するとともに、本論文の構成と目的を示した。

第 2 章では、再生シルクフィブロイン (RSF) 水溶液から SF の分子量分画法の検討を行い、得られた分画の性状や各分画から作製したフィルムの構造や物性について検討を加えた。透析膜を用いた低温下での硫酸アンモニウム沈殿法により RSF 水溶液から精度良く高い収率で SF の分子量分画が可能であることを初めて見いだした。各分子量画分の SF 水溶液から作製したフィルムの表面物性測定から、最も低分子量画分からのフィルムが若干の疎水性が高いことを除き、接触角、ゼータ電位および二次構造において各分子量画分のフィルム間に差が無いことを示した。

第 3 章では、第 2 章で分画した SF の内、大きく分子量が異なる 2 つの SF 画分の水溶液からのスポンジ構造体とナノファイバー不織布への加工性に対する分子量の影響について検討を行った。凍結融解法によるスポンジ作製やエレクトロスピンニングによるナノファイバー紡糸については、その加工性について分子量の影響は認められられず、またそれぞれの SF 材料の二次構造にも相違は観察されなかった。一方、ナノファイバー不織布においては低分子量画分の SF では顕著に引っ張り強度とひずみが低下することが示された。また、スポンジ構造体では、低分子量 SF 画分から作製したスポンジの多孔質の孔径が有意に小さくなるとともに、圧縮試験により若干の圧縮弾性率の増加が観察された。以上の結果から、SF の分子量はスポンジやナノファイバーへの加工性には影響を与えないが、作製されたスポンジ材料やナノファイバー材料の形態や物性に影響を与える可能性が見いだされた。

第 4 章では、SF を基礎とする材料開発において原料となる SF 水溶液の安定性が重要であるが、低温での保管においても SF 水溶液のゲル化が生じることが大きな課題となっていたことから、保管中の SF の分子量の変化に着目して保管中のゲル化メカニズムを解明して SF の安定化技術開発の基礎に資することを目的とした。4℃での保管により 1~5 ヶ月間でゲル化が生じるが、その間に所定時間ごとに分子量を測定し、保管中の分子量低下を見いだした。さらに保管温度を 60℃ とすることでゲル化までの期間の短縮と保管に伴う急速な分子量低下を確認した。一方、加水分

解により分子量低下させた SF ではゲル化が生じないことと、保管の間に SF 水溶液中に凝集体が生成されることを見いだした。以上の結果から、SF 水溶液中の SF 分子が保管中に徐々に加水分解を受け、生成した低分子量 SF が凝集体を形成し、その凝集体を核として残存する高分子量 SF がネットワークを形成してゲル化が生じるメカニズムを提案した。

第 5 章では、本論文のまとめとともに本研究の意義や今後の展望について述べた。

本論文は、RSF の分子量分画手法を確立し、SF の分子量の変化による SF 材料への加工性や作製された材料の構造や物性の影響を明らかにすることで SF 材料開発のための基礎知見を示し、さらに SF 水溶液の保管中のゲル化メカニズムを提案した。この成果は天然材料における材料工学での学術的な価値と産業的応用での価値がある。以上のことから、本論文は学位論文として認められるものと判断した。

(公表主要論文名)

1. Masaaki Aoki, Yu Masuda, Kota Ishikawa, Yasushi Tamada

Fractionation of Regenerated Silk Fibroin and Characterization of the Fractions

Molecules, 26(20), 6317, 2021 (2021 年 10 月発行に掲載)

2. Masaaki Aoki, Yasushi Tamada

Gelation mechanism of regenerated silk fibroin aqueous solution during storage

The Journal of Silk Science and Technology, Japan, in press. (2022 年 7 月発行に掲載予定)