

氏 名 (本 國 籍)	大 島 直 久 (岐阜県)
学 位 の 種 類	博士 (農学)
学 位 記 番 号	農博甲第 291 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 13 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 及 び 専 攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	岐阜大学
学 位 論 文 題 目	Structural Studies for Cellulose Fibers Treated by High Pressure Steam (高圧水蒸気処理によるセルロース繊維の微細構造 変化)
審 査 委 員 会	主査 岐阜大学 教 授 棚 橋 光 彦 副査 岐阜大学 助教授 重 松 幹 二 副査 静岡大学 教 授 祖父江 信 夫 副査 信州大学 教 授 徳 本 守 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

発表の内容はセルロース繊維の高圧水蒸気処理に関したもので、セルロースの微細構造変化に対する基礎的研究とその実用化に向けた応用研究からなっている。

セルロースは地球上に存在する有機物中でもっとも豊富に存在する天然高分子物質であり、もっともポピュラーな物質のひとつである。セルロースが利用される代表的なものとしては木材・紙および繊維材料がある。セルロース系繊維材料は、綿や朝などの天然繊維と、レーヨン・テンセルおよびアセテートなどの天然物由来の繊維があり、編織布として広く用いられている。近年石油資源の枯渇や環境汚染が問題となり、従来の着心地の悪さも関係して、石油から合成されてる化学繊維よりも天然繊維が、その中での特にセルロース系繊維が好まれるようになってきた。さらに、セルロース系繊維の加工においてはよりエコロジカルな方法で加工する技術が求められている。

一方、高圧水蒸気処理は化学薬剤を使用することなく木材の圧縮成形体を形状記憶することが出来る、人体や環境にやさしい加工技術である。この木材の形状記憶は木材中のセルロースの結晶構造変化によることが明らかにされている。東海染工は岐阜大学との共同研究により、繊維を蒸らすことなく高圧水蒸気処理することができる装置および処理方法の開発に成功し、繊維の水蒸気処理に対するより詳細な検討が行えるようになった。本研究では、高圧水蒸気処理によるセルロース系繊維の微細構造の変化を、乾燥と湿潤という

ス(セルロースⅠ)としてコットンを、セルロース由来繊維(セルロースⅡ)としてビスコースレーヨンを用いて、高圧水蒸気処理を 180℃および 200℃でそれぞれ 5 分から 30 分の条件で行った。

まず本論文を総括的に見るとこれまで形態安定加工の困難であったセルロース繊維を化学薬剤を用いることなく、高圧水蒸気のみのエコロジカルな処理によって形状記憶させるとともに、この処理によるセルロースの微細構造の変化を独創的なアプローチを多く用い、特に非晶領域の変化に注目して多くの新しい成果を挙げている。

第 1 章は高圧水蒸気処理がセルロース繊維に与える影響について検討しており、処理前の繊維の乾燥および湿潤状態の相違によって処理後の染色性に相違が生じることに着目し、これらの処理によるセルロース微細構造の変化の解明を行った。セルロース系繊維としては天然繊維のコットン(セルロースⅠ型)と再生繊維のレーヨン(セルロースⅡ型)を用い X 線回折による結晶化度および結晶構造転移について解析した。処理条件が強くなるにともなって両者ともに結晶化度が向上し、レーヨンでは新たにセルロースⅣ型結晶が生成した。Dry 処理、Wet 処理ともに結晶化度が増加することから水では膨潤できない準結晶部分が新たに結晶化したと推定される。また処理条件が強くなるとともに水分率、吸水率が減少すること、特に Dry 処理では吸水率が大きく減少することを明らかにした。すなわち Dry 処理では水蒸気処理によって保水性が減少し、洗濯後の乾燥は容易になるが、染料の浸透性は悪く染色性が低下する。Wet 処理では保水性は Dry 処理とほとんど大差ないが、染色性は比較的維持されており、これは染料が浸透できるセルロース非晶領域中の微細孔が Wet 処理では十分保持されていることに起因していること逆浸透クロマトグラフィという新しい手法を用いることによって明らかにした。高圧水蒸気処理を Dry 処理と Wet 処理に分けて検討し、繊維に形態安定性を付与するとともに、染色性を改善したことは本論文の大きな成果であり、この処理が実用化されるにいたったきっかけとなる研究成果である。また本論文では繊維表面の細孔分布の測定を Size exclusion chromatography 法によって行った。本方法はカラムクロマトグラフィの発想を逆転させた新しい測定方法であり、繊維材料中の微細孔の測定を可能にするとともに、繊維の水膨潤体積を容易に測定することが出来る。Dry 処理では分子量 1000 付近の化合物の浸透できる微細孔が著しく減少していることを明らかにし、同程度の分子量を持つ染料の染色性の低下の原因が微細孔の減少によることを明らかにした。また高圧水蒸気処理前後のセルラーゼ処理による繊維の減量加工における繊維形状の変化について検討した。高圧水蒸気処理により Dry 処理、Wet 処理ともに酵素による減量が抑えられており、これは結晶化度の増加に起因することを明らかにするとともに、各処理により分解される形態が異なっていた。すなわち Wet 処理およびコントロールの未処理レーヨンでは酵素による減量はコア層が選択的に分解されているが、Dry 処理ではコア層はほとんど分解されなかった。コア層の分解はフィラメントレーヨンをを用いた場合は Dry 処理と Wet 処理では見られず、スパン糸に特徴的に生じることから、酵素が軸方向から主として攻撃した結果と思われる。Dry 処理では膨潤度が低いため酵素が軸方向からの攻撃が出来なかったと思われる。一方、Wet 処理ではコア層が水膨潤状態で処理されるためその部分を選択的に酵素が攻撃したものと推定された。これらの研究は新たな繊維開発に向けて重要な知見を提供するものである。

第2章では高圧水蒸気処理をセルロース系繊維に応用して、繊維の形状記憶を利用した3次元形状の付与や Wash and wear 性、寸法安定性、および湿潤状態でのドレープ性の改善などについて検討している。その結果、これまで形態安定加工の困難であったセルロース系繊維に高圧水蒸気処理により立体形状を記憶させ、繊維の新たな加工法を開発するとともに、洗濯してもしわが付かず、形態安定性が良く、速乾性の良い繊維を開発するとともに、繊維の膨潤収縮が改善され、水にぬれた状態でも柔軟性を示すレーヨン繊維が開発された。高圧水蒸気処理によるセルロース系繊維の形態安定性は、セルロース非晶領域の結晶化によるものと思われる。しかし、非晶部に起因する性質(含水率・染色性および酵素減量など)も大きく変化していることから、セルロース非晶部分も大きな影響を受けていると思われる。本研究で明らかとなった膨潤度の低下はこの非晶部の変化が大きく影響していることが示唆された。さらに本研究ではこれらの研究成果を生かして実用化へと技術展開を試みている。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文の公開学位論文発表会は、平成15年1月24日に岐阜大学において審査委員全員の出席の下で実施された。発表の内容はセルロース繊維の高圧水蒸気処理に関したもので、セルロースの微細構造変化に対する基礎的研究とその実用化に向けた応用研究を含んでおり、充実した内容になっている。また申請者は審査員からの質問に対して的確に応答していた。その後引き続いて論文内容を中心に経験識見等について審査委員会を開催し、本論文を審査した。本論文が審査委員会で評価された点は以下のとおりである。

まず本論文を総括的に見るとこれまで形態安定加工の困難であったセルロース繊維を化学薬剤を用いることなく、高圧水蒸気のためのエコロジカルな処理によって形状記憶させるとともに、この処理によるセルロースの微細構造の変化を独創的なアプローチを多く用い、特に非晶領域の変化に注目して多くの新しい成果を挙げており、学位論文として十分価値のある論文であると評価した。本論文の各研究内容に対する評価を以下に取りまとめた。

第1章は高圧水蒸気処理がセルロース繊維に与える影響について検討しており、処理前の繊維の乾燥および湿潤状態の相違によって処理後の染色性に相違が生じることに着目し、これらの処理によるセルロース微細構造の変化の解明を行った。セルロース系繊維としては天然繊維のコットン(セルロースⅠ型)と再生繊維のレーヨン(セルロースⅡ型)を用いX線回折による結晶化度および結晶構造転移について解析した。処理条件が強くなるに伴って両者ともに結晶化度が向上し、レーヨンでは新たにセルロースⅣ型結晶が生成した。Dry処理、Wet処理ともに結晶化度が増加することから水では膨潤できない準結晶部分が新たに結晶化したと推定される。また処理条件が強くなるとともに水分率、吸水率が減少すること、特にDry処理では吸水率が大きく減少することを明らかにした。すなわちDry処理では水蒸気処理によって保水性が減少し、洗濯後の乾燥は容易になるが、染料

染色性は比較的維持されており、これは染料が浸透できるセルロース非晶領域中の微細孔が Wet 処理では十分保持されていることに起因していること逆浸透クロマトグラフィという新しい手法を用いることによって明らかにした。高圧水蒸気処理を Dry 処理と Wet 処理に分けて検討し、繊維に形態安定性を付与するとともに、染色性を改善したことは本論文の大きな成果であり、この処理が実用化されるにいたったきっかけとなる研究成果である。また本論文では繊維表面の細孔分布の測定を Size exclusion chromatography 法によって行った。本方法はカラムクロマトグラフィの発想を逆転させた新しい測定方法であり、繊維材料中の微細孔の測定を可能にするとともに、繊維の水膨潤体積を容易に測定することが出来る。Dry 処理では分子量 1000 付近の化合物の浸透できる微細孔が著しく減少していることを明らかにし、同程度の分子量を持つ染料の染色性の低下の原因が微細孔の減少によることを明らかにした。また高圧水蒸気処理前後のセルラーゼ処理による繊維の減量加工における繊維形状の変化について検討した。高圧水蒸気処理により Dry 処理、Wet 処理ともに酵素による減量が抑えられており、これは結晶化度の増加に起因することを明らかにするとともに、各処理により分解される形態が異なっていた。これらの研究は新たな繊維開発に向けて重要な知見を提供するものであると評価した。

第 2 章では高圧水蒸気処理をセルロース系繊維に応用して、繊維の形状記憶を利用した 3 次元形状の付与や Wash and wear 性、寸法安定性、および湿潤状態でのドレープ性の改善などについて検討している。その結果、これまで形態安定加工の困難であったセルロース系繊維に高圧水蒸気処理により立体形状を記憶させ、繊維の新たな加工法を開発するとともに、洗濯してもしわが付かず、形態安定性が良く、速乾性の良い繊維を開発するとともに、繊維の膨潤収縮が改善され、水にぬれた状態でも柔軟性を示すレーヨン繊維が開発された。さらにこれらの研究成果を生かして実用化へと発展している。このように本論文は基礎研究を中心とした新たな発見を下に応用研究へ発展させた幅広い研究であり高く評価できるものである。論文の取りまとめ方に関して審査員から若干指摘があり、訂正を加えることを条件に、審査員全員一致で本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値のあるものと認めた。

[学位論文の基礎となる学術論文]

1) Structural Analysis for Cellulose Fibers Treated by High Pressure Steam.

Naohisa Ohshima, Takahiro Itoh, Ihoko Shimohata, Mikiji Shigematsu and Mitsuhiro Tanahashi: Sen-i Gakkaishi, in press.

2) Dyeing and Mechanical Properties of Cellulosic Fabrics Processed by High Pressure Steaming

Naohisa Ohshima, Munchoul Lee, Dong Seok Jeong, Aya Hayashi, and Tomiji Wakida: Sen-i Gakkaishi, in press.