

審査の結果の要旨

氏名 大長 一帆

近年、セルロースナノファイバー (CNF) の生産技術の開発が著しく進展し、CNF の組成や形状、表面構造が多様化している。しかし、依然として CNF の実用化は極めて限定的であり、いくつかの本質的な課題も浮き彫りになってきた。このような背景には CNF が多様化するのに対し、CNF 構造の理解が著しく遅れている状況がある。高弾性率・高熱伝導率・高誘電率などの優れた CNF 特性は、セルロースの結晶性に由来する。すなわち、CNF の結晶性に係わる精密構造の理解は急務である。本研究では、組成や形状、表面構造が異なる CNF を網羅的に解析し、CNF の生産プロセスが結晶性に与える影響を精査した。

第一章では、セルロースの固体構造を概説したのち、CNF 生産の基本原理ならびに表面修飾法、応用展開などを記し、本研究の背景となる知見をまとめた。

第二章では、木材セルロースを精製・改質・解繊した一連の試料に対し、結晶化度 (CI 値) と結晶サイズを評価した。CI 値は NMR 法で評価し、結晶サイズは (200) 面の X 線回折からシェラー式により算出した。まず、木材セルロースを段階的に精製した試料について、セルロース含有量と CI 値および結晶サイズの関係を整理した。その結果、ヘミセルロースが脱離し、セルロース含有量が増加すると、CI 値と結晶サイズは両者ともに増大していた。次に、精製した木材セルロースを TEMPO 酸化し、穏やかな条件で段階的に解きほぐした。パルプ繊維の解繊が進み、CNF 形状が微細になるほど、分散液の濁度が低下し、乾燥後の比表面積が増大した。これら一連の CNF 試料について、比表面積と CI 値および結晶サイズの関係を整理したところ、解繊初期に CI 値と結晶サイズは両者ともに著しく低下し、その後は緩やかに水平に達する傾向が示された。すなわち、CNF の結晶性は分散が支配しており、結晶性の低下は「結晶化したマイクロフィブリルの会合面が表出する」ことが要因であることが示された。さらに、マイクロフィブリル単位に解きほぐれた CNF の形状解析 (AFM 及び光散乱法) より、CNF 1 本は 18 本の分子鎖で構成されるモデルが適当であると結論した。

第三章では、木材セルロースの精製・改質・解繊といった一連の CNF 生産プロセスや、CNF の結晶性や表面構造などが真密度に与える影響について包括的

に精査した。まず、木材セルロースを段階的に精製し、セルロース含有量と真密度の関係を調べた。その結果、セルロース含有量の増加に伴って真密度は増加した。次に、結晶性が大きく異なる3種のセルロース試料（木材・コットン・ホヤ）の結晶性と真密度の関係を調べたところ、真密度の値は、セルロースの結晶性によらず、 $1.59\sim 1.60\text{ g/cm}^3$ であった。セルロース I 型結晶の理論密度は $1.61\sim 1.63\text{ g/cm}^3$ であり、本研究の実験値は結晶の理論値に近い値であった。さらに、木材とコットンから精製したセルロースを TEMPO 酸化し、カルボキシ基量と真密度の関係を調べたところ、ほぼ正比例の関係を示した。水酸基からカルボキシ基への酸化は分子量の増加を伴うため、合理的な結果といえる。そして、セルロース純度の高い木材パルプとその TEMPO 酸化物をそれぞれ機械的に解繊し、得られた2種の CNF について真密度を計測したところ、解繊の前後で不変であった。一方、解繊によって CI 値は最大で約 30%減少していた。すなわち、分散により結晶性が低下（表面分子鎖を構成する炭素原子の立体配座が変化）しても、CNF 断面における分子の充填密度は変化しないことが示された。

第四章では、CNF の会合と表面構造が結晶性に与える影響を精査した。マイクロフィブリル単位にまで解繊した CNF から密な会合体（フィルム）を形成したところ、CNF の結晶性がパルプの結晶性と同程度にまで著しく回復することを見出した。当該分野においては、結晶性の変化は不可逆なものとして理解されており、本研究で見出した現象は新規といえる。さらに、CNF 表面のカルボキシ基の対イオンを Na^+ （塩型）から H^+ （酸型）にすることで、結晶性が向上した。一方、CNF 表面に嵩高いイオンやポリマーを吸着させると、結晶性の向上が抑制された。これら一連の会合体の結晶性は、空隙率と負の相関を示していた。すなわち、CNF 間の相互作用を強め、水素結合性が高まると、CNF の結晶性を回復できることが明らかになった。

第五章では、一連の研究成果を総括し、本研究で明らかとなった現象や構造をまとめ、今後の展望について記述した。

これらの研究成果は、学術分野への貢献だけでなく、実用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。