

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 田仲 玲奈

ナノセルロースは、主に木材セルロースを水中で解繊することによって得られる、新規バイオ系ナノ材料であり、棒状で低アスペクト比のナノ結晶セルロース (NCC) と高アスペクト比のナノフィブリル化セルロース (NFC) の総称である。ナノセルロースは高強度・高弾性率・低熱膨張率などの優れた特性を有しており、高分子材料の補強材、防音材、断熱材、酸素ガスバリア膜等、様々な用途への応用展開が期待されている。一般的に、ナノセルロースは水分散液として調製されるため、応用展開において、ナノセルロース分散液のレオロジー特性 (流動特性・粘弾性) を理解し、制御することは必要不可欠である。本研究では、ナノセルロースの構造特性 (長さ・幅・表面電荷密度・屈曲性等) が分散液および湿潤フィルムのレオロジー特性に及ぼす影響について、網羅的に検討することで、ナノセルロースの基礎的なレオロジー特性を明らかにすることを目的とした。

第二章 では、針葉樹セルロースの TEMPO 触媒酸化により、幅が均一 (2.6 nm) で長さ (270~980 nm) と表面カルボキシ基量 (1.2~1.8 mmol/g) が異なる、孤立分散型 NFC を調製し、NFC の長さや表面電荷密度の違いが、最大緩和時間に及ぼす影響を、ずり粘度測定により検討した。希薄 NFC 分散液の最大緩和時間を測定し、剛直性棒状高分子の回転運動を記述したモデル式に代入することで、粘度平均長 L_{visc} を算出した。得られたナノセルロースの L_{visc} の長さは 1100~2500 nm であり、顕微鏡観察により得た加重平均長 L_w (270~980 nm) の約 3 倍近い値を示した。しかし、表面カルボキシ基の違いによらず、 L_{visc} は L_w と線形関係を示した。 L_{visc} が L_w の三倍近い値で算出された原因として、ナノセルロースの屈曲性が考えられる。さらに、本モデル式は液中に溶解した棒状高分子を仮定しているため、棒状粒子すなわちナノセルロースの体積が考慮されていない。

第三章では、第二章の結果に基づき、異なる屈曲性・幅を有するナノセルロース分散液の流動特性を実験値および理論値の両側面から検討した。綿・針葉樹・緑藻から調製したセルロース試料を用いて、均一幅 (2.6 nm) ・異なるアスペクト比 (103~376) を有する NFC と、対照として異なる幅 (3.8~14.4 nm) ・アスペクト比 (23~76) を有する NCC を調製した。ずり粘度測定により固有粘度 $[\eta]$ を測定し、剛直な高分子または棒の回転運動を仮定したモデル式により導出した計算値と比較した。その結果、アスペクト比の低いナノセルロース (23~103) では、実測 $[\eta]$ が計算 $[\eta]$ と良い一致を示した。つまり、アスペクト比が低ければ、NFC でもずり流動下で剛直な棒として振る舞う。一方、高アスペクト比 NFC (128~376) では、実測 $[\eta]$ が計算 $[\eta]$ よりも大きな値を示した。すなわち、NFC はアスペクト比が大きくなると屈曲性が増し、分散液が増粘する。さらに、アスペクト比 p に対して固有粘度 $[\eta]$ をプロットしたところ (図 3)、NFC や NCC のサイズや屈曲性に依らず、固有粘

度はアスペクト比に指数関数的に比例することが明らかになった。つまり、NCC と NFC の違いによらず、「ナノセルロースの流動特性」はアスペクト比のみによって統一的に表されることが明らかになった。

第四章では、表面構造の異なる二種のナノセルロースを用いて、その濃厚分散液及びフィルム粘弾性を、それぞれ動的粘弾性測定と水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定により検討した。試料として果実柔組織セルロースより、ヘミセルロース層が表面に吸着することで立体安定化した NFC を調製した。対照として、針葉樹セルロースから TEMPO 触媒酸化により、表面に高密度のカルボキシ基が導入され電気二重層斥力によって安定化した NFC を調製した。分散液の塩濃度がその粘弾性に及ぼす影響について検討するため、NaCl (0~100 mM) を含む NFC 分散液を動的粘弾性測定に供し、降伏応力を比較した。塩濃度の増加に伴って異なった挙動を示した。これらの結果は、異なる塩濃度のリン酸緩衝液中における湿潤ナノセルロースフィルムの QCM-D 測定からも裏付けられた。したがって、ヘミセルロース層が表面に吸着した NFC の分散液およびフィルムの粘弾性は、表面カルボキシル化 NFC よりも塩の影響を受けにくいことが明らかになった。

以上のように、ナノセルロースの構造特性 (サイズ・表面電荷密度・屈曲性) が希薄分散液の基礎的な流動特性に及ぼす影響について検討し、分散液の最大緩和時間は、ナノセルロースの幅が一定の場合、表面電荷密度の違いによらず、顕微鏡計測した平均長と線形関係にあることを示した。さらに、分散液の固有粘度は、これらの構造特性に依らず、アスペクト比のみの関数で記述できることが明らかになった。すなわち、希薄ナノセルロース分散液の固有粘度を測定すれば、そのアスペクト比を簡便に評価できることが示された。これらの研究成果は、学術的にも応用-実用化技術としても重要である。従って、審査員一同は、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。