

氏名	たつみ だい すけ 巽 大 輔
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	論 農 博 第 2604 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Rheological Properties and Network Structures of Cellulose Fiber Suspensions (セルロース繊維分散系のレオロジー特性とネットワーク構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 本 孝 芳 教 授 西 尾 嘉 之 教 授 矢 野 浩 之

### 論 文 内 容 の 要 旨

繊維状粒子分散系は球形粒子分散系と比較して著しく高い粘性と弾性を示す。このことが繊維分散系を扱う多くの分野で障害となっている。これを改善することを目的として、本研究では繊維分散系の基本的特性について詳細に検討した。

第1章では、既往の研究を紹介し、本研究の必要性および目的を述べた。

第2章では、微結晶セルロース分散系のレオロジー特性について検討した。系がニュートン流動から非ニュートン流動へと変化する際の濃度は、理論式を用いて得られた臨界濃度に一致した。また、系の貯蔵弾性率  $G'$  および損失弾性率  $G''$  はいずれの濃度でも角周波数  $\omega$  に依存しない平坦部を示した。すなわち、系は0.5～5%という低濃度でも系全体にわたる繊維ネットワークを形成しており、このため系は固体的挙動を示しているということが示された。さらに、繊維濃度が臨界濃度以上では、降伏応力は繊維のゼータ電位の減少に伴って指数関数的に減少することが示された。このことにより、応力を支持する機構に繊維の摩擦による効果と繊維の電気二重層の反発による効果の二種類があることが示された。

第3章では、さまざまなセルロース繊維分散系を用い、そのレオロジー特性について検討した。いずれの系も弾性率  $G'$  および  $G''$  は濃度  $c$  のべき乗に対してほぼ直線的に増加した。すなわち、 $G = kc^\alpha$  と書くことができた。いずれの系においても  $\alpha = 9/4$  であることが確認できた。このべき数の値は良溶媒中の高分子ゲルについての理論値と一致することが示された。

第4章では、湿潤パルプ繊維ネットワークの積層構造と粘弾性挙動について検討した。

第3章と同様に、系の弾性率  $G'$  および  $G''$  は濃度  $c$  のべき乗に対してほぼ直線的に増加し、 $G = kc^\alpha$  と書くことができた。フロントファクター  $k$  は、繊維の叩解程度すなわち繊維の柔軟性によって変化した。これは、 $k$  が繊維個々の性質を反映していることを示す。一方、べき数  $\alpha$  はいずれの試料においても3であった。このことは、べき数は繊維個々の性質を反映するのではなく、ネットワーク構造全体の特徴を反映していることを示す。

第5章では、種々の多糖類をセルロース繊維分散系に添加し、このことが系のレオロジー特性に与える影響について検討した。トロロアオイ粘質物は系の弾性率に影響を及ぼさなかったが、グアーガムあるいはキシランを添加した系では弾性率が低下した。弾性率と濃度の間には第3章や第4章で見られたようなべき乗則が成立したが、べき数の値は加える多糖の種類および添加量によって異なった。これらの多糖類の添加によりフロックの生成を抑えることはできなかったが、フロックの強度が減少したため、流動下における応力の不連続な上昇が抑えられた。このような多糖類の添加剤としての特性は、沈降体積測定により顕著に特徴付けることができた。

第6章では、繊維積層体の粘弾性を理論的に考察した。セルロース繊維積層体のひとつであるバクテリアセルロース膜の弾性率の濃度依存性を検討したところ、これまでの章に示された結果と同様、弾性率と濃度の間にべき乗関係が得られた。しかし、そのべき数はこれまでの結果と異なる5であった。べき数の違いは繊維ネットワーク構造の違いとして議論された。すなわち、3次元ランダムネットワークに比べて2次元ネットワークの積層体は繊維の配置できる空間が限られているため、濃度の上昇に伴う繊維接触の程度が大きく、このことによりべき数が大きくなることが示された。これを確かめるために、

新たに2次元格子モデルを提案し、運動量の流れによりべき乗関係を議論した。その結果、応力の伝達に損失がなく、かつ繊維がその直径に比べて十分長いとき、べき数は5になることが示された。このモデルはさらに、系の弾性率が単繊維のヤング率に比例し、繊維の軸比の二乗に比例することを示しており、このことは実験結果とも一致することが明らかとなった。

第7章では、セルロース繊維分散系のレオロジー特性とネットワーク構造に関する本研究を全体的に総括した。なお、付録に原子間力顕微鏡によるセルロース繊維表面の構造解析に関する検討について示した。

## 論文審査の結果の要旨

繊維分散系の粘弾性挙動はその複雑さなどの原因により、系統的な研究はほとんどなされていない。そこで本論文では、繊維分散系の粘弾性特性を解明することの重要性を認識し、繊維分散系特有の性質を制御するために、基礎的な研究を進めた。評価すべき点は、以下のとおりである。

1. 繊維分散系の流動特性について、系がニュートン流動から非ニュートン流動へと変化するときの濃度は、理論式を用いて得られた臨界濃度に一致することを示した。さらに、繊維濃度が臨界濃度以上では、応力を支持する機構に繊維の摩擦による効果と繊維の電気二重層の反発による効果の二種類があることを示した。
2. 繊維分散系の弾性率  $G'$  および  $G''$  は濃度  $c$  に対してべき乗関係 ( $G = kc^{\alpha}$ ) にあることが明らかにされた。また、べき数  $\alpha$  の値は、微結晶セルロースの場合2.25、パルプ繊維の場合は3、バクテリアセルロース膜の場合は5になることが示された。すなわち、べき数  $\alpha$  はネットワーク構造全体の特徴を反映していることが明らかとなった。一方、フロントファクター  $k$  は、繊維の叩解程度すなわち繊維の柔軟性によって変化したことから、 $k$  が繊維個々の性質を反映していることが示された。
3. 種々の多糖類が系のレオロジー特性に与える影響について検討し、グアーガムあるいはキシランを添加した系では弾性率が低下することがわかった。弾性率と濃度の間にはべき乗則が成立したが、べき数の値は加える多糖の種類および添加量によって異なることが示された。また、多糖類の添加により、流動下における応力の不連続な上昇が抑えられることが示された。さらに、添加剤の特性は沈降体積測定により顕著に特徴付けられることを明らかにした。
4. 弾性率と濃度のべき乗関係について、新たに2次元格子モデルを提案し、運動量の流れによりべき乗関係を議論した。その結果、応力の伝達に損失がなく、かつ繊維がその直径に比べて十分長いとき、べき数は5になることが示された。このモデルはさらに、系の弾性率が単繊維のヤング率に比例し、繊維の軸比の二乗に比例することを示しており、このことは実験結果とも一致することが明らかとなった。

以上のように、本論文は、セルロース繊維分散系のレオロジー特性とネットワーク構造について系統的に検討し、弾性率の濃度依存性について得られたべき乗関係を定量的に解明するとともに、そのべき数およびフロントファクターの物理的な意味を明らかにしたもので、生物繊維学、セルロース科学、パルプ・製紙工学およびそれに関連した分野の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成18年2月16日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。