

氏名	いわもと しんいちろう 岩本伸一朗
学位(専攻分野)	博士(農学)
学位記番号	農博第1698号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	農学研究科森林科学専攻
学位論文題目	NANO-FIBRILLATION OF WOOD PULP FOR THE UTILIZATION IN OPTICALLY TRANSPARENT NANOCOMPOSITES (木材パルプからのナノファイバー製造及び透明ナノ複合材料への利用)
論文調査委員	(主査) 教授 矢野浩之 教授 川井秀一 教授 杉山淳司

論文内容の要旨

植物は、自身の構造を極めて精緻に制御し、二酸化炭素と水を原料に、細胞壁骨格成分としてセルロースマイクロフィブリルと呼ばれる幅約4 nmのナノファイバーを製造している。このナノファイバーは、セルロース分子の伸びきり鎖微結晶であるため100GPaを超える高い弾性率を持つ。また、その強度は3GPa以上と推測され代表的な高強度繊維であるアラミド繊維に等しい。さらに、繊維軸方向の線熱膨張係数が一般の高分子材料に比べ極めて低い。近年、ナノファイバー材料は、フォトニクス材料や軽量高強度材料としての利用が注目されており、様々な高分子からナノファイバーの製造が試みられている。しかし、現状ではセルロースマイクロフィブリルに匹敵するナノファイバーを製造する技術は開発されていない。加えて、植物は地球上最大のバイオマス資源であり、その約半分がナノファイバー源として存在している。本論文は、木材パルプの機械的解繊処理によるナノファイバー化及び製造したナノファイバーを補強繊維とする透明複合材料の開発に関する結果をまとめたもので、4章よりなっている。

第1章では、まず、セルロースマイクロフィブリルの構造と物性について概説した後、植物資源からのナノウイスキー、ナノファイバー等ナノエレメントの製造技術について述べている。さらに、セルロース系ナノエレメントの複合材料における補強効果について、強度的性質、熱的性質、光学的性質の観点から説明している。

第2章では、木材パルプの解繊処理方法と、解繊したパルプとアクリル樹脂との透明複合材料の物性についてクラフトパルプを原料に検討している。高圧ホモジナイザー処理では、パルプは幅100nmから数 μm にまでしか解繊されず、複合材料の光透過率は低い。高圧ホモジナイザー処理後さらにグラインダー(石臼式磨砕機)処理を行うと、パルプは幅50~100nmに均一にナノファイバー化され、複合材料は高い繊維含有率でありながら波長600nmにおいて70%の高い光透過率を示した。この木材パルプナノファイバー補強透明複合材料はセルロースナノファイバーの優れた補強効果により、ヤング率及び線熱膨張係数はそれぞれマトリクス樹脂の3倍及び5分の1であった。しかし、バクテリアセルロース補強透明材料の光透過率、ヤング率、線熱膨張係数との比較から、より高い補強効果をもつナノファイバー製造のためには、グラインダー処理における最適処理条件の検討が必要である。

第3章では、グラインダーを用いたパルプのナノファイバー化処理の最適化を目的に、溶解パルプについて、処理回数と繊維形態の変化、複合材料の物性変化の関係を検討している。グラインダー処理を繰り返すことで、パルプは幅20~50nmにナノファイバー化され、バクテリアセルロース補強透明材料の光透過率を超える複合材料が得られている。しかし、処理回数の増加に伴い、複合材料の強度、破壊ひずみ、ヤング率が低下し、線熱膨張係数は増加した。この点について、セルロースの結晶化度の低下、及び重合度の低下から、グラインダー処理によりナノファイバー化と同時に物理的劣化が生じることを指摘している。続いて、グラインダー処理パルプを低濃度の硫酸で処理し非晶部分を選択的に加水分解させることで、複合材料のヤング率を増加、線熱膨張係数を低下できることを明らかにしている。

第4章では、パルプに含まれるヘミセルロースが、ナノファイバー化の難易と複合材料の物性に与える影響を、リグニン

を含まない乾燥パルプ及び未乾燥パルプを用いて検討している。ヘミセルロース高含有パルプは、1回のグラインダー処理で幅10～20nmに均一にナノファイバー化されるが、ヘミセルロース低含有パルプは、乾燥過程を経ると1回のグラインダー処理では均一にナノファイバー化されないことを明らかにしている。この原因について、マイクロフィブリル表面のヘミセルロースが、乾燥時、マイクロフィブリル同士の直接的な接触を防ぎ、再膨潤が困難な凝集構造の形成を妨げるためと推測している。また、グラインダー処理1回で解繊されたナノファイバーを用いると物理的劣化が少ないため、複合材料は、高い光透過率を有しながら、高強度、高弾性、低熱膨張であることを述べている。さらに、ヘミセルロースがナノファイバー同士を接着し、弾性率の増加や熱膨張の低下に寄与することで、最終的に、繊維率85%で、600nmにおける直線光透過率83%、ヤング率16GPa、強度287GPa、線熱膨張係数 $9.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ という優れた物理的特性を有する透明複合材料が得られている。

論文審査の結果の要旨

植物細胞壁の基本骨格であるセルロースマイクロフィブリルは、幅約4nmのナノファイバーであり、高強度、高弾性、低熱膨張性を有している。セルロースナノファイバーを用いた複合材料は、優れた物理的特性を示すが、植物細胞壁の階層的な複合構造のため透明補強を可能にする均一なナノファイバーの製造はこれまで困難であり、特殊な材料であるバクテリアセルロースを用いた透明複合材料の作製に留まっている。本論文は、豊富な資源である木材からのナノファイバー製造を目的とし、原料及び解繊技術について検討し、木材パルプからの透明補強可能な高強度、高弾性、低熱膨張ナノファイバーの製造に成功したものである。評価すべき点は以下の通りである。

1) 木材パルプのナノファイバー化処理装置に関する検討を行い、グラインダー（石臼式磨砕機）処理が均一なナノファイバー製造に適していることを見出している。また、製造した木材パルプナノファイバーとアクリル樹脂との複合による透明複合材料の開発に成功している。この透明複合材料のヤング率及び線熱膨張係数は、セルロースナノファイバーの優れた補強効果によりそれぞれマトリクス樹脂の3倍及び5分の1である。

2) グラインダー処理の繰り返しにより、パルプは幅20～50nmのナノファイバーにまで解繊され、それを補強繊維とした複合材料はバクテリアセルロース補強材料の透明性を超えることを示している。一方で、グラインダー処理回数増加は、ナノファイバー化と同時にセルロースの結晶化度及び重合度を低下させ、複合材料において機械的特性の低下や線熱膨張係数の増加を引き起こすことを見出している。

3) 木材パルプ中の成分とナノ解繊の難易の関係について検討し、ヘミセルロースを多く含むと、マイクロフィブリルの凝集が妨げられ、1回のグラインダー処理で木材パルプを幅10～20nmに均一にナノファイバー化できることを見出している。また、グラインダー処理1回で解繊されたナノファイバーは物理的劣化が少ないため、複合材料は、高い光透過率を有しながら、高強度、高弾性、低熱膨張であることを明らかにしている。さらに、ヘミセルロースがナノファイバー同士を接着し、弾性率の増加や熱膨張の低下に寄与することを見出している。

以上のように、本論文は、持続型資源材料である木材から高強度、低熱膨張のナノファイバーを簡便に製造する技術を世界で初めて確立するとともに、そのナノファイバーにより透明樹脂材料を、透明性を損なうことなく補強できることを示したものであり、高機能バイオマテリアル関連技術として、生物材料学、木質複合材料学、木材組織学、及び繊維学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20年2月12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。