

氏 名	アントニオ ノリオ ナカガイト Antonio Norio Nakagaito
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1502 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 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	BIO-NANOCOMPOSITES BASED ON CELLULOSE MICROFIBRIL (セルロースマイクロフィブリルを基材としたバイオナノコンポジット)
論文調査委員	(主 査) 教授 矢野 浩之 教授 川井 秀一 教授 今村 祐嗣

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、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の強度特性に着目し、植物繊維を機械的に解繊して得た構成要素（エレメント）の形態と成形材料の強度特性との関係を解明し、それを基に高強度・高弾性・低熱膨張の成形材料を開発したもので、5章からなっている。その主な内容は以下の通りである。

第1章では、本論文に関する既往の関連研究を調査している。植物細胞壁の微細構造を概観するとともに、基本骨格：セルロースマイクロフィブリルの強度特性について、弾性率は約140GPa、強度は少なくとも2GPaであることを説明している。さらに、植物繊維をナノファイバー化、ナノパーティクル化する既往の研究・技術について述べるとともに、それらをエレメントとした複合材料（ナノコンポジット）に関する研究を概説し、これまでの研究が少ない繊維含有量を対象に行われており、マイクロフィブリルの強度発現を目指した材料開発は行われていないことを述べている。

第2章では、高圧ホモジナイザーで解繊したマイクロフィブリル化セルロース（MFC）を用い、フェノール樹脂との複合により成型材料を作製し、その強度特性を検討している。MFC 成形材料において、曲げ弾性率19GPa、曲げ強度370MPaを有する材料が得られることを示している。さらに、原料パルプを用いて作製した成形材料では、曲げ弾性率はMFC 成型物とほぼ同等であるのに対し、曲げ強度が260MPaであったことや走査型電子顕微鏡（SEM）によるMFCの形態観察等から、MFC 成形材料で高強度が得られる理由について、MFCに特徴的なナノからミクロのオーダーでのクモの巣状ネットワークがミクロな破壊の遅延に作用し、マイクロフィブリルの強度発現に寄与していることを推測している。

第3章では、リファイナーおよび高圧ホモジナイザーを用いた解繊によるパルプからMFCまでの形態変化とフェノール樹脂複合成型物の強度特性との関係を検討している。フィブリル化の程度を示す保水率とSEM観察の結果から、パルプ表面のみのフィブリル化は成型物の曲げ弾性率、曲げ強度には大きな影響を及ぼさず、数ミクロンのオーダーのエレメントがさらに解繊される点において、強度特性は階段状の増大を示すこと、その効果は曲げ強度で特に顕著であることを明らかにしている。また、その後、ナノレベルのフィブリル化が進むにつれ、曲げ強度がさらに増大することを示している。

第4章では、MFC 成型物における繊維含有率と強度特性および線熱膨張特性との関係について検討している。まず、フェノール樹脂とMFCが均一に分散・複合したシート状成型物を広い繊維含有率範囲で得る手法を開発し、繊維含有率17%から77%までのシート状成型物を得ることに成功している。この成型物について、主として引張弾性率、線熱膨張係数を測定し、弾性率は繊維含有率40%まではほぼ直線的に増大し、その後増大の程度が小さくなること、これに対し、線熱膨張係数は繊維含有率50%程度まで急激に減少した後、減少の程度が小さくなることを明らかにしている。さらに、高い繊維含有率において線熱膨張係数はEガラスに匹敵する値、10ppm/°Cを示すことから、MFCは成型物の熱膨張低下にきわめて有用であることを述べている。

第5章では、静置培養バクテリアセルロース（BC）を繊維材料とした成型物（BC 成型物）との比較により、MFC 成型物における繊維配向状態が成型物の強度特性に及ぼす影響について検討している。種々の樹脂含有率、成形圧力で成型物を

作製し、BC 成型物の最大弾性率は MFC 成型物の最大弾性率の約1.5倍の値を示すこと、BC 成型物が MFC 成型物に比べ脆性的な破壊形態を示すことを明らかにしている。続いて、SEM およびプローブ顕微鏡観察結果や樹脂複合前のシートの引張試験結果と対応させて、成型物中でナノファイバーが直線的に配向していると成型物の弾性率は高いが、破壊ひずみは小さくなることを示し、セルロースマイクロフィブリル繊維束の高次構造も成型材料の強度特性に大きく影響していることを明らかにしている。

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、140GPa 近い弾性率と 2GPa を越える強度を有している。これは代表的な高強度繊維、アラミド繊維に匹敵する。本論文は、このセルロースマイクロフィブリルの弾性率、強度を活かしたバイオコンポジットの創成を目的とし、マイクロフィブリル化セルロース繊維（MFC）を用いた成型材料を製造し、その強度特性、熱機械特性について明らかにしたもので、評価できる主な点は以下の通りである。

1. クラフトパルプを機械的に解繊して得られ MFC は、極めて大きな比表面積を有するクモの巣状ネットワークを特徴とする。MFC を補強繊維としフェノール樹脂をバインダーに用いた成型材料を製造すると、この構造的特徴に起因して曲げ弾性率が 19GPa、曲げ強度が 370MPa の高強度成型材料が得られることを明らかにしている。この曲げ強度は代表的な軽量高強度金属材料であるマグネシウム合金に匹敵する。
2. クラフトパルプのフィブリル化の程度と強度特性の関係について検討し、保水率で評価したフィブリル化の程度に対し、曲げ弾性率および曲げ強度は直線的な増大は示さず、数ミクロンのオーダーのエレメントがさらに解繊される点において急激な増大を示すことを、SEM 観察等と対応させて明らかにしている。
3. MFC 成型物の強度特性、線熱膨張係数における繊維含有率依存性を検討し、弾性率は繊維含有率40%までは大きく増大するが、50%以上では緩やかな増大を示すこと、同様の補強効果は線熱膨張係数の低減において特に顕著であることを示している。
4. MFC の高次構造と成型材料の強度特性との関係についてバクテリアセルロース（BC）成型材料との比較から検討し、BC 成型材料は、曲げ弾性率は MFC 成型材料の約1.5倍の値であるが、脆性的な破壊特性を示し、曲げ強度は MFC 成型材料よりわずかに大きいことを明らかにしている。さらに、SEM 観察等から、繊維束の配向等の高次構造も成型材料の強度特性に大きく寄与していることを明らかにしている。

以上のように、本論文は植物繊維を解繊して得られるマイクロフィブリル化セルロースが、高強度・低熱膨張複合材料を製造するための補強繊維として極めて有用であることを明らかにしたものであり、生物機能材料学、木質複合材料学の発展に寄与するところが多い。

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17年2月15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。