

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	上谷 幸治郎
論文題目	Studies on Structural Analysis, Self-organizing Capacity and Disassembly of Nanocelluloses (ナノセルロースの構造解析、自己組織化能および構造分解に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
植物細胞壁は伸びきり鎖微結晶のセルロースマイクロフィブリルを基本構成要素としている。木材パルプ等を機械的、化学的手法によりセルロースマイクロフィブリル束あるいはセルロースマイクロフィブリルのレベルまで解繊して得られるナノセルロース（セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタル）は、優れた機械的特性を有し、ポリマーナノコンポジットのフィラーや電子基板の補強繊維など様々な用途に向けた研究が進められている。本論文は、ナノセルロースの材料利用や高次構造制御のための基礎的検討として、ナノセルロースの表面性状、繊維長さや形態、ナノセルロースの自己組織化能および自己組織化した構造体の水や熱による分解挙動などについて明らかにしている。主な内容は以下の通りである。 第1章では、ナノセルロースの製造手法、構造的特徴、表面化学特性、形状評価手法について既往の文献に基づき概説している。続いて、ナノセルロースを用いた様々な構造体について紹介したのち、ナノセルロースの自己組織化のための手法として、コーヒーリング法やスプレードライ法によるコロイドの自己組織化について説明し、本論文の目指す構造体や本論文の目的についてまとめている。 第2章では、ネバードライの木材パルプを、高速ブレンダーにより強く攪拌する事で、ナノ解繊できることを明らかにしている。さらに、処理途中の試料観察より、パルプ繊維は部分的にバルーン状に膨潤した構造をとることを明らかにしている。パルプ繊維のゼータ電位測定から、このバルーン構造はセルロースナノファイバー表面に電気二重層が形成され浸透圧斥力が発生したためであり、それがブレンダーによるパルプの解繊を促進していると考察している。 第3章では、木材由来で表面にヘミセルロースを含むセルロースナノファイバー（セルロースマイクロフィブリル束）の水中での膨潤挙動について明らかにしている。誘電率の異なる溶媒中から乾燥したセルロースナノファイバーを水中に再分散し、そのゼータ電位の変化を継時的に測定したところ、乾燥時の溶媒の極性と電位の低下度合いに相関関係が認められた。また、DSC測定より推定した吸着水量もゼータ電位の低下度合いと相関した。このことから、セルロースナノファイバー表面に存在する非晶ポリマーであるヘミセルロースが、溶媒の極性に従って凝集程度が異なり、それが水中での再分散時の膨潤挙動に影響することで、電位の低下度合いに違いが生じると考えられた。得られた電位をポアソン=ボルツマン式に当てはめ膨潤量を算出した結果、アセトン中で乾燥したナノ繊維が最大3 nmの膨潤を起こしている事が推測された。膨潤量と理論的に得られた膨潤比から乾燥繊維の直径を逆算したところ、TEM観察により得られた平均径とよく一致した。ナノセルロース構造体の膨潤にはナノ繊維自体の膨潤が寄与している事が明らかになった。 第4章では、二次元の液滴乾燥によるコロイド自己組織化法（コーヒーリング法）をコットンウィスカー、ホヤウィスカーおよびスギナノファイバーの3種類のナノセルロースに適用し、ウィスカー及びファイバーの異なる排除体積をリング幅の差異と			

して扱い、理論的考察を基にナノ繊維の平均長さと形状の解析を試みた。コーヒーリングの幅が試料によって有意に異なった。コットンウィスカー、ホヤウィスカーについて形状分布をTEM観察により測定し、コーヒーリングの幅の比率との関係を考察した。その関係に基づきスギナノファイバーのコーヒーリングについて考察したところ、スギナノファイバーは溶液中でランダムコイルとして直径約1.4 μm の球に約1.1 wt%の濃度で充填されており、平均長さは11.3 μm であることが推定された。コーヒーリング法はナノセルロースの長さおよび形状の解析手法として有望である。

第5章では、三次元の液滴乾燥法（噴霧乾燥粒子化）によるナノセルロースの構造化について検討した。ホヤの外皮から表面性状のほぼ等しい棒状ウィスカーおよび半屈曲性ファイバーの二種類のナノセルロースを得た。コーヒーリングの端部において棒状ウィスカーはネマチック転移したのに対し、半屈曲性ファイバーは等方性を維持した。噴霧乾燥ではいずれのナノセルロースも扁平なマイクロ粒子として乾燥されたが、棒状ウィスカーの粒子は輪郭が均一に分厚く繊維の配向層が確認されたのに対し、半屈曲性ファイバーの粒子は輪郭が荒く角ばっており配向性は低かった。自己組織化能はナノセルロースの形態に大きく影響されることが実験的に確かめられた。

第6章では、噴霧乾燥で構造化したナノセルロースの水および熱による分解挙動、機械的特性について検討した。コットンウィスカーのマイクロ粒子は水中で小片に分解したのに対し、スギナノファイバーの粒子は水中で分解せず膨潤した。ナノインデントを用いた粒子の圧壊試験でウィスカーの粒子はファイバーの粒子より高い変形抵抗性を示した。さらに、DSCおよびTG測定結果から、構造化したナノセルロースの熱分解挙動は、化学組成だけでなく粒子の密度や表面積などにも依存することが明らかになった。ナノセルロースは、同一の構成物質を用いても構造化によって多様な特性を発現できる。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタルの製造と利用に関係し、パルプのナノ繊維化の機構、ナノ化したセルロース繊維の表面性状、長さ・形態の解析、ナノセルロースコロイドの液滴乾燥による二次元および三次元の自己組織化挙動、および自己組織化した構造体の水および熱による分解挙動について明らかにしている。評価される主な点は以下の通りである。

1. 高速ブレンダーを用いて木材パルプのナノ解繊を達成するとともに、解繊過程を観察し、解繊の機構についてセルロースナノファイバー（セルロースマイクロファイブリル束）の表面電位と関係づけ明らかにした。

2. 木材由来の乾燥セルロースナノファイバーの水中での膨潤挙動をゼータ電位の時間依存性より検討し、セルロースナノファイバー表面に存在するヘミセルロースの凝集程度の違いが膨潤挙動に影響することを明らかにするとともに、膨潤量を推定した。

3. 二次元の液滴乾燥によるコロイド自己組織化法（コーヒーリング法）をコットンウィスカー、ホヤウィスカーおよびスギナノファイバーに適用し、ウィスカー及びファイバーの排除体積からナノセルロースの平均長さと形状の解析を試み、スギナノファイバーの平均長さは $11.3\mu\text{m}$ であることを推定した。

4. 三次元の液滴乾燥法によるナノセルロースの構造化について検討し、噴霧乾燥ではいずれの繊維も扁平なマイクロ粒子になること、棒状ウィスカーの粒子は輪郭が均一に分厚く繊維の配向層が確認されたのに対し、半屈曲性ファイバーの粒子は輪郭が荒く角ばっており、自己組織化能が繊維形態に影響されることを実験的に示した。

5. 自己組織化したナノセルロース粒子の水および熱による分解挙動、機械的特性について検討し、化学組成だけでなく粒子の密度や凝集構造などにも強く影響されることを明らかにした。

以上の様に、本論文は、木材パルプの解繊によるナノセルロースの製造から二次元、三次元液滴乾燥による自己組織化、さらには、その構造的特徴について明らかにしたものであり、セルロース科学、コロイド化学、生物材料学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25年2月13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。

注) Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公開可能とする日付を記入すること。
要旨公開可能日： 年 月 日以降