

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 岡本 哲明

水を含んだ植物繊維からなるパルプは、ただ乾燥させるだけで繊維間に結合が生じる。この現象を利用してシート状に成形されたものが紙であり、紙の性質には繊維間結合の性状が非常に大きな影響を与えるものと考えられている。紙の繊維間結合の主体はセルロース分子の水酸基同士の水素結合であるとされているが、その十分な理解のためには分子レベルから細胞レベルまでの多様な構造を有する繊維構造、とりわけ繊維表面微細構造を明らかにすることが不可欠であると考えられる。しかし、パルプ繊維表面微細構造のナノスケールでの構造解析法は、これまで透過型電子顕微鏡 (TEM) に限られており、十分な理解を得るまでには到っていなかった。本論文では、近年相次いで開発された電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、および原子間力顕微鏡 (AFM) を使用して、クラフトパルプ繊維表面の微細構造を、ナノスケールで追求している。

本論文は 5 章から成っており、第 1 章ではナノ構造解析手法の開発の経過について紹介するとともに、木材パルプに関連した既往の研究を概観している。また、第 5 章では全体の総括をしている。第 2 章では乾燥履歴のない工場製針葉樹クラフトパルプを凍結乾燥したのち、その繊維表面のフィブリルの走行状態を詳細に観察し、未晒パルプでは表面の多くの部分が一次壁に覆われているのに対し、完全漂白パルプでは一次壁のほとんど、あるいは多くの部分が除去され、二次壁外層が露出していることを確認した。また、このような 1 次壁の剥離が酸素脱リグニン段で進行することを明らかにしている。

第 3 章では完全漂白パルプ繊維表面、特に二次壁外層のナノ構造を FE-SEM を用いて観察している。各種の乾燥条件で注意深く乾燥した後、イオンスパッター・コーティングした試料では、乾燥法によって観察されるフィブリルの太さが大きく変化することを見出している。大気中乾燥 (AD) 試料、および普通の凍結乾燥 (NFD) 試料では 15nm 前後の細いフィブリルが観察されたが、急速凍結-凍結乾燥 (RFD) 試料では 30nm 以上の太いフィブリルが観察された。しかし、同時に、AD や NFD 試料と同じ細いフィブリルが観察される場所も多く存在していた。フィブリルの太さのこのような変化を引き起こす要因としては、乾燥時に試料に加わる力の大きさ、およびコーティングのむらが考えられるが、前者に関しては、均一に乾燥が進行すると考えられる臨界点乾燥 (CPD) 試料においても、太いフィブリルのほかに、しばしば、細いフィブリルが観察されたことから、フィブリルの太さの大きな変動を、これのみに起因すると考えることはできないとしている。後者に関しては、より均一なコーティングが期待される CVD プラズマコーターでコートした CPD 試料のほぼ全面が、また RFD 試料の多くもイオンスパッターコーティングの場合とよく似た太いフィブリ

ルで覆われていたことから、コーティングのむらがイオンスパッター・コーティングで観察された細いフィブリル出現の原因となっていると結論している。また、CVDコーティングとイオンスパッター・コーティングの結果から、イオンスパッターコーティングにおいて観察された細いフィブリルは、その数本が束になった周りを多孔性の物質に覆われており、これが太いフィブリルとして観察されていたものと考察している。細いフィブリルの周りを取り巻く物質が、乾燥時の力の増大により収縮することも確認している。

第4章では、同一試料についてコーティングを必要としないAFMを用いた観察を行い、前章において考察したナノ構造の妥当性を確かめている。NFD試料のAFM像ではCVDプラズマコーティングによる試料と似て、やや太いフィブリルが多く観察された。さらに、この太いフィブリル上に、高さ1-2nmの細いフィラメントが約10nm周期でフィブリル軸にほぼ垂直に走行していることが確認された。この周期構造により太いフィブリル内の細いフィブリルが観察されなかったものと考えられる。この周期構造は細いフィラメントがらせん状に走行していることにより現れていると推測している。また、このらせん状のフィブリルが細いフィブリル数本を束ねたものが、FE-SEMで太いフィブリルとして観察されたものと考察している。

以上、本研究はこれまで十分な検討がなされてこなかったクラフトパルプ繊維表面の微細構造をナノレベルで明らかにしたものであり、パルプ繊維の表面性状の理解に大きく貢献するものと考えられる点で、学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって、審査委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。