

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成 12 年度博士課程進学
氏名 中村 健一
指導教官名 空閑 重則

論文題目 セルロース微結晶の力学物性

結晶性高分子物質に含まれる高分子結晶は高分子材料に強度を与えており、その物性は材料研究のうえで重大な関心を集める。また近年は量子化学計算の発達により新たに材料研究上の価値が見出されている。本研究は、セルロース結晶の弾性定数を測定することを試みたものである。

セルロース結晶は、ほとんどの結晶性高分子に含まれるのと同様、長さ数 μm 程度の微小なもの（微結晶）しか得られない。このような材料には通常の力学試験を行えないため、さまざまな手法が開発されている。本研究では X 線回折法を用いた。これは試料に加えた荷重によって生じる面間隔の変化を X 線回折により測定するもので、もっとも一般的に用いられる方法である。

試料に加えた荷重から結晶に生じた応力を得るには、試料内における非晶と結晶のあいだの応力分配についてなんらかのモデルを仮定することが必要となる。また、応力方向を制御するために、完全に配向した資料を用いる必要があるが、このような試料は実際には得られない。従来の研究では、応力分配モデルとして非晶と結晶が直列に結ばれたモデル（直列モデル）を仮定し、さらに配向の不完全さを無視してきた（homogeneous stress hypothesis）。homogeneous stress hypothesis は、高分子材料研究における難問のひとつであり、これを解く努力が重ねられてきたが、はっきりした結論はいまだに得られていない。

X 線回折法により高分子結晶の弾性定数を求めるには、資料中に存在する結晶の断面積が必要となる。この問題は従来あまり注目されてこなかったが、通常の高分子材料を試料に用いるかぎり、ほとんど解決不可能な問題を含んでいる。すなわち結晶性高分子物質を非

晶と結晶の2成分化すること自体が便宜的なものであり、現実の物質は結晶の乱れの程度が連続的に変化しているからである。

本研究ではこれらの問題に取り組み、微結晶を高度に一軸配向させた繊維試料（微結晶配向繊維試料）を新たに開発することでこれに答えようとした。

微結晶配向繊維試料は、微結晶の水系サスペンションをベースにして PVA・ホウ酸ゲル（PVA スライム）を調製し、これを引き伸ばして乾燥させたものである。PVA スライムは通常の高分子ゲルと異なり、ゲル状態を保ったまま塑性変形できるという特徴がある。棒状の微結晶はゲルのマトリックスに回転を拘束されたままマトリックスが引き伸ばされることにより、延伸方向に長軸を配向させる。

X線回折法は試料に荷重を加えるものであり、その試料は引張試験に適した形状や強度を備えている必要がある。微結晶配向繊維試料は太さ $100\ \mu\text{m}$ 程度という扱いやすい形状と、弾性率 $5 - 10\ \text{GPa}$ 、破断強度 $25 - 30\ \text{MPa}$ と、引張試験に適した強度を備える。

配向の程度を示すため、(004)面の回折ピークを通る β プロファイルを図 1 に示す。綿由来の微結晶はその長さが短い ($100\ \text{nm}$ 程度) ためあまり優れた配向を示さないが、ホヤ由来の微結晶（長さ数 μm ）は、ラミー繊維をしのぐ高配向を示した。なおラミー繊維は一軸配向のセルロース材料として広く用いられているものである。

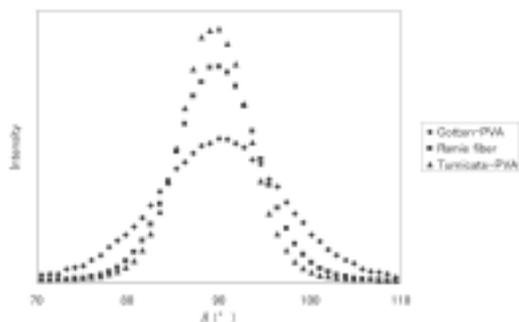


図 1

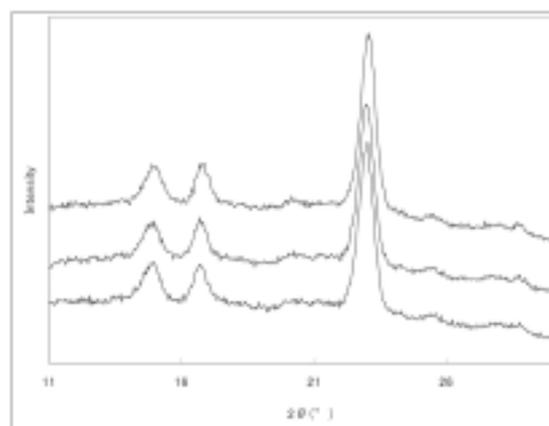


図 2

微結晶配向繊維試料は、弾性定数測定のみならず、X線回折測定一般の繊維試料としても優れている。

図 2 はいくつかの θ について赤道面のプロファイルを測定したものだが、同一のプロファイルを示した。すなわち、繊維軸方向以外への配向を持たない。また、試料に含まれる PVA から生じる回折が懸念されるが、微結晶を含まない試料の繊維回折像を図 3 に示す。これに見られるとおり、試料に含まれる PVA は等方性のハローを生じるのみであり、高度に一軸配向した微結晶の回折とは容易に分離される。

原料となる微結晶は、セルロース微結晶に限定されない。棒状粒子であり、水系サスペンションを得られるものであればよい。本研究では一例として珪藻 β キチン微結晶から微

結晶配向繊維試料を調製した。

4 種類の微結晶について、微結晶配向繊維試料の繊維回折像を図 4 から 6 に示す。

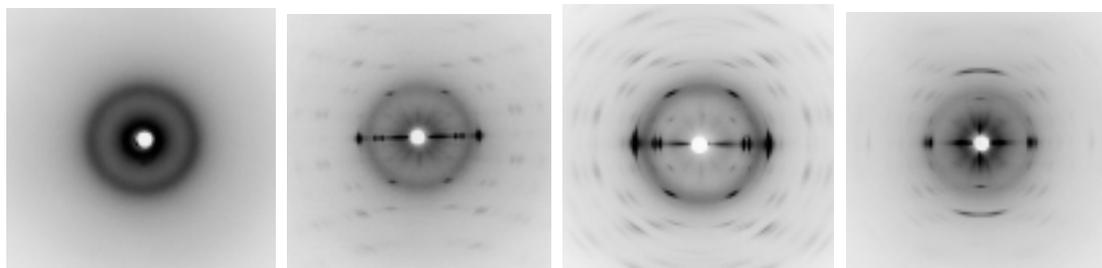


図 3 PVA のみ

図 4 *Glaucozystis*

図 5 ホヤ

図 6 キチン

高分子結晶の弾性定数は従来、もっぱら分子鎖方向の弾性率のみが測られていた。これは、分子鎖方向の弾性率が高分子材料の物性に特に大きく関連するものであることや、他の弾性定数を得るにはより高精度の測定が必要とされることが理由と考えられる。しかし近年、量子化学計算の発展が新たに弾性定数の価値を見出したのに伴い、また測定精度の向上もあって、分子鎖方向の弾性率以外の弾性定数を測定する試みが現れてきた。本研究でもポアソン比を測定した。

試料として、藻類の *Glaucozystis* 由来のセルロース微結晶（セルロース I_α ）および原索動物のマボヤ由来のセルロース微結晶（セルロース I_β ）をそれぞれ原料とする 2 種類の微結晶配向繊維試料を用いた。さらに、精製ラミー繊維（伝統的に用いられてきたセルロース I 試料）およびそのマーセル化物（セルロース II）も用いた。ラミー繊維試料についてはポアソン比のみ求めた。

引張荷重を加えながら X 線回折測定を行うために、図 7 に示す引張試験機付き繊維試料台を用いた。測定の幾何学配置を図 8 に示す。装置の都合上、赤道面と子午線綿の回折プロファイルは別々に測定した。

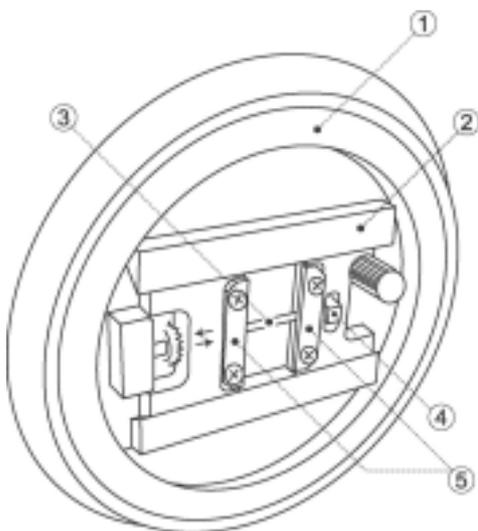


図 7 引張試験機付き繊維試料台

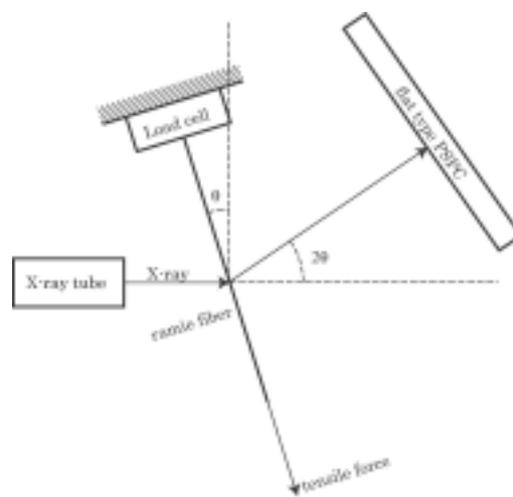


図 8 X 線回折測定

微結晶配向繊維試料について弾性率を表 1 に示す。全試料のポアソン比を表 2 に示す。

表 1 弾性率

	E (GPa)
セルロース I_α	224 ± 12
セルロース I_β	148 ± 6.4

表 2 ポアソン比

	セルロース I	セルロース I_α	セルロース I_β	セルロース II
[200]	0.377 ± 0.0410	0.444 ± 0.0229	0.403 ± 0.0188	0.297 ± 0.0567
[110]	0.639 ± 0.338	N/A	1.23 ± 0.217	0.485 ± 0.0667
[11-0]	0.442 ± 0.221	N/A	N/A	-0.368 ± 0.349

$\nu_{[200]}$ について比較すると、セルロース I_α がセルロース I_β より大であることがほぼ確実にいえる。セルロース I がセルロース I_α より小さいかどうかは確実ではない。セルロース I_α とセルロース I_β の結晶構造の違いは主に a 軸方向に存在し、また $\nu_{[200]}$ は b 軸方向の構造を直接反映する値である。この結果は、セルロース I_α とセルロース I_β の結晶構造の違いを力学物性の違いとして捉えたものであるといえる。

$\nu_{[110]}$ は結果に誤差が大きいが、高分子物質のポアソン比としてはかなり大きな値を取ることにはほぼ確実である。これは、 γ に大きな変形が生じているためと考えられる。

セルロース II の結果のなかでも、 $\nu_{[11-0]}$ が負の値をとることが特に注目される。 $\nu_{[110]}$ が 0.485 と大であることや、 $\nu_{[11-0]} > \nu_{[110]}$ であることと考えあわせると、これも γ の大変形を示唆している。

高分子結晶の物性は従来、もっぱら分子鎖方向の水素結合と共有結合の観点からのみ理解されてきた。しかし本研究で得られた結果は、全方向の、またファンデルワールス力を含む、より精密な理解を要求している。このような精密な理解は、高度材料設計への道を開くものになるだろう。