

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 中村健一

本論文は最多量の天然有機物セルロースの物性と構造の関係に関わる基礎研究である。セルロースの特徴は、その分子構造の対称性に基づき分子鎖が規則正しく充填された結晶を作ることである。この結晶性はセルロースの高い物理的強度のもとであり、結晶の物性値は材料研究において中心的な重要性を持つ。しかしセルロースの結晶は天然状態においても人為的再構成状態においても、幅数十ナノメートル以下の微小なものしか得られない。このような微結晶の物性値の測定には特別の工夫が必要となる。本研究はそのための有力な手法であるX線結晶弾性率測定を用いて、従来得られなかった高い精度での力学物性測定を行おうとしたものである。

微結晶の集合体であるマクロな試料に加えた荷重から結晶にかかる応力を求めるには、試料内での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が必要となる。また応力の方向を制御するために、高度に配向した試料を用いる必要がある。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すなわち均一応力仮説 (homogeneous stress hypothesis) を採用してきたが、その妥当性の検証が不十分であった。また、用いる微結晶試料の配向も不完全であった。これらの問題を解決するため、本研究では特殊な天然セルロースから得られる微結晶を性質の分かった非晶マトリクス中に分散し、かつその中で微結晶を高度に一軸配向させた繊維試料を作成した。

上記マトリクスとしては「スライム」として知られるポリビニルアルコール-ホウ酸ゲルを利用した。このゲルは通常のゲルと異なり架橋点が可逆的に生成消滅するので、ゲル状態を保ったまま塑性変形できる。このゲルに微結晶を分散させ、制御された条件で延伸変形させることにより、高度に配向した繊維試料を調製する手法を確立した。これを用いてセルロース I_{β} であるホヤ、セルロース I_{α} である海藻 *Glucosystis* の微結晶配向試料を調製した。これら試料は c 軸の配向度が高い一方で、 a 軸と β 軸に関しては特異的配向を持たず、結晶構造解析

の試料として理想的なものである。

本研究ではこれら配向試料を用いてセルロース I_{α} の結晶弾性率として 189 ± 15 GPa、セルロース I_{β} の値として 142 ± 4 GPa を得た。このうち I_{β} の値は従来報告されていた高等植物での実測値及び計算機シミュレーションの値に近い。しかし I_{α} の値は従来実測値がなく、計算機シミュレーションによれば I_{β} のそれよりも小さいと予測されていた。したがって本研究の結果はセルロース I_{α} の詳細構造モデルの検証に新しい問題を投げかけるものである。

本研究では上記微結晶試料のほか、伝統的な配向天然セルロース試料であるラミー繊維及びそのマーセル化物(セルロース II)についても X 線回折による力学測定を行った。これらについては結晶部と非晶部の量比に不確定性があるため弾性率はできないが、同条件の変形のもとで複数の格子面間隔の変化を決定できたので、それらより変形の異方性の指標であるポアソン比を決定した。

その結果セルロース I については 各方向とも $0.4 \sim 0.5$ という、高分子結晶としては大きなポアソン比が得られた。これは応力による変形が結合角の変化よりは結合角の変化によるものであることを示唆している。他方セルロース II についてはある方向のポアソン比が負になるという予想外の結果を得た。これはセルロース II の結晶構造の異方性の顕著な現れであり、セルロースの水素結合及び van der Waals 相互作用様式の理解に対して新しい問題を投げかけている。

これらの知見は従来の測定・解析法では得られなかったものであり、セルロースの構造と物性の完全な解明に対していくつもの新しい足がかりを与えるものである。

以上を総合して本論文はセルロース結晶の物性測定法の改良とそれに基づく正確な物性値を与えたものであり、学位授与の要件を満たすと判定される。本論文内容の大部分は既に専門学術誌に発表されている。したが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。