



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on the Changes in Cellulose Crystal Structures Through Low-Concentration Alkali Treatments and Its Application for Controlling Mechanical Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	久語, 佑希
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15873号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92124
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KUGO_Yuki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 久語 佑希

学位論文題名

Study on the Changes in Cellulose Crystal Structures Through Low-Concentration Alkali Treatments and Its Application for Controlling Mechanical Properties
(希アルカリ処理におけるセルロースの結晶構造変化と物性制御への応用に関する研究)

セルロースは主に植物によって合成され、天然で最も豊富な生体高分子であるとともに古くから紙や繊維として利用されている。近年、様々な環境問題の課題解決および持続可能な社会構築に向けた技術開発が強く求められており、環境負荷の少ないセルロースへの注目が年々高まっている。セルロースには代表的な4つの結晶形（セルロース I, II, III, IV）が存在し、物理・化学的性質が異なる。これらの結晶形はセルロース I ファミリーとセルロース II ファミリーと大別され、中でもセルロース I 型および II 型結晶に関する知見を深めることは、セルロース結晶・材料に関する研究および開発を行う上で非常に重要である。

セルロース I 型結晶は天然セルロースに含まれる結晶形であり、優れた機械的特性を有する。I 型結晶を溶解状態から再生、あるいは濃アルカリを利用するマーセル化処理により生成される再生セルロースは、セルロース II 型結晶を有する。II 型結晶に転移すると光沢や染色性、ドレープ性などの、I 型にはない優れた特性が発現することに加え、再生過程での成型が容易であることから、繊維・膜材料として広く利用されている。しかし、II 型への再生過程での結晶性低下により、機械的特性は I 型に比べて劣っている。つまり、高強度 II 型材料や I 型と II 型の複合材料のような、優れた II 型の特性を有した高強度かつ機械的特性を制御可能な新しいセルロースベース材料の創製により、セルロースの新たな活用法の開発につながると考えられる。

マーセル化処理では高濃度の NaOH 水溶液が用いられる一方、希 NaOH 水溶液を用いた処理での I 型から II 型への結晶転移は、室温においては進行しないが、低温処理により進行する。しかし、未だにマーセル化における結晶転移機構には不明な点が多く残されており、低温希アルカリ条件下における転移機構解明はセルロース結晶構造転移を理解する上で重要な課題である。また、セルロース II 型結晶に対する希 NaOH 水溶液を用いた室温での後処理により、その結晶性が向上する。NaOH は結晶領域には浸透せず、溶媒が接触不可能な結晶周辺の表面領域 (inaccessible surface) にのみ浸透しており、我々の研究室ではこの領域のセルロース分子鎖の再配列により結晶性が向上するというメカニズムを提案している。つまり、室温における希アルカリ処理では、NaOH は I 型と II 型どちらの結晶領域にも浸透しない。一方で、低温処理では結晶転移が進行することから、NaOH はセルロース I 型結晶内に侵入していると予想される。このように、NaOH がセルロース結晶に浸透するか否かによって、結晶構造変化に違いが生じると考えられる。本論文では、希アルカリ処理での温度変化に伴うセルロース結晶の構造変化や NaOH の運動の変化を解析することで、結晶転移および結晶性向上のメカニズムを解明し、さらにそれらの知見を活用して、高強度かつ制御可能な機械的特性を有する新たなセルロース材料の創製につなげることを目的とした。

本学位論文は全五章から構成されている。各章の概要を以下に示す。

第一章では序論として本学位論文の背景を述べた。

第二章では、低温希アルカリ処理におけるセルロース I 型から II 型への結晶転移機構の解明を行った。結晶転移は処理温度が低いほど短い時間で完了したことから温度条件が重要な要因の一つであることが示された。希 NaOH 水溶液に浸したセルロース I 型の温度可変固体 ^{13}C NMR および温度可変 WAXS 測定により、温度を下げる過程で C6 位のコンフォメーション変化、結晶性の低下、分子鎖内水素結合の切断、結晶内への NaOH の浸透が起こると示唆された。水素結合を有さないセロオリゴマーの構造最適化計算により、結晶転移過程分子内水素結合が切断されたセルロース分子鎖は、平面状ではなくややねじれた構造へ変化するほうが安定であることが示された。また、温度可変 ^{23}Na NMR 緩和時間測定結果から、Na イオンの運動性の低下により結晶転移が進行することが明らかになった。

結晶転移が進行しない濃度の Na イオンの運動性は、セルロースを含まない同一温度の NaOH 水溶液単体の Na イオンの運動性とほぼ同じであり、このことによりセルロース分子と NaOH との相互作用時間が結晶転移に決定的に重要であると考えられる。NaOH が結晶内に浸透することでセルロースと NaOH との相互作用が生じ、分子内水素結合の切断や C6 位コンフォメーションの変化によりさらに分子鎖のねじれおよび結晶性低下が生じる。これに伴う分子鎖平面間の疎水相互作用の低下により NaOH のさらなる浸透を引き起こし、結晶転移が進行する。Na イオンの運動性は、温度制御と濃度制御の二通りの方法で制御可能であると考えられる。つまり、低温希アルカリ処理の処理条件を制御することで、結晶転移を制御できると考えられる。

第三章では、希アルカリ後処理を用いてセルロース II 型の結晶性向上を目指した。長時間の単一後処理よりも、短時間処理を繰り返す反復後処理において、結晶性はより増大した。この反復後処理において、結晶性の向上に伴い、Inaccessible surface の割合が減少したことが固体 ^{13}C NMR 測定により確認された。加えて、結晶サイズは処理を繰り返すごとに大きくなるのが XRD 測定により示された。これらの結果より、反復後処理においても結晶内に NaOH が浸透せず、前のサイクルで拡大した結晶周囲の Inaccessible surface にのみ浸透し、この領域でセルロース分子鎖の再配列により、結晶性が向上するというメカニズムが証明された。

第四章では液体窒素を用いた急冷処理でのセルロース I 型から II 型への結晶転移を追跡した。急冷処理での結晶転移は試料の外側から中心部に向かって進行し、非常に短い時間で完了した。希 NaOH 水溶液に浸したコットン繊維の急冷処理により得られた試料では、セルロース I 型と II 型が混合しており、セルロース II 型の割合は処理時間とともに増加した。この材料はセルロース I 型のコアとセルロース II 型のシェルを有すると考えられる複合材料である。複合材料の機械的強度と弾性率は、マーセル化処理により得られたセルロース II 型繊維よりも増大し、加えて急冷処理時間を長くするとその機械的特性も変化した。このように、液体窒素を用いた急冷処理によってセルロース I 型と II 型の分布と割合を制御することで、その機械的特性をコントロールできることが示された。

第五章では本学位論文にて得られた総括と今後の展望をまとめた。セルロース結晶内に浸透した NaOH はセルロースとの相互作用を生じさせることにより、結晶転移を促進することが示された。また、この知見を応用して液体窒素を用いた急冷処理により、高強度で制御可能な機械的性質を持つセルロース材料を作製することに成功した。本学位論文で得られた成果は、セルロース結晶構造における基礎研究の重要な知見であるとともに、新規セルロース材料創製への応用につながると考えられる。