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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　　氏名　久語　佑希

審査担当者	主査	教　授	佐藤　敏文
	副査	教　授	坂口　和靖
	副査	教　授	渡慶次　学
	副査	准教授	佐藤　信一郎
	副査	准教授	田島　健次

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 ファミリーに大別され、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。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 分子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、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が提案されている。

本学位論文では、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 分子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いて検討を行っている。

本論文は5章からなり、第一章は本研究の背景および課題について記述されている。

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分子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分子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分子が結晶内に浸透することでセルロースとNaOH分子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分子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調整することで、結晶転移を制御できることが示唆された。

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ことが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分子が浸透せず、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5章では、研究結果を総括し今後の展開に関して記述されている。

以上、本研究はセルロース化学に新知見を提供し、かつセルロース工業の発展に貢献すること大である。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。