

氏名	奥川 あかり
学位の種類	博士（生活造形学）
学位記番号	家博甲第 15 号
学位授与の年月日	令和 2 年 3 月 16 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 家政学研究科 生活造形学専攻
論文題目	Relaxation Phenomenon and swelling behavior of cellulose fibers affected by water and organic solvents
論文審査委員	主査 教授 平田 耕造 副査 教授 田中 陽子 副査 准教授 大森 正子 副査 京都大学大学院 教授 高野 俊幸

論文内容の要旨

【背景・目的】

再生セルロース繊維は、極めて水の影響を受けやすく、家庭で洗濯すると著しいしわや膨潤収縮、フィブリル化が発生し、基本的にはドライクリーニングしかないので用途が限定される。グルコース残基あたり 3 つの水酸基を有することから水に濡れやすいのは当然ともいえるが、それだけでは再生セルロースの極めて高い親水性を説明できない。これらの本質は、水によるセルロース主鎖の分子運動が関連しているのかもしれない。すなわち、再生セルロース繊維の乾燥状態のガラス転移温度（レーヨン 552K、キュプラ 523K、リヨセル 513K）は、湿潤により室温まで下がる可能性がある。そこで、セルロース繊維の各種溶媒による動的粘弾性挙動と、これに関連する膨潤挙動を検討した。

【方法】

動的粘弾性：セルロース繊維を室温（298K）で水と有機溶媒の含有率を変化させ、動的粘弾性測定装置（ITK、DVA- 200）で機械的損失正接 δ （貯蔵弾性率と損失弾性率の比： $\tan \delta$ ）と貯蔵弾性率（ E_r ）を求めた。

小角X線散乱：セルロース繊維に所定の水分率になるよう水を含浸し、ガラスキャピラリーに密封した。リヨセルについては有機溶媒に含浸した試料も用いた。これらの高輝度放射光 X 線 SPring-8、BL-40B2、波長 0.83Å）散乱像を得た。

【結果及び考察】

室温で、再生セルロース繊維の水分率を変えると、 $\tan \delta$ のピークやショルダーが観察された。これは、乾燥状態で 513-552K にあるガラス転移温度が湿潤により室温まで低下し、 $\tan \delta$ のピークやショルダーを与えた水分率（レーヨン 78%、キュプラ 63%、リヨセル 56%）でガラス状態からゴム状態へ転移した可能性がある。小角X線散乱像では、湿潤状態で赤道上にピークやショルダーが現れた。ここから、水がマイクロフィブリルの間隙にある非晶領域の密度を低下させ、セルロース主鎖のマイクロブラウン運動をともなって膨潤した可能性が示唆された。また、セルロースは両親媒性ポリマーであるため、エタノール等の極性溶媒やヘキサン等の非極性溶媒でも同様の転移や膨潤を示唆する結果が観察された。しかし、分子量がノナンより大きいアルカンや石油系ドライクリーニング溶剤（主にノナン以上のアルカン）では転移は観察されなかった。これは、非極性溶媒では分子量の増加に伴って分子運動に及ぼす影響が減ることを示唆する。さらに、天然繊維でも同様の転移や膨潤に関する結果が観察された。しかし、 E_r の低下度合いは、綿が 1/2、麻が 7/10 程度と、再生セルロース繊維（レーヨン 1/10、キュプラ 1/8、リヨセル 1/3）より、水による影響ははるかに少ないことが明らかになった。

【結論】

湿潤状態の再生セルロース繊維のガラス転移温度は室温まで低下し、マイクロフィブリルの間隔を現わす長周期は水分率の増加に伴って拡大した。これは、水がアモルファス領域に浸透することでセルロース分子間の相互作用を緩和し、結晶間隔が広がることによって、分子運動を励起したと考えられる。天然セルロース繊維も同様に本質的にはゴム状態になったが、弾性率の低下が少ないことから水に影響されにくいことが明らかになった。したがって、セルロース繊維の洗濯によるしわは、程度は異なるがゴム状態で洗濯のような激しい外力を受けることに起因すると推定できる。一方で、分子量がノナンより大きいアルカンでは、セルロース繊維の分子運動に及ぼす影響が少ないため、ゴム状態にはならず、ドライクリーニングできることが科学的に明らかになった。

審査結果の要旨

再生セルロースは、レーヨン、キュプラ、リヨセルなどの衣料用繊維、セロファンなどのフィルム、スポンジなど、身の回りの多くの製品に使われているが、水による弾性率や強度の低下、膨潤など様々な影響を受ける。スポンジなどはその特性を生かして使用されているが、衣料用繊維においては水による著しいしわ、縮み、フィブリル化が発生しその用途を狭めている。本論文は、このような問題意識から再生セルロース繊維の水による影響を動的粘弾性と膨潤挙動から検討し、さらに水だけではなく極性溶媒や非極性溶媒による影響にまで広げ、加えて綿や麻といった天然セルロース繊維にまで言及したものである。これらの知見を体系的にまとめた研究は、本論文が初めてのものといえる。

尚、本論文は、査読付き雑誌に掲載された次の論文の研究を中心に、第1から5章にまとめられたものである。

Carbohydrate Polymers Volume 231 (2020) 115663, Relaxation phenomenon and swelling behavior of regenerated cellulose fibers affected by water.

第1章では、本論文に関わる研究の学術的背景を社会的な観点から捉えるとともに、関連する国内外の研究動向及び位置づけを明確にしたうえで、本研究の学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義を述べている。同時に本論文の目的・目標を明確に述べ、目的達成の方法論を論文の構成というかたちで記載している。すなわち、先行研究や資料が適切に取り扱われており、さらに研究テーマの設定が学位に対して妥当なものであり、論文作成にあたっての問題意識と研究方法が明確に示されている。

第2章では水による再生セルロース繊維の粘弾性挙動や膨潤挙動について述べている。室温 298 Kで、再生セルロース繊維の水分率を変化させながら動的粘弾性を測定すると機械的損失正接（貯蔵弾性率と損失弾性率の比： $\tan \delta$ ）のピークやショルダーが観察された。ここでの貯蔵弾性率の低下度合いは、レーヨン 1/10、キュプラ 1/8、リヨセル 1/3 となり、この急激な貯蔵弾性率の減少は熱可塑性ポリマーでみられる温度上昇に伴うガラス転移の典型的な挙動である。したがって、乾燥状態で 513-552 Kにある再生セルロース繊維のガラス転移温度が、 $\tan \delta$ のピークやショルダーを与えた水分率（転移水分率、レーヨン 78%、キュプラ 63%、リヨセル 56%）において室温にまで

低下した可能性がある。転移水分率は、室温 298 K、湿度 100%の水分率（飽和水分率、レーヨン 47%、キュプラ 37%、リヨセル 31%）より高いことから、わずかに水が加わるとゴム状態になることが示唆された。これらの検討結果は実質的に世界的にも初めて得られたものである。これまでの報告は、断片的なデータであるうえに、測定方法の記載がないため再現することすらできなかった。定量的なデータが今までなかったのは、水分率を変化させて測定する動的粘弾性装置がなかったためであろう。本検討では、湿潤からの乾燥過程の動的粘弾性測定を行い、同時に同じ再生セルロースサンプルの乾燥過程の水分率を測定している。すなわち、乾燥過程での動的粘弾性の測定において、時間依存性を水分率依存性に置き換えることによって、これまで不可能であった水分率依存性の測定を行い、高含水率での測定を実現し、水による転移点を発見することができたといえる。このように実験の方法論においても独創的な工夫がうかがわれる。また、小角X線散乱像では、湿潤状態で赤道上にピークやショルダーが現れた。この散乱ピークやショルダーは結晶と非晶領域の電子密度差によって引き起こされることから、水によってマイクロフィブリルの間隙にある非晶領域の密度が低下し、セルロース主鎖のマイクロブラウン運動をともなってマイクロフィブリルの間隔が拡大することが示唆された。

以上のように第2章では、乾燥状態では高温にあった再生セルロース繊維のガラス転移が湿潤によって室温まで低下することを動的粘弾性により示している。これは、水がアモルファス領域に浸透することでセルロース分子間の相互作用を緩和し、結晶間隔が広がることによって、分子運動を励起したためと考察している。マイクロフィブリルの間隔を現わす長周期が水分率の増加にともなって拡大したことからも支持されることである。再生セルロース繊維からなる布は家庭での洗濯で著しいしわ、縮みが発生する。水によりゴム状態になった再生セルロース繊維が、洗濯により揉みほぐされ、その状態で乾燥しガラス状態に転移することはこの現象を合理的に説明することができる。

第3章では有機溶媒による再生セルロース繊維の粘弾性挙動や膨潤挙動について述べている。室温 298 Kで、再生セルロース繊維の溶媒含有率を変化させながら動的粘弾性を測定すると $\tan \delta$ のピークが観察された。これは極性溶媒及び非極性溶媒でも観察された。すなわち再生セルロースは水だけではなく有機溶媒によっても室温でガラス転移することが示唆された。セルロース分子はグルコピラノースのエカトリアル方向には水酸基が突き出しており、親水性ではあるが、アクシャル方向は—C—H 水素原子が存在しているので疎水性といえる。このようにセルロース分子は本質的に親・疎水性の異方性を有している。実際水酸基が多数突き出したセルロースⅡ型の結晶面(1 $\bar{1}$ 0)面の表

面エネルギーは、再生セルロースのすべての結晶多型の中で最も高いが、 $-C-H$ 水素原子の存在密度の高い(110)面の表面エネルギーはその半分程度しかなく、非極性溶媒との相互作用が強くてもおかしくはない。有機溶媒による運動領域の大きさを示すピークの高さ $\tan \delta_{\max}$ は水によるものよりも低く、ゴム状態になったとはいえ、水よりもその運動領域が小さいことが示された。また $\tan \delta_{\max}$ は溶媒の分子量の増加に伴って減少しているため、溶媒の分子量の増加に伴って、運動領域が小さくなり、分子運動への影響が減少していることを示している。そして、アルカンではノナン以上の分子量では $\tan \delta$ のピークやショルダーはほとんど観察されず、溶媒の分子量が大きすぎると分子運動が起こらず、再生セルロースはゴム状態に変化しないとしている。またノナンやデカンが主成分の石油系ドライクリーニング溶剤でも、 $\tan \delta$ のピークやショルダーが現れないことを確認している。再生セルロース繊維からなる布は基本的にドライクリーニングする必要があるが、これはセルロース分子全体の分子運動を避けることを目的としたものとしている。このように、再生繊維が水洗いできない理由を分子運動状態から科学的に解明している。また、小角 X 線散乱像では、有機溶媒でもその含浸状態で赤道上にピークやショルダーが現れた。この散乱ピークやショルダーは結晶と非晶領域の電子密度差によって引き起こされることから、有機溶媒によってマイクロフィブリルの間隙にある非晶領域の密度が低下し、セルロース主鎖のマイクロブラウン運動をともなってマイクロフィブリルの間隔が拡大することが示唆された。非極性溶媒よりも極性溶媒の方が、散乱強度が高く、そのピークやショルダーは低角度側に現れているため、極性溶媒は非極性溶媒よりマイクロフィブリル間の距離を広げ、電子密度差を増大させているといえる。膨潤度は非極性溶媒より極性溶媒が高い傾向にあり、これは、マイクロフィブリルの間隔を表す長周期と対応している。また、非極性溶媒では、分子量の増加とともに膨潤度が減少した。溶媒の分子量の増加にともなって転移する溶媒の含有率が増加するのに対して、分子運動領域の大きさを示すピークやショルダーの高さ $\tan \delta_{\max}$ が減少したことから、この膨潤度は緩和現象に関連する可能性がある。そして、例えばアルカンでは、ノナンより低い分子量の有機溶媒がアモルファス領域に浸透することでセルロース分子間の相互作用を緩和し、マイクロフィブリル間隔が広がることによって、分子運動を励起すると考察している。

第4章では水による天然セルロース繊維の粘弾性挙動や膨潤挙動について述べている。綿や麻など天然セルロース繊維も水洗いによる膨潤収縮やしわが発生する。したがって天然セルロース繊維も水によってゴム状態になる可能性がある。室温 298 K で、綿と麻の水分率を変化させながら動的粘弾性を測定すると、天然セルロース繊維でも

$\tan \delta$ のピークが観察された。すなわち、天然セルロース繊維でも再生セルロース繊維と同様に室温で水によりガラス転移し、湿潤状態でいわゆるゴム状態になることを示している。とはいえ、転移水分率は、綿 39%、麻 49%と再生セルロース繊維より低く、ピークの高さ $\tan \delta_{\max}$ も、綿 0.14、麻 0.09 と再生繊維と同等あるいは低い値となることから、天然セルロース繊維の水による影響は再生セルロース繊維よりも小さいとしている。一方で、水による転移にともなう貯蔵弾性率の低下度合いは、綿は 1/2、麻は 7/10 にとどまり、再生セルロース繊維と比較すると変化が小さいことから、本質的にはゴム状態に変化はするが、天然セルロース繊維の水による影響が少ないと結論付けている。室温 25°C、湿度 100%の繊維の水分率である飽和水分率は、綿 26%、麻 20%であることから、天然セルロース繊維も再生セルロース繊維と同様に、日常生活では転移水分率に到達せず、わずかに水が加わるとゴム状態になることを示している。また、小角 X線散乱像では、湿潤状態で赤道上にピークやショルダーが現れた。水分率の増加に伴って長周期が拡大し、貯蔵弾性率も同じ水分率付近で横ばいになったことから、長周期の増大（膨潤挙動）は緩和現象と関連している可能性がある。各水分率のショルダーの位置から見積もった長周期を水分率 0%（乾燥状態）に外挿すると、綿と麻の長周期はそれぞれ、4.5 nm、4.6 nm となった。これは、透過型電子顕微鏡で天然セルロースのマイクロフィブリルが幅約 4 nm であることと対応する。したがって、天然セルロース繊維も湿潤によってマイクロフィブリルの間隔が広がるとともに、分子運動が解放されることを示している。

以上のように、天然セルロース繊維でも、水がマイクロフィブリルの間隔の非晶領域に浸透し、貯蔵弾性率が低下するとともに、マイクロフィブリルの間隔が広がり、セルロース分子の主鎖が動き始め、いわゆるゴム状態に変化することを示している。しかし、転移水分率、 $\tan \delta_{\max}$ 、及び転移にともなう貯蔵弾性率の低下が、再生セルロース繊維よりも低いことから、水による影響は再生セルロース繊維より低いと結論付けている。そして、再生セルロース繊維でも、水によるガラス転移自体を抑制できなくても、天然セルロースと同等まで、水による影響を低減できれば、再生セルロース繊維も天然セルロース繊維と同等な取り扱いが可能になることを示唆している。

第 5 章では本研究の結論が述べられている。水による影響については、まず再生セルロース繊維の、乾燥したマイクロフィブリルの間隔の非晶領域に水が浸透し、セルロース分子間の相互作用を緩和する。これにより貯蔵弾性率やヤング率が低下し、マイクロフィブリルの間隔が広がる。次に飽和水分率に達するが、この段階ではまだセルロースの全

体的な骨格の分子運動は起こっていない。このように、再生セルロース繊維は日常生活では転移水分率に到達しない。ここで、わずかに水が加わると、さらに水が浸透し、貯蔵弾性率やヤング率、マイクロフィブリルの間隔の変化が横ばいになり、転移水分率に達し、 $\tan \delta$ のピークまたはショルダーが現れる。この状態でセルロース分子の主鎖が動き始め、いわゆるゴム状態に変化する。有機溶媒による含浸でも水による湿潤と同様、ガラス転移温度が室温にまで低下することを明らかにしている。とはいえ、有機溶媒による $\tan \delta$ のピークの高さ $\tan \delta_{\max}$ は水によるものよりも低く、ゴム状態になったとはいえ、水よりもその運動領域が小さいことが示されている。また $\tan \delta_{\max}$ は溶媒の分子量の増加に伴って減少しているので、溶媒の分子量の増加に伴って、運動領域が小さくなり、分子運動への影響が減少していることを示している。そして、アルカンではノナン以上の分子量では $\tan \delta$ のピークやショルダーはほとんど観察されず、溶媒の分子量が大きすぎると分子運動が起こらず、再生セルロースはゴム状態に変化しないとしている。またノナンやデカンが主成分の石油系ドライクリーニング溶剤でも、 $\tan \delta$ のピークやショルダーが現れないことを確認している。再生セルロース繊維からなる布は基本的にドライクリーニングする必要があるが、これはセルロース分子全体の分子運動を避けることを目的としたものである。このように、再生繊維が水洗いできない理由を分子運動状態から科学的に解明している。天然セルロース繊維でも再生セルロース繊維と同様に室温で水によりガラス転移し、湿潤状態でいわゆるゴム状態になることを示している。すなわち、天然セルロース繊維でも、水がマイクロフィブリルの間隔の非晶領域に浸透し、貯蔵弾性率が低下するとともに、マイクロフィブリルの間隔が広がり、セルロース分子の主鎖が動き始め、いわゆるゴム状態に変化することを示している。しかし、転移水分率、 $\tan \delta_{\max}$ 、及び転移にともなう貯蔵弾性率の低下が、再生セルロース繊維よりも低いことから、水による影響は再生セルロース繊維より低いと結論付けている。そして、再生セルロース繊維でも、水によるガラス転移自体を抑制できなくても、天然セルロースと同等まで、水による影響を低減できれば、再生セルロース繊維も天然セルロース繊維と同等な取り扱いが可能になることを示唆している。

以上のように、本論文の目的である、セルロース繊維の水と有機溶媒による緩和現象と膨潤挙動の影響の解明は十分に達成されていると考える。さらに、研究テーマの設定が学位に対して妥当なものであり、論文作成にあたっての問題意識と研究方法が明確に示されていること、研究に際して、具体的な分析・考察がなされており、学術論文として完成していること、先行研究や資料が適切に取り扱われており、当該研究分野における研究の水準に到達していること、当該研究領域の理論的見地または実証的見地からみ

て、創造性が認められることなどから、本論文は博士（生活造形学）の学位論文に相当するものと判断する。

試験の結果又は学力の確認の要旨

学外審査委員を除く論文審査委員3名は、論文内容及び関連領域の知識に関して口頭試験による学力の確認を、令和2年1月15日に行った。そして、博士論文の内容、関連知識及び本論文の背景となる基盤的事項についての各質問に対して的確かつ論理的な回答を得たことから、博士としての学力は十分なものであることを確認した。

公開博士論文討論発表会の結果

令和2年2月6日、13:00よりC館C318教室にて公開博士論文討論発表会が行われた。多数の出席の下に論文内容の発表（30分）、とそれに対する口頭試問（20分）が行われた。試問は次に示す11問であった。(1)再生セルロースの分子挙動について、特にレーヨンが特徴的なデータを示しているが、再生セルロース間での議論を進めるべき；(2)有機溶媒について、分子の大きさの議論が必要；(3)綿と麻でのデータの違いの原因；(4)セルロースの典型は紙であり、紙は水も油も吸うが、油を吸う機構についての見解；(5)「ゴム状態」についての説明；(6)ミネラルや金属イオンなどの影響；(7)温度によるしわや膨潤への影響、温度を制御した洗濯によるしわやフィブリル化の抑制の可否；(8)溶媒に、塩や界面活性剤など第3成分を加えた場合の影響；(9)先行研究に関する情報；(10)ドライクリーニングそのものが環境によくないが、本研究の今後の発展性や可能性；(11)近年、マイクロプラスチックの環境への影響が課題になっており、再生セルロースは生分解性が高いことが注目されている。今後、このような課題を踏まえて検討すべきでは。このように幅広く、また本質的な試問がなされたが、口頭での回答に加え、文章での回答書も提出され適切な回答を得た。このように、当該領域における博士としての十分な知識を修得し、適切なプレゼンテーション能力を有していることが確認された。

総合結果

令和2年2月6日、主査1名、副査3名による論文審査委員会を開催した。学位論文の審査結果、試験の結果、及び公開博士論文討論発表会の結果を総合して審議したところ、提出された論文は博士（生活造形学）の学位に相当するものと判断した。