

農学研究院若手教員支援事業成果報告書

平成 22 年 2 月 15 日

支援対象研究分野：新農学生命科学 分野

研究課題名：三次元繊維ネットワーク構造の理論的解析

支援期間：平成20年10月～平成21年9月

所属部門・研究分野：森林資源科学部門・資源高分子科学分野

研究代表者氏名： 巽 大輔

1. 研究の成果, 達成度

紙、織物、繊維強化プラスチックなどをはじめとして、さまざまな分野で利用される繊維ネットワークの“構造”と“物性”の関係を明らかにするために、セルロース繊維分散系の粘弾性特性を中心に研究を行ってきた。“構造”とひと口にいても、それにはマイクロレベルからマクロレベルまでさまざまなオーダーがあり、それぞれのオーダーにおける現象を統一的に理解する必要がある。ここではその成果をボトムアップ的に以下に示す。

1-1. 繊維間水素結合

水素結合による引力を、核力と同様に交換力とみれば、水素原子の交換として水素結合を記述することができる。水素原子はスピン 1/2 のフェルミ粒子であるため、フェルミ統計の場を表現する Dirac 方程式を用いるべきであるが、水素原子の質量が電子に比べてずっと大きいことから非相対論的に取り扱うことができ、したがって Schrödinger 方程式でこれを記述することが可能である。結局、セルロースの O2-O6 分子内水素結合のように対称的な水素結合系の場合は、その状態を表す Schrödinger 方程式の固有値 $E_a(r)$ および $E_s(r)$ に二つの酸素原子間の Coulomb エネルギーを加えた

$$J_s(r) = E_s(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{および} \quad J_a(r) = E_a(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

をポテンシャルとすると、水素原子は振動数

$$\omega = [J_a(r) - J_s(r)] / \hbar$$

で二つの酸素原子間を行き来しているという描像が得られた。セルロースの O3-O5 分子内水素結合のように結合が非対称の場合は、振幅は上式の ω よりも小さくなった。また、O6-O3 分子間水素結合を考える場合は、以上 2 つの分子内水素結合も同時に考慮する必要があり、結合状態のエネルギーは単独の場合のそれよりも小さい状態および大きい状態が存在するが、系全体のエネルギーは単独の場合のそれよりも小さくなることがわかった。

1-2. 微結晶セルロース繊維分散系の弾性率発現

微結晶セルロース分散系の弾性率は、温度上昇に伴って増大することが知られている。温度に伴って弾性率が増大する挙動は、ゴムや高分子ゲルにおいて広く知られており、これは系のエントロピーに起因することからエントロピー弾性とよばれている。微結晶セルロース分散系の弾性率の温度変化にもエントロピー弾性に類似のメカニズムが働いている可能性があり、両者のアナロジーを詳細に検討した。

その結果、微結晶セルロース繊維は分散媒中でブラウン運動をすることが顕微鏡観察により明らかにされた。これは、弾性が分子鎖のマイクロブラウン運動に起因するというゴムのエントロピー弾性の挙動に類似するものである。また、繊維のサイズが小さいほど温度上昇に伴う弾性率の増加率が大きいことが示された。これは、温度に伴ってブラウン運動がより盛んになることと矛盾しない。また、雰囲気中の塩濃度や繊維濃度による影響も検討した。塩濃度が高くなると繊維の凝集により弾性率が増大することが示された。さらに塩濃度が高くなると、繊維凝集の進行に伴い繊維ネットワークが疎となり、その結果弾性率が減少することが示された。また、繊維濃度の増加に伴い、弾性率の上昇が抑制される現象が見られた。これは繊維が自由に運動できるスペースが減少することに起因する現象と考えられ、高分子のガラス転移挙動と類似する。

1-3. 繊維積層体の弾性率と炭化繊維の導電率

系の弾性率 G は繊維濃度 c に対して、 $G = kc^a$ と書けることがこれまでの研究でわかっているが、弾性率を単位時間当たりの運動量の伝播係数にとらえ、次のような解析を行った。すなわち、すなわち、近接格子点間距離が d (繊維径を表す) の格子を考え、系の横および縦の長さをそれぞれ l (平均繊維長を表す) および z とする。応力が伝達される方向に繊維が接触する確率を $P(c)$ とすると、 $d/P(c)$ は繊維の接触点間距離 ξ とみなすことができる。ここで、応力が伝達されるために運動量が流れなければならない距離を L とすると、

$$L = \xi / \lambda d$$

と書ける。ただし、繊維接触点における伝達効率を λ とおいた。応力が伝達される速度の大きさを v とすると、運動量の応力伝達方向における速度 v_z は、

$$v_z = z/(L/v) = v\lambda d/\xi$$

となる。ここで、繊維接触点においてすべりなどがなく、かつ繊維径が繊維接触点間距離にくらべて十分小さいとき、 $v_z = vd/\xi$ とできて、弾性率 G' は積層体の密度 ρ を用いて、

$$G' = \rho v_z^2 = \rho v^2 c^4 (l/d)^2$$

と表すことができる。ここで、 v^2 は単繊維のヤング率 E_f および単繊維の密度 ρ_f を用いて、 $v^2 = E_f/\rho_f$ と書ける。また、 l/d は繊維の軸比 p であること、および $\rho \approx \rho_f c$ であることを考えると、

$$G' = kc^a = E_f p^2 c^5$$

となって、繊維径が十分小さい場合、弾性率は濃度の 5 乗に比例することが示された。

これを実験で検証するために、セルロース繊維を用いて構築したネットワークを炭化し、これに実際に電流を通すことによって伝播について検証を行ったところ、炭化繊維のネットワーク密度が高い試料ほど導電率が高いことが示された。導電率と弾性率の関係については現在検討中である。

2. 論文等の研究発表状況

1. 巽 大輔, セルロース繊維分散系のレオロジー, *ケミカル・エンジニアリング*, **53**, 766-770 (2008).
2. Tatsumi, Daisuke; Inaba, Daisuke; Matsumoto, Takayoshi, Layered Structure and Viscoelastic Properties of Wet Pulp Fiber Networks, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **36**, 235-239 (2008).
3. 巽 大輔, 岡崎美緒, 船山ますみ, 中田皓介, 三原一郎, 松本孝芳, セルロース (藻類), キシラン, およびリグニンの溶液特性, *材料*, **58**, 297-303 (2009).

3. 研究の波及効果

農学の範疇に属する材料学は、その多くが実験的な手法によって発展してきた。しかし、視野を他の自然科学の学問領域に向けると、大部分の学問は実験と理論の両輪によって発展してきているという事実を思い知らされる。本研究は、これまでに実験的研究が主であったセルロース系材料の科学に、理論物理学の研究手法を導入している点が特色である。これによって、セルロース繊維のネットワーク構造あるいは水素結合に関して新たな知見が生まれるだけでなく、理論的手法を用いた研究は以下のようなさまざまな分野に波及効果が期待できる。

繊維ネットワーク構造を利用する工業製品は多岐に渡るため、ネットワークの粘弾性的性質を予測することは多くの産業にとって有益である。たとえば、製紙の際の繊維濃度を少しでも上げる技術が可能となれば、世界のエネルギーおよび水の節約に貢献できるであろう。また、実際のネットワーク構造のみならず、代謝経路解析等に用いられるネットワーク理論との“つながり”も見逃せない。「1. 研究の成果, 達成度」の欄で述べた、電流を用いた検証法が既存のネットワーク理論解析にも役立つことが期待できる。

4. 外部資金獲得に向けての取組状況

現在、科学研究費補助金 若手研究 (A) に、研究代表者として本支援事業に関連する内容 (研究課題: セルロースが有する階層的ネットワーク構造のボトムアップ型理論解析) にて申請中である。