

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成24年度博士課程入学
氏名 栗原 隆紀
指導教員名 磯貝 明

論文題目 セルロースナノファイバーとポリアクリルアミド系高分子との
複合化に関する研究

主に木材から調製されるセルロース系材料は、製紙、繊維、食品などの幅広い産業分野で使用されている、我々にとって不可欠な資源である。木材は、セルロースマイクロフィブリルを実質的な最小単位とした高度な階層構造を有する、非常に強固な集積体であるが、近年の研究開発における飛躍的な進歩によってマイクロフィブリルレベルまでの微細化が比較的容易に達成できるようになった。その結果、繊維幅~数十 nm のセルロースナノファイバーが高弾性率、低熱膨張率といった優れた特性を有する新規バイオ系高機能材料として様々な分野で注目を浴びるようになり、中でもパルプ等のセルロース系繊維に TEMPO 触媒酸化反応を施すことによって得られる、繊維幅 3~4 nm のマイクロフィブリル単位まで完全に解繊された「TEMPO 酸化セルロースナノファイバー」(以下 TOCN と称す)には、その用途開発や応用展開に大きな期待が寄せられている。

一方、木材パルプの主用途である製紙産業の動向に目を向けると、近年の日本国内の紙・板紙の生産量及び内需量は 2000 年をピークに横ばい状態で推移していたが、2007 年より減少に転じており、それに伴い紙の生産効率改善、品質安定化、高機能化、環境負荷低減等に貢献する製紙用薬品の使用量も減少の一途にある。乾燥紙力増強剤として使用されるポリアクリルアミド(以下 PAM と称す)は、荷電中和や物理的架橋作用によってパルプ繊維を凝集させて繊維間の結合点を増やし、更に PAM とセルロースとの間に水素結合を新たに形成することで、少量で紙力を大幅に増強させ得る有能な合成ポリマーである。しかし、紙生産量が停滞している昨今では PAM 使用量の伸びも期待できず、今後の PAM には高性能化のみならず他用途の開拓や、合成技術の他製品への応用が期待される状況下にある。

そこで本研究では、セルロースナノファイバー、製紙用薬品及びそれらからなる複合材料に対する研究開発の更なる進展を目的に、紙力増強効果を発揮する PAM とパルプ繊維から調製されるセルロースナノファイバーを用いた新規セルロース系複合材料の創製とその特性及び構造解析を実施した。

水溶性ポリマーによる TOCN フィルムの補強

TOCN と PAM から複合フィルムを作製し、その物性解析を試みた。パルプ繊維への TEMPO 触媒酸化反応によってカルボキシル基が導入されたアニオン性の TOCN と、アクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマーであるアニオン性 PAM との混合水分散液をキャスト乾燥して作製した TOCN/PAM 複合フィルムは、TOCN のみからなるフィルムと同様に透明で、平滑な表面を有していた。機械特性（引張強度）は PAM の複合によって向上し、PAM を 10% 複合した時に最大の破断仕事量、25%複合した時に最大の引張強度を示した。一方、水溶性合成ポリマーの PVA や天然ポリマーのデンプンを用いた TOCN との複合フィルムの引張強度は向上せず、補強効果は PAM 特有のものと判明した（図 1）。更に、PAM の分子量や分岐度を最適化すること更なる引張強度の改善が図れた（図 2）。

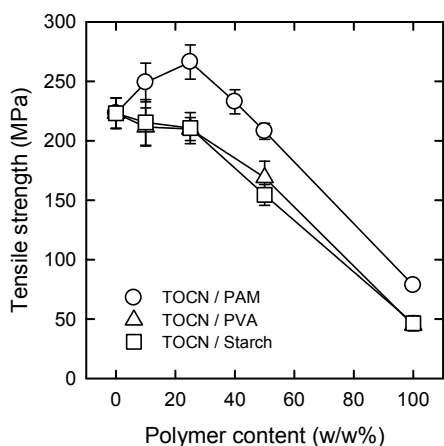


図1. TOCNと各水溶性ポリマー（PAM, PVA, Starch）からなる複合フィルムの引張強度

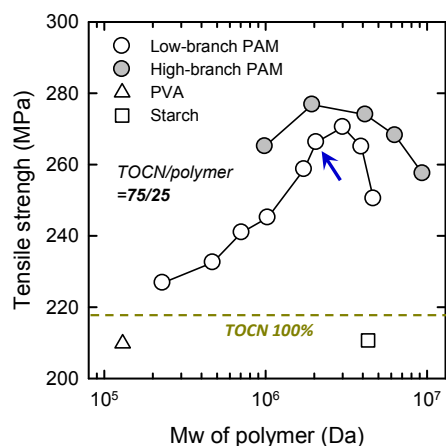


図2. TOCN複合フィルムの引張強度に対する PAM分子量の影響(青色の矢印はFig. 1で使用したPAMを示す)

TOCN フィルムの補強効果における PAM 電荷の影響

TOCN に複合する PAM の電荷の影響を検討した。分子量一定で負から正までの様々な電荷を示す PAM を合成し、TOCN との複合に供したところ、PAM の電荷に応じて TOCN/PAM 混合分散液の外観や粒子径が変化した。TOCN/PAM 複合フィルムの水分量や光透過率は、PAM の電荷量 (meq/g, pH 7) として -1.64 から +0.09 の範囲では殆ど変化せず、ヤング率並びに引張強度は、正電荷が強い高カチオン性の PAM を複合した場合を除いて、TOCN のみのフィルムに対して改善される傾向が観察された。また、10%の PAM が複合されたフィルムにおいて、特に適度な正電荷を有する PAM を複合したフィルムでは、TOCN とのイオニックな相互作用に起因する良好な破断伸び並びに破断仕事量が得られており、PAM の電荷量や複合比率によって TOCN フィルムの脆性／延性が制御可能となった（図 3）。

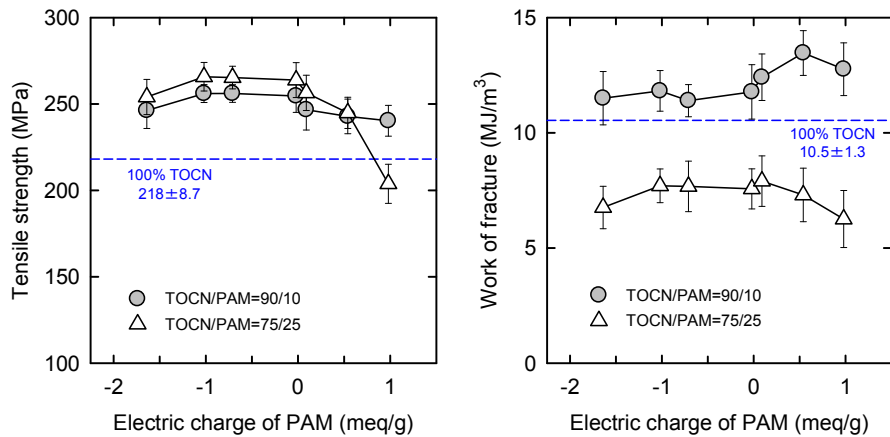


図3. 様々な電荷量を示すPAMとTOCNとの複合フィルム（重量比: TOCN/PAM=90/10, 75/25）の引張強度と破断仕事量

NFCの物性がPAMの補強効果に与える影響

TEMPO 触媒酸化条件やパルプの解繊条件を変更して調製した、繊維サイズ（重合度）の異なる NFC（nanofibrillated cellulose, TOCN を含む）に対する PAM の複合効果を検証した。その結果、PAM はいずれの NFC フィルムに対しても補強効果を発揮し、NFC 種によって最適な PAM の複合比率が存在することが明らかになった（図 4）。NFC との複合における PAM 電荷量の影響は、高カチオン性の PAM を除けば顕著には現れなかった。また PAM との複合化によって白色不透明の TOCN-0 フィルムの透明性が増加する現象も観察された。

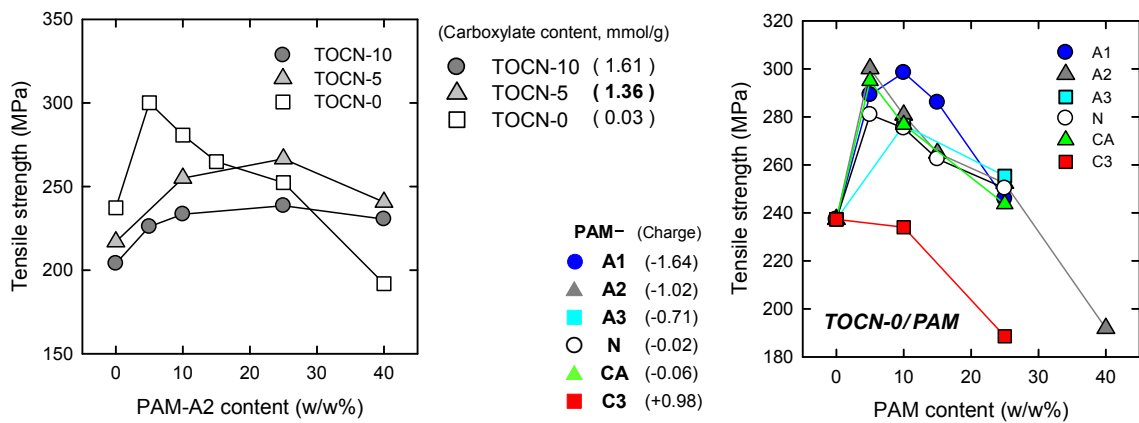


図4. 異なる3種のTOCNとアニオン性PAM(PAM-A2)との複合フィルム（左）と、TOCN-0と様々な電荷量を示すPAMとの複合フィルム（右）の引張強度

TOCN/PAM 複合系におけるカルボキシル基の解離状態の影響

アニオン性の TOCN, PAM 各々が有するカルボキシル基の対イオン交換が分散液と複合フィルムの物性に及ぼす影響を検討した。共に遊離カルボン酸の状態からなる(TOCN/PAM)-H フィルムは、これまで評価してきた、共にナトリウム塩からなる(TOCN/PAM)-Na フィルムと比較して含水率が低く、引張強度は同等であったが破断伸び/仕事量は低下した。また、加熱後の強度低下が抑制される一方（図 5）、フィルムに黄変が生じた。更に TOCN/PAM 複合

フィルムの強度を向上させる最適なナトリウムイオン量の存在が認められ (図 6), そのフィルムの元となる TOCN/PAM 混合分散液は高い引張強度を示した。

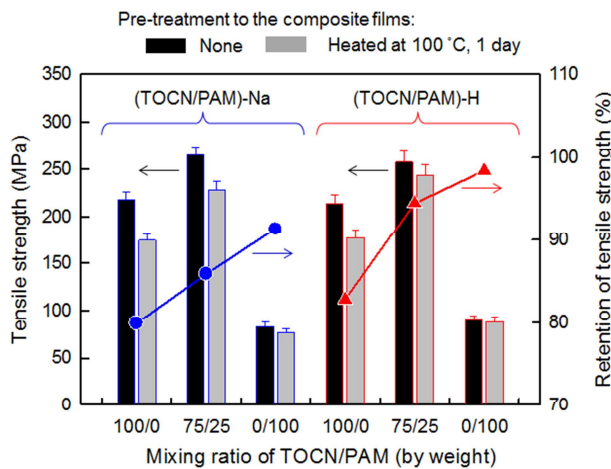


図5. カルボン酸Na (-COONa) または遊離カルボン酸 (-COOH) を有する TOCN/PAM 複合フィルムの引張強度と 100°C/1 日加熱処理後の引張強度保持率

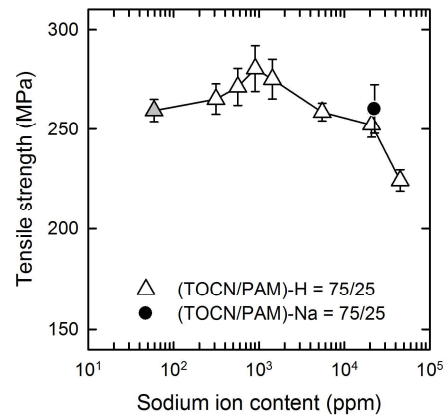


図6. Naイオン量とTOCN/PAM複合フィルム(重量比75/25)の引張強度との関係. Na量は遊離カルボン酸(-COOH)型TOCN/PAM混合分散液にNa塩を添加して調整した(灰色の三角はNa塩無添加)

MFC シートの作製と強度に対する PAM の効果

繊維サイズが NFC とパルプの間である MFC (microfibrillated cellulose) を用いたシートの作製とその特性解析を通じて, PAM 複合の効果を検証した. MFC/PAM 複合シートの作製に製紙技術に応用したろ過法を採用することで作製時間の大幅な短縮が可能となった. その際には PAM の電荷が重要で, 適度なカチオン性を示す PAM は MFC スラリーの脱水時間短縮, MFC 歩留りの向上, 引張強度の向上をもたらし, 効率よく強度に優れた複合シートの作製を可能にした (図 7). また, ろ過法において定着剤を併用した結果, MFC/アニオン性 PAM 複合系に対してカチオン性定着剤 (pDADMAC) を用いると, ろ過による脱水時間, MFC 歩留り及び複合シートの引張強度に顕著な改善効果を示した. 一方, MFC スラリーにカチオン性 PAM, TOCN の順で添加すると引張強度が向上する傾向も確認された.

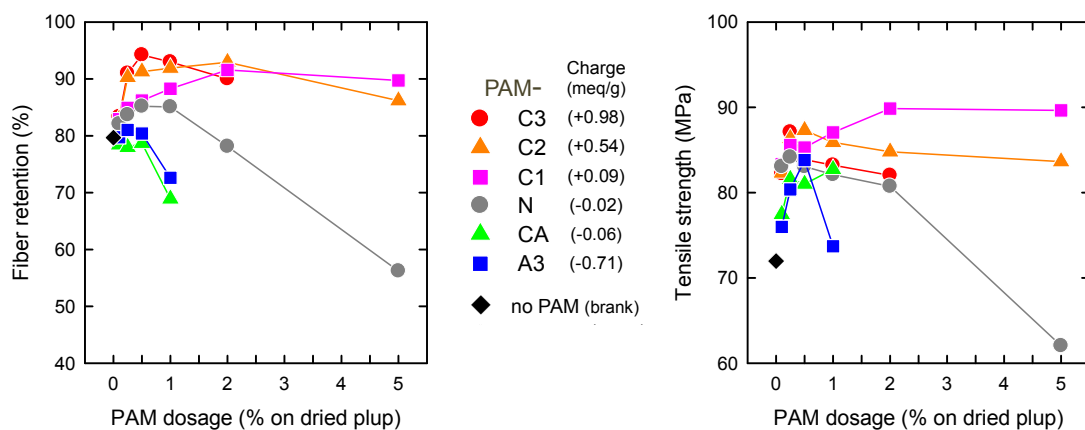


図7. 様々な電荷を示すPAMを添加したMFCスラリーをろ過した際の, MFCのワイヤー上への歩留り率(左)とろ過法で作製したMFC/PAM複合シートの引張強度(右)