

審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者氏名 寧 芮之

植物バイオマス由来のセルロースナノファイバーの調製方法が確立しつつある中で、セルロースナノファイバーを用いた新規高機能材料および石油系汎用素材代替材料等に関する応用研究が世界レベルで検討されている。TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの略で、水溶性, Ames 試験陰性の安定ニトロキシラジカル) を触媒として水系媒体で製紙用木材セルロースを酸化前処理後、軽微な水中解繊処理で得られる TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TEMPO-oxidized cellulose nanofiber : 以下 TOCN と略す) は 3 nm と均一幅で、高アスペクト比 (長さ／幅の比率) が特徴の新規バイオ系ナノファイバーである。TOCN から得られるフィルムはその特異的な構造により、高強度、高弾性率、高光透明性、高ガスバリア性を有するが、プラスアルファの機能の付与による機能性バイオ系ナノ素材としての応用展開が期待されている。そこで本研究では、TOCN を高強度透明フィルム基材とし、機能性ナノ粒子として塩化亜鉛 (ZnO) との複合化調製条件を検討し、得られた ZnO/TOCN フィルムの基礎的および機能特性を解析した。

第二章では、市販球状 ZnO ナノ粒子の水分散液と、TOCN／水分散液を種々の重量比率で混合－攪拌－キャスト－乾燥処理して得られる ZnO/TOCN 複合化フィルムを調製し、その基本特性を ZnO ナノ粒子の添加量の観点から検討した。その結果、25%の添加量までは、ZnO ナノ粒子は TOCN 基材中で均一な布状態を維持していた。また、ZnO/TOCN 複合化フィルムは効果的な紫外線遮断性能を有し、特に ZnO の添加量 25%までは、紫外線遮断効果を有しながら、高い可視光透明性を維持していた。また、ZnO/TOCN フィルム表面の形状特性により、ZnO ナノ粒子、TOCN とともに親水性でありながら、フィルムの水滴接触角の上昇－見かけ上の疎水性効果が発現した。ZnO/TOCN 複合化フィルムは、その結晶性により熱寸法安定性が高く、線熱膨張率は 10 ppm/K とガラスと同等の値を示した。さらに、ZnO/TOCN 複合化フィルムは、光を照射しない条件下でも、効果的な抗菌性を有していた。以上の結果から、ZnO/TOCN 複合化フィルムが優れた機能を有することが明らかになり、その最適調製条件を見出すことができた。

第三章では、ZnO の形状の差異が複合化フィルムの特性に与える影響を検討した。ZnO として第二章で用いた球状ナノ粒子のほか、低アスペクト比のロッド状 ZnO、高アスペクト比の棒状 ZnO を検討した。酸素バリア性については、ZnO の複合化によって高い効果 (低い酸素透過度) を示した。したがって、ZnO/TOCN 複合化フィルムは透明、抗菌、紫外線遮断性を有する柔軟ガスバリアフィルムとしての利用が可能である。そこで、着色工業排水の浄化を念頭に、染料のメチレンブルーをモデル物質として、ZnO/TOCN 複合化フィルムの紫外線照射によるメチレンブルーの分解挙動を検討した。その結果、TOCN 自身が紫外

線を吸収して蛍光を発して分解することが判明した。すなわち、ZnO ナノ粒子による紫外線照射によるメチレンブルーの分解を、むしろ TOCN が阻害する結果となった。グルコースユニットとグルクロン酸ナトリウムユニットからなる TOCN の化学構造からは、紫外光の吸収－分解は予測していなかったが、むしろ、TOCN の紫外線処理による単繊維化、適度な低分子化による、TOCN／水分散液の高濃度化・低粘度化の可能性が示された。

第四章では、第三章の結果に基づき、均一な TOCN／水分散液状態で 365 nm 波長の紫外線を照射し、照射時間による TOCN の構造変化について検討した。長時間の紫外線照射処理は、TOCN の著しい低分子化、TOCN としての収率低下、水溶性の低分子カルボン酸類の生成、カルボキシ基の TOCN 表面からの脱離が認められた。一方、紫外線照射処理条件を最適化することにより、TOCN としての高収率、高カルボキシ基量を維持したまま、分子量を適度に低下させ、TOCN の平均長さを低下できることを見出した。これらの結果は、TOCN の高濃度化、長さ分布の均一化、高分子との複合化の際の TOCN の配向度の向上による高強度化等につながる重要な成果である。

第五章では、TOCN を細胞培養に用いた際の生体適合性、安全性、毒性の有無について、特に TOCN のカルボキシ基の対イオンの種類を変えて検討した。その結果、いずれの場合も対照試料と同等の生体適合性を有していた。相対的にはカリウムを対イオンとする TOCN が、有意差として細胞死の比率がやや高い結果となったが、その機構については不明である。総じて TOCN が生体適合性素材であることが明らかになり、今後は細胞培養用の基材としての利用が期待される。

以上のように、ZnO/TOCN の機能性フィルム材料としての基礎研究を目的として複合化条件および特性について検討した結果、特に紫外線遮断透明柔軟・酸素バリア性フィルム分野への応用として期待できる成果が得られた。また、本研究の過程で、TOCN／水分散液に紫外線照射処理することにより、高収率を維持したまま、TOCN の長さを適度に低下させることで分散液の高濃度化・低粘度化等につながる結果が得られた。これらの研究成果は、学術的にも応用－実用化技術としても重要である。従って、審査員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。