

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 根本 純司

近年、ナノセルロースは材料として多方面にて優れた物性を示すことから、未来の材料として大きな期待を集めている。ナノファイブリル化の前処理として2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) 酸化を行ったパルプから得られるTEMPO酸化セルロースナノファイブリル (TOCN) は、極めて細い繊維径 (~3 nm) を有しており、細い繊維径が性能向上に寄与するエアフィルタ材料として好適である。そこで本研究では、TOCNから通気性を有するような多孔質体を得るための基礎的な方法について検討を行い、その応用として、多孔質化したTOCNのエアフィルタとしての評価を行った。さらに、微生物を用いたナノセルロースの多孔質構造体の作製についても検討を加え、多孔質材料化したナノセルロース材料の可能性についても検討した。

第2章では、比表面積 (SSA) の高い TOCN エアロゲルを簡単に得られる水/t-ブチルアルコール (TBA) 混合液を分散媒とした凍結乾燥法について検討した。分散媒の TBA 濃度が 40% (w/w) までは、TOCN は凝集せず均一に水/TBA 混合液中に分散し、その中で TOCN がネマティック液晶状に配向していることが示された。TOCN/水/TBA 分散液を凍結乾燥して得られる TOCN エアロゲルは、TBA20~50%で高い SSA を示した。SEM 画像からも、1本1本の TOCN が絡み合いながら存在し、そのメカニズムを水/TBA の結晶形成サイズから説明した。

第3章では、TOCN エアロゲルの実用化を目的に、第2章で得られた TOCN エアロゲルがエアフィルタ材料としての性能を検討した。TOCN/水/TBA 分散液を支持体フィルタに含浸し凍結乾燥させて TOCN 含有エアフィルタを得た。支持体に対する TOCN の付着量、高湿度や粒子負荷のフィルタ性能に与える影響について検討し、フィルタ重量に対し TOCN 付着量が 0.081%でフィルタ性能は最大となった。TOCN 付着フィルタを高湿度の空气中に放置すると、圧力損失は低下し、粒子透過率は上昇した。一部の TOCN ネットワークは収縮していたが、多孔質ネットワーク形状を維持しており、高いフィルタ性能を維持していた。オイル粒子を連続的に負荷させることで TOCN 付着フィルタの耐久性を評価したところ、粒子の負荷や風圧による TOCN の脱落は確認されなかった。本結果から、TOCN はエアフィルタ材料として有用であることが明らかになった。

第4章では、凍結乾燥を用いずに、常温や熱による乾燥でTOCNを多孔質ネットワーク化する方法について検討を行った。微細孔を有する支持体にTOCN/ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DTAB) /水分散液を少量付着させることで、容易にクモの巣状の TOCN ネットワークを調製することができた。また、ネットワーク内の孔径は概ね10~100 nmであった。TOCN ネットワークの形成過程から、まず TOCN 分散液の湿潤薄膜が支持体の孔の中に形成され、その中の水分が蒸発することで分散していた TOCN がネットワーク状に

残る。また、DTAB添加量には最適値があり、TOCN表面を疎水化させるだけではなく、湿润薄膜の安定化にも貢献していると考えられた。

第5章では、木材の細胞のハニカム状多孔質構造を模倣した材料の創製を検討した。酢酸菌が産出するバクテリアセルロース（BC）の走行制御を行い、ハニカム状構造体を創り出すことを目指した。まずレールとなるハニカムパターンフィルムを調製し、パターン上で酢酸菌を培養すると、フィルムの凹凸を認識して走行する傾向が観察された。特にフィルムの凹部分を利用して酢酸菌の走行制御を行うと、菌体をハニカム状に分布させることができた。また、高CO<sub>2</sub>、高湿度下で培養を行うと、BCの生産は増加し、木質構造を模倣したナノセルロースのハニカム状多孔質構造体を得ることができた。機能性フィルタ、特殊な繊維質ハニカム構造を生かした細胞培養基材、さらには木質の形成におけるモデル基質として重要な役割を担うものと期待される。

以上のように、本質的に凝集しやすいナノセルロースに対して、多孔質体材料化を可能にする3方法と、1応用例を見出すことができ、エアフィルタへの検討を通じてナノセルロースが有する潜在能力が実証された。これらの成果は、ナノセルロースの実用化に向けて意義深いものであり、従来の知見をさらに広げ、ナノセルロースが多孔質材料としてもネットワーク形成能が高く、そのネットワークが強靱であることも示すことができた。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。