

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 曾根 篤

持続的・循環型社会基盤の構築と、地球温暖化対策が急ピッチで進められており、石油・石炭等の化石資源代替としてバイオマスの利用が注目されている。関連して最近ではセルロースナノファイバー (CNF) の基礎及び応用研究が進められている。そこで、CNF の更なる用途展開を目指して本研究を行った。木材セルロース繊維を TEMPO 触媒酸化し、水中で軽微な解繊処理することで幅約 3 nm の孤立したナトリウム塩型の TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) を調製できる。また、繊維状の TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) のカルボキシ基のナトリウム対イオンは、簡単なイオン交換処理で他の金属イオン (M) と交換できる (TOC-M)。しかし、ナトリウム以外の金属、特に多価金属イオンでイオン交換し、水中でナノ分散する TOCN-M の報告はなかった。

そこで、第二章では TOCM-M の調製条件とその機構を検討した。市販の製紙用針葉樹漂白クラフトパルプを用い、常法により TOCN-Na/水分散液を調製し、続いて以下の 2 通りのイオン交換法を検討した。方法 A では、水分散液中の TOCN-Na に金属塩水溶液を室温で攪拌下に直接加えた。方法 B では、TOCN-Na 水分散液に攪拌下に希塩酸を pH 2 になるように加え、カルボキシ基のナトリウム塩を COOH 型のカルボキシ基に変換して TOCN-COOH とし、その後方法 A と同様に金属イオン交換処理を行った。イオン交換後の試料を水洗後、超音波処理を行ってナノ分散化し、金属イオン交換した TOCN-M としてのナノ分散性は、分散液の光透過度、偏光板間での複屈折の有無により判断した。その結果、希薄な TOCN-Na 水分散液を用い、方法 A、B で金属塩水溶液と反応させると水にナノ分散する TOCN-M 水分散液が得られた。方法 A の場合、Ag⁺のような 1 価の金属イオンとの交換では、反応後単離することができなかった。また、2 価、3 価の金属イオンとの交換で単離できた TOCN-M の金属含有量は、TOCN-Na のカルボキシ基量の 20~50%であった。

繊維状 TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) のナトリウム対イオンを水中で 2 価や 3 価の多価金属でイオン交換し、超音波処理しても水中でナノ分散する TOCN-M は得られない。本研究での TOCN-M/水分散液調製が可能となったのは、TOCN-Na 濃度が希薄な場合、多価金属イオンを添加した場合、TOCN-Na の複数のフィブリルのカルボキシ基間でイオン結合するのではなく、1 本のフィブリルの隣接するカルボキシ基の間でイオン結合する機構を提案した。

第三章では、得られた TOCM-M の機能解析を行った。TEMPO 酸化セルロースナノファイバーは比表面積が大きく、表面にカルボキシ基が交互に規則正しく配列していることが特長の 1 つである。したがって、TOCN-M は、金属イオン M の特長を少量で効率よく発揮することが期待できる。そこで、銀イオン、銅イオンを TOCN のカルボキシ基の対イオン

として導入した TOCN-Ag、TOCN-Cu の硫黄系悪臭の消臭機能を検討した。その結果、TOCN-Ag、TOCN-Cu は、繊維状の TOC-Ag、TOC-Cu よりも悪臭ガスである硫化水素ガス濃度吸収除去量が約 2 倍大きい結果となった。また、TOCN-Ag、TOCN-Cu、TOCN-Zn には大腸菌、黄色ぶどう球菌に対して少量で強力な抗菌・殺菌作用を示した。

続いて、TOC-M シートおよび TOCN-M フィルムの熱拡散性について検討した。TOCN-M /水分散液より TOCN-M キャストフィルムを作製し、熱拡散率を測定した。その結果、市販のプラスチックフィルムに対して TOCN-Ag は約 6 倍の熱拡散率を示した。TOCN-M フィルムが緻密であること、導入した銀イオンの熱伝導性が寄与していると考えられる。TOCN-Ag フィルムとポリイミドフィルムの実際の熱の拡散状態を、サーモグラフィーカメラを用いて観察したところ、ヒーターからの等距離部分で TOCN-Ag の方が、ポリイミドフィルムよりも 10°C 以上高い値を示し、TOCN-Ag フィルムが熱拡散性に優れていることが明らかになった。

以上のように、TOCN-M の実用化を念頭に、多価イオンを導入してもナノ分散液が得られることを見出し、最適ナノ分散液の調製条件とその機構を明らかにした。また得られた TOCN-M /分散液から、消臭機能、抗菌性、熱拡散性に優れた材料化が可能であり、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの新たな応用展開が可能であることを示した。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。