

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 プアンシン プアパン

セルロースは地球上で最大の年間生産量、蓄積量のバイオマスであり、その有効利用による脱石油社会の構築、循環型社会基盤の構築が求められている。特に申請者の出身国であるタイやアジアの開発途上国では、木質バイオマスだけではなく、地産地消を目指して麻など各種非木材セルロース系バイオマスや農産廃棄物の有効利用が求められている。非木材系セルロース資源を高付加価値素材に変換する方法の一つに、水溶性の安定ニトロキシラジカルである TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシルの略) 触媒酸化が挙げられる。植物系天然セルロースの TEMPO 触媒酸化反応は、常温、常圧、水系媒体、位置選択性、効率性が特徴であり、環境低負荷型の酸化処理と考えられている。

そこで本研究では、非木材セルロースとして麻のホロセルロースを用いて各種条件で TEMPO 触媒酸化を行い、得られた TEMPO 酸化セルロースの構造および物性を解析した。また、対照となる非木材セルロースとしてタイ産の市販の竹パルプ、市販バガスパルプを同一条件で TEMPO 酸化し、得られた TEMPO 酸化セルロース (TOC)、およびそれを水中解繊処理して得られる TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) の特性を解析するとともに、TOCN のキャストー乾燥フィルムの物性を評価して 3 種類の非木材セルロース原料の特徴を解析した。

まず、タイ産の麻の韌皮部分を Wise 法によって脱リグニン処理した繊維 (HBH) を水に分散させ、pH10 の条件で TEMPO/NaBr/NaClO 系酸化処理を行い、得られた TEMPO 酸化 HBH の分析を行った。NaClO の添加量が 7.5mmol/g-HBH を超えると繊維が風船状に膨潤した。これは S2 層のセルロースマイクロフィブリル表面が親水性の増加によって著しく膨潤し、それを S1 層のセルロースマイクロフィブリルが制御しているためである。また、NaClO の添加量の増加とともに酸化に要する時間が最大 6 時間まで増加し、水不溶分の重量回収率は 60%程度まで低下した。従って、NaClO の添加量の増加によってヘミセルロース成分ばかりではなく、一部のセルロース成分も酸化一水可溶化して失われることを示している。

さらに、NaClO の添加量の増加とともに水不溶成分中のカルボキシル基量が増加し、対応して粘度法で求めた重合度は 400 程度まで低下した。構成糖分析結果から、ヘミセルロース由来の中性糖は TEMPO 酸化反応で分解一除去されるため、HBH からほぼ純粋な TEMPO 酸化セルロースが得られた。X線回折パターンの変化から、木材セルロース同様、TEMPO 触媒酸化によって結晶性のセルロースマイクロフィブリル表面に露出している C6 位の 1 級水酸基が位置選択的に酸化されてカルボキシル基に変換したことが示された。結果として、HBH の TEMPO 酸化挙動は木材由来の製紙用パルプと同様であったが、パルプ化

一漂白処理の環境負荷を考慮すると麻靱皮のセルロースを出発セルロース原料として用いる場合の有効性が認められた。

得られた TOC を水中、同一条件で解繊処理して TOCN を得た。カルボキシル基量が 1.6mmol/g 以上では分散液は 80%以上の高い透明性を示し、完全ナノ分散した TOCN が得られた。原子間力顕微鏡で TOCN の平均長さ・幅を測定したところ、NaClO の添加量とともに平均長さは 600nm から 400nm に低下したが、幅はほぼ均一で 3 nm 程度であった。

続いて、HBH の TEMPO 酸化挙動を、竹パルプ、バガスパルプの TEMPO 酸化挙動と比較した。TEMPO 酸化 HBH は、ヘミセルロース由来の中性糖を含有していなかったが、竹パルプ、バガスパルプではキシラン由来のキシロースを 5~9%程度含有していた。TEMPO 酸化竹パルプ、バガスパルプは HBH 同様、元のセルロース I 型の結晶構造、結晶化度、結晶サイズをほぼ維持していた。すなわち、水不溶分の回収率は 70~80%、カルボキシル基量は 1.5~1.7mmol/g で大きな差異はなかった。しかし、TEMPO 酸化 HBH の重合度が 500 程度であったのに対し、竹パルプの重合度が 200 程度、バガスパルプの重合度が 300 程度に低下しており、高重合度 TEMPO 酸化セルロースを得るという観点からは HBH に優位性が認められた。

三種の TEMPO 酸化セルロースを同一条件で水中解繊処理して得られる TOCN/水分散液から原子間力顕微鏡を用いて TOCN の長さ分布と幅分布を評価した。HBH、竹パルプ、バガスパルプ由来の TOCN の平均長さはいずれも 500~650 nm であり、平均幅は 2.4~2.9 nm であり、大きな差異は認められなかった。得られた TOCN フィルムはいずれも高い光学透明性を有しており、600 nm での光透過度は 87%以上であった。また、フィルム密度はいずれも 1.4~1.7g/cm³ と軽量で、線熱膨張係数も 4.1~5.7 と低い値であった。一方、HBH から得られた TOCN フィルムは高い平衡含水率、引張破断強度、破断伸び、破壊仕事を有していた。これは、HBH 由来の TOCN フィルムの親水性が高く、その結果平衡含水率が高いために柔軟で衝撃吸収性の高い特性が現れたと考えられる。

以上のように、本研究によって非木材セルロースの TEMPO 酸化反応について基礎的な知見が得られたとともに、麻由来の靱皮セルロース繊維を出発セルロース資源として用いることの優位性を認めることができ、市販の竹パルプ、バガスパルプから得られる TEMPO 酸化セルロース、およびそれらを水中解繊処理して得られる TOCN/水分散液、さらにキャスト乾燥して得られる TOCN フィルムとの特性の差異を明らかにすることができた。これらの研究成果によって、非木材セルロース資源を TOCN 製造に利用した際の特徴と課題が明確になり、開発途上国での非木材セルロースの有効利用につながる基礎的な知見を蓄積することができた。したがって、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と判断でき、審査委員一同は、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。