

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 栗原 隆紀

---

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。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持つ強固な階層状の集積体である。近年の研究開発における飛躍的な進歩により、木材セルロース繊維をマイクロフィブリル単位までのダウンサイジング可能になった。中でも製紙用パルプ等のセルロース繊維に TEMPO 触媒酸化反応を施すことによって得られる、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 と略す)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紙・板紙生産量は、2007 年より減少に転じている。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 と略す) は、静電的相互作用や物理的架橋作用によって、少量添加で紙力を大幅に増強可能な合成高分子である。今後、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。そこで本研究では、セルロースナノファイバー、製紙用薬品およびそれらからなる複合材料の研究、用途開発における更なる進展を目的として、パルプ繊維に対して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との新規セルロース系複合材料の創製とその特性および構造解析を進めた。

まず、TOCN と PAM から複合フィルムを作製し、その物性を解析した。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表面アニオン性の TOCN/水分散液と、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 水溶液を、比率を変えて混合し、キャスト乾燥して重量比率を変えた TOCN/PAM 複合化自立フィルムを作製した。これらの複合化フィルムは、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 との複合化によって向上し、PAM を 10%複合化した際に最大の破断仕事量、25%複合化した際に最大の引張り強度を示した。一方、水溶性合成高分子であるポリビニルアルコール、天然多糖であるデンプンを用いた 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 特有の結果であることが判明した。更に、PAM の分子量や分岐度を最適化すると更なる引張強度の向上効果が得られた。

続いて、TOCN と複合化する PAM の電荷の種類と量の影響を検討した。分子量を一定にして負から正までの様々な電荷を有する PAM を合成し、TOCN と複合化したところ、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 複合化フィルムの水分量や光透過率は、PAM の電荷量が-1.64 から+0.09 の範囲ではほとんど変化せず、弾性率および引張強度は、正電荷の高カチオン性の PAM を複合化した場合を除いて、

TOCN のみのフィルムに対して増加傾向となった。また、10%の PAM 複合化フィルムにおいて、適度な正電荷を有する PAM を複合化したフィルムでは、TOCN とのイオニックな相互作用に起因する高破断伸びおよび破断仕事量となり、PAM の電荷量とその複合化比率によって TOCN フィルムの脆性／延性が制御可能であった。

PAM の分子設計制御に代えて、TEMPO 触媒酸化条件やパルプの解繊条件を変化させることにより、TOCN 側の構造因子を変化させて形状や分子量の異なる TOCN との複合化を検討した。その結果、PAM はいずれの複合化フィルムに対しても引張強度の補強効果を発揮し、ナノレベルではなく、ミクロンレベルでナノファイバー化した試料に対して最も適した PAM 複合比率が存在することが明らかになった。PAM の電荷量については、高カチオン性の PAM を除けば、TOCN の差異による影響は小さかった。また PAM との複合化によって、白色不透明の低フィブリル化 TOCN フィルムの透明性が増加し、光学特性の向上効果が見られた。

表面がアニオン性の TOCN に対して、PAM の荷電の種類と量が、TPCN/PAM 混合液の分散性と、キャスト乾燥した複合化フィルムの物性に与える影響が大きかったため、TOCN、PAM 共にプロトン型のカルボキシル基からなる TOCN-COOH/水分散液と PAM-COOH 水溶液を混合キャスト乾燥して複合化フィルムを作製した。ナトリウム塩型の COONa 基と比較して、プロトン型カルボキシル基は水素結合形成能があるため、複合化フィルムの更なる高強度化が期待された。しかし、カルボキシル基の対イオンの差異は複合化フィルムの物性にほとんど影響を与えず、複合化する PAM の重量比率のみが、フィルムの弾性率と引張破断強度に影響を与えていた。これらの結果は、TOCN 特有の水中での自己組織化配向ドメイン構造形成に関係しており、ドメイン間の不連続境界面による強度低下を PAM 分子が補強することにより、物性向上が発現したと考えられる。すなわち、TOCN 特有の構造による PAM 複合化機構を明らかにすることができた。

以上のように、表面に高密度で規則的にアニオン性の表面荷電を有する TOCN の特異的な構造により、PAM との複合化によって添加量に対応して顕著な力学物性向上効果を見出し、その機能発現機構を解明した。本研究の成果では、新規バイオ系ナノ材料である TOCN と汎用水溶性高分子である PAM との複合材料への応用展開の可能性を示すことができ、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。