

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 石塚 雅規

近年セルロースを水媒体中、温和な条件で製紙用の漂白木材クラフトパルプを TEMPO 触媒酸化し、水中での軽微な解繊処理することにより、幅約 4 nm の均一幅で完全ナノ分散した TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの調製方法が見出された。そこで本研究では、TEMPO 酸化条件の異なるパルプを調製し、同一条件で水中解繊することで、解繊程度の異なる TEMPO 酸化フィブリル化素材を調製した。これらを抄紙工程によりシート化し、環境適合性フィルターあるいは陽イオン交換体として利用するための基礎的知見を得ることを目的とした。得られた成果の概要を以下に示す。

まず、市販の製紙用広葉樹漂白クラフトパルプを各種条件で TEMPO 酸化処理し、解繊処理することなく、手抄きシートを作製して特性を評価した。水道水を用いて抄紙を行った場合、通気抵抗度および平均細孔径分布などのシート特性も大きく変化せずに、良好な地合を維持していることが確認された。また、TEMPO 触媒酸化反応時に、パルプに添加する次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量が増加するのに従い、シート中のカルシウム含有量が増加することが確認され、最大で対照シートの 15 倍のカルシウムを含有していた。この結果から、既存の抄紙設備においてもカルシウム塩型のカルボキシル基を多く含む新規機能性シートを調製できることが示された。

続いて、軽微な水中での機械的解繊処理により、TEMPO 酸化パルプを部分的に解繊ーナノファイバー化して手抄きシートを作製した。この場合も、水道水を用いた抄紙法によって積層化が可能であり、シート化することができた。水道水中の分散状態で繊維状成分の凝集体形成が確認されていることから、一部ナノ分散した微細化物は、ある程度の大きさの凝集体を水道水中で形成し、これらが紙層を形成することで、ろ過作用によってシート形成したものと考えられる。パルプの TEMPO 酸化によるナノ分散の程度が進行するに従い、シートの見かけ密度は増加し、結果として物性が異なるシートの調製が可能であった。

解繊 TEMPO 酸化パルプから作製したシートの表面から裏面への空気の流路を確認するため、シート断面を走査型顕微鏡で観察した。その結果、TEMPO 酸化時の酸化剤添加量を増加させることにより、得られたシート中で積層しているパルプ繊維が密着し、シート密度が上昇することを裏付けた。これらの手抄きシートについて、バブルポイント法による平均細孔径分布測定を行ったところ、通気抵抗度の高い、フィルムのようなシートになった。

TEMPO 酸化の水中解繊処理した高フィブリル化物を水道水中に分散した場合には、水道水中の特にカルシウムイオンが、カルボキシル基の対イオンとして吸着することで、フィブリル表面の負の電荷が抑制され、また一部二価のカルシウムイオン等によるフィブリル間のカルボキシル基を介した架橋構造が形成されるため、結果としてパルプ成分の凝集

体が形成しやすくなる機構を明らかにした。

続いて、代表的な定着助剤である硫酸アルミニウム、カチオン性ポリアクリルアミド (C-PAM) を、TEMPO 酸化ー水中解繊処理したパルプ分散液に添加して手抄きシートを作製し、添加剤成分のシートへの定着挙動を解析した。その結果、①硫酸アルミニウム添加では、アルミニウムがナトリウムとイオン交換してシート中に多く含まれること、②3価アルミニウムイオンが TEMPO 酸化ーフィブリル化物中の複数のカルボキシル基と架橋構造を形成すると共に、一部のカルボキシル基は COOH 型に変換されること、③脱イオン水に分散させた TEMPO 酸化パルプー水中解繊物に C-PAM を添加した場合には、Na 型のカルボキシル基を有するシートが得られることが判明した。また、TEMPO 酸化パルプの陽イオン交換能は、パルプの乾燥履歴によって変化していないことが明らかになった。これらの結果から、従来の抄紙技術を用いて、TEMPO 酸化パルプの特性を有したシートおよびロールを製造可能であることが明らかになった。

以上のように、本研究によって TEMPO 酸化パルプを未解繊のまま、あるいは水中解繊して高フィブリル化物を素材として、水道水中のカルシウム等の二価の陽イオンを架橋剤として利用することで、抄紙法によるシート化が可能であることを明らかにした。この結果、従来の塗工ー乾燥工程に比べて加工性、汎用性の高い機能性エアフィルター、陽イオン交換シートとしての利用の可能性を見出した。また、水道水中での TEMPO 酸化パルプ中のカルボキシル基のイオン交換挙動、そのメカニズムを明らかにすることができた。これらの成果は、TEMPO 酸化セルロースの応用技術の展開に大きく寄与できると共に、新しい機能紙製造技術、新規の環境対応材料の創成等の観点からも高く評価される。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。