

## 論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成 19 年度博士課程 入学

氏 名 熊本 吉晃

指導教員名 磯貝 明

論文題目 抄紙技術を用いたパルプ繊維と機能粉体の複合化に関する研究

機能性粒子は多くの産業分野で利用されている材料であり、粒子のまま利用される場合と支持体と複合化され利用される場合に 2 別される。単独の粒子で単一機能を発現させるという利用は高機能・高品質化、高効率化、低コスト化といったテクノロジーのスピードに対応するには限界があり、種々の機能をもつ素材を組み合わせ、それら機能を相殺させることなく融合し、より高次の複合化プロセスによる材料開発が今後のテクノロジーイノベーションには不可欠である。その中で、抄紙法は、基本的に水に分散可能な粒子であれば適用可能で、既存の粒子をそのまま使用できる有効な方法であると考えられる。従来から、機能紙の分野においては、セルロース繊維自体の化学的・物理的処理による親/疎水性、撥水性等の高機能化研究に加え、セルロース繊維に機能剤を担持させるといった複合化研究も数多く検討されており、既存の粒子だけでは達成し得なかった高付加価値化に期待ができる。

一方、ライフサイエンス分野において、健康寿命の延伸、QOL (Quality of life) の向上は今後、少子高齢化が深刻な問題となる日本においては喫緊の課題である。そのような背景の中、政府は治療医学から予防医学の概念を導入し、自身の健康維持を自身で実行する「セルフメディケーション化」を推進している。その中で、ヒューマンヘルスケア研究において、肩こり、腰痛、目の疲れなどの緩和や便秘改善における詳細な生理学的研究が進められ、特に約 40℃の湿った

熱（蒸気温熱）で患部を温めることによって、血液の循環が改善し、痛みの原因となる物質が除外されて痛みが緩和すること、自律神経バランス調整効果があることが明らかにされてきた。

患部を温める温熱用具としては、鉄粉の酸化反応による発熱を利用したマット状のものが主流である。これらは鉄粉、活性炭、吸水剤（木粉、バーミキュライト、吸収ポリマー等）、塩水からなる混合粒状物をマット状に固めたものである。しかしながら、このマット状発熱体は混合粒状物を固めて成形していることから、身体の各部位に適用した場合、フィット性が不十分で心地良い感触が得られず、また、発熱温度、発熱時間の不均一性に課題があった。

そこで、本研究では、抄紙技術を用いることによって、セルロース繊維に鉄粉及び活性炭が高い比率で担持されたコンポジットシートの調製を試みた。そして、得られたシートと既存のマット状発熱体との発熱性能の比較を行った。さらに、セルロース繊維へ粉体の高担持を可能としたリテンション機構の解明を目的に種々の解析を行った。

（結果と考察）

・コンポジットシート中の成分決定：シート中の3成分（鉄粉、セルロース繊維、活性炭）を正確に把握することはシートの品質を向上させる上で不可欠である。しかしながら、灰分法では、セルロース繊維と活性炭は燃焼するため、この方法は適用できない。そこで、Tg(Thermo Gravimetric)法を用いて、各温度領域（25–1000℃）での3成分の重量減少を分析し、それぞれの補正係数を求めることによって、コンポジットシート中の3成分の定量分析が可能となった。

・フィブリル化セルロース繊維を用いた鉄粉のリテンション効果：水中における未フィブリル化セルロース繊維への鉄粉または活性炭の吸着挙動を調べた結果、活性炭はセルロース繊維上へ非常に優れた吸着を示した。一方、鉄粉はセルロース繊維上へほとんど吸着しなかった。そこで、鉄粉のリテンション率を向上させるため、セルロース繊維のフィブリル化に着目し検討を進めた。その結果、高フィブリル化SBKP（漂白針葉樹パルプ）、HBKP（漂白広葉樹パルプ）共に、セルロースのフィブリルマトリックス中に鉄粉が物理的に捕捉される様子が観察され、リテンションの向上に極めて効果的であることが判明した。

・デュアルポリマーシステムの適用：フィブリル化セルロース繊維がPAE（ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂）/CMC（カルボキシメチルセルロースNa塩）のデュアルポリマーシステムとのコンビネーションと共に用いられた場合、添加された成分の約90%がシート中にリテンション可能であることがわかった。フィブリル化SBKP及びHBKPのリテンションについては、フィブリル化HBKPの方が高いリテンションを発現した。これはHBKPの短繊維化によるフィルター効果によるものと考えられた。

・コンポジットシートの機械物性：フィブリル化HBKPは短繊維化のため、引張強度の点でフィブリル化SBKPに劣っていた。また、フィブリル化セルロース繊維を用いた場合、バインダー成分を添加しなくても、実用上十分な層間接着強度を発現した。これもフィブリルによって、セルロース繊維と鉄粉の結合が向上したことに起因する結果であった。さらに、いずれのフィブリル

化セルロース繊維を用いた場合も鉄粉はワイヤー及びフェルト面のそれぞれのシート表面に均一に分布していた。

・シート構造と発熱性能の関係：種々の比率でコンポジットシートを調製し、そのシート構造と発熱性能について詳細な検討を行った。鉄粉、セルロース繊維、活性炭の比率が 86 : 6 : 8 で、5% NaCl 水溶液を 60% 含浸したコンポジットシートにおいて、40-42℃の最適な温度プロファイルと約 10 時間の 40℃以上の持続時間を達成し、シート厚みも薄くフレキシブル性に優れていた。発熱の持続時間はシート中の鉄粉量と相関があり、鉄粉量が低いと発熱持続時間及び最大発熱温度も低いことが判明した。鉄粉、セルロース繊維、活性炭の 3 角相図を作成した結果、3 成分の最適な比率の範囲は極めて狭いことが明らかとなった。この結果はシート中の 3 成分の比率の安定化とリテンション率を向上させるための抄紙プロセスのより高度な制御の重要性を示した。

・コンポジットシートとマットサンプルの発熱及び蒸気発生能を比較：マットサンプルと比較しコンポジットシートの方が優れた発熱及び蒸気発生能を示すことが明らかとなった。この性能差はコンポジットシート構造に起因するものと考えられた。つまり、コンポジットシートはセルロース繊維マトリックスに鉄粉と活性炭が均一かつ密に担持された多孔構造である。従って、酸素の供給も均一であり、セルロース繊維に保持された NaCl 水溶液も鉄粉に効率的に作用することが推測された。そこで、発熱後の鉄粉の反応率を調べた結果、コンポジットシートの方がマットサンプルと比較し、約 2 倍酸化が進行していることが判明した。これは抄紙プロセスによって形成されたセルロース繊維多孔構造が鉄粉の酸化反応に好適な反応場として作用したことを支持する結果であった。

・荷電バランスとリテンション：PAE/CMC のデュアルポリマーシステムにおいて、PAE を過剰に添加し、荷電バランスをプラス側へシフトさせた後、CMC を添加し、荷電中和することで最大のリテンションを示すことが判明した。また、その時のフロック強度も非常に安定していた。

・カチオン性ポリマーとリテンションの関係：カチオン性ポリマーとして、PDADMAC（ポリジアリルメチルアンモニウムクロリド）、PEI（ポリエチレンジアミン）、PTMMAC（ポリトリメチルメタクリロキシエチルアンモニウムクロリド）と比較した結果、PAE のみが高いリテンションを発現することを確認した。

・セルロース繊維へのポリマーの吸着：セルロース繊維へのポリマーの吸着性をコロイド滴定法にて調べた結果、PAE は PDADMAC、PTMMAC、PVAm のポリマーと比較しセルロース繊維へ高吸着することが明らかとなった。

・各種ポリマーのコンフォメーション解析：SEC-MALS 解析結果から、PAE は分子量分布が広く、同一の分子量で比較すると回転半径が小さいため、架橋構造を形成していることが確認された。この特異的なコンフォメーションによって PAE がフィブリルに吸着され易いことが推測された。

・ポリマー存在下でのフィブリルの状態観察：フィブリル化 SBKP へ PDADMAC を過剰添加した場合、フィブリルが収縮するのに対し、PAE は添加量に依存せず、絶えずフィブリルを膨潤させる

ことが判明した。これは PAE の分子末端に存在しているカルボキシル基が他の PAE とイオン結合し、分子間でのイオン結合型架橋構造をとっていることに起因すると考えられた。

・リテンション機構のまとめ：以上の結果より、フィブリル化セルロース繊維と PAE/CMC のデュアルポリマーのリテンション機構について、まず、第 1 段階として、PAE がフィブリル表面に高吸着し、フィブリルを膨潤化する。そして、その膨潤化したフィブリルマトリックス間に鉄粉が捕捉される。その後、第 2 段階として、高荷電密度かつ高分子量の CMC を添加し、荷電中和することにより、安定かつ強固なポリイオンコンプレックスが形成され、その結果、高いリテンションが可能となったと総括することができた。

・セルロースナノファイバーのリテンションエイドとしての作用：セルロースナノファイバーがリテンションエイドとしての機能を有することが判明した。セルロースナノファイバーは低荷電量であるにもかかわらず、高い凝集性を示したことから、静電力が支配的因子ではなく、セルロースナノファイバーの特徴であるモルフォロジーが支配的に作用したと考えられた。従来の高荷電ポリマータイプとは一線を画する新規のリテンションエイドとして期待できる。