

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 熊本 吉晃

本研究では、定着が困難な鉄粉を高い比率で担持させたセルロース繊維及び活性炭からなる複合化機能シートを、抄紙条件で効率的に調製する基本技術の構築とそのメカニズム解析を行った。更に、その複合化シートのヘルスケア用としての温熱水蒸気発生挙動と3成分の重量比率等との関係を明らかにすることを目的とした。以下にその概要を示す。

まず、複合化シート中のセルロース繊維、鉄粉及び活性炭の重量比を正確に求める方法を検討した。種々の方法を検討した結果、熱重量測定 (TG) 法を用い、25°Cから 1000°Cに昇温させる過程で、窒素下から酸素存在下に変化させて重量変化を測定することで、検量線から相関係数 0.97 以上で3成分それぞれが定量可能な手法を確立した。

続いて、鉄粉のシートへの定着効率を向上させるため、セルロース繊維の機械処理によるフィブリル化の検討を行った。その結果、高フィブリル化した漂白針葉樹あるいは広葉樹クラフトパルプ共に、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、低せん断力状態では定着率の向上に極めて効果的であることが判明した。しかし、フィブリル化のみでは、抄紙工程での高せん断力によって鉄粉の定着率の低下が避けられなかった。

そこで、定着助剤としてポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂 (PAE) とカルボキシメチルセルロース Na 塩 (CMC) の二成分高分子添加システムを、セルロースの高フィブリル化と組み合わせることにより、鉄粉を含む紙料成分の約 90%がシート中に定着可能となった。鉄粉の定着という観点からは、針葉樹、広葉樹由来のセルロース繊維共に効果が認められたが、複合化シートの引張強度では、元々繊維長の大きい針葉樹漂白クラフトパルプ (SBKP) の高フィブリル化物の方が優れていた。更に、複合化シートの層間接着強度という点でも SBKP が優れていた。また、見出した高フィブリル化セルロースの使用と、PAE/CMC 二成分高分子添加システムを適用することにより、鉄粉成分はシートの表裏に均一に分布していた。これは、後述するように温熱水蒸気発生の一均一化と、発熱後のシートの硬化低減に寄与できた。

引き続き、3成分の重量比率が異なる複合化シートを調製し、発熱挙動との関係を検討した。その結果、鉄粉、セルロース繊維、活性炭の比率が 86 : 6 : 8 と極めて狭い範囲の場合に 40~42°Cの範囲で約 10 時間の発熱持続が可能となり、シートも薄くフレキシブル性に優れていた。この結果はシート中の3成分の重量比率が常に一定になるような抄紙プロセスの高度な制御の重要性を示していた。また、従来のマット状試料と本研究で得られた複合化シートの蒸気発生挙動を比較したところ、後者の方が著しく優れた蒸気発生能を有していた。これは、複合化シートの多孔構造によるものである。

更に、PAE/CMC システムによる鉄粉定着率向上メカニズムを光散乱法による高分子のコンフォメーション解析、セルロース繊維への定着挙動等から検討した。その結果、まず、

カチオン性の PAE 分子がセルロースのフィブリル表面に高い定着率で吸着し、フィブリルを膨潤させたままプラス荷電を付与し、そのフィブリルマトリックス間に鉄粉が捕捉される。続いて、高マイナス荷電密度で高分子量の CMC を添加することで、安定かつ強固なポリオンコンプレックスが抄紙系内で形成され、その結果、せん断力に安定な複数の結合が鉄粉とセルロースのフィブリル間で形成され、鉄粉成分の高い定着率達成が可能となったことが判明した。

最後に、TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) の、鉄粉の定着向上効果を検討した。その結果、TOCN は CMC よりもマイナスの荷電密度自身は低いにもかかわらず、極めて高い鉄粉定着率を示し、PAE との組み合わせで紙料成分の高い凝集性一定着率向上を示した。様々な因子解析から、PAE/CMC システムが静電作用とポリオンコンプレックス形成が主要因であるのに対し、PAE/TOCN システムでは、TOCN の幅約 4 nm で高アスペクト比である特異的ナノファイバー形状も関与していることが示された。従って、TOCN は従来の高荷電密度を有する水可溶高分子タイプとは異なる、機能粉体に適用可能な新規の高定着助剤として期待できる。

以上のように、本研究によって温熱水蒸気発生性能に優れた高鉄粉含有量の複合化シートを製造する基本技術を構築し、特に PAE/CMC 二成分定着システムのメカニズムを明らかにすることができた。また、機能性粉体を高定着率でシート化するシステムとして TOCN を用いる方法を見出し、新たな複合化手法として提案することができ、学術的にも技術的にも貴重な成果を得ることができた。これらの成果は、セルロース科学はもとより、機能性粉体担持シート製造技術、新規の環境対応材料の創成、ヘルスケア分野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。