

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 福住 早花

セルロースは自然界に豊富に存在し持続的生産が可能なバイオマスであり、植物中ではマイクロフィブリルと定義される高結晶性でナノサイズ幅のセルロース分子の束をセルロース分子に次ぐ最小構成エレメントとしている。近年このセルロースマイクロフィブリルを新規の機能材料に利用するための基礎および応用研究が盛んに行われている。2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) 触媒酸化を天然セルロースに適用した場合、元の繊維形状を維持しながらマイクロフィブリル表面にカルボキシル基が高密度で導入できる。この TEMPO 酸化セルロースを水中で解繊処理することでマイクロフィブリル単位への完全ナノ分散が可能となる。得られた TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) は数 nm の均一幅で高結晶性のナノファイバーであり、再生産可能な資源から環境負荷が少ない改質プロセスで得られる新規バイオ系ナノ材料である。一般に、ナノファイバー (直径 100 nm 以下の繊維) は光の波長よりも小さい直径、高い比表面積、異方性を有しているため、従来の材料とは異なる材料特性を示すことが期待される。

そこで本研究では、TOCN 材料の基礎的知見を得るために木材由来の TOCN 水分散液からフィルムを調製し、その構造と特性について詳細な解析を行った。まず、木材漂白クラフトパルプから調製された TOCN 水分散液をシャーレにキャストまたはフィルターでろ過し、乾燥させることにより TOCN 自立フィルムを作製し、その構造解析を行った。SEM や AFM 等の顕微鏡観察からは TOCN 表面ではナノフィブリルの配向はランダムであり、厚さ方向では結晶性ナノフィブリルが密に積層した構造を有することが明らかになった。フィルムの密度は $1.40\text{--}1.45\text{ g cm}^{-3}$ であり、セロファン等の高分子フィルムに似た高密度の値を示した。

幅が 3–4 nm の結晶性ナノフィブリルが密に積層した木材由来の TOCN フィルムは、以下の特性を示した。フィルム中での光散乱が低減されたことによる高い透明度 (光透過率 80–90%)、紙やセロファンの倍以上の高い引張強度 (200–300 MPa) と弾性率 (6–10 GPa)、ガラスよりも優れた熱寸法安定性 (熱膨張率 2.7 ppm K^{-1})、そして高い酸素バリア性 (酸素透過係数 $0.0008\text{ mL }\mu\text{m m}^{-2}\text{ day}^{-1}\text{ kPa}^{-1}$) である。一方、TOCN 表面のカルボキシル基に由来する熱分解温度の低下や高い水蒸気透過性、表面親水性といったフィルム特性も見出されたが、これらは TOCN 表面の化学改質や他材料との複合化により改質することが可能である。以上の結果により、透明性、高強度、熱寸法安定性、ガスバリア性を備えた TOCN は高機能食品・医薬品包装や電子部材などへ応用が可能な素材であることが明らかとなった。

TOCN フィルムは酸素バリア性を示すが、表面の AFM 画像によるとナノフィブリル間には酸素分子が通過可能なサイズの空隙が存在しているように見える。そこで TOCN フィ

ルムのガスバリア性発現機構を解明するため、陽電子消滅法により TOCN 自立フィルムの空隙サイズの測定を行った。その結果、直径約 0.47 nm の微小な空隙がフィルム表面から内部にわたって均一なサイズで存在することが明らかになった。空隙の分布も表面から内部にわたって一定であり、フィルムの厚さ方向に貫通する空隙の存在は認められなかった。この空隙サイズはナノフィブリル間の空隙を示しており、同フィルムを 150 °C で 30 分間加熱しても変化しなかった。空隙サイズは酸素分子の速度論的直径 (0.346 nm) に近い値であることから、このような微小な空隙がフィルム内部での酸素分子の拡散を遅らせていると考えられる。また、TOCN に類似した様々なセルロース系フィルムの酸素透過係数を比較したところ、分子分散したセロウロン酸、天然セルロースを機械処理のみで微細化したマイクロフィブリル化セルロース、繊維幅が 10 nm 以上で剛直なホヤ由来の TOCN では木材由来の TOCN-COONa に比べて酸素バリア性の著しい低下が確認された。これにより、木材由来 TOCN の極細の繊維幅、表面に高密度で存在するカルボキシル基 (COONa)、高結晶性がフィルム中でのナノフィブリルの最密充填構造をもたらし、その結果微小な空隙サイズの構造をもたらすと考えられる。

TEMPO 酸化セルロース (TOC) は H 型、Na 型、ナノファイバー化処理の有無に関わらず、総じて元のセルロースに比べて約 100 °C 熱分解開始温度の低下がみられ、TEMPO 酸化により結晶表面に導入されたカルボキシル基がその原因であることが示された。この耐熱性の低下を向上させるためにトリメチルシリルジアゾメタンによるカルボキシル基のメチル化を行ったところ、TOC の結晶表面に存在するほぼすべてのカルボキシル基がメチルエステル化され、熱分解温度は TOC に比べて約 50 °C 向上した。また、TOC 中に含まれるカルボキシル基の対イオンをさまざまな金属カチオンでイオン交換したところ、特に Ca などのアルカリ土類金属に耐熱性向上効果が認められた。

TOCN は機械処理条件を変化させることにより、幅を変化させることなくナノフィブリル長を変えることができる。3 種の機械処理条件によって得られる TOCN の諸特性を調べたところ、ナノフィブリル長と重合度に正の相関性が見られた。TOCN の水中での分散性はナノフィブリル長が短い程高く、結果として TOCN フィルムの透明性もわずかに高いことが明らかになった。しかし逆にフィルムの強度、酸素バリア性に関しては、ナノフィブリル長が長く、長さ分布が広い TOCN 程優位であることが示された。

以上のように申請者は TOCN フィルムの様々な特性、ガスバリア性発現機構について明らかにし、他材料との複合化、表面化学改質、ナノフィブリル長さによるフィルム物性変化について詳細な検討を行い、TOCN が新規ガスバリア材・電子部材として期待される新規バイオ系素材であることを明らかにした。これらの研究成果はセルロースの基礎化学はもとより、新規バイオ系ナノ材料開発分野の観点から高く評価される。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。