

## 論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成21年度博士課程 入学

氏名 植松 武彦

指導教員名 磯貝 明

論文題目 **Studies on functional cellulose sheets prepared by dual polymer systems** (二成分高分子系により調製される機能性セルロースシートに関する研究)

地球上で最も豊富に生産される有機高分子であり、且つバイオマスであるセルロースは古来より衣服や紙に利用されてきたが、今日では電子機器や医療・薬品分野にも応用展開されている。セルロースが最も多く利用される紙の用途は様々であり、印刷用紙、包装紙、衛生紙、および家庭紙などが代表例として挙げられる。家庭紙分野では、水解性機能を利用した清掃用シート製品が開発されてきた。本シートは、対象面を清拭する際にはウェットワイパーとしての十分な強度を有する一方、清拭終了後に水洗トイレに流して廃棄する際には、水流によって容易に崩壊する「水解性」を有している。その特徴としては、アニオン性高分子であるカルボキシメチルセルロース (CMC) が約 4%程度紙中に含有されている点、および含浸洗浄液に含水アルコール系有機溶剤を用いている点にある。CMC を紙に導入するためには、内部添加抄紙法 (内添法) を用い、カチオン性高分子を併用添加し、パルプ表面電荷をプラスにした上で CMC を添加して定着させる「デュアルポリマーシステム」を用いる必要がある。本法における各々高分子の定着挙動についてはこれまで多くの研究がなされてきたが、高分子成分の紙中含有量からの推測の範囲内であり多くの未解明な点があった。また、上述の清拭中の湿润強度の発現機構についても不明であった。

本研究では、デュアルポリマーシステムを用いて CMC をセルロースシートに導入する際の、各高分子のセルロース繊維への定着機構、および湿润強度の発現

機構について新しい分析法を利用して解析を行った。また、CMC 以外のアニオン性多糖類を用いてセルロースシートを作製し、その多糖類成分のシート中での化学構造とシート物性の関係についても検討した。

### CMC 含有シートの湿潤強度および水解性発現機構

内添法においてデュアルポリマーシステムを用い、カチオン性高分子である poly[N,N,N-trimethyl-N-(2-methacryloxyethyl)ammonium chloride] (PTMMAC) と CMC を各々対セルロース重量当たり 5% 添加することによって CMC 含有シートを作製した。この CMC 含有シートをエタノール・水・塩化カルシウム混合液 (EtOH/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub> 液) または EtOH/H<sub>2</sub>O 液中に 30 分浸漬した後、湿潤引張強度を測定した。浸漬液中のエタノール含有率が高いほど湿潤強度は増加し、水含有率が高いほど強度は低下する傾向を示す。EtOH/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub> 液中に浸漬した場合には、40~80% の水含有率の液体に浸漬した際の湿潤強度は EtOH/H<sub>2</sub>O 液に浸漬した場合に比べ著しく向上することが確認された。また、エタノールを含有しない場合においては塩化カルシウムの有無に関係なく強度は完全に消失することが併せて確認された (図 1)。

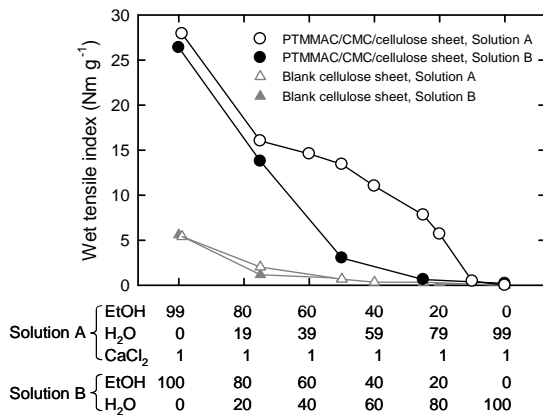


図 1. CMC 含有シートの湿潤強度に対する含浸液組成の影響

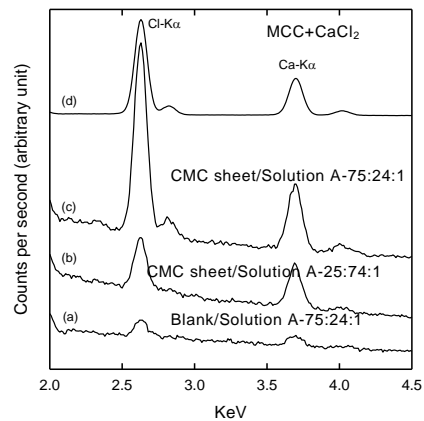


図 2. EtOH/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub> 液含浸後の CMC 含有シートに関する SEM-EDX パターン: 含浸液組成の影響

一方、対照シートにおいては浸漬液中の塩化カルシウムの有無に関係なく同様な湿潤強度を示したことから、CMC 含有シート中の CMC と Ca<sup>2+</sup> の間で相互作用が湿潤強度の発現に寄与していることが示された。元素分析による浸漬後の CMC 含有シート中の PTMMAC 含有量 (水含有率が 70% 以上の EtOH/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub> 液に浸漬した場合にはほとんど全ての PTMMAC はシートから脱離する) や蛍光 X 線分析による Ca<sup>2+</sup> および Cl 含有量測定の結果 (図 2) から、CMC が CMC-COO<sup>-</sup>Ca<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup>

型構造を形成すること、すなわち分子間架橋構造がこの条件では、ほとんど形成されないことが判明した。含浸液中のエタノールによって CMC 塩の解離が抑制されて湿潤強度を発現し、一方、水中においては CMC の塩構造が解離して水解性が発現すると結論づけた。また、本結果に基づきシート中の CMC 含有量を定量する手法を確立した。

### CMC 高含有シート作製における、CMC-PTMMAC ポリイオン錯体のシート定着挙動解析

カチオンとアニオンのデュアルポリマーシステムを用いて CMC 高含有シートを調製する際、カチオン性高分子 (PTMMAC) とアニオン性高分子 (CMC) は水不溶性のイオン錯体を形成してシート中に定着する。その定着挙動は、各成分の電荷バランスに依存することが明らかになった (図 3 および 4)。

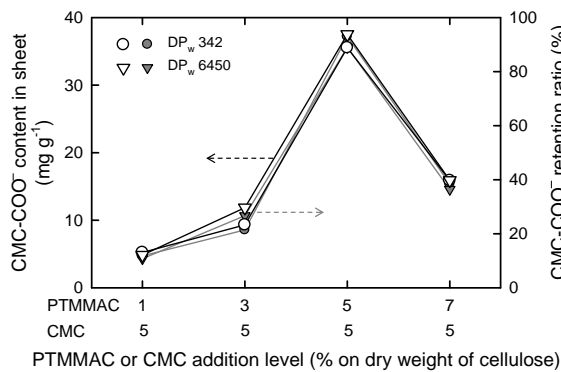


図 3. PTMMAC 添加量に伴う CMC の定着量の変化 (CMC 添加量は対パルプ 5wt%に固定)

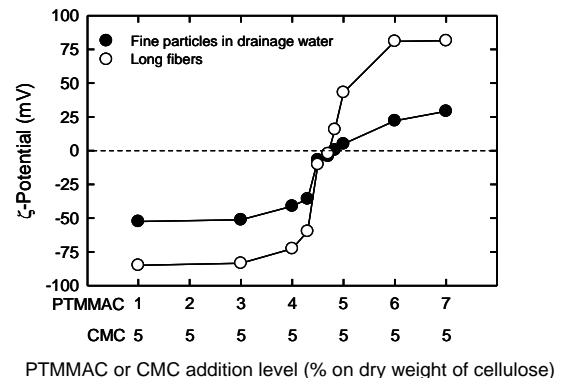


図 4. PTMMAC 添加量に伴うパルプ表面およびスラリー液中のポリイオンコンプレックス粒子のゼータ電位の変化

### アニオン性多糖類の化学構造によるシートの湿潤強度への影響①: CMC の置換度 (DS) による影響

CMC 高含有シートを、水分含有率の比較的高い EtOH/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub> 溶液に含浸した場合は CMC の置換度が高いほど湿潤強度が高くなった。この結果は、シート中の -COO<sup>-</sup>Ca<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup> 含有量が多いほど湿潤強度が高くなることと対応していた (図 5 および 6)。

### アニオン性多糖類の化学構造によるシートの湿潤強度への影響②: カルボキシル基が位置選択的に導入されたポリウロン酸含有シートとの比較

単糖の C6 位が全てカルボキシル基であるポリウロン酸類 (アルギン酸・セロウロン酸) を CMC の代替として含有するシートでは、EtOH/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub> 溶液含浸

時は湿潤強度を発現するが、一方で一度含浸したシートは水中では水解性が発現しない（図 7 および 8）。蛍光 X 線分析および元素分析の結果、シート中のポリウロン酸類は $-\text{COO}^-\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^-$ 塩型構造だけでなく、水中でも安定な $(-\text{COO})_2\text{Ca}^{2+}$ 等の水中で解離しない分子間架橋型構造の比率が高いことが示された。

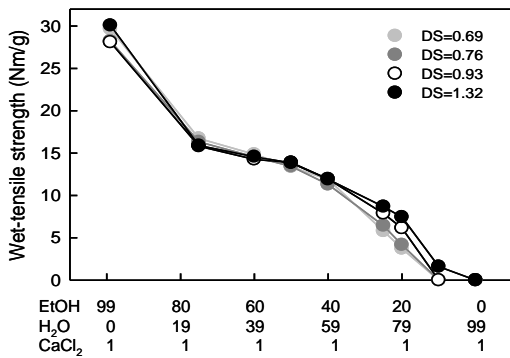


図 5. CMC 含有シートの湿潤強度に対する浸漬液組成の影響: CMC の DS の影響

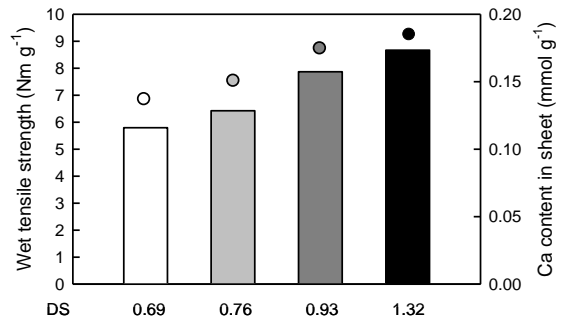


図 6. EtOH/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub>=25:74:1 浸漬後のシート湿潤強度と Ca 含有量

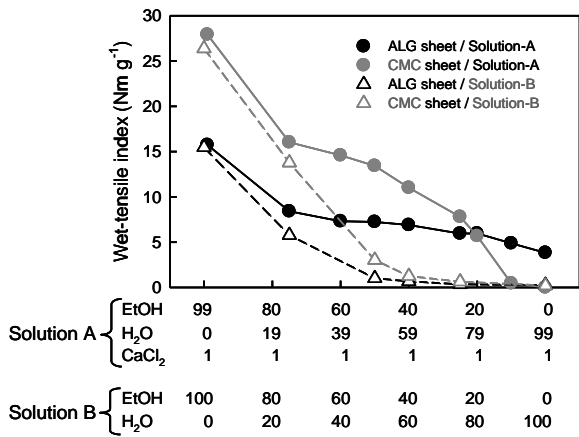


図 7. アニオン性多糖含有シートの湿潤強度に対する浸漬液組成の影響: ALG 含有シートと CMC 含有シートの比較

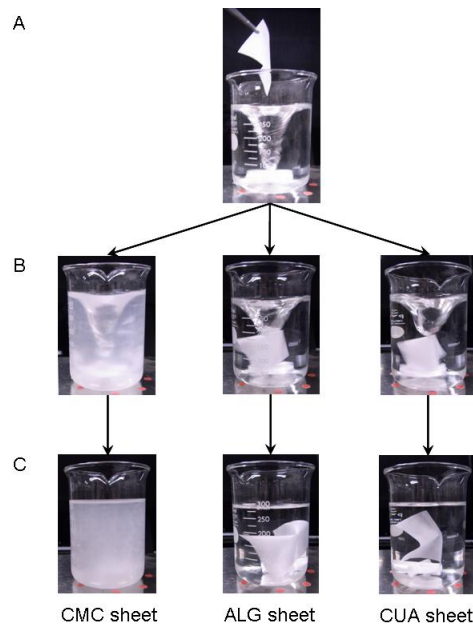


図 8. 各シートの水解性比較: CMC 含有シートとポリウロン酸含有シートとの比較

A: 水中投入前、B: 投入 15 秒後、C: 投入 1 分後