

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 植松 武彦

地球上で最も豊富に生産されるバイオマス系有機高分子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」という紙の物性としては相反する 2 つの特性を有している。これら特性は、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%程度含有された紙に、2 価金属塩を含む含水アルコール系有機溶剤が洗浄液として含浸されることによって達成されている。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、パルプスラリー中にカチオン性ポリマー (poly[*N,N,N*-trimethyl-*N*-(2-methacryloxyethyl)ammonium chloride] (PTMMAC)) 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、上述の清拭中の湿潤強度の発現機構についても不明なままであった。

そこで本研究では、デュアルポリマーシステムを用いて CMC が導入されたパルプシート (CMC 含有シート) について、エタノール・水・塩化カルシウム混合液 (EtOH/H₂O/CaCl₂ 液) 中で浸漬処理後の湿潤強度および水解性の発現機構について解析を行った。浸漬液中の EtOH 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低下する傾向を示すが、EtOH/H₂O/CaCl₂ 液中に浸漬した場合では、40~80%の水含有率の液体に浸漬した際の強度は EtOH/H₂O 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、EtOH を含有しない場合では CaCl₂ 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。

以上の結果から、CMC 含有シート中の CMC と Ca²⁺間の相互作用が湿潤強度の発現に寄与することが示された。元素分析による浸漬処理後の CMC 含有シート中の PTMMAC 含有量 (水含有率が 70%以上の EtOH/H₂O/CaCl₂ 液に浸漬した場合には殆ど全ての PTMMAC はシートから脱離する) や蛍光 X 線分析による Ca²⁺および Cl⁻含有量測定の結果、CMC が CMC-COO⁻Ca²⁺Cl⁻型構造を形成すること、すなわち CMC の Ca イオンによる分子間架橋構造がこの条件では殆ど形成されないことが判明した。従って、含浸液中の EtOH によって CMC 塩の解離が抑制されて CMC が不溶化することが湿潤強度の発現に繋

がる一方、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。

続いて、CMC 含有シート作製時における、CMC-PTMMAC ポリオン錯体のシート定着挙動解析を行った。作製したシート中のカチオン性高分子 (PTMMAC) およびアニオン性高分子 (CMC) 含有量と、シート作製時の排水の外観観察を行った結果、各ポリマーはパルプ表面および水中で水不溶性のイオン錯体を形成してシート中に定着することが確認された。また、パルプ表面のゼータ電位および排水中に存在するポリオン錯体微粒子のゼータ電位を測定した結果、両ポリマーの定着挙動は、セルロースを含めた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。尚、両ポリマーの定着挙動において PTMMAC の重合度は殆ど影響しないことが併せて確認された。

更に、アニオン性多糖類の化学構造によるシート物性への影響を調べた。先ず CMC の置換度 (DS) による影響であるが、CMC 含有シートを水分含有率の比較的高い EtOH/H₂O/CaCl₂ 溶液に浸漬した場合、CMC の DS が高いほど湿潤強度が高くなった。一方、蛍光分析の結果、CMC の DS が高いほどシート中に取り込まれる Ca²⁺量は増加していることが確認された。このことから、シート中の -COO·Ca²⁺Cl 含有量が多いほど湿潤強度が高くなると結論づけた。次に、アニオン性多糖類のカルボキシル基分布によるシート物性への影響を調べた。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) を含有するシートでは、EtOH/H₂O/CaCl₂ 溶液含浸時は CMC 含有シート同様に湿潤強度を発現するが、一度含浸したシートは水中では水解性が発現しない。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 -COO·Ca²⁺Cl 塩型構造だけでなく、(-COO)₂Ca²⁺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。また、この結果から、CMC のように不均一なカルボキシル基分布を持つアニオン性多糖を含有したシートにおいて、湿潤強度と水解性を両立できることが確認された。

以上のように、CMC 含有シートの湿潤強度および水解性の発現機構が、蛍光 X 線分析をはじめとする精密な元素分析を用いることによって解明されるとともに、これら特性は CMC が不均一なカルボキシル基分布を持つアニオン性多糖であることによって発現していることが解明された。また、ゼータ電位測定を用いたコロイド化学的解析手法を用いることにより、デュアルポリマーシステムを用いた CMC 含有シート作製におけるカチオン性ポリマー (PTMMAC) およびアニオン性ポリマーである CMC のシートへの定着挙動が詳細に解明された。これらの成果は、セルロースの基礎科学や製紙科学はもとより、環境応答型材料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。