

学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 日浅 祥
Name

学位論文題目： 柑橘系未利用資源からのセルロースナノファイバー製造及び
Title of Dissertation 材料利用技術の研究

学位論文要約：
Dissertation Summary

本研究では、みかん搾汁残渣からセルロースナノファイバー (CNF) を製造する方法と、CNFを樹脂の補強繊維として利用する新しい方法の開発を目指した。

第2章では、みかん搾汁残渣から製造したCNFの特性解析を行った。みかん搾汁残渣に対して漂白処理、水熱処理、アルカリ処理を行うことで、高純度のセルロースが得られた。次いでみかん搾汁残渣由来セルロースに対して解繊処理を行うことでCNF分散液を調製した。Fig. 1にCNF分散液の偏光顕微鏡結果を示す。精製木材パルプでは、10回の解繊処理後も繊維の塊が確認された。一方、みかん搾汁残渣由来セルロースからは解繊処理を1回行うだけで、光学顕微鏡では確認できないほど細いCNFが得られた。このことは、みかん搾汁残渣由来セルロースは精製木材パルプ由来セルロースと比べ、CNF分散液が容易に製造可能であることを示している。Fig. 2の原子間力顕微鏡 (AFM) による観察結果から、どちらのサンプルからも繊維状の構造が確認され、みかん搾汁残渣由来セルロースからは僅か1回のみ解繊処理で繊維幅2-3 nmのCNFが得られることが明らかになった。これは精製木材パルプ由来セルロースから製造したCNF (幅3-8 nm) に比べて細かった。走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行ったところ、みかん搾汁残渣由来セルロースは、セルロース繊維間の結合が緩いことが確認され、このことが低回数での解繊処理で、微細かつ均一なCNF分散液が得られた原因であったと考えられる。みかん搾汁残渣由来セルロースを用いた場合、僅かな解繊処理でCNFが製造可能であるため、解繊処理によるセルロースの結晶構造の損傷を抑えられた。

第3章では、みかん搾汁残渣からセルロースを精製する際に、ペクチンを残留させ、残留ペクチンによるCNFの凝集抑制について検討した。漂白処理後のサンプルに対して酸添加水熱処理を行う際、処理時間を制御することで、含有ペクチン量の異なるペクチン含有セルロースを調製した。このペクチン含有セルロースに対して高圧ホモジナイザー処理を行い、ペクチン含有CNFを調製した。Fig. 3に、市販ペクチンとペクチン含有CNFのAFM観察結果を示す。ペクチンは非繊維状の物質として観察され、ペクチン含有CNFでは、繊維の表面を非繊維状のもので覆われた構造であることが確認された。これらのことから、ペクチン含有CNFでは、みかん搾汁残渣の主成分であるペクチンがセルロース繊維表面を被覆していると考えられる。

ペクチン含有CNFをオープン乾燥後、SEMで観察したところ、繊維の凝集が抑制されていた。これは、ペクチンがCNF表面に存在することで、物理的にセルロース繊維同士の接近が抑制され、乾燥工程での繊維の凝集が抑制されたことが原因だと考えられる。さらにペクチンを適量含むペクチン含有CNFは、Fig. 4のように、オープン乾燥後も水への再分散が可能であった。しかし、市販のペクチンをCNF分散液に添加しただけでは、乾燥後のCNFの凝集を防ぐことはできなかった。みかん搾汁残渣から調製したペクチン含有CNFには、CNFとペクチンの間に相互作用が見られたが、市販ペクチンとCNFとの間に相互作用は見られなかった。みかん搾汁残渣由来のペクチン含有CNFに見られるこのペクチンとCNF間の相互作用によりCNF表面はペクチンに覆われ、CNFの凝集が抑制されたと考えられる。

第4章では、疎水性の樹脂に親水性のCNFを均質に分散させるための新たな樹脂/CNF複合体の作製方法の開発を試みた。乾燥によるCNFの凝集を防止するため、CNF分散液を粒度の細かいポリプロピレン (PP) 粉末と共に混合した後、オープンで静置乾燥させた。尚、CNFには標準CNFとして精製木材パルプ由来CNFを用いた。その結果、Fig. 5の複合体の写真のように、PPの粒度が細くなるにつれCNFの凝集は抑制され、PP/CNF複合体中のCNF凝集物のサイズも小さくなる傾向が見られた。

(様式 5) (Style5)

このことから PP の粒度が細かいほど、乾燥時の CNF の凝集が抑制され、CNF の分散性の良い複合体が作製可能になることが明らかになった。実際、粒度 106 μm 以下の PP と共にオープン乾燥させた CNF を SEM で観察したところ、数十 μm の CNF 凝集物が確認されたが、その繊維間には空隙が見られ、ナノサイズの繊維形状が維持されていた。このことから、粒度の細かい PP 粉末は、セルロース繊維同士の接近を物理的に防ぐことができ、乾燥過程の CNF の凝集を抑制したのだと考えられる。また、Table 1 の複合体の強度試験結果から、粒度の細かい PP 粉末を用いた場合、CNF の添加量を 5 %まで増やしても CNF の凝集は抑制され、CNF の添加量に応じた樹脂の補強効果が得られた。この粒度の細かい PP を用いた樹脂/CNF 複合体の作製方法をみかん搾汁残渣から製造したペクチン含有 CNF に適用したところ、精製木材パルプ由来 CNF を用いた場合と同様に樹脂補強効果が得られた。

本研究では、CNF にペクチンを残留させることで、乾燥時の凝集を抑制可能な CNF の製造方法を確立し、粒度の細かい樹脂を用いることで、乾燥後の CNF の凝集を抑制し、樹脂中への CNF の分散性の高い樹脂/CNF 複合体の作製方法を開発した。CNF の実用化における課題のひとつは、その凝集性の高さであることから、本研究で開発した CNF の凝集抑制技術は CNF の実用化に貢献する技術になりうる。

(様式 5) (Style5)

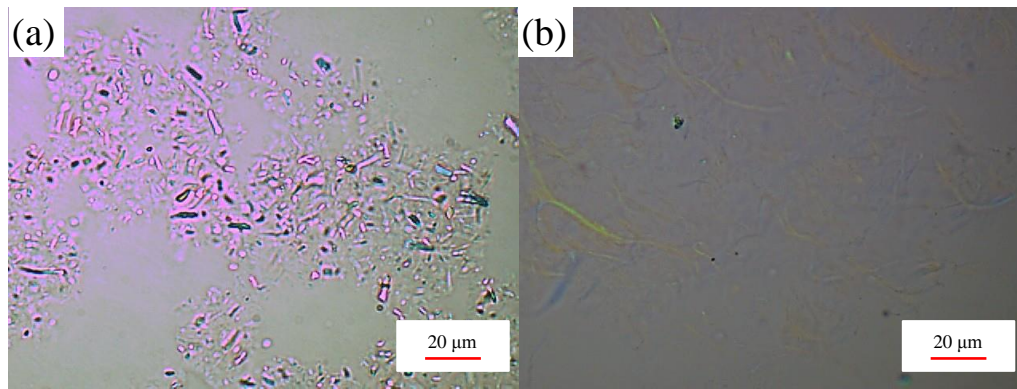


Fig. 1 (a) 精製木材パルプ、(b) みかん搾汁残渣由来セルロースから調製した CNF 分散液の偏光顕微鏡観察結果

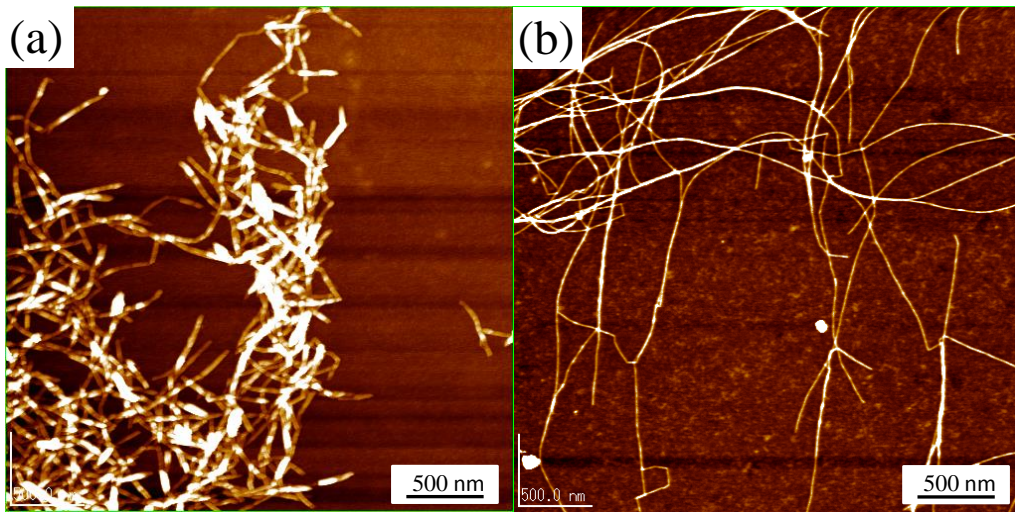


Fig. 2 (a) 精製木材パルプ、(b) みかん搾汁残渣由来セルロースから調整したCNFのAFM観察結果

(様式 5) (Style5)

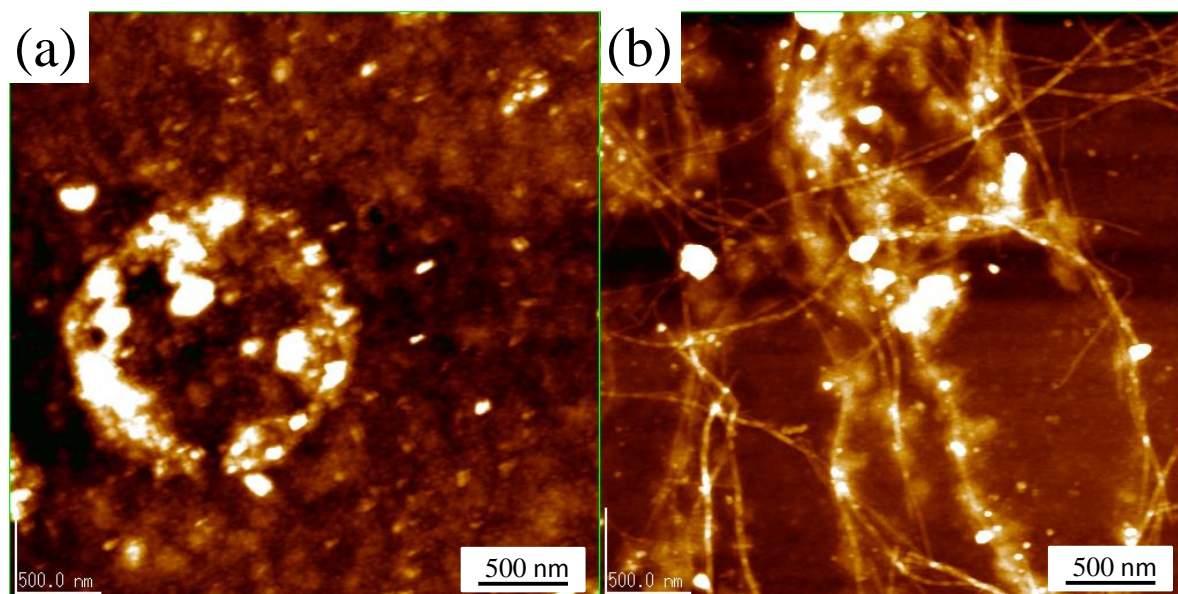


Fig. 3 AFM 観察結果 (a) 市販ペクチン、(b) ペクチン含有 CNF (ペクチン含有量 30.5%)

(様式5) (Style5)

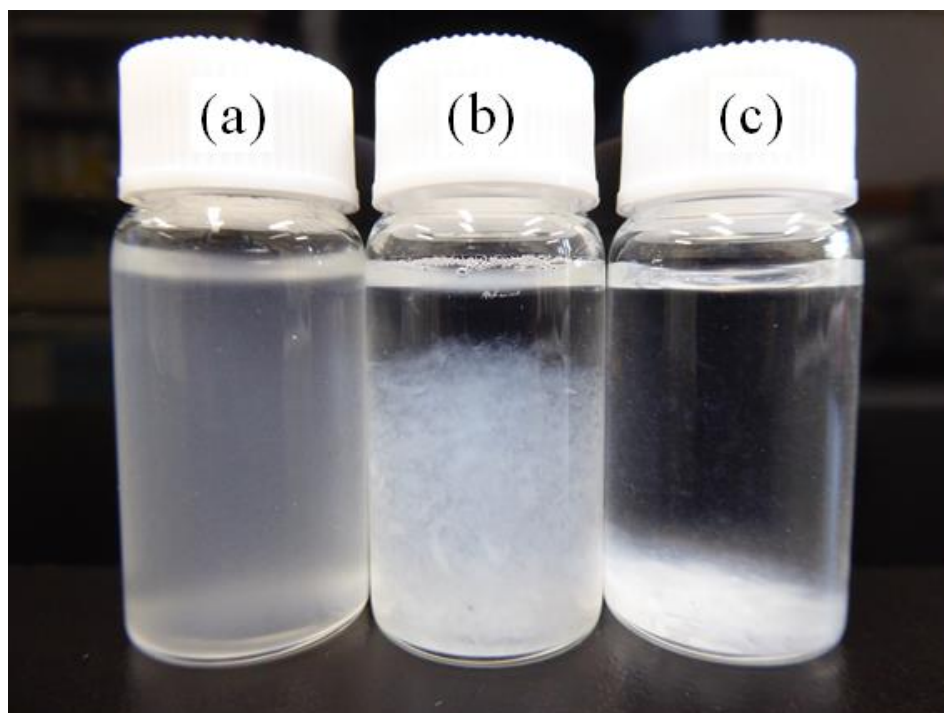


Fig. 4 再分散後のペクチン含有 CNF
ペクチン含有量 (a) 30.5 %、(b) 4.9 %、(c) 0.0 %

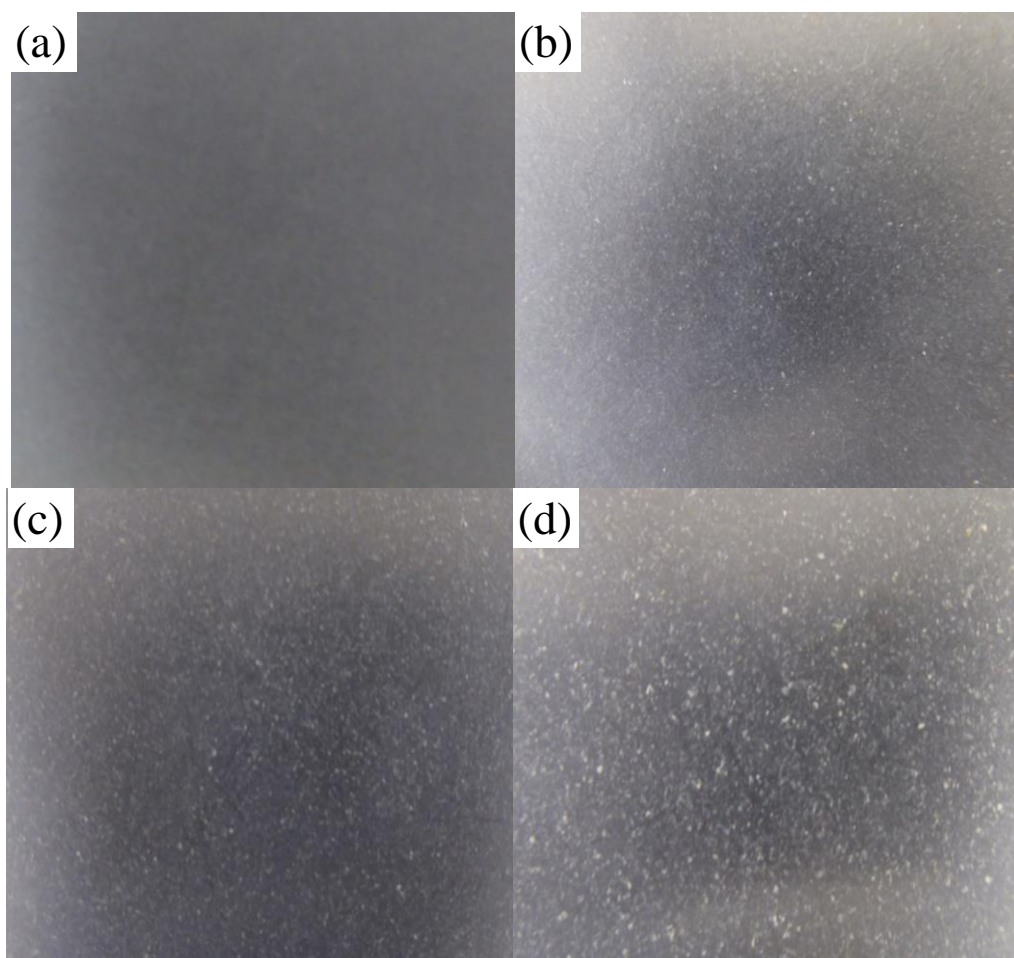


Fig. 5 PP/CNF 複合体フィルムの写真観察結果
樹脂粒径 (a) 106 μm 以下、(b) 106-250 μm 、(c) 250-425 μm 、
(d) 425-500 μm

(様式5) (Style5)

Table 1 PP/CNF 複合体の引張強度結果

Composition of composite (wt%)	Tensile strength (MPa)			
	Particle size of polypropylene (PP)			
	under 106 μm	106-250 μm	250-425 μm	425-500 μm
PP/CNF /MAPP =95.5 /1.5 / 3	35.8 \pm 0.2	35.7 \pm 0.4	34.8 \pm 0.7	34.9 \pm 0.3
PP/CNF /MAPP =94 / 3 / 3	35.7 \pm 0.2	35.3 \pm 0.3	35.3 \pm 0.3	35.1 \pm 0.3
PP/CNF /MAPP =92 / 5 / 3	37.0 \pm 0.2	34.8 \pm 0.1	35.5 \pm 0.2	34.9 \pm 0.3

(注) 要約の文量は、学位論文の文量の約10分の1として下さい。図表や写真を含めても構いません。

(Note) The Summary should be about 10% of the entire dissertation and may include illustrations