

(第5号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	日浅 祥
審査委員	主査 枝重 有祐
	副査 橘 燦郎
	副査 大谷 慶人
	副査 片山 健至
	副査 杉元 宏行

論文名

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材料利用技術の研究

審査結果の要旨

セルロースナノファイバーは、資源量が最も多い天然高分子であるセルロース繊維を機械的または化学的な処理で解繊することで製造され、炭素繊維に近い強度を持つ上に比重も非常に軽く、有望な新素材として、近年注目を浴びている。これまでの研究では主に木材から単離したセルロースを使ってセルロースナノファイバーが製造されてきたが、木材からのセルロース繊維の単離には強い化学処理が必要なことや得られるセルロース繊維も硬く太いため、ナノファイバーまで解繊するには幾度も高圧ホモジナイザーで解繊する必要があった。そこで、申請者は果実のセルロース繊維は細く、セルロースナノファイバーに解繊することが容易であるとの報告に着目し、資源量の多く入手が容易で有効活用が求められている柑橘ジュースの製造時に発生する柑橘搾汁残渣からセルロースを単離、解繊してセルロースナノファイバーの製造を行い、さらにその有効活用を目指して木材由来のセルロースナノファイバーでは混和が難しいとされる疎水性合成樹脂（ポリプロピレン）との複合化を試み、その研究成果を報告したものが本博士論文である。

柑橘搾汁残渣には酸性多糖類であるペクチンが多量に含まれるが、次亜塩素酸、水熱反応やアルカリ処理で容易に除去でき、木材からのセルロースの単離よりもはるかに容易であった。しかも得られたセルロースは1回の高圧ホモジナイザーによる解繊処理のみで光学顕微鏡で観察不可能な微細なセルロースナノファイバーにまで変換できることがわかった。木材由来のセルロースでは、セルロースナノファイバーまで解繊するには10回以上の高圧ホモジナイザーによる解繊処理が必要であり、X線回折による結晶構造の分析から、木材由来のセルロースナノファイバーは柑橘由来のものに比べて結晶化度が低く、機械的損傷が大きいことがわかった。さらに分子間力顕微鏡による観察で柑橘由来セルロースナノファイバーは1回の解繊処理にもかかわらず、木材由来のそれに比べて繊維幅が細いこともわかった。このことは柑橘のセルロース繊維が木材のものに比べて細く、加えて繊維間の結合が比較して弱いことを示唆している。これらのことから申請者は、柑橘柑橘搾汁残渣から細くてしかも損傷の少ない良質のセルロースナノファイバーが容易に製造可能であると結論した。

セルロースナノファイバーの活用法としては合成樹脂との複合材の製造が有力とされている。特に、現在使われている強化プラスチックでは合成樹脂にガラス繊維が複合化されており、その廃棄処理には困難が伴う。ガラス繊維の代わりに焼却処分が可能なセルロースナノファイバーが利用できれば、廃棄が容易となることもセルロースナノファイバーが注目を帯びる要因の一つとなっている。ところが、親水性のセルロースナノファイバーは疎水性の合成樹脂とは混和しにくく、複合材の作成時には分散剤の添加等の前

処理が必要となる。柑橘の細胞壁にはセルロースと共に合成樹脂の混和に貢献する可能性のあるペクチンが含まれている。そこで、申請者は柑橘搾汁残渣からセルロースを単離する処理を緩和してペクチンが残存した状態のセルロースナノファイバーを調製し、ポリプロピレンとの複合化を試みた。まず、申請者は水熱反応の条件を緩和してペクチン含量の異なるセルロースを調製後、高圧ホモジナイザーで解繊してセルロースナノファイバーを作り、その性質を検討した。特に合成樹脂を混和する際に加熱処理を行うので、当該ファイバーの乾燥後の水への分散性について検討した。ペクチンを含むセルロースナノファイバーはそれを含まないものに比べ、加熱処理で凝集した状態となっても水中への再分散は容易であった。一方、ペクチンを含まないセルロースナノファイバーは、加熱処理で凝集したファイバーを水中に再分散することは非常に困難であった。従って、ペクチンがセルロースナノファイバーの間の水素結合による凝集を抑制することが示された。このことから、セルロースナノファイバーを合成樹脂を混合後、加熱して複合化する場合、ペクチンがセルロースナノファイバーの凝集を抑制し、それらの混和を促進すると推定され、そのことがセルロースナノファイバーと合成樹脂の複合材の製造に貢献すると考えられた。加えて、ペクチンを全く含有しない木材由来のセルロースナノファイバーにペクチンを添加することでそのような状態を再現できるか検討した。市販のペクチンを熱水に溶解後、木材由来のセルロースナノファイバーに添加し、乾燥後、水への分散性が向上するか調べたところ、市販ペクチンの添加するだけでは木材由来のセルロースナノファイバーの乾燥後の水中への分散性がほとんど向上しないことがわかった。このことから、柑橘の場合、ペクチンはセルロースと強い相互作用があることが推定された。したがって、木材由来のセルロースナノファイバーへ市販ペクチンの添加するよりも、柑橘から調製したペクチンを含有するセルロースナノファイバーは合成樹脂と複合化に好適であるという知見を申請者は得た。

柑橘搾汁残渣由来でペクチンが残存するセルロースナノファイバーが合成樹脂と複合化するのに好適な性質を有することが判明したので、申請者はペクチンが残存するセルロースナノファイバーに合成樹脂としてポリプロピレンの粒子を混合、乾燥後、170℃で熔融混練してセルロースナノファイバーとポリプロピレンの複合材を調製し、得られた複合材の性質を検討した。複合材は木材由来のセルロースナノファイバーよりも分散性が良く、容易に調製でき、さらにセルロースナノファイバーの添加により性能の向上が認められたが、ペクチンを含有しないセルロースナノファイバーを使って調製した複合材に比べて顕著な性能差は認められなかった。本研究ではペクチンを含有するセルロースナノファイバーの特性を生かせる条件を採用した熔融混練を行っていないので、処理条件の検討により性能の向上が期待できると申請者は結論した。

以上のように、申請者は近年高機能素材として注目されているセルロースナノファイバーをほとんど研究されていない柑橘の細胞壁（搾汁残渣）から調製することに成功し、その物理的、化学的性質を検討した。その結果、柑橘の細胞壁から結晶化度の高い、損傷の少ないセルロースナノファイバーが容易に調製でき、調製条件を工夫することで、乾燥後も水中に分散が容易で疎水性の合成樹脂と混和しやすく複合化の容易なセルロースナノファイバーが調整可能という新奇な知見を得た。上記の研究を遂行するには綿密な文献調査と確かな知識に裏打ちされた斬新な着想、並びに走査電子顕微鏡、分子間力顕微鏡、X線回折を用いた最新の分析技術とともに基礎的な化学実験の技術の習得が必要である。これらのことから、申請者は研究者としての十分な独創性、知識、論理構成能力や実験技術を有しているとして、平成28年2月6日、愛媛大学農学部で開催された学位論文公開審査会において、審査委員全員一致して博士（農学）の学位を授与するに値するものと判定した。