

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 LAPUZ Anniver Ryan Pablo

論 文 題 目

Production of Novel Cellulosic Materials from Tropical Plants
(熱帯植物を用いた新規セルロース材料の創成)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学教授 土川 覚

委 員 名古屋大学教授 福島和彦

委 員 名古屋大学教授 山本浩之

委 員 フィリピン大学教授 Veronica P. Migo

委 員 名古屋大学准教授 稲垣哲也

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

フィリピンでは、慢性的なプラスチック廃棄物処理問題に悩まされており、とくに主要都市の河川、湖、その他の水域におけるプラスチック廃棄物は膨大な量となっている。フィリピン政府は、非分解性プラスチックの消費量を大幅に削減するための立法措置と地方条例を施行しているが、代替材料の開発が強く望まれている。本論文は、石油由来のプラスチック廃棄物に関する上記諸問題解決の方策として、熱帯植物由来の生分解性プラスチックを新たに創成することを目指して行われたものである。

第 1 章では、本研究の背景および既往の研究について詳述し、解決すべき問題点と目的が記されている。

第 2 章では、バショウ科の多年草であるアバカ（マニラ麻）からセルロースナノファイバー（CNF）フィルムを作製する手順の確立および物性評価について詳細に論述されている。工業レベルでの製造を意識した実験を行い、500L 容量 CNF 反応釜を用いてアバカ繊維を CNF 化するための諸条件を決定した。2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシド（TEMPO）触媒酸化処理を適用して、アバカ由来のセルロースを CNF 化する手順を詳細に検討した。24 時間反応後に、2.2%の固形分を有する白色ゲル状の材料が得られた。これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均直径 3.12 nm、繊維長 100–200nm であることが示された。所定濃度の CNF 懸濁液を調製し、蒸気キャスト法を用いて CNF フィルムを作製し、室温条件での空気乾燥（CNF-VC）および 50°Cでの真空乾燥（CNF-OD）を施した。その後、CNF フィルムの物理的、化学的、熱的、結晶学的および機械的特性を詳細に調べ、CNF 濃度が高くなると、1) フィルムは硬化する傾向にあること、2) フィルム表面性状が粗くなることを確認した。さらに、TEMPO 触媒酸化処理によってフィルム内にカルボン酸塩が取り込まれることを赤外分光分析によって確認した。セルロースのカルボキシル基が、アバカ繊維の結晶化度と熱特性をわずかに低下させることが、X 線回折法および示差走査熱量測定から明らかになった。また、CNF フィルムの機械的強度は個々の繊維強度と繊維間結合に依存しており、最大引張強度は、CNF-VC フィルム、CNF-VC フィルム共に約 90MPa となり、これらはポリエチレンテレフタレート（PET）と同等の強度を有する。

第 3 章では分光分析手法による CNF フィルムの物性評価について論述されている。近赤外（NIR）分光法によって、CNF-VC フィルムおよび CNF-VC フィルムフィルムの物理的および機械的特性の非破壊推定を試みた。多変量解析の一種である部分最小二乗回帰（PLSR）によって、NIR スペクトルを説明変量としてフィルム重量、厚さ、密度および引張強度を推定したところ、重量および厚さに関しては 0.87～0.98 の高い決定係数となり十分な精度での非破壊推定が可能となった。一方、密度と引張強度に関しては、十分な精度での推定は困難であった。

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

さらに、近赤外ハイパースペクトラルイメージング (NIR-HSI) 法によって、CNF フィルム全体の空間スペクトル情報の検出が試みられた。先と同様に、フィルム重量と厚さに関しては高精度非破壊モニタリングが可能であり、フィルム内の CNF 濃度変動を可視化することに成功した。さらに、フィルム内の CNF 濃度変動を詳細に調べるために、角度補正機能を備えた NIR-HIS 測定が試みられた。

第4章では、キャッサバ由来デンプンを原材料とする熱可塑性プラスチックフィルムの補強材としてのアバカ由来 CNF の効果について論述されている。ラカン I キャッサバ変種の湿式抽出により得られたデンプン(収率 16.7%)は、平均直径 10.4 μm の球状であった。X線回折により、キャッサバデンプンに典型的なタイプ C の結晶構造が観察され、また、化学分析によりアミロースおよびアミロペクチン含有量がそれぞれ 21%および 79%であることを確認した。所定濃度の CNF をデンプンマトリックスに添加し、一連の化学反応プロセスを経て半透明状の熱可塑性デンプン (TPS) フィルムを作製した。Lab 色空間表示によってフィルム厚さによる色変化を調べ、さらに顕微鏡観察によって CNF 濃度の増加にともなって繊維凝集の兆候を示す均質なマトリックスがフィルム内に存在することが明らかとなった。TPS フィルムの熱安定性は、アバカ繊維の TEMPO 触媒酸化処理によるカルボン酸基の影響でわずかに低下したが、その機械的特性は CNF の添加により増加し、CNF 濃度 0.6%で最大引張強度は 15MPa であった。これは、低密度ポリエチレン (LDPE) と同等の強度特性である。

以上のように本研究は、フィリピン産アバカおよびキャッサバを原材料として、生分解性プラスチックを新たに創成することを目指して行われ、アバカからセルロースナノファイバー (CNF) フィルムを作製する手順を確立するとともに一連の物性評価を経て、ポリエチレンテレフタレート (PET) と同等の強度を有する新規材料を作製することに成功した。また、分光分析・画像解析および多変量解析を組み合わせることによって、CNF フィルムの諸特性を非破壊モニタリングできる可能性を見出した。さらにはキャッサバ由来デンプンを原材料とする熱可塑性プラスチックフィルムにアバカ由来 CNF を補強材として添加し、低密度ポリエチレン (LDPE) と同等の強度特性をもつ熱可塑性デンプンフィルムを作製することに成功した。以上の業績は、フィリピンにおける持続可能な生産消費形態の確立および植物資源の新たな有効利用に資する重要なものであり、本審査委員会は、本論文の内容が博士 (農学) の学位論文として十分に価値あるものとして認め、合格と判定した。