

## 学位論文審査結果の概要

氏名	Patchiya Phanthong
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 麓 耕二
	副査 佐藤 裕之
	副査 久保田 健
論文題目	Production and Application of Nanocellulose from Biomass (バイオマスからのナノセルロース製造と応用)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>ナノセルロースは、植物の細胞壁の主成分であるセルロースマイクロフィブリルをナノサイズまで細かく解繊したもので、平均幅が数～20nm程度、平均長さが0.5～数<math>\mu</math>m程度のサイズの極細繊維状材料であり、その軽さと強靱な性質と豊富な天然素材であることが注目され、日本を含め世界的に開発競争が激化している。しかし、既存のバイオマスからのナノセルロース製造技術には、大量酸廃水の発生、大量エネルギーの投入、低収率など多くの欠点があるため、新規ナノセルロース製造方法の開発と新しいアプリケーションの発見はナノセルロース研究の課題になっている。本研究では乾式ボールミル処理とマイルド酸処理、またはイオン液体と組み合わせたナノセルロースの高効率な製造法を独自に確立している。また、超両親媒性を有するナノセルロース改質紙の開発にも成功している。本論文は英語で書かれており全部で7章から構成されている。</p> <p>第1章では、ナノセルロースの特徴、これまでの製造方法及び応用の現状、課題解決に向けた取組についてまとめ、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章では、本研究に使われたバイオマス原料（リンゴ剪定枝、商品セルロース、セルロース紙など）の特徴及び得られたナノセルロースの特定方法を記している。</p> <p>第3章では、マイルド酸加水分解法によって、青森県特有のバイオマス残渣であるリンゴ剪定枝から、リグニン、ヘミセルロースおよびセルロースを通常の方法により分離した後、マイルド条件下でセルロースをナノセルロースへ変換する方法を記している。得られたナノセルロースの形態は直径10-20nmのウィスカー形状で、高い結晶性及び高温での熱安定性を示し、この方法によってリンゴ剪定枝から高性能のナノセルロースの製造が可能となることを示した。</p> <p>第4章では、省エネルギー・低コスト生産を達成するために、遊星型乾式ボールミル粉碎とマイルドな酸加水分解のカップリングによって、セルロース紙およびセルロース粉末からナノセルロースへ製造プロセスの開発を記している。粉碎時間はマイルド酸加水分解に及ぼす影響を詳細に調べた結果、ボールミル粉碎時間の増加に伴い、セルロースの結晶性及び結晶サイズが減少し、化学構造の変化がなかったが、高温範囲でのナノセルロースの結晶化度および熱安定性を増加したことを明らかにし、</p>	

高品質のナノセルロースを高収率で製造するために、セルロース原料の適切なボールミル処理及びマイルドな酸加水分解が有益であることが示された。

第5章では、ナノセルロースの収率を更に高めるため、ボールミルとイオン液体の組合せたワンステップナノセルロース製造法の開発を記している。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (BMIMCl) というイオン液体を使用した場合、ナノセルロースの収率は93.1%に達した。また、使用したBMIMClの約90%が回収され、少なくとも4回の再利用性を示した。ほかのイオン液体(例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (EMIMOAc))を使用した場合もほぼ同じナノセルロースの収率に達した。この製造法は環境に優しく、省エネルギーでもあり、ナノセルロースの大量製造に貢献できると結論付けられている。

第6章では、ナノセルロース表面に数多く存在している水酸基に着目し、その水酸基を化学修飾する方法により超両疎媒性を有するナノセルロース紙の開発を記している。ろ紙基材を希ナノセルロース分散液に浸漬してナノセルロース改質紙を作製した後、化学気相成長法によりトリエトキシシラン (FOTS) で処理し、得られた紙は超疎水性と疎油性両方を有し、水とn-ヘキサデカンの接触角はそれぞれ156°と144°に達した。また、この両親媒性ナノセルロース改質紙は、様々な温度、酸性およびアルカリ性の溶液、塩溶液および海水を含むいくつかの環境において優れた表面耐久性を示し、私たちの日常生活の数種類の液体にも良好な撥液性を示した。したがって、この両親媒性ナノセルロース改質紙はセルフクリーニング、抗菌、耐腐食性材料の分野に応用できると結論付けられている。

第7章は結言であり、本論文で明らかになった事項をまとめるとともに、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文はバイオマスからナノセルロースを製造する三つの方法を開発した同時に、両親媒性ナノセルロース改質紙の開発にも成功した。ここで得られた知見は、現在のナノセルロース製造プロセスの簡略化、高効率化及びナノセルロースの実用化に大きく寄与するものであり、博士論文としては十分な価値を有していると判断される。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- (1) Patchiya Phanthong, Guoqing Guan, Yufei Ma, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, "Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60(2016)617-622.
- (2) Patchiya Phanthong, Guoqing Guan, Surachai Karnjanakom, Xiaogang Hao, Zhongde Wang, Katsuki Kusakabe, Abuliti Abudula, "Amphiphobic nanocellulose-modified paper: fabrication and evaluation," *RSC Advances*, 6(2016)13328-13334.
- (3) Patchiya Phanthong, Yufei Ma, Guoqing Guan, Abuliti Abudula, "Extraction of nanocellulose from raw apple stem," *Journal of the Japan Institute of Energy*, 94(2015)787-793.