

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 農 学 )	氏名	有賀 哲
論文題目	Studies on adsorption/ desorption behavior of rosin components onto/from cellulosic materials (セルロース系材料に対するロジン成分の吸脱着挙動に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>ロジンは、松脂を水蒸気蒸留した後に残る残渣であり、アビエチン酸 (ABA)、イソピマール酸などのテルペン類から構成される天然樹脂である。この樹脂は、一般的には、スポーツ競技で滑り止めとして使われるロジンバックの中味として知られているが、工業的には、製紙用薬品、接着剤、印刷インキなどに用いられている。このうち、製紙用薬品としての利用は、日本国内では約4割 (2022年) を占める最大用途であり、紙ののにじみ止めを目的に使用されている。なお、紙ののにじみ止めのことを、業界用語で、サイズ、あるいはサイジングと呼んでおり、その薬品をサイズ剤と称している。また、ロジンは水不溶性であるため、通常、マレイン酸変性後、界面活性剤でエマルションの形にして、ロジン系サイズ剤として用いられている。ロジン系サイズ剤は、通常、セルロースを主体とするパルプ繊維と定着剤である硫酸アルミニウムと共に抄紙する方法 (内添サイズと呼ばれる) で、紙に含有させて用いられる。この際、ロジンは、そのカルボキシ基が、マイナスに弱く帯電しているパルプ繊維に対して、硫酸アルミニウムのアルミニウムカチオンを介して、静電的相互作用で定着し、パルプ繊維に疎水性を付与すると考えられているものの、その機構については、未だ疑問の余地がある状況である。また、実際の抄紙系では、パルプの微細繊維にロジンなどが吸着し、アニオントラッシュと呼ばれる凝集体を形成し、抄紙トラブルを起こすことも知られている。しかしながら、アニオントラッシュの詳細な生成機構に関する知見も不十分である。また一方、最近、電子媒体の急速な普及による紙の需要の急速な落ち込みに伴い、製紙用薬品の需要も減少しており、ロジンの新しい用途展開が強く望まれている。このような背景のもと、本論文では、ロジン系サイズ剤のパルプ繊維への吸着の基礎的検討、およびロジンの新しい用途開発を目的に、ロジンやその成分のセルロース系材料に対する吸脱着挙動について検討を行い、その研究成果を全4章にまとめている。</p> <p>最初に、General Introductionで、本研究の背景と意義が述べられている。</p> <p>第1章では、ロジン系サイズ剤のパルプ繊維への吸着状況 (ロジン系サイズ剤の紙中分布) を調べる目的で、ロジンにプロパギル基を導入したサイズ剤を合成し、内添サイズにより、この新規なサイズ剤を含有している手抄きシートを作成している。次いで、その手抄きシートにアジド基を有する蛍光染料をクリック反応 (プロパギル基とアジド基のCuAAC反応) させ、手抄きシートに含まれる新規なサイズ剤に蛍光染料を結合させ、蛍光顕微鏡観察を行っている。その結果、手抄きシートに含まれるロジン系サイズ剤の分布の可視化に成功している。また、手抄きシート調製時の乾燥条件によって、パルプ繊維の画像の蛍光強度が変化することから、乾燥時にロジン系サイズ剤の分布が変化していることを見出している。</p> <p>第2章では、ロジン系サイズ剤の抄紙時のパルプ繊維への動的な吸着挙動を調べる目的で、水晶子マイクロバランス法 (QCM-D) を用いて、その吸脱着挙動を調べている。具体的には、表面荷電状態の異なるセルロースナノファイバー (CNF) (物理解繊CNF、あるいはTEMPO酸化CNF) をQCMのセンサーに固定化し、硫酸アルミ</p>			

ニウム添加、無添加の2つの系で、ロジンのエマルジョン、ロジンマレイン変性物のエマルジョン、ロジン系サイズ剤のエマルジョンを送液して実験を行っている。その結果、例えば、ロジンのエマルジョンは、硫酸アルミニウム無添加の系でもCNFによく吸着し、一方、ロジン系サイズ剤のエマルジョンの場合、その吸脱着は、pH条件やCNFの表面荷電の影響を受けたとしている。このことは、従来から提唱されているロジン系サイズ剤の硫酸アルミニウムを介した静電的相互作用による定着機構だけでは説明がつかず、実際のロジン系サイズ剤の抄紙時のパルプ繊維への吸着は非常に複雑な系であると述べている。また、CNFをパルプの微細繊維の一種とみなせば、この吸着挙動は、アニオントラッシュの生成機構を説明するものであるともしている。

第3章では、CNFやセルロース誘導体を用いた（ロジンの主要成分である）ABAの疑似水溶性化について述べている。ABAは、ロジンの主要成分であり、抗菌活性、抗腫瘍活性、抗ウイルス活性などの生理活性物質として知られているものの、水難溶性のため、その応用展開が限られている状況にある。そこで、まず、ABAと荷電状態の異なる3種類のCNF（物理解織CNF、TEMPO酸化CNF、キトサンナノファイバー（ChNF））の固体分散体（キャストフィルム）を作成し、それを水中に浸漬させることにより、ABAの疑似水溶性化に成功している。この疑似水溶性化は、固体分散体を水中に浸漬させた際、ABAがCNFに付着してナノ分散を起こしたことよるとしている。また、この際、TEMPO酸化CNFのみ特異的な疑似水溶性化挙動を示すことを見出しており、このことは、CNFの荷電状態ではなく、繊維幅の影響が大きいと述べている。次に、ABAと水溶性のセルロース誘導体（メチルセルロース（MC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、カルボキシメチルセルロース（CMC））の固体分散体によるABAの疑似水溶性化を検討し、特に、MCとHPMCによるABAの固体分散体を用いることにより、ABAの疑似水溶性化が著しく向上することを見出している。

第4章では、第3章で作成したABAの固体分散体のカワラタケ（*Trametes versicolor*）に対する抗菌性試験について述べられている。抗菌性試験の結果、MCとHMCによるABAの固体分散体は、コントロール（ABAと界面活性剤によるもの）より、高い抗菌活性を示したとしている。そして、この結果は、ABAの生理活性物質としての利用法を広げるものとして期待されるとしている。

最後に、Conclusionで、各章のまとめと全体の結論が述べられている。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し  
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

ロジンは、製紙用薬品(紙のにじめ止め剤、サイズ剤)として、工業的に利用されているものの、その定着機構には、未だわかっていないことも多いのが現状である。また、最近の紙の需要減少に伴い、製紙用薬品の需要も減少しており、ロジンの新たな用途開拓が望まれている。本論文では、ロジン系のサイズ剤のパルプ繊維への定着機構の基礎的検討、およびロジンの主要成分であるアビエチン酸(ABA)のセルロースナノファイバーや水溶性セルロース誘導体を用いる固体分散法による疑似水溶性化について述べている。

本論文の研究成果の中で、特に評価すべき点は以下の通りである。

- (1) プロパギル基を有するロジン系サイズ剤を新たに合成し、アジド基を有する蛍光染料とのクリック反応を利用することにより、紙中のロジン系サイズ剤の分布状態の可視化に成功した。
- (2) 水晶子マイクロバランス法(QCM-D)を用いて、ロジン系サイズ剤のパルプ繊維に対する動的な吸脱着挙動を解明し、ロジン系サイズの定着機構が、必ずしも、従来から提唱されている硫酸アルミニウムを介する静電的相互作用によるものだけではないことを明らかにした。
- (3) ABAの疑似水溶性化を、セルロースナノファイバーや水溶性セルロース誘導体を用いる固体分散法により、達成した。
- (4) また、ABAと水溶性セルロース誘導体の固体分散体が、カワラタケに対して高い抗菌活性があることを見出した。

以上のように、本論文は、ロジン系サイズ剤の定着機構に対して新たな知見を提供するとともに、ロジンの主要成分であるアビエチン酸の疑似水溶性化を達成し、その用途拡大の道を切り開いたものであり、製紙科学、生物材料化学、テルペン化学などの発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、令和 6年 1月 16日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降(学位授与日から3ヶ月以内)