

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 福田 聖

フッ素系化合物は表面エネルギーが極めて小さく、優れた撥水・撥油能力を持つ。本論文では、水溶性で低分子量型のフッ素系撥水・撥油化剤を適切な方法でセルロース系パルプ懸濁液中に添加することで、抄紙工程を経てシート状に成形される紙に撥水性と撥油性を同時に且つ効率良く付与する手法を検討した。また、その過程で紙が撥水・撥油性を発現するメカニズムを様々な観点から解明した。現在、食品や機械装置等の包装材料には合成高分子系材料が多く利用されている。しかし、本論文の成果により、フッ素系化合物を用いて効率的に撥水・撥油化処理を施した紙・パルプ系材料を、新たな生物分解性の機能性包装材料等として転換、展開できることになる。

本研究では、ペルフルオロアルキル鎖を有するリン酸ジエステル DPFPP をフッ素系撥水・撥油化剤として採用し、この DPFPP をパルプ懸濁液に添加する内添処理によって手すきシートを作製し、シートの撥水性および撥油性、シート中の DPFPP 含有量（定着量）、シート表面上の DPFPP 被覆率を評価した。

まず、DPFPP の内添処理では、カチオン性の荷電を有する水溶性高分子凝結剤であるポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂 (PAE) を併用しないと、DPFPP は殆どパルプ繊維上に定着せず、当然ながらシートの撥水・撥油性が全く発現しない。一方、PAE を併用することで、DPFPP のシートへの定着量が DPFPP 添加量にほぼ比例して増大し、シートの撥水・撥油性が向上した。これは水中でアニオン性となる DPFPP が、同じくアニオン性であるパルプ繊維に対してカチオン性高分子である PAE を介した静電的相互作用によって定着する機構により説明できた。DPFPP 内添シートの撥水・撥油性の程度は、シートの作製条件に大きく影響した。特に、DPFPP 添加後のパルプ懸濁液の攪拌時間、作製したシートの加熱処理等が撥水性の発現に必要であった。

DPFPP は、パルプ懸濁液中でパルプ繊維に定着している PAE 上に一旦は定着しても、攪拌による剪断力で脱離しやすい。また、DPFPP はパルプ懸濁液に含まれるカルシウムイオン等のカチオン成分によって、速やかに且つ不可逆的に凝集しやすい。そのため、パルプ懸濁液の過度の攪拌は、シート中 DPFPP 定着量の減少、DPFPP 定着分布の不均一を招き、結果的にシートの撥水・撥油性の低下に繋がる。また、DPFPP 分子は程度の差はあるが、ある程度の会合体や凝集体を形成しながら PAE 上に定着する機構が明らかになった。

PAE の代わりに他の水溶性のカチオン性高分子類を用いて、DPFPP の定着剤としての効果を比較した。その結果、シートの撥水性発現については、PAE が最も効率良く効果を発揮した。この原因をモデル実験、赤外分光分析 (FT-IR)、固体リン核磁気共鳴分析 ( $^{31}\text{P}$ -NMR)、フッ素系溶媒による抽出実験等を含む種々の観点から検討した。その結果、PAE を定着剤として用いる DPFPP 添加シートの撥水性の発現機構は、PAE 中に存在している自己架橋性のアゼチ

ジニウム環構造が関与していることが明らかになった。更に、DPFP 内添シートについて、紙中の DPFP 成分のフッ化炭素鎖の規則的な配列構造形成と撥水性発現効果の関係を検討した。DPFP と PAE からなる凝集-沈殿物の X 線回折分析から、 $2\theta=18^\circ$  付近に回折ピークが現れ、紙中の DPFP 分子が PAE 分子とイオン結合を形成することでフッ化炭素鎖が規則的な構造を形成し、その結果、シートの撥水性の発現機構が示された。

PAE の代わりに硫酸アルミニウムをパルプへの定着剤として作製した DPFP 内添シートは撥水・撥油性が極めて低かった。しかし、パルプ懸濁液に硫酸アルミニウムを添加して 4 時間攪拌した後に、水道水で洗浄するというパルプの前処理工程を行ってから PAE と DPFP を内添したシートを作製したところ、硫酸アルミニウム使用量に応じて撥水・撥油性が大幅に増加および減少することを見出した。そこで、上記の処理を行ったシートの表面分析を行った結果、DPFP 被覆面積が増大・減少する挙動に合わせて撥水性および撥油性が増大・減少していることが明らかになった。従って、パルプ繊維上に定着したアルミニウム成分が、最終的に DPFP 等の撥水化剤の定着分布を制御していると結論した。この様に、DPFP を適切な方法で紙に添加することで、紙の撥水・撥油性を向上できることを見出した。

以上の様に、本論文の結果はフッ素系化合物の内添処理による紙・モールド材料の撥水・撥油処理に関する基礎的および応用的な知見を得ることができ、今後のセルロース系生物材料の機能化、表面の効率的改質処理技術の展開に大きく貢献することができる。従って、審査員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。