

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成十五年度博士課程入学
氏名 袁 惠紅
指導教員名 空閑重則

Surface Modification of Cellulose and Their Application in Composite Field 「セルロースの表面修飾及び複合材料への応用」

「再生可能な資源」としてのセルロースの有効利用が注目されている。セルロースを利用した高性能を持つプラスチック、ナノコンポジットの研究と応用はその中の一つである。しかし、セルロースは親水性であるため、現在汎用されている非極性樹脂との混合、混練が困難である。そのため、セルロースを疎水化が応用につながる第一歩となった。過去二十数年間で、セルロースの酢酸、プロピオン酸など低分子試薬によるエステル化、有機シランカップリング剤によるエーテル化、無水マレイン酸グラフトポリマーによるグラフト化などの研究が多数報告されている。しかし、それらの研究では疎水効果に注目し、有機溶媒を用いる液相中に、或は試薬を加熱することにより、蒸気化させてからの気相での処理手法であった。

本研究では、実用性に注目し、表面エステル化の手法を用い、セルロースの疎水化処理方法を検討した。処理した試料に対し、疎水効果、繊維形態の変化、有機溶媒中そして非極性ポリマー中の分散性、マトリックスとの接着状況等物理的性質を調べた。同時に、化学反応の特徴、機構そして水酸基の置換特徴を検討した。

第二章において、セルロース系繊維を連続して、簡便に疎水化する目的で、気相アセチル化について述べる。無水トリフルオロ酢酸(TFAA)と酢酸(AcOH)或は無水酢酸(Ac₂O)と組み合わせ、常温下でセルロースのアセチル化が実現した。市販濾紙を使い、真空装置付きの密閉したガラス反応システムで30分間処理を行った。処理した試料は自動吸液メーターにより、吸水性の著しく低下したことと、ステキヒト試験に

溶液への浸透が遅くなること、そして高い水接触角であることから紙に高い疎水効果を与えたことが確認された (Figure 2-1)。又、アルカリ加水分解による滴定とXPSによる表面分析により、表面置換度が全置換度の10倍以上であることから、アセチル化は大部分が繊維の表層に起こったことが明らかとなった。

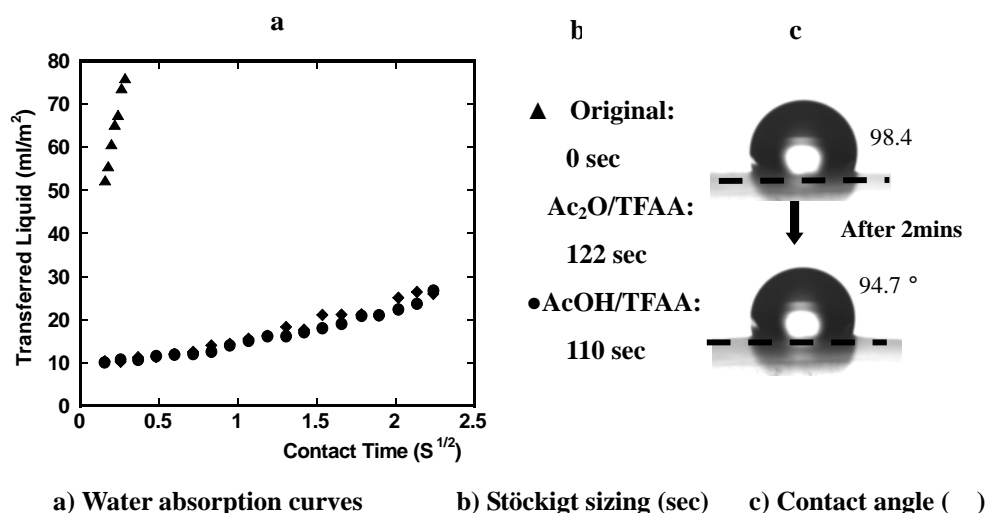


Figure 2-1. Hydrophobicity of filter paper treated with AcOH/TFAA or Ac₂O/TFAA vapor for 30min.

第三章ではセルロースの重水化反応と赤外分光法を活かし、第二章で記述した処理方法におけるセルロース水酸基の置換特徴を調べた。試料は結晶性の高い、マイクロフィブリルの配列性の高いホヤセルロース (*Halocynthia roretzi*) を用いた。まず、サンプルの重水化とその後水酸基への復活処理によって、試薬にアクセスできる水酸基をFT-IRで検出し、区別した。次に、この試料のTFAA/AcOH処理物のTFA基を除いた前後のFT-IRの差スペクトルにより、気相処理中にTFAAがセルロース中の水素結合の弱い水酸基と反応したことが分かった (Figure 3-1)。

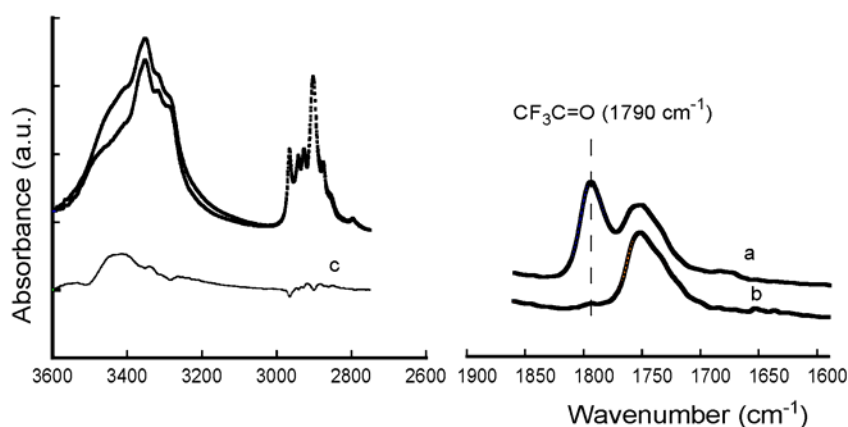


Figure 3-1. OH stretching band and C=O stretching band of ester group (a, b). Difference spectrum for (a) and (b) was shown as (c).

第四章では、セルロースをナノコンポジットへの応用の目的で、セルロース微結晶の疎水化について検討した。ホヤセルロース微結晶をモデル試料とし、イソ - 型とノーマル型のアルケニルコハク酸無水物 (ASA) がエステル化試薬を用いて、水系を経由した微結晶の表面疎水化反応を実現した。濃度 10% の ASA エマルジョンをホモジェナイザで調製し、硫酸加水分解で得られたナノスケールのセルロース微結晶のサスペンション中に入れ、十分に混合した後、マイクロポアのメンブレンフィルターによって水を除去し、105 で反応させた。理想の結晶サイズから微結晶表面の OH を計算し、これに基づいて、ASA の添加量を変動させ、最低消費量を探索した結果、表面 OH のモル数に 2 倍 (セルロース絶乾量の 0.57 倍に相当) 以上の ASA 添加量があれば、低極性の有機溶媒中に分散でき、十分な疎水効果を持てる微結晶が得られることが分かった。また、反応速度の議論では加熱時間は 30 分から 1h までが十分で、それ以上ではエステル化効果が同様であることが判明した。また、イソ型に比べ、ノーマル型の方が反応が速く、加熱時間の 30 分以内で飽和となった。イソ型を使う場合には 1h の加熱処理によって、全試料を均一に修飾することができる。元素分析と XPS の分析により、両種試料の全置換度は約 0.016 で、表面置換度が 0.1 であった。また、反応前後微結晶の形態と結晶性を TEM と X 線回折により、変化していないことが確認された (Figure 4-1,2)。

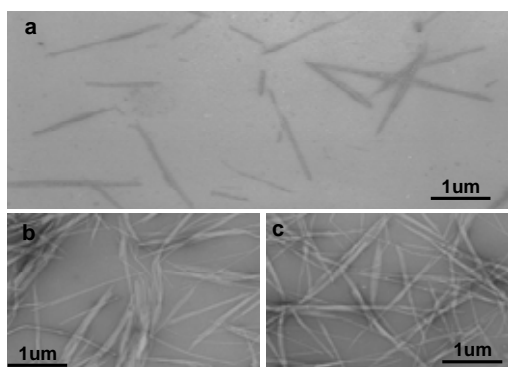


Figure 4-1. Electron micrographs of original and ASA-modified whiskers. (a) Original whiskers dried from water. (b) n-TDSA modified whiskers dried from 1, 4-dioxane, DS=0.0165. (c) *iso*-ODSA modified whiskers dried from 1, 4-dioxane, DS=0.0158.

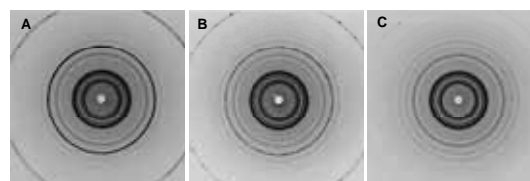


Figure 4-2. X-ray diffraction patterns of A: Original tunicin whisker, B: n-TDSA modified whisker and C: *iso*-ODSA modified whiskers.

これまでの報告によれば、セルロース微結晶を試料量の 4 倍の表面活性剤でコーティングすることによって、低極性のシクロヘキサン (比誘電率 () = 2.02) 中に分散はできる。しかし、大きな重量増がナノコンポジットへの応用に不可能となる。化学的 surface 修飾法では中低極性溶媒に分散できる疎水性微結晶が得られたが、比誘電率の 2.37 (トルエン) より低い溶媒中には分散できなかった。本実験の手法により、修飾された微結晶が 1, 4 - ジオキサン (= 2.209) 中に簡単に分散することができた。処理した微結晶をポリスチレンのトルエン溶液からキャストしたフィルムが均一性と透明性を示した (Figure 4-3)。

第五章では第四章で述べた実験に基づき、疎水効果が原試料の比表面積による影響を考察した。ASA で修飾した微結晶を水からオープン乾燥しても高い比表面積を持つことが窒素吸着測定と SEM 観察で判

明した。比表面積の低い CF11そして比表面積が高く、粘性も高いセリッシュ微結晶においては、いずれも疎水効果そしてマイクロフィブリルの保持効果がホヤ微結晶の試料より低いことがわかった(Figure 5-1)。

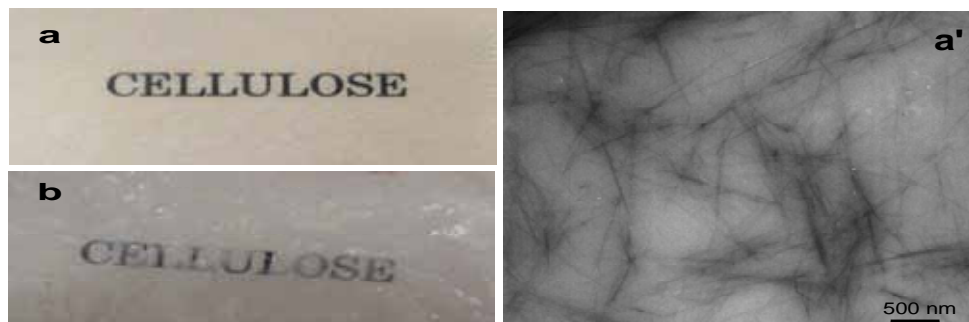


Figure 4-3. Cellulose whisker/polystyrene composite films cast from toluene. (a) ASA-modified whisker (20 % (w/w)) (b) Original whisker (5 % (w/w)). (a')Transmission electron microscope showing the disordered and dispersed modified whiskers in the PS matrix.

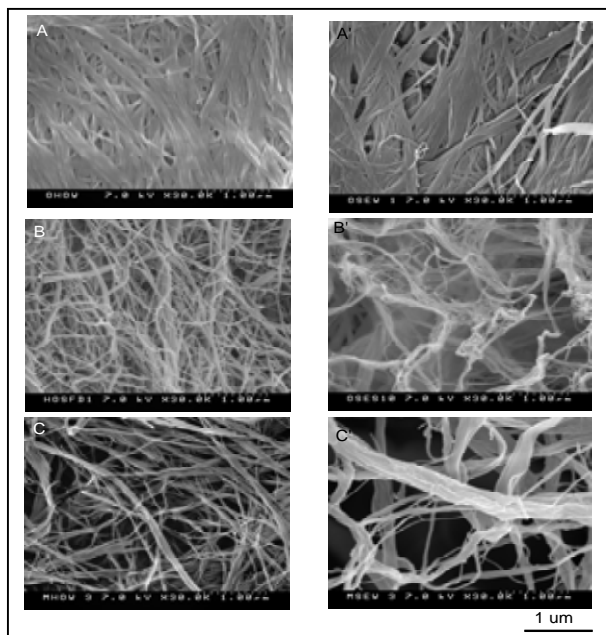


Figure 5-1 SEM images of cellulose treated with different methods. (A): Original tunicate whiskers dried from water; (B) Original tunicate whiskers with solvents xchange drying; (C) Surface acylated tunicate whiskers dried from water, DS = 0.016. A', B' and C' are the same but for Celish cellulose.

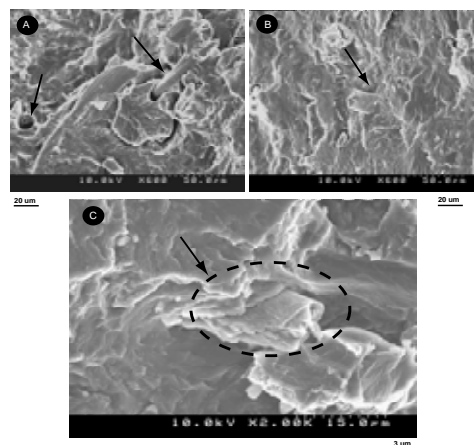


Figure 5-2 SEM images of fracture surface of the surface modified and original CF 11 / PP composites. (A): Original CF 11 (B): Modified CF 11 (C) Modified CF 11.

クロロホルム溶液からキャストしたホヤ微結晶 / ポリスチレンのコンポジットでは微結晶が均一にマトリックス中に分布したと、微結晶が網状でマトリックスと絡み合っていることが判明した。また、処理後の CF11 試料とポリプロピレン混練したコンポジットにおいては繊維とマトリックスとの接着性が向上したことが SEM 写真から明らかとなった(Figure 5-2)。