

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 袁 恵紅

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。この問題を解決するため、セルロースを疎水化する試みが行われてきた。過去十年ほどの間に、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、それらの研究においてはもっぱら有機溶媒中での処理が行われてきた。本研究では、実用プロセスへの応用を意図して、有機溶媒をもちいないセルロースの表面エステル化の可能性を検討した。その手法として、無水トリフルオロ酢酸の蒸気を用いる気相法、および水系での長鎖アルキル試薬(製紙用サイズ剤)の利用を検討した。そして処理試料について表面疎水化の程度、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を調べた。

第二章ではセルロース系繊維の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)と組み合わせにより、常温でセルロースの表面アセチル化を行った。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。処理した試料について、ステキヒト試験および自動走査吸液測定により吸水性の著しい低下、水接触角の顕著な増加を確認した。またアルカリ加水分解による滴定とX線光電子分光法(XPS)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を明らかにした。

第三章ではセルロースの重水化反応と赤外分光法を用いて、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反応の特徴を調べた。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を用いた。セルロース試料の水酸基を完全に重水素化したのちに短時間の軽水処理を行うことで、表面水酸基と内部水酸基を区別できるようにした。この試料についてTFAA/AcOH処理を行い、TFA基を除いた前後のFT-IRの差スペクトルから、気相処理による反応はセルロース表面の水酸基のうち水素結合の弱い成分と反応したことが分かった。

第四章ではナノコンポジットへの応用を意図してセルロース微結晶の疎水化を検討した。ホヤセルロース微結晶を試料とし、イソ型とノルマル型のアルケニルコハク酸無水物(ASA)をエステル化試薬として、水系を經由した微結晶の表面疎水化反応に成功した。すなわち、濃度10%のASAエマルジョンをホモジェナイザで調製して、硫酸加水分解で得られたセルロース微結晶の懸濁液と混合した後、メンブレンフィルターによって水を除去し、室温で完全に乾燥してから105℃で反応させた。微結晶のサイズから計算した表面水酸基の割合に基づいて、ASAの添加量を変えてASAの最小必要量を探索した。その結果、表面水酸基のモル数に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つ微結晶が得られることが分かった。反応速度については、加熱時間30分から1時間が十分であることが分かった。また、イソ型に比べ、ノーマル型の方が反応が速く、30分以内で飽和に達した。イソ型の場合には1時間の加熱が必要であった。元素分析とXPS分析から、両種試料の全体置換度は約0.016で、表面置換度は約0.1であった。またTEMとX線回折から、微結晶の形態と結晶性はエステル化処理によって変化しないことが分かった。

過去の研究において、セルロース微結晶を試料量の4倍の界面活性剤でコーティングすることにより低極性溶媒に分散可能にできることが知られている。しかしこの処理は多量の活性剤を消費し、また共有結合ではないためコンポジットへの応用には不利である。本研究の手法によれば、最小限のアルキル化試薬によって低極性溶媒に分散できる表面疎水化微結晶が得られた。またこの微結晶はポリスチレンのトルエン溶液と混ぜてキャストすることにより、微結晶がよく分散した均一性でほぼ透明なフィルムを与えた。

第五章では第四章で述べた実験に基づき、疎水効果に対するセルロース原料の比表面積の影響を調べた。ASAで表面エステル化した微結晶は水から直接乾燥しても大きな比表面積を維持することが窒素吸着測定とSEM観察で分かった。比表面積の低いセルロース粉末(Whatman CF11)および微細繊維化セルロース(ダイセル化学:セリッシュ)においては、いずれも疎水化効果そしてマイクロフィブリル形態の維持効果がホヤ微結晶よりも低かった。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ていた。エステル化処理したセルロース粉末試料は、ポリプロピレンと混練したコンポジットにおいてマトリックスとの接着性が向上したことがSEM写真から分かった。

以上を総合して本論文は、コンポジット材料への応用を意図しつつ、簡便かつ有機溶媒不要の処理による天然セルロースの改質法を基礎的見地から検討し、多数の重要な知見を提供している。したがって審査委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。