

論文審査の結果の要旨

吉田 穰

申請者氏名

本研究では、主に高機能材料・ナノ材料設計の観点からセルロースの新しい化学修飾について、反応条件、反応生成物の構造解析、および溶液・固体物性解析等を詳細に検討し、多くの重要な知見を蓄積することができた。セルロースの化学改質のための反応試薬としては、脂肪酸由来で安全・安価なアルキルケテンダイマー類（AKD）を選択し、一方、セルロース溶剤および反応媒体として、塩化リチウム/1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（LiCl/DMI）系を適用した。さらに、無溶剤条件における固体セルロースとAKDの反応条件を検討し、得られた生成物の構造・撥水性・加工性などを評価した。以下にその詳細を示す。

まず、詳細な調製条件を検討するため、融点の低いシス-9-オクタデセニルケテンダイマー（OKD）を反応試薬として選択し、分岐アルケニル鎖を持つセルロース β -ケトエステルの調製を行った。その際に、攪拌温度・攪拌時間・添加試薬量および得られたセルロース/OKD β -ケトエステルの置換度（DS）の関係を評価し、最適な反応条件を検討した。DSは最大2.1に達することが明らかになった。さらに、アルキル鎖形状の異なる各種AKDおよび脂肪酸無水物に最適条件を適用したところ、高置換度の新規セルロース/AKD β -ケトエステルおよびセルロース/脂肪酸エステルが得られた。

続いて、得られたアルキル鎖あるいはアルケニル鎖を有するセルロース/AKD β -ケトエステル類の特性解析を、X線回折・DSC分析・偏光顕微鏡観察などを用いて行った。置換度1.5以上のセルロース/AKD β -ケトエステル類は室温でゴム状固体であり、液晶形成による複屈折を示す。液晶相/等方相転移温度は150-175°Cであり、DSや導入された置換基の構造によって変化する。X線回折パターンから、セルロース/AKD β -ケトエステル類はセルロース骨格由来の結晶は持たないが、置換度が高くなるにつれてアルキル鎖長に対応する配向面間隔において回折ピークを有することを確認した。キャスト法によって調製したセルロース/AKD β -ケトエステルフィルムは高撥水性を示した。

一方、溶液¹³C-NMR解析において、セルロース/AKD β -ケトエステル類の中心部の炭素シグナルが消失するという極めて特異的な結果が得られた。しかし、固体¹³C-NMRにおいてはセルロース主鎖も含めた全ての炭素シグナルを検出できること、セルロース/脂肪酸エステル類の溶液¹³C-NMR解析においてはそのような特異的なスペクトルは得られなかったことから、 β -ケトエステル基を介して長鎖アルキル鎖あるいはアルケニル鎖を高密度に導入したことで発現した「特有の運動性制御挙動」であると考え、検討を進めた。

溶液中でのコンホメーション解析として、多角度光散乱計を付属したサイズ排除クロマトグラフィー（SEC-MALLS）を用いて検討した結果、セルロース/AKD β -ケトエステル類は半

屈曲性であり、上記の特異的溶液挙動を説明することはできなかった。そこで、分子中の各部位の運動性解析として、分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。その結果、セルロース/AKD β -ケトエステルのグルコース残基の平均速度はセルロース/脂肪酸エステルのグルコース残基の約10分の1であり、主鎖部分の運動性の制御挙動は計算科学の観点から立証された。

続いて、無溶剤反応を検討し、固体セルロースにAKDが導入可能であることを確認した。得られた反応生成物は、有機溶媒への溶解性から白色固体の「繊維状成分」と「有機溶媒可溶成分」に分画した。その際、生成物の収率や置換度は出発セルロース試料を選択する事で制御可能であった。得られた有機溶媒可溶成分はセルロース/AKD β -ケトエステル類であった。一方、繊維状成分は元のセルロースの結晶構造を残し、高い撥水性を有し、熱圧処理により成型可能となった。この手法を適用し、市販のAKD、アルケニル無水コハク酸 (ASA) および脂肪酸無水物 (FAA) を繊維表面に導入することで疎水化セルロースを調製した。得られた全ての疎水化HBKPがセルロースI型の結晶を残存しながら高い撥水性、有機溶媒への親和性を付与されていることを確認した。これらの得られた疎水化HBKPに超音波処理を行ったところ、全ての疎水化セルロースは解繊して幅約20nm、長さ約数ミクロンのナノファイバーが調製できた。

以上のように申請者は、新規ポリマーブラシ型セルロース誘導体類の調製、構造解析、特異的溶液物性、ナノファイバー化など広範にわたるセルロース化学に関する新しい基礎的な知見を見出し、特に当該セルロース誘導体類が他では認められない特異的な溶液物性を示すことを見出した点は画期的である。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。