

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成26年度博士課程入学

田中 修吉
指導教官 岩田 忠久

論文題目

長鎖と短鎖からなるセルロース混合エステルの合成と構造および物性に関する研究

近年、植物資源を原料とするバイオプラスチックは、石油資源の枯渇や地球温暖化の要因となる二酸化炭素の排出削減に寄与できる新しいプラスチックとして注目されている。しかし、先に量産化されたポリ乳酸などは、デンプンなどの可食性の植物資源を原料としている。そのため、地上最大量の非可食植物資源であるセルロースの利用拡大の重要性が高まり、セルロースの代表的な誘導体であるセルロースエステルに注目が集まっている。しかし、アセチル基やプロピオニル基といった短鎖アシル基を導入した従来の短鎖セルロースエステル（セルロースアセテートやセルロースアセテートプロピオネートなど）は、セルロース同士の分子間力の抑制が小さいため単独での熱可塑性に乏しい。そのため、大量の外部可塑剤を添加して成型加工性を向上させる必要があるが、外部可塑剤はブリードアウト（染み出し）や揮発などの課題を有し、セルロースエステルのプラスチック用途の適用範囲が限定される大きな原因となっている。一方で、嵩高い長鎖アシル基を内部可塑剤として機能させる長鎖セルロースエステルの検討も古くからなされてきたが、長鎖アシル基の低反応性が障害となり実用化には至っていない。

これに対して、長鎖アシル基と短鎖アシル基を併せ持つ長鎖短鎖セルロース混合エステルは、少量の長鎖アシル基（置換度およそ 1.0 以下）の範囲で幅広い物性を制御できる有望な材料である。これまで

にいくつかの合成検討がなされてきたが、そのプラスチックとしての材料物性について言及した報告例は少なく、実用化に向けた材料特性の検討は十分ではない。また、長鎖成分の低反応性を克服する効率的な合成手法の検討も課題である。

そこで本論文では、植物由来化合物を長鎖成分として利用する長鎖短鎖セルロース混合エステルに着目し、電気・電子機器などの部品や筐体に適用可能なバランスのとれた物性を持つバイオプラスチックを、効率的な製造方法で得るための合成処方と分子構造の解明を目的とした(Fig.1)。

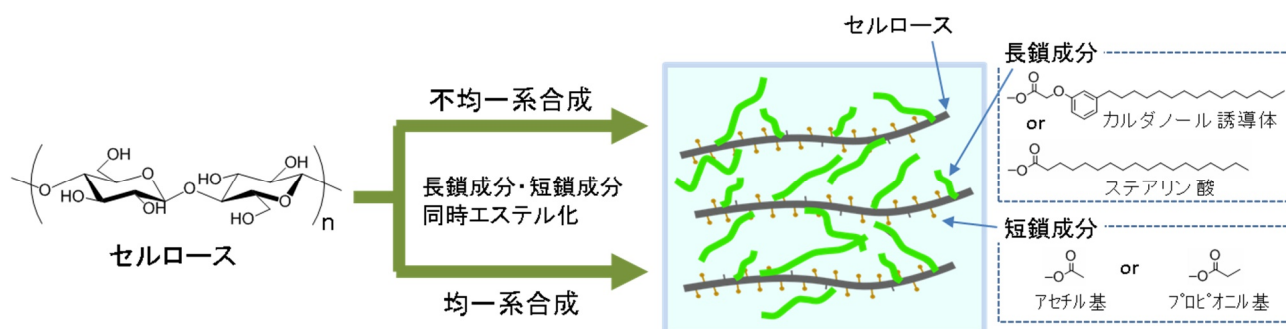


Fig. 1 長鎖短鎖セルロース混合エステルの合成と分子構造模式図

第一章「序論」では、セルロースの熱可塑プラスチック化について、長鎖短鎖セルロース混合エステルに関する既往の研究と筆者らによるこれまでの検討をまとめ、さらに本研究の目的を示した。

第二章「カルダノールを用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルの不均一系合成と反応溶媒の効果」では、カルダノール誘導体(3-ペンタデシルフェノキシアセチル(PA)基)を長鎖成分として、アセチル(Ac)基を短鎖成分として選択し、長鎖と短鎖をセルロースに同時に導入する長鎖短鎖セルロース混合エステル(セルロースアセテート-3-ペンタデシルフェノキシアセテート:CAPA)の不均一系プロセスによる合成を検討した。構造や極性の異なる12種類の溶媒を用いて系統的に検討した結果、溶媒のセルロースに対する親和性、および溶媒の極性が、長鎖成分や短鎖成分のセルロースとの反応性に影響を及ぼすことを見出した。各溶媒のセルロースとの親和性と長鎖成分の反応性をプロットした図をFig. 2に示す。セルロースとの親和性が高い溶媒は、セルロース結晶間のより内部・深部までの浸透・膨潤、それに伴う立体障害の大きな長鎖成分のセルロース内部への浸透の促進によって、長鎖成分の反応可能な領域を拡大し、長鎖成分の高い反応性をもたらす。また、溶媒の極性は、長鎖成分と短鎖成分の反応比を変化させるが、これは反応触媒であるジメチルアミノピリジン(DMAP)の活性が影響していると推測される。特に、ジメチルホルムアミド(DMF)やピリジンなどの、中程度の塩基性を有し、セルロースとの高い親和

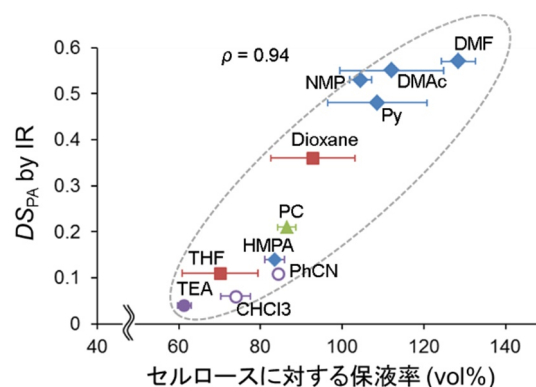


Fig. 2 反応溶媒のセルロースに対する保液率(親和性)と長鎖成分の反応性との相関

する親和性、および溶媒の極性が、長鎖成分や短鎖成分のセルロースとの反応性に影響を及ぼすことを見出した。各溶媒のセルロースとの親和性と長鎖成分の反応性をプロットした図をFig. 2に示す。セルロースとの親和性が高い溶媒は、セルロース結晶間のより内部・深部までの浸透・膨潤、それに伴う立体障害の大きな長鎖成分のセルロース内部への浸透の促進によって、長鎖成分の反応可能な領域を拡大し、長鎖成分の高い反応性をもたらす。また、溶媒の極性は、長鎖成分と短鎖成分の反応比を変化させるが、これは反応触媒であるジメチルアミノピリジン(DMAP)の活性が影響していると推測される。特に、ジメチルホルムアミド(DMF)やピリジンなどの、中程度の塩基性を有し、セルロースとの高い親和

性を示す溶媒は、CAPA の不均一系合成プロセスに適した溶媒であることが分かった。これらの溶媒中で合成された本樹脂は、DS 2 前後の短鎖成分と DS 0.5 前後の長鎖成分を有し、電子機器などの筐体向けに適した曲げ強度(ca. 50 MPa)を示した。また、熱分析や X 線分析によって、樹脂中に未反応のセルロースやセルローストリアセテートの結晶が含まれることが明らかになった。これらの結果から、不均一系合成における反応イメージを作成した(Fig.3)。

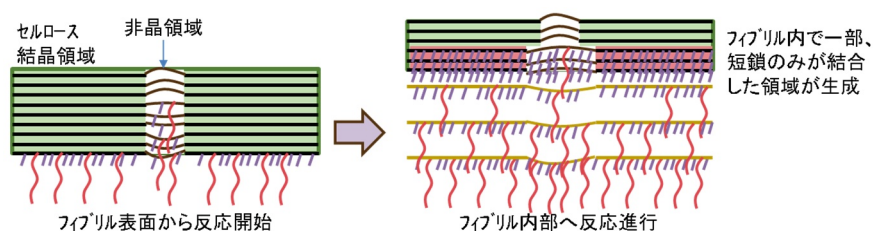


Fig. 3 不均一系合成プロセスの反応イメージ

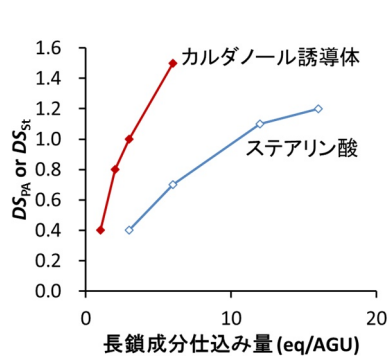


Fig. 4 仕込量に対する長鎖成分の結合量 (DS)

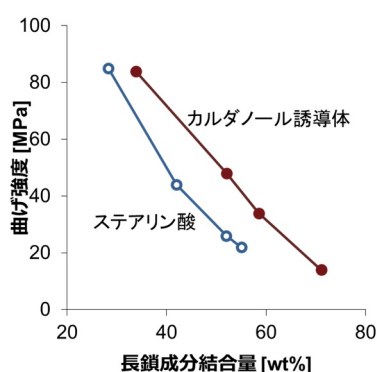


Fig. 5 長鎖成分結合量が曲げ強度に及ぼす影響

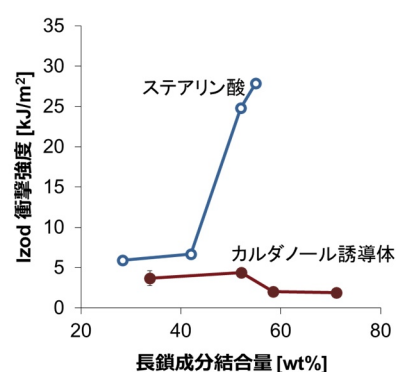


Fig. 6 長鎖成分結合量が耐衝撃性に及ぼす影響

第三章「2種類の長鎖短鎖セルロース混合エステルにおける長鎖成分の構造の影響」では、2種類の植物由来長鎖成分（カルダノール誘導体（PA基）、ステアリン酸（St基））と短鎖成分（Ac基）を有する長鎖短鎖セルロース混合エステル、CAPA および CAS（セルロースアセテート - ステアレート）を DMAc/LiCl 均一系で合成し、長鎖成分の構造がその力学特性や熱特性に及ぼす影響について調査した。長鎖成分の仕込量を変化させることで、DS 0.4 ~ 1.5 の長鎖成分を有する長鎖短鎖セルロース混合エステルが得られた(Fig.4)。各生成物の曲げ強度、衝撃強度を Fig.5 および Fig. 6 に示す。2種類の長鎖成分を比較した結果、カルダノール誘導体を導入した CAPA は PA 基中の芳香環の影響でセルロース主鎖が剛直化し耐衝撃性が低いレベル(2 ~ 4 kJ/m²)に留まったのに対して、ステアリン酸を導入した CAS は反応効率および曲げ強度は CAPA よりやや低いものの、耐衝撃性が大幅に向上(~27 kJ/m²)することが判明した。熱分析や X 線分析により、長鎖と短鎖の混在で長鎖成分の結晶性が低下し、柔軟な長鎖成分の

領域が形成されて CAS の耐衝撃性が向上したことが示された。長鎖成分と短鎖成分の導入比率を検討した結果、ステアリン酸を DS 0.4 ~ 0.7 程度に調整した際に曲げ強度(> 40 MPa)と耐衝撃性(> 5 kJ/m²)を両立するバランスのとれた物性が得られることが判明した。

Table 1 各種合成方法による長鎖短鎖セルロース混合エステルの物性

No.	溶媒／ 触媒	エステル 化剤	長鎖 成分 DS	短鎖 成分 DS	長鎖成分 反応率 [%]	DSC T_g [°C]	曲げ試験		Izod 衝撃強度 [kJ/m ²]
							強度 [MPa]	弾性率 [GPa]	
CAS1-5	ジオキサン 過塩素酸	混合 酸無水物	St 0.40	Ac 2.6	2%	137			測定不可
CAS1-6	ジオキサン 硫酸	混合 酸無水物	St 0.27	Ac 2.3	3%	155	93	2.1	6.7
CAS2-2	ピリジン	酸クロリド	St 0.38	Ac 2.3	50%	151			< 2.0
CPS2-1	ピリジン	酸クロリド	St 0.30	Pr 2.1	60%	128	77	2.4	5.5
CPS2-2	ピリジン	酸クロリド	St 0.39	Pr 2.0	56%	115	61	1.9	7.3
CPS2-3	ピリジン	酸クロリド	St 0.79	Pr 1.9	79%	95	40		8.9

第四章「セルロースステアレート系混合エステルの不均一系合成とその物性」では、第二章、第三章で得られた知見を基に、長鎖成分としてステアリン酸を用いた長鎖短鎖セルロース混合エステルの不均一系合成を試みた。エステル化剤に酸無水物もしくは酸クロリドを用い、短鎖成分としてアセチル基とプロピオニル基を選択して、高い反応効率と優れた物性の両立に向けた合成処方および分子構造を検討した。得られた生成物の組成および物性を Table 1 にまとめる。ジオキサン中で酸無水物を用いたエステル化の場合、反応効率（転化率：仕込んだステアリン酸量に対する導入されたステアロイル基量の割合）は 2~3%と低いレベルに留まり、反応溶液中のパルプ濃度も 1 w/v%が上限で大量の溶媒（ジオキサン）の使用が必要であった。これに対して、ピリジン中で酸クロリドを用いたエステル化の場合、絶乾や溶媒置換などの煩雑な前処理なしで、より高いパルプ濃度(2.5 w/v%)で高い反応性（ステアリン酸の転化率 60%前後）を示した。塩化ステアロイルと塩化アセチルの同時反応による CAS 合成では、十分な物性を有する材料を得ることはできなかったが、塩化アセチルを塩化プロピオニルに代替することで、バランスのとれた物性を有する長鎖短鎖セルロース混合エステル、セルロースプロピオネート - ステアレート(CPS)の高効率な合成に成功した。得られた生成物の熱分析および X 線分析の結果、不均一系合成における長鎖成分と短鎖成分の偏在度合いが生成物の物性に大きな影響を及ぼすと同時に、偏在度合いはエステル化処方や短鎖成分の構造によって影響を受けることが明らかになった。

第五章「総括」では、本研究で得られた結果をまとめ、長鎖短鎖セルロース混合エステルの効率的な合成と材料物性の両立についての知見をまとめた。また、本研究で得られた成果の意義と、今後の課題について述べた。