

# Studies on structures and properties of cellulose-based functional films prepared using aqueous alkali/urea systems

その他のタイトル	水系アルカリ-尿素系を用いて調製した機能性セルロース系フィルムの構造と特性
学位授与年月日	2013-09-27
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00006411">http://doi.org/10.15083/00006411</a>

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 YANG Quanling  
(楊 全嶺)

再生セルロース繊維・フィルムは元のセルロースと化学構造は同じであるが、溶解-再生-成形処理することで初めて、衣料用、医療用、分離用、包装用等の機能が発現する。特に濃水酸化ナトリウムに溶解パルプを浸漬して圧搾後、二硫化炭素を添加して調製するセルロースのビスコース溶液（ザンテート溶液）から製造されるビスコースレーヨン繊維、セロファンは現在でも重要な商品として広く用いられており、戦前戦後を通じてレーヨン産業は日本の基幹産業の一つであった。しかし、溶剤成分である二硫化炭素の回収過程で有毒な硫化水素ガスが発生するため、その規制の厳格化とともに日本の企業はビスコースレーヨン製造からほとんどが撤退し、その生産拠点は中国やインド等のアジアの開発途上国に移動している。しかし、それらの国々でも環境問題の要因となるため、ビスコース法に代わる新しいセルロース溶剤の開発とそれを用いた再生セルロース繊維・フィルム製造プロセスの開発が求められていた。

このような背景から、中国武漢大学化学科では新しいセルロース溶剤として、水酸化ナトリウム水溶液に安全な尿素を添加する新しいセルロース溶解システム「アルカリ-尿素系」とその溶液からの再生セルロース製造技術を開発した。申請者である Yang 氏はその武漢大学で修士の学位を取得し、中国国費留学生として本学の博士課程に入学し、引き続き同じ水系アルカリ-尿素系を用いて調製した機能性セルロース系フィルムの構造と特性解析をテーマとした。すなわち、本溶剤系で得られる再生セルロースフィルムの高機能化に向けて、セルロースの再生-乾燥方法の検討、フィルムの酸素バリア特性の評価と付与、強度特性解析、耐水性の向上などを主眼に新たな研究を進めた。

まず、綿リントーセルロースを水酸化ナトリウム-尿素系水溶液あるいは水酸化リチウム-尿素系水溶液を $-12^{\circ}\text{C}$ に冷却することで溶解させ、得られたセルロース溶液を種々の酸あるいは有機溶剤中で再生-水洗することで、再生セルロースヒドロゲルフィルムを調製し、さらにそのヒドロゲルフィルムを様々な条件で乾燥することによって得られる再生セルロースフィルムの特性を解析した。その結果、セルロースを溶解する際に高濃度化が可能な LiOH/尿素系の方が、NaOH/尿素系よりもフィルムの高密度化と高い酸素バリア性が発現した。さらに、同じ LiOH/尿素系セルロース溶液からの再生でも、中和によって急速なセルロースの再生が起こる硫酸水溶液系よりも、アセトンなどの有機溶剤中での再生処理の方が、高密度で高い酸素バリア性のある再生セルロースフィルムが得られた。再生温度、ヒドロゲルの乾燥処理条件等も詳細に検討した結果、再生セルロースフィルムのセルロース II 型の結晶化度が高く、フィルムの密度が高いほど高い酸素バリア性、引張破断強度、引張弾性率、破壊仕事となることが判明した。最適条件で調製した再生セルロース

フィルムの乾燥条件での酸素透過度は測定限界以下となり、既存のいかなる石油系酸素バリア高分子フィルムや、市販セロファンよりも高い酸素バリア性を発現した。しかし、セルロースが親水性であるため、高湿度下では酸素透過度が増加してしまう（すなわち、酸素バリア性が低下してしまう）課題も明らかになった。80%相対湿度下では、乾燥状態（0%相対湿度）の1000倍近い酸素透過度となってしまった。これらの結果から、セルロース系材料の一般的な課題でもあるが、アルカリ尿素系からの再生セルロースフィルムの課題としても、耐水性の付与、高湿度下での酸素バリア性の付与が必要となる。

そこで、ナノクレーであるモンモリロナイト（MTM）あるいはサポナイト（SPN）とアルカリ尿素系再生セルロースとの複合化を検討した。まず、ナノクレーをアルカリ尿素系水溶液に分散させ、冷却後セルロースを添加して溶解させてキャスト再生乾燥させ、再生セルロース/ナノクレー複合化フィルムを調製し、各種物性を評価した。その結果、ナノクレーはセルロース基材中で剥離してナノ分散しており、ナノクレーの添加率を最適化することにより、高い光学透明性、高い機械特性（引張破断強度、弾性率、破壊仕事）、低線熱膨張率（低いほど熱安定性高い）、表面疎水化という特性の向上が発現した。また、高湿度下での酸素透過度が、ナノクレー無添加に比べて50%以下に低下し、市販石油系高分子フィルム以上の酸素バリア性を付与することができた。この結果は、添加したナノクレーがセルロース基材中でナノ分散することにより酸素透過経路が減少する機構によって説明できた。

アルカリ尿素系再生セルロースのさらなる耐水性付与を目的として、製紙工程で効率的なサイズ剤として用いられるアルキルケテンダイマー（AKD）によるフィルムの表面処理を検討した。すなわち、再生セルロースフィルムを表面がカチオン性のAKD微粒子/水分散液に浸漬一乾燥処理して得られるAKD処理再生セルロースフィルムの各種物性を評価した。その結果、0.1%程度のAKDの低添加率で、光学透明性や機械特性を維持しながら、水滴接触角を40°程度から100°以上に疎水化することができた。さらに、高湿度下での酸素透過度を50%以下に低下させることができ、再生セルロースフィルムの表面疎水化によってフィルム全体としての高湿度下での酸素バリア性の向上を達成できた。また、関連してセルロース/AKD界面での化学結合の存在を証明することができた。

以上のように、本研究によってアルカリ尿素系という、次世代の環境適合性のあるセルロース溶剤から得られる再生セルロースの各種物性を評価でき、ナノクレーやAKDとの複合化によって高湿度下での酸素バリア性や耐水性を効率的に付与することができることを明らかにした。これらの結果は、バイオマスとして地球上で最大の年間生産量、蓄積量のセルロースの有効利用を進め、石油系材料に一部代替可能な優れた特性を明らかにすることができたことから循環型社会の構築に貢献できるものと期待される。以上のようにYang氏の研究成果は、学術的にも応用一実用化技術としても重要と判断でき、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。