

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者氏名 田中 修吉

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。地上最大量の非可食植物資源である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の中で、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、従来のセルロースエステルに必要な外部可塑剤を添加することなく成型加工可能な熱可塑性を有し、かつ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。

第1章の序論に引き続き、第2章では、カシューナッツの殻液から得られる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と、長鎖成分のセルロースとの反応性との間の相関関係を見出した。すなわち、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。特に、ジメチルホルムアミドやピリジンなどの、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。

第3章では、2 種類の植物由来長鎖成分（カルダノール誘導体（PA基）および植物油脂から得られるステアリン酸（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検討した。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)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。

第4章では、第2章及び第3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もしくは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。その結果、酸クロリドを用い、短鎖成分をアセチル基からプロピオニル基に変更することで、目標物性(曲げ強度 > 50 MPa、衝撃強度 > 5 kJ/m²)を満たす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。

以上、本論文では、長鎖成分・短鎖成分の種類、および合成処方の最適化(反応溶媒、エステル化剤)により、優れた材料物性を有する長鎖短鎖セルロース混合エステルを高い反応効率で得ることができた。ステアリン酸とプロピオン酸の酸クロリドを用いて簡便に合成されるセルロースプロピオネート-ステアレート(CPS)は、新しいセルロース系バイオプラスチックの実用化の扉を開く有望な材料であることを示せた。よって、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。