

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 藤澤 秀次

近年、循環型社会構築へ向け、地球上にもっとも豊富に存在する植物資源であるセルロースの材料利用が重要視されている。セルロースは天然において、セルロースマイクロフィブリルという結晶性ナノフィブリルを形成している。高等植物中のセルロースマイクロフィブリルは、高アスペクト比（幅～3 nm，長さ1 μm 以上）、高結晶弾性率（～140 GPa）、高強度（2～3 GPa）などの優れた物性を有し、植物体を支持する役割を担っている。これら特徴を活かし、セルロースをポリマーの補強材として利用する研究が近年注目されている。しかし、課題として、①ポリマー中でセルロースナノフィブリルの分散性が悪い、②セルロース/ポリマー界面での相互作用が弱い、という点があげられる。セルロースナノフィブリルの補強効果を最大限に発揮するためには、ナノフィブリル表面改質による上記課題の解決が必要である。本研究では、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル（TOCN）のカルボキシル基を足場としたセルロースナノフィブリル表面選択的改質を行い、その補強効果について考察した。

針葉樹漂白クラフトパルプから調製した TOCN 表面のカルボキシル基に対して選択的に化学改質を行った。改質には n-アルキルアミン（ $C_nH_{2n+1}-NH_2$ ， $n=10\sim 18$ ）および末端アミン化ポリエチレングリコール（PEG-NH<sub>2</sub>， $n=23, 48$ ）を用い、イオン結合による導入を検討した。アミンの導入はカルボキシル基に選択的であり、X 線回折スペクトルから、表面改質後も TOCN はセルロース I 型の結晶構造および結晶サイズを維持していることが確認された。元素分析から、これらアミンは TOCN 表面の全てのカルボキシル基に選択的かつ等モル比率で導入されていることが確認された。すなわち、本手法はセルロースナノフィブリル表面に選択的な改質であると言える。一般的にセルロースナノフィブリルの表面改質は、表面の水酸基に対して行われるため、最終的にナノフィブリル結晶内部の水酸基にまで反応が進み、結晶性ナノフィブリルの長所が失われてしまうという課題があった。一方で、TOCN 表面に高密度（～1.7 groups nm<sup>-2</sup>）に導入されているカルボキシル基を足場として用いることでセルロースナノフィブリル表面を選択的に改質できた。

これら表面改質 TOCN の溶媒分散性を調べたところ、表面改質により TOCN が水やジメチルホルムアミドなどの極性溶媒だけでなく、様々な有機溶媒中で安定にナノ分散することが分かった。表面改質前の TOCN は表面カルボキシル基の電離によって反発するため、高誘電率を有する溶媒中でしか分散できない。一方で、表面改質後の TOCN は、表面に高密度に導入された鎖間の浸透圧力によって、それ以外の有機溶媒中でも安定にナノ分散した。特にアルキルアミンよりも高分子量を有する PEG-NH<sub>2</sub> を用いた場合（PEG-TOCN）、フィブリル間でより高い浸透圧力を得ることができるため、クロロホルムやトルエンなど

の非極性溶媒中でも分散した。このように、セルロースナノフィブリル表面を選択的に改質することで溶媒分散性を制御できた。

PEG-TOCN/クロロホルム分散液と PLLA (生分解性プラスチックのポリ乳酸) /クロロホルム溶液を混合し、キャスト乾燥によりフィルムを作製した。TOCN 濃度はフィルム重量の 0~1.0 %となるように混合した。得られたフィルムを 185°Cで熔融, 急冷することで PLLA マトリックスを非晶化させ, 厚さ約 100  $\mu\text{m}$  の PEG-TOCN/PLLA ナノコンポジットフィルムを得た。得られたフィルムは PLLA 単独フィルムと同様に透明であり, 波長 600 nm の可視光透過率は約 90%であった。フィルム断面の透過型電子顕微鏡観察から, PEG-TOCN は PLLA マトリックス中で均一に分布しており, ナノフィブリル単位で分散していることが確認された。一般的に表面の極性が高いセルロースナノフィブリルを PLLA 中でナノ分散させることは困難であるが, TOCN の表面改質を行うことで可能となった。

フィルムの力学物性を引張試験により評価したところ, PEG-TOCN 添加量に伴ってフィルムのヤング率・最大強度が増加した。ヤング率の増加傾向は, 理論式である Halpin-Tsai 式, Voigt-Reuss 式と極めてよく一致しており結晶性セルロースナノフィブリルの補強効果を最大限に発揮できたと言える。さらに, 1 wt%の添加で破断仕事は 52%増加した。一般的に, セルロースと PLLA の界面相互作用は弱く, 得られるコンポジットの破断仕事は著しく減少する。一方で, PEG-TOCN/PLLA ナノコンポジットフィルムは, 表面 PEG 鎖と PLLA マトリックスと相溶化しており, TOCN に効率的に応力が伝わったと考えられる。また, 単層カーボンナノチューブを用いて PLLA コンポジットを調製し比較実験を行ったところ, PEG-TOCN/PLLA ナノコンポジットのほうが高い透明性と優れた力学物性を示した。

PEG-TOCN 添加による PLLA の結晶化挙動の変化を示差走査熱量測定によって評価した。PEG-TOCN 添加量に伴って, 等速昇温過程 (20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) で PLLA の冷結晶化温度が低下し, 冷結晶化エンタルピーが増加した。また, 85~120  $^{\circ}\text{C}$  で等温結晶化挙動を調べたところ, どの温度においても半結晶化時間が低下した。すなわち, PEG-TOCN 添加によって PLLA の結晶化が促進されたことが分かった。これらは, 大比表面積を有する TOCN 表面に高密度に担持されている PEG 鎖によって効率的に起こったと考えられる。さらに, 5 分間等温結晶化を行った PEG-TOCN/PLLA ナノコンポジットは PLLA 単独よりもガラス転移領域以上において優れた熱寸法安定性を示した。

以上のように, TOCN の表面選択的な疎水化スイッチ機能により, 多くの疎水性プラスチック基材とのナノ複合化が可能になり, 従来法では得られない優れた機能が発現することが見いだされ, そのメカニズム等の基礎的知見を得ることができた。これらの研究成果は, 学術的にも応用-実用化技術としても重要である。従って, 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。