

| | |
|----------|--|
| 氏名 | まつ 松 むら 村 ひろ 裕 ゆき 之 |
| 学位(専攻分野) | 博士 (エネルギー科学) |
| 学位記番号 | エネ博第60号 |
| 学位授与の日付 | 平成15年3月24日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 研究科・専攻 | エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻 |
| 学位論文題目 | Efficient Utilization of Biomass through Esterification of Cellulosics (セルロース原料のエステル化によるバイオマスの有効利用に関する研究) |
| 論文調査委員 | (主査) 教授 坂 志朗 教授 牧野 圭祐 助教授 河本 晴雄 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、バイオマス資源の有効利用の観点から、セルロースエステルの中で最も生産量の多いセルロースアセテートを、低品位の木材パルプから調製する溶解エステル化法と、繊維状部分エステル化法による新規な熱可塑性のセルロース系ナノコンポジットの創製について論じた結果をまとめたもので、序論と5章からなる本論及び結論で構成されている。

序論では、本研究の背景、目的、意義及び構成を述べている。

セルロースは地球上で最も多量に存在する有機物であり、かつ再生可能なバイオマスであるため、これを有効利用することは極めて重要である。その一つとして、セルロースをエステル化し、熱可塑性、溶解性を付与して利用する方法があるが、現在一般に用いられているセルロースの溶解エステル化法には、資源の有効利用という観点から、これまで不可能とされてきた α -セルロース含量90%以下の低品位の木材パルプを利用すること、製造プロセスを簡素化すること、及び付加価値を向上すること、といった解決すべき課題があることを示した。

第1章では、低品位の針葉樹溶解パルプを原料としてセルロースアセテートを調製した際の問題点について論じている。

溶解エステル化法により、低品位の針葉樹溶解パルプからセルロースアセテートを調製すると、酢酸/無水酢酸/硫酸の反応系に多くの不溶解残渣が存在し、利用上の大きな障壁となることが判明した。そこで、不溶解残渣のキャラクタリゼーションを行った結果、不溶解残渣は、セルロースアセテートとグルコマンナンアセテートで構成されており、その生成には、これら両アセテートが相互作用して会合体を形成する物理化学的要因と、これらポリマーがパルプ繊維中に存在することによる微細構造的要因が関与していることを明らかにした。

第2章では、低品位の針葉樹溶解パルプから調製したセルロースアセテートの反応系における不溶解残渣の低減法について論じている。

第1章で得られた結果を基に、不溶解残渣生成の物理化学的要因及び/又は微細構造的要因を取り除くことを試みた。その結果、塩化メチレン等のグルコマンナンアセテートの良溶媒を添加することで不溶解残渣を低減し得ることを明らかにした。

また、酢酸と硫酸の混合液を用いた原料パルプの前処理や硫酸触媒の増量によるグルコマンナンの分解が、パルプの微細構造の破壊にもつながり、不溶解残渣を低減し得ることを見出した。

第3章では、低品位の広葉樹溶解パルプを原料としてセルロースアセテートを調製した際の問題点とその改善策について論じている。

低品位広葉樹溶解パルプを原料としてセルロースアセテートを調製すると、針葉樹パルプと同様に、反応系に多量の不溶解残渣が存在した。しかしながら、この不溶解残渣は、セルロースアセテートとキシランアセテートの会合体であり、針葉樹パルプとは異なるものであった。この不溶解残渣の低減法について検討した結果、反応系にジクロロ酢酸等のキシランアセテートの良溶媒を添加することが有効であることを明らかにした。

第4章では、繊維状部分エステル化法による新規な熱可塑性のセルロース系ナノコンポジットの創製について論じている。木材パルプが本来有する微細構造を維持しながら不均一に部分エステル化する繊維状エステル化法について検討した結果、簡易なプロセスで、実用上十分な強度を有する熱可塑性のナノコンポジットを調製し得ることを明らかにした。また、得られたセルロース系ナノコンポジットが、従来の均一な部分エステル化物に比べて、高い生分解性を有するなどの特性も明らかにした。

第5章では、第4章で得られたセルロース系ナノコンポジットの微細構造を原子間力顕微鏡を用いて調べた結果を基に、ナノコンポジットの生成機構について論じている。

本研究のナノコンポジットは、木材パルプ繊維のマイクロフィブリル又はそれらの集合体の表面から内部にかけてエステル化され、中心部は数十ナノメートルの未反応セルロースが存在するナノファイバーであり、これを熱圧すると、表層部のセルロースエステルが可塑化し、内部に未反応セルロースを包含するナノコンポジットが形成されることを明らかにした。

結論では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の研究課題と展望を述べている。

本研究により、従来のセルロースの溶解エステル化法では利用が困難であった低品位の木材パルプをセルロースアセテートの原料として用い得ることを示した。更に、繊維状部分エステル化法では、新規な熱可塑性のセルロース系ナノコンポジットを創製する方法を提案し、バイオマス資源の有効利用の観点から極めて意義深いものであることを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、バイオマス資源の有効利用の観点から、セルロースエステルの中で最も生産量の多いセルロースアセテートを低品位の木材パルプから調製する溶解エステル化法と繊維状部分エステル化法による新規なセルロース系ナノコンポジットの創製についての研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

低品位の針葉樹溶解パルプ及び広葉樹溶解パルプを原料として、溶解エステル化法によりセルロースアセテートを調製した結果、いずれの場合にも、反応系に多くの不溶解残渣が生成し、利用上の障壁となることが判明した。そこで、不溶解残渣のキャラクタリゼーションを行った結果、針葉樹パルプの場合はセルロースアセテートとグルコマンナンアセテートが、広葉樹パルプの場合はセルロースアセテートとキシランアセテートが不溶解残渣を構成していることを明らかにした。更に、不溶解残渣の生成には、これら両アセテートが相互作用して会合体を形成する物理化学的要因、及びこれらポリマーがパルプ繊維中に存在することによる微細構造的要因が関与していることを見出した。

次いで、これら不溶解残渣の低減法について検討した結果、針葉樹パルプの場合、グルコマンナンアセテートの良溶媒を、広葉樹パルプの場合、キシランアセテートの良溶媒を、それぞれ反応溶媒の一部として添加することが有効であることを明らかにした。また、グルコマンナンを低分子化するような前処理がパルプの微細構造の破壊にもつながり、不溶解残渣を低減し得ることを見出した。

一方、木材パルプが本来有する微細構造を維持しながら不均一に部分エステル化する繊維状部分エステル化法について検討した結果、簡易なプロセスで実用上十分な強度を有する新規な熱可塑性ナノコンポジットを調製し得ることを明らかにした。また、このナノコンポジットが、従来の均一な部分エステル化物に比べて、高い生分解性を有することを見出した。更に、原子間力顕微鏡等を用いた構造解析により、その生成機構を明らかにした。

以上、本研究は、従来のセルロースの溶解エステル化法では利用が困難であった低品位の木材パルプをセルロースアセテートの原料として用い得る方法を示した。更に、繊維状部分エステル化法による新規な熱可塑性のセルロース系ナノコンポジットを創製する方法を提案しており、バイオマス資源の有効利用の観点から極めて意義深いものである。よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月17日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。