

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	Melissa AGUSTIN
論文題目	Thermal Stabilization of Nanocellulose by Chemical Modification (化学修飾によるナノセルロースの耐熱性向上)		
(論文内容の要旨)			
<p>The utilization of cellulose has recently expanded into applications that take advantage of its deconstructed fibers, a material known as nanocellulose. Among the various applications of nanocellulose, its use as a reinforcing filler has drawn tremendous interest among researchers. The inherent excellent mechanical properties of crystalline nanocellulose, which was reported to be as strong as Kevlar, make it a good candidate as reinforcing filler in polymer composite preparation. The poor thermal stability of nanocellulose, however, limits its potential to reinforce polymer matrices with high melting points such as polyamide or polycarbonate. In order to expand the application of nanocellulose to reinforce polymer matrices with high melting points ($>220^{\circ}\text{C}$), this study was conducted to improve the thermal stability of nanocellulose by chemical modification.</p> <p>In Chapter 2, acetylation, which is the simplest and most commonly used chemical modification technique for cellulose, was carried out on bacterial cellulose (BC), which was chosen to eliminate the effect of hemicellulose. The effect of degree of polymerization (DP) on the thermal stability of BC before and after acetylation was studied systematically. BC with varying viscosity-average degree of polymerization (DP_v, 1100, 500 and 300) were prepared by acid hydrolysis and were acetylated to a degree of substitution (DS) of about 0.4. Based on the results of thermogravimetric analysis (TGA), thermal stability decreased with decreasing DP_v, which was attributed to the increase in the number of reducing ends (REs) as DP_v decreased. Acetylation improved the thermal stability of BC and the degree of improvement increased with decreasing DP. Furthermore, it was found out that possible protection of reducing ends by acetyl group contribute to the high degree of improvement in thermal stability in BC with low DP.</p> <p>The effect of the structure of the esters on thermal stability of nanocellulose was evaluated and the results were presented in Chapter 3. BC nanofibers (DP_v of 1100) and nanocrystals (DP_v of 300) were esterified to a DS of about 0.40 with various types of esters: short and long straight-chain; cyclic (adamantoyl, ADM); aromatic (benzoyl, BNZ); and branched (pivaloyl, PIV). TGA results showed that the temperature at maximum weight loss rate (T_{max}) increased after esterification but the structure of the ester groups showed no</p>			

varying effect on T_{max}. Esters with straight aliphatic chain showed lower 5% weight loss temperature (WLT) than those of the bulky esters of ADM, BNZ, and PIV. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry analysis revealed that deprotection or the removal of the ester groups was found to be the main event occurring at the initial stage of thermal degradation of nanocellulose esters. From the structure and types of pyrolysis products, it was found that straight-chain esters deprotect by condensation reaction which was proposed to be driven by the presence of alpha hydrogens. Bulky esters of ADM, BNZ, and PIV which do not possess alpha hydrogens deprotect by direct ester bond cleavage. Deprotection by direct ester bond cleavage was found to require higher temperature than deprotection by condensation reaction, thus resulting to higher 5% WLT of ADM, BNZ, and PIV esters than those with straight chain esters.

The thermal stability of nanocellulose esters was further evaluated in Chapter 4 by investigating their resistance against thermally-induced depolymerization and discoloration. Films of BC esters with and without α -hydrogens were heated isothermally at various temperatures for 1h in nitrogen or in air. The changes in molecular weight distribution of the residual cellulose were evaluated by gel permeation chromatography. Results showed that esterification alters the rate of thermally-induced depolymerization of nanocellulose. BNZ and PIV esters without α -hydrogens showed higher resistance against thermally-induced depolymerization than acetyl and myristoyl esters with alpha hydrogens, in nitrogen and in air. The resistance of BNZ and PIV esters against depolymerization was also complemented by its resistance against thermal discoloration. The delay of depolymerization translates to the inhibition of the formation of REs which can be active sites for thermal discoloration.

In Chapter 5, the effect of esterification on wood-based cellulosic pulps and nanofibers (WCNF) were investigated to understand the effect of hemicellulose on thermal stability. The degree of improvement in thermal stability of wood-based pulps is a function of DS. Esterification to a DS of 0.3 yielded esters with lower thermal stability than those esterified to a DS of 0.6, which must have completely esterified the hemicellulose. Similar to BC, BNZ and PIV esters of pulps also showed higher weight-loss resistance than those with straight-chain esters. Because of the higher reaction rate of benzylation over pivaloylation, benzylation was chosen to modify WCNF. Benzoylated WCNF showed higher resistance against thermal weight-loss and thermally-induced depolymerization and discoloration than the untreated WCNF.

Finally, in Chapter 6, the overall findings of the study were summarized. The thermal stability of nanocellulose can be improved by esterification with ADM, BNZ, and PIV; which

do not possess alpha hydrogens. Despite the presence of amorphous hemicellulose, the thermal stability of benzoylated wood-based cellulosic pulps can be comparable to that of benzoylated BC nanofibers. On the other hand, the thermal stability of benzoylated WCNF was only comparable to that of the BC nanocrystals with a DP_v of 300. Even though a high degree of improvement in thermal stability of low-DP nanocelluloses (BC nanocrystals and WCNF) can be achieved after esterification, the esterified low-DP nanocelluloses cannot surpass the thermal stability of esterified high-DP nanocelluloses. It is therefore recommended to optimize the preparation of nanocellulose, in a way that will minimize depolymerization, so that subsequent chemical modification will be more effective.

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

セルロースナノファイバーは、パルプをナノオーダーにまで微細化することで得られる持続型の産業資材である。軽量、高強度などの優れた機械特性を有していることから構造用途への利用、とりわけ産業的に最も多用されている熱可塑性樹脂の補強用繊維としての期待が大きい。そのような目的において有機系ナノ繊維であるセルロースナノファイバーに求められる重要な特性は耐熱性である。未変性のセルロースナノファイバーでは200℃を越えると熱変性が生じるため、ナイロン樹脂やポリカーボネート樹脂といった高融点のエンジニアリングプラスチックを補強するにはセルロースナノファイバーの耐熱性の向上が不可欠である。このことから本論文では、バクテリアセルロースおよび木材パルプ由来のセルロースナノファイバーについて熱変性が生じる機構を考察し、それに基づく耐熱性向上のための化学修飾の方法を検討し、その効果についてセルロースナノファイバーが重量減少を生じる温度、熱処理による分子量変化より確かめた。得られた主要な成果は以下の通りである。

(1) モデル物質としてバクテリアセルロースを用い、その耐熱性について検討した。セルロースナノファイバーの平均分子量の低下に伴い耐熱温度(5%重量減少が生じる温度)は低温側に移動した。その理由として分解の起点となる還元性末端基の増加が考えられた。還元性末端基およびセルロースナノファイバー表面の水酸基をアセチル基に置換したところ耐熱温度が上昇することを認めた。

(2) 短鎖、長鎖、環状ならびに分岐構造を有するカルボン酸をセルロースナノファイバーに導入し耐熱性の変化を検討した。また、加熱過程での分解生成物の構造を明らかにした。その結果、 α 位に水素を有するエステル基は隣り合うエステル基同士で縮合し、低温での熱分解の原因となることを推測した。

(3) 粘度法およびGPC法により評価した加熱処理前後でのセルロースナノファイバーの分子量変化においても、 α 位に水素を有しないエステル基を導入した場合は水素を有する場合よりも高温まで分子量低下が抑制された。このことから、セルロースナノファイバーの耐熱性向上にはベンゾイル化やピバロイル化が有効であることが確かめた。

(4) セルロースナノファイバーを樹脂補強用繊維として応用する際に重要なヘミセルロースを含有する木材パルプおよびパルプを解繊したセルロースナノファイバーについて、上記の結果を踏まえ、エステル化による耐熱性の向上を検討した。パルプのナノ繊維化の過程で耐熱性は低下するが、ベンゾイル化、ピバロイル化により5%の重量減少を生じる温度は大幅に上昇した。また、加熱処理による変色の抑制にも有効であった。これらの結果は窒素雰囲気下ならびに空気雰囲気下いずれにおいても確かめている。化学修飾による木材パルプ由来のセルロースナノファイバーの耐熱性向上は、セルロースナノファイバーを補強用繊維として実際に利用するうえで重要な知見である。

以上のように、本論文は、化学修飾によるセルロースナノファイバーの耐熱性向上について基礎から応用に至るまで幅広く考察したものであり、木質バイオマス資源の先進的利用に向けた技術を提案するもので、木質材料学、セルロース科学、生物機能材料学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成29年2月15日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降（学位授与日から3ヶ月以内）