

氏名	吉岡まり子
学位(専攻分野)	博士(農学)
学位記番号	論農博第2253号
学位授与の日付	平成11年7月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Studies on Development of Lignocellulosic and Cellulosic Plastics (リグノセルロース及びセルロース系プラスチックの開発に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 白石信夫 教授 中坪文明 教授 松本孝芳

論文内容の要旨

リグノセルロース及びセルロースに適切な熱可塑性を付与し、優れた加工性・物理的特性を備えたプラスチック材料にそれらを変換することが本研究の目的である。その際、生分解性をも具備させるような分子設計を試みている。

第1章では、本論文にまとめられたそれぞれの研究の背景と考え方の推移を示し、全体のアウトラインを説明している。

第2章では、リグノセルロース(木材)のアセチル化において、前処理剤にリグニン分子内の α -O-4結合を開裂しうるトリフルオロ酢酸を少量加えることにより、205～210℃で熱流動を示すアセチル化木材が得られること、その効果の大きな熱流動について機構を論じている。

第3章では、調製された種々のプラスチック化木材の中で最も優れた物性を持つベンジル化木材の成形加工性を汎用高分子と同等のものとした上で、当該シートからの真空成形性について検討した。それらのシートが生分解性と光崩壊性を有していることについても知見を得た。

この時点で、実際性の高いバイオマス由来プラスチック材料を開発するためにはまず最初に、工業製品であるセルロースアセテート(CA)の可塑化を検討すべきと考えられた。CAは活性汚泥中及びコンポスト中で分解されることがこのところ知られてきており、現在、低分子及び高分子可塑剤との混練による外部可塑化が世界的に広く検討されている。それらの中から工業製品として上市されるものも出てきているが、成形時のミストの発生、可塑剤の成形物表面へのブリーディングの問題など欠点がある。

そこで、CAのプラスチック材料化を合目的に進めるためには、第3の手法、すなわちCAのグラフト重合や置換基の導入による内部可塑化を検討すべきということになり、この点に関しての研究が進められた。

第4章では、反応性可塑剤として二塩基酸無水物とモノエポキシドを用い、CAと共にバッチ式ニーダー中、70～180℃で20～25分混練し、CAに存在する未置換水酸基も反応点としたオリゴエステル化反応について検討している。その中で、オリゴエステルグラフト鎖の相対的生成量を増大させることが、ホモオリゴマーのブリーディングのない成形物を得ることにつながることを明らかにしている。

この点を受けて、第5章において、まずブリーディングが生起する条件について調べ、それを防止するための方法としてグラフト量及びグラフト効率を大きくすることが効果的であることを示し、次いで、グラフト量を増大させる反応条件を探索し具体化している。さらに、この種のオリゴエステル化によりCAの生分解性が増大することを呈示している。

以上、グラフト量を多くすることによって、同時に生成するホモオリゴマーの成形物中での相溶性を高めることができ、ブリードアウトも防止しうることが知られたので、更なる検討として、より容易に進み、より大きなグラフト効率をもたらすグラフト重合手法が追求され、第6章にまとめられている。そこでは、2-エチルヘキサノ酸スズ(II)を触媒とするラクチド(LA)と ϵ -カプロラクトン(CL)の開環グラフト共重合が検討され、CAの未置換水酸基が開始剤となることより、100%近いグラフト効率が達成されている。また、反応が十数分でほぼ完結するなど、高能率であることから、二軸エクストルーダーを用いるリアクティブプロセッシングも試みられ、より合理的な手法でCAグラフト物を得ることが可能となった。

ことも明らかにされている。

その際、CLに比べてLAの反応性が高いため、短時間の反応物ほど硬くてもろいポリスチレン型のプラスチック化CAが得られ、反応時間が10分以上と長くなったり、CLの仕込み比率が大きくなると、よりエラストマー性の高いものが得られている。この関連で、CAに導入されたグラフト側鎖のトリアド構造が¹³C-NMRで分析され、LAの重合が優勢な場合でも少量導入されるCLがランダム重合をもたらす形で側鎖中に入り、効果的にCAを可塑化すると共に、側鎖同士の凝集、結晶化を抑えて、生成物を非晶性のものとしていることが知られた。

論文審査の結果の要旨

これまでの約50年間は石油化学の時代といわれ、人類の生活は随分と豊かになったが、石油を使うことによる弊害も近年目立つようになった。そのため、当然それに替わる新技术が求められるようになってきている。生物材料機能学分野においてもリグノセルロース、セルロースなどバイオマスの機能性有機材料化の検討を前向きに推進している。本研究はその一つとして位置づけられ、リグノセルロース及びセルロースに適切な熱可塑性を付与し、優れた加工性・物理的特性を備えたプラスチック材料にそれらを変換するという試みであると言える。その際、生分解性をも具備させるような分子設計を試みている。主な成果は以下の通りである。

1. リグノセルロース（木材）のアセチル化において、画期的な熱流動性を与える手法を見出し、それがアセチル化された木材成分間での相互作用によってもたらされるものであることを明らかにした。

2. ベンジル化とポリカプロラク톤のブレンドを組み合わせることで、リグノセルロースを射出成形や真空成形も可能なプラスチックとなしうることを、生分解性も多くの場合認めうることを明らかにした。

3. セルロースアセテート（CA）の新規な可塑化法として、バッチ式ニーダーを反応器とし、反応性可塑剤として二塩基酸無水物とモノエポキシドを用いるオリゴエステル化反応法を確立した。その際、グラフト鎖の相対的生成量を増大させることがホモオリゴマーのブリーディングのない成形物を得ることにつながることを示した。

4. より合理的な可塑化法として2-エチルヘキサン酸スズ（II）を触媒とした環状エステルの開環グラフト共重合を検討し、10～15分といった短時間のフラスコ内での反応において95パーセント以上のグラフト効率が達成されることを確認した。同反応を二軸エクストルーダーを用いるリアクティブプロセッシングに適用し、合目的なCAグラフト物を得ることに成功した。同時に、異なった環状エステルのグラフト共重合によりアモルファスプラスチックを得ること、導入グラフト鎖はランダム共重合体となっていること等を明らかにした。

以上のように本論文は、リグノセルロース及びセルロースから合理的な手法により広範囲の物性と機能を発現しうるプラスチック材料を開発したものであり、複合材料化学、生物材料化学、天然繊維工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11年6月12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。