

氏 名	おお の たか ひろ 大 野 貴 広
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1629 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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	農 学 研 究 科 森 林 科 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Improvement in Physical Properties of Cellulose Alkyl Esters by the Miscible Blending with Vinyl Polymers (ビニルポリマーとの相溶ブレンドによるセルロース有機酸エステルの物性 改変)
論文調査委員	(主 査) 教 授 西 尾 嘉 之 教 授 中 坪 文 明 教 授 杉 山 淳 司

論 文 内 容 の 要 旨

セルロースは、有機酸エステル誘導体の形でフィルム、繊維、分離膜など種々の有用材料に変換できる。セルロース有機酸エステルにさらなる物性改良と機能化を施し、その用途拡大を図る上で、異種成分との相溶ブレンド法は有効な手段の一つである。本論文では、セルロースエステル (CE) としてセルロースアセテート (CA)、セルロースブチレート (CB)、および混合エステルのセルロースアセテートブチレート (CAB) を対象とし、*N*-ビニルピロリドン (VP) ユニットを含むビニルポリマーとのブレンド体を各種調製し、熱的および光学的性質の制御が可能な新規環境適合型フィルム材料の創製を試みている。CE のアシル置換度 (DS) とビニルポリマー中の VP 含有率を変数として、計 3 つのブレンド系の相溶性の判定を行い、活用しやすい相溶マップとして結果を整理し、かつ、相溶性の駆動力となる分子間相互作用についても詳細な検討を行っている。特に CA/ポリ (*N*-ビニルピロリドン-メタクリル酸メチル) 共重合体 (P (VP-co-MMA)) のブレンド系については、フィルムの熱延伸によって生じる分子配向と光学異方性を解析評価している。論文は 6 章より構成されており、内容は以下の通りである。

第 1 章では、セルロース系多糖類をベースとした種々の複合法について概説し、とりわけセルロースのエステル類を複合化し有効利用することの意義を示した上で、ポリマー複合法の一手法としての相溶ブレンド法の有用性と本研究の目的について述べている。

第 2 章では、アセチル DS<2.8 の CA と VP 含有率>30 mol% のポリ (*N*-ビニルピロリドン-酢酸ビニル) ランダム共重合体 (P (VP-co-VAc)) とが分子レベルでの相溶性を示すことを証明している。熱分析によって相溶と判定された CA/P (VP-co-VAc) ブレンド対を対象に、固体 ^{13}C NMR 測定により二成分間に水素結合が形成されることを明らかにし、試料調製条件に依存して生成する擬コンプレックスの収量と熱的性質を水素結合の形成頻度に関連づけて説明している。さらに固体 ^{13}C NMR 測定による緩和時間測定から、ブレンドフィルム、擬コンプレックスを問わず、両成分ポリマーが数 nm 以下のスケールで均一に混合していることを明確にしている。

第 3 章では、CE の側鎖を鎖長の長いブチリル基とした CB と P (VP-co-VAc) との相溶性を示差走査熱量測定 (DSC) により評価し、相溶マップを完成させている。まず、CB/ポリ (*N*-ビニルピロリドン) (PVP) ブレンド系はブチリル DS<2.5 のとき相溶となり、CA/PVP ブレンド系が相溶したアセチル DS<2.8 よりも臨界置換度が減少することを、要因とともに明らかにしている。次いで、PVP およびポリ酢酸ビニル (PVAc) の両ホモポリマーとは相溶しない DS>2.5 の CB が、VP 含有率が約 30~70 mol% の P (VP-co-VAc) は相溶しうることを見出し、共重合体の構成モノマー間の反発力に由来する他成分との引力効果によって“相溶の窓” (miscibility window) が発現しているためであると説明している。また、混合エステルの CAB はより広い VP 含有率に渡って P (VP-co-VAc) と相溶しうことを示している。さらに、各種分光学的測定から成分間に生じる相互作用と相溶スケールの評価を行い、その結果をブレンド系の相溶マップの特徴と関連づけて論じている。

第4章では、VPと共重合させるモノマー成分をメタクリル酸メチル（MMA）としたP（VP-co-MMA）を新たに合成し、CAとのブレンド試料について熱分析により相溶性を評価している。およそアセチルDS<2.5のCAとVP含有率>30 mol%のP（VP-co-MMA）とのブレンドが良好な相溶性を示すことを見出し、相溶マップを完成させている。次いで、相溶ブレンド中における分子間相互作用ならびに混合スケールを分光学的測定から評価し、水素結合の形成と数nm以下の構造スケールでの均一性を明らかにしている。さらに、各成分セグメント間の相互作用パラメーターの数値比較からブレンドの相溶性を再検討し、第3章で見出された相溶の窓がビニルポリマー共重合体の構成モノマー間の強い反発力に由来するものであることを明確にしている。また、第2章ならびに第3章で得られた結果と併せて、CEとVP含有ビニルポリマーの相溶性挙動全般について整合性の良い比較考察を遂行している。

第5章では、前章で主対象としたCA/P（VP-co-MMA）系の相溶ブレンドについて、フィルムの熱延伸によって生じる分子配向と複屈折を解析評価している。蛍光偏光法による測定から、本ブレンド試料は常に延伸軸方向に偏在する正の分子配向を示し、その分布形式は偏長回転楕円体型であることを明らかにしている。配向度は主にブレンドフィルム中での水素結合形成頻度に依存すること、両成分ポリマーが協同的に分子配向していることを考察している。複屈折（ Δn ）の解析からは、正負符号の異なる Δn 値を示すブレンド両成分の相殺的寄与によって、ある特定の混合組成では、試料の変形にも拘わらず光学異方性が生じない零複屈折現象を発現することを明らかにしている。加えて、CAのアセチルDS、およびビニルポリマーのVP含有率と分子量を適宜選択することにより、ブレンドフィルムの分子配向と光学異方性を幅広く制御できることを実証している。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、セルロースエステル誘導体の今後の機能展開について述べ、本論文を総括している。

論文審査の結果の要旨

相溶ブレンド法は、高分子材料の物性ならびに機能の向上を目的に適用されてきた材料複合法の一つであるが、天然由来のセルロース誘導体にこの手法を適用し、その側鎖置換度の影響を系統的に精査した研究例はこれまで意外に乏しかった。本論文は、セルロースアセテート（CA）とセルロースブチレート（CB）に代表される汎用のセルロースエステル（CE）とN-ビニルピロリドン（VP）ユニットを含有するビニルポリマーとのブレンド体を対象に、CEの置換度とビニルポリマーのVP含有率を試料変数として二成分間の相溶性と分子間相互作用を解析評価し、熱的・光学的性質の制御が可能な新しい環境適合型材料の設計指針について論じたものである。成果として評価できる点は以下の通りである。

1. CE/ビニルポリマーブレンド系の相溶マップの作成

CA/ポリ（N-ビニルピロリドン-酢酸ビニル）共重合体（P（VP-co-VAc））、CB/P（VP-co-VAc）、およびCA/ポリ（N-ビニルピロリドン-メタクリル酸メチル）共重合体（P（VP-co-MMA））の三系について、ブレンドの相溶性を順次判定し、セルロースのエステル置換度（DS）と対成分ビニルポリマー中のVP含有率を関数とした相溶マップとして整理しえた。これにより、CE/ビニルポリマーの熱的性質の制御を実現させた。

2. 成分間の分子間相互作用の明確化

前項1のCE/ビニルポリマーブレンド三系について、良好な相溶性発現のための駆動力となる異種成分間の引力的相互作用（水素結合）ならびに共重合体内部の斥力効果について、体系的に記述することに成功している。特に、CB/P（VP-co-VAc）系の相溶マップに顕在化した“相溶の窓”（miscibility window）について、その出現要因を成分間相互作用との関連において明確化したことは特筆に値する。

3. 混合スケールの定量的評価

相溶と判定されたCE/ビニルポリマーブレンドについて、固体 ^{13}C NMR法等により均一混合のスケールを定量的に評価しえた。

4. 分子配向解析と光学異方性の制御

光学媒体として期待されるCA/P（VP-co-MMA）相溶ブレンドについて、フィルムの熱延伸によって生じる分子配向と複屈折を解析し、材料の変形に伴う光学異方性の制御を達成した。

以上のように、本論文は、天然由来のセルロース有機酸エステルをベースとしたポリマーブレンド体の相溶性と熱および光学物性の制御に関して多くの基礎的な知見を得るとともに、機能性セルロース材料の新しい設計指針を提示したものであり、バイオマス複合材料化学、セルロース化学、天然高分子化学、および環境材料科学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19年2月9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。