

氏 名 ^{まつ}松 ^い井 ^{ひろ}宏 ^{あき}昭
 学位(専攻分野) 博 士 (農 学)
 学 位 記 番 号 論 農 博 第 2302 号
 学位授与の日付 平 成 12 年 3 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 セルロース材料への含フッ素アクリレートのグラフト重合

論文調査委員 (主 査)
 教 授 白 石 信 夫 教 授 松 本 孝 芳 教 授 則 元 京

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、セルロース及びシアノエチルセルロース(CEC)に対し、含フッ素アクリレートのグラフト重合を行い、得られた生成物の特性について検討を行ったものである。

第1章では、本論文の研究の背景や既往の研究について取りまとめるとともに、全体のアウトラインを説明している。

第2章及び第3章において、代表的な含フッ素撥水・撥油剤とされているパーフルオロアルキル基(Pf基)の炭素数が8の2-パーフルオロオクチル-エチル-アクリレート($F(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCH=CH_2$: POEA)をセルロースにグラフト重合した結果について論じている。

第2章では、POEAのセルロースへのグラフト重合反応の最適化条件について検討している。通常の固/液不均一相反応では重合がうまく進まなかったが、セルロース有機溶剤を用いる均一反応では、溶剤及び開始剤の種類に関わらず反応が合目的に進みグラフト共重合体が容易に生成することが知られた。特に、ジメチルホルムアミド-パラホルムアルデヒド溶液中で過硫酸アンモニウムを開始剤として用いた場合、重合は非常に迅速に進み、全重合率は約100%、グラフト率及びグラフト効率もそれぞれ300%、40%以上と高い値を示す共重合体が得られることが知られた。

第3章では、調製したセルロース-POEAグラフト共重合体の特性化を図ることを目的に、導入された含フッ素ポリマーがもたらすと考えられる熱的性質、表面の化学組成、吸湿性及び誘電特性の各種性質の改質について検討している。その中で、共重合体が、熱流動性を示すこと、耐吸湿性が付与されたこと、その熱圧成形フィルムに高撥水・撥油性が付与されたこと、さらにフィルムの誘電率及び誘電損率は低く、絶縁材料としての可能性を示唆している。

第4章からは、フッ素原子のもつ特長のうち特に電気的特性及び撥水性に着目し、新規な電子機能材料の開発という視点からCECにPf基の鎖長の異なる3種類の含フッ素アクリレートをグラフト重合した結果について論じている。

第4章では、含フッ素アクリレートのCECへのグラフト重合を行い、その反応性や、共重合体の成形性、耐吸湿性などの諸性質について検討している。pf基の炭素数が1及び2の2,2,2-トリフルオロエチル-アクリレート($CF_3CH_2OCOCH=CH_2$: TEA)及び2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-アクリレート($(F(CF_2)_2CH_2OCOCH=CH_2$: PPA)は、溶液キャストや熱圧成形によるフィルム成形が可能であることを示している。また、耐吸湿性が改善されるとともに、フィルム表面には高撥水性が付与されていることが知られた。

第5章では、CEC-含フッ素アクリレートグラフト共重合体の特性として、共重合体から調製したフィルムの誘電特性について検討している。グラフト共重合体の複素誘電率は幹ポリマーであるCECとグラフト側鎖である含フッ素アクリレートポリマーの誘電特性とその組成比によって影響を強く受けることが知られた。

第6章では、CEC-含フッ素アクリレートグラフト共重合体の機能化の目的の一つとして、フィルムの空気側表面に効率よく撥水性能を付与すること、及び基板側表面にも機能性を付与することを目的とし、キャスト成形時の界面環境及び膜厚に依存して形成される表面の化学組成や高次構造を解析している。XPS解析により、フィルムの空気側表面には、膜厚にかかわらず臨界面張力の小さいオリゴPPAが密に分布しているのに対し、ガラス接触面には両成分が混在することが示された。さらにAFM解析により、ガラス接触面の化学構造は膜厚による影響を受け、フィルムが厚い場合(22 μ m厚)、その

フィルムは CEC 相中にオリゴ PPA 相が数 100 nm オーダーのドメインを形成し、相分離した海島構造をとっていることが知られた。

論文審査の結果の要旨

セルロースにフッ素化合物を導入し誘導体化することは、セルロースを用いた新たな機能性含フッ素高分子を開発するという意義がある。すなわち、木質系の高機能材料の開発のなかで、再生可能なセルロースを従来のセルロース系プラスチックには見られなかった新規な材料へと改質し、その有効利用の推進を図ろうとするものである。地球温暖化対策として化石資源の代替を進める上で、特異な機能を有する含フッ素高分子の分野にまで触手を拡張するということであり、その意義は大きいと言えよう。さらに、セルロースの新たな利用法を開発することは、小径木等のこれまで利用が低位にとどまっていた樹木の活用を促進することにつながる。主な成果は以下のとおりである。

1. セルロース及びシアノエチルセルロース (CEC) に対し、含フッ素アクリレートのグラフト重合を試み、新規な含フッ素セルロース誘導体を得ることを明らかにした。

2. 生成したいずれのグラフト共重合体も、導入した含フッ素グラフト鎖に由来して、熱流動性及び耐吸湿性が改善されるとともに、調製したフィルム表面には高撥水・撥油性が付与されることを明らかにした。

3. グラフト共重合体の複素誘電率はグラフトモノマーの化学構造やグラフト率などの影響を強く受けることを明らかにし、その選択によって、優れたエレクトロニクス材料の設計が可能であることを示した。

4. フィルム表面の構造は界面環境や膜厚に依存することを明らかにし、フィルム表面の機能性設計を可能にした。

以上のように本論文は、含フッ素アクリレートのグラフト重合による機能性セルロース材料の開発に関する研究を行ったものであり、バイオマス複合材料化学、天然繊維工学及び木質高分子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 12 年 2 月 23 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。