

論文内容要旨 (和文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学講座

学生番号 01522210

氏名 山下陽一郎



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 セルロースアセテートの化学的分解性および生分解性に関する研究

大規模な工業生産が行われているアセチル基置換度 (DS) 2.5 のセルロースアセテート (CA) は、本質的に生分解性を有し、環境に優しい材料として位置付けられる。しかし、その生分解速度は天然高分子材料 (セルロースなど) に比し劣るものであり、CA の生分解速度の向上が今日の環境問題の観点からも待望される。本研究は、環境要因として化学的外力 (酸触媒作用による環境中での CA の低 DS 体化) に着目し、DS 2.5 の CA の化学的分解プロセスおよび化学的外力が CA の生分解性に与える影響を明確にし、得られた知見を基に、CA の生分解性の向上を図るための技術的な手法を提示することを目的として行った。

初めに (第 2 章)、CA の自然環境中での分解プロセスの考察に際して、土壤環境下での分解を対象に、環境条件を規定し、試料特性の影響を適正に解析し得る簡便な評価系を確立することとし、実験室内での土壤埋設試験方法 (ラボ土壤埋設試験) を検討した。その結果、ラボ土壤埋設試験が自然環境下での生分解挙動を反映していることが確認され、促進試験としての妥当性が得られた。本試験系を用いて、種々の因子が CA の生分解速度に及ぼす影響を調べた結果、固体試料 (バルク) の生分解速度は 1) 試料の生分解ポテンシャル、2) 試料表面積、3) 環境条件により表現できることがわかった。本試験系において、CA は本質的に生分解性を有する材料であること、その生分解性にはアセチル基置換度が大きく依存し、低 DS 体ほど生分解性に優れることが確認された。

次に (第 3 章)、CA の環境分解の考察として、不均一系、室温下での CA の化学的分解プロセス (非生物系) を明確にすることを目的に、化学的外力として酸性 (HCl 水溶液) および塩基性 (NaOH 水溶液) 条件下での CA フィルムの分解挙動を調べた。その結果、CA は室温下で HCl/NaOH 濃度に依存しアセチル基の加水分解反応が進行し、セルロース構造へと変換された。フィルム形状は、NaOH 水溶液浸漬では保持されたのに比し、HCl 水溶液浸漬では崩壊が認められた。HCl 水溶液中での形状崩壊は、低 DS 体化した固体表層の CA 分子の水相への溶出に起因すると考えられた。一方、NaOH 水溶液中では、生成したヒドロキシル基が系内の Na^+ により不溶性のアルカリセルロース構造へと変換されるため形状崩壊を伴わないと考えられた。同濃度下においては、NaOH 水溶液浸漬において脱アセチル基反応速度が大きく、このアルカリセルロース構造が分子間水素結合の形成を抑制し、環境水のフィルム固体内部への浸透性が助長されたと推察された。CA の分子間自由体積の増加を呈すトリアセチン含有 CA では、無添加の CA に比し、脱アセチル基反応速度が大きく、不均一系下での固体表面からの反応では、固体内部への浸透性が固体試料 (バルク) の反応速度に大きく影響することがわかった。

CA の生分解速度向上を目的に、内在する酸性化合物が CA の生分解挙動に及ぼす影響をラボ土壤埋設試験により調べた（第 4 章）。その結果、酸性化合物を含有する CA は、無添加の CA に比し、生分解速度が顕著に向上した。酸性化合物含有 CA では、土壤環境下において、化学的脱アセチル基反応の進行が認められ、生分解速度促進効果は、この酸性化合物の酸触媒作用（易生分解性を呈する低 DS 体への化学的変換）に起因するものと考えられた。CA 固体内部では、酸性化合物は CA のアセチル基と水素結合を形成しており、アセチル基のカルボニル炭素の求核攻撃に対する活性化が示唆された。この酸性化合物のアセチル基に対する相互作用力ならびに添加量と生分解速度促進効果との間には相関が認められ、酸性化合物の種類・添加量の選択による CA 製品の生分解速度制御の可能性が示唆された。また、DS の低下は試験開始初期に顕著であり、酸触媒作用の発現において酸性化合物のフィルム系外への水溶出が阻害要因と考えられた。

生分解速度の促進効果を示した酸性化合物含有 CA の機能/製品適応性の向上として以下を検討した。

一つに（第 5 章）、生分解速度促進効果の発現において阻害要因と考えられた添加剤の CA 固体外への水溶出挙動を抑制することを目的に、高分子添加剤の適用を検討した。その結果、内在する添加剤は、高分子量でありかつ CA に相溶した状態で存在することにより、分子鎖の絡み合い効果によりフィルム系外への溶出抑制が図れることが示唆された。また、スルホン酸基、リン酸基といった酸性度の強い官能基を側鎖に持つポリマーにおいて CA の脱アセチル化能力が認められ、環境中での CA の低 DS 体化（生分解速度の促進）が、高分子添加剤においても確認された。促進効果を示したポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルリン酸エステル（HEMA-P）は、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとの共重合反応による分子量の増大や 2 官能性 HEMA-P による架橋構造により、固体外への水溶出挙動を更に抑制できることがわかった。この HEMA-P 系ポリマーにおいて、1) リン酸基に嵩高い置換基を導入、2) 側鎖を長鎖伸長することで、隣接したリン酸基の水素結合を弱めることにより、また、重合反応をアセトン/水混合溶媒中で行うことにより、CA 繊維紡糸原液の溶媒であるアセトンへの溶解性を呈するポリマーが得られ、既存 CA 繊維紡糸工程への適応可能性が示唆された。

一つに（第 6 章）、リン酸をモデル酸性化合物とし、リン酸含有 CA フィルム/繊維に対する大気中放置下での蔵置安定性付与（脱アセチルに伴う製品使用時の外香抑制）を検討した。その結果、プロトン受容体（ポリビニルピロリドン（PVP）など）を共存するリン酸含有 CA は、蔵置下での遊離酢酸量が同量のリン酸を含有する CA に比し顕著に減少し、共存するプロトン受容体に脱アセチル基反応の進行を抑制する効果が認められた。PVP 共存下では、固体内部のリン酸は優先的に PVP のカルボニル基と分子間水素結合を形成し、リン酸含有 CA で認められた CA のアセチル基との相互作用は解消された。この PVP とリン酸の水素結合は、多量の水との接触により容易に解消され、内在するリン酸は、PVP 共存の影響を受けることなく酸触媒として機能し、土壤埋設試験においても CA の生分解速度を促進した。この様に、プロトン受容体-酸性化合物含有 CA が、蔵置安定性を担保しつつ、多量の水との接触をトリガーにすることにより、無添加の CA に比し、生分解速度が高められることを見出し、酸性化合物およびプロトン受容体の種類・添加量の選択による設計の可能性を示した。

論文内容要旨 (英文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学講座

学生番号 01522210

氏名 山下陽一郎



論文題目 Studies on Chemical and Biological Degradability of Cellulose Acetate

Cellulose acetate (CA; degree of substitution (DS) = 2.5) is a biodegradable material. However, its biodegradation rate is not as good as that of natural materials such as cellulose. The biodegradability of the CA has to be improved further. The purpose of this study is to improve the understanding of the chemical and biological degradation behavior of CA in the presence of chemicals such as acids under natural environments. First, I examined the effect of DS on the biodegradation rate of CA by a laboratory soil burial test. The biodegradation rate of CA depended on its DS. As the DS of CA decreased, its biodegradation rate increased. Chemical degradation behavior of the CA was examined in HCl/NaOH solution. It was observed that the deacetylation proceeded by acid/base catalysis, depending on HCl/NaOH concentrations. Next, the biodegradation behavior of CA containing acids was examined by the laboratory soil burial test to clarify the effects of acids on the CA biodegradability. The biodegradation rate of CA containing acids, such as phosphoric acid, increased compared to that of the non-additive CA. The CA containing acid was chemically deacetylated by contact with water in environment and, consequently, converted into a lower DS matter that has higher biodegradability. IR analysis suggested that this deacetylating ability of acids is correlated with the intensity of their interaction with the acetyl group of CA. In the biodegradation process, the contact efficiency of acids to CA lowered considerably by the elution of internal acids with time. This elution was retarded using the high molecular compound as internal acids. The CA containing polymers having phosphoric acid moiety in the side chain was also chemically deacetylated by contact with water, and the biodegradation rate increased compared to that of the non-additive CA. In storage, the formation of acetic acid that brings on a lower product-quality was observed in the case of CA containing acids. In the case of CA containing acid and proton acceptor, such as polyvinylpyrrolidone, the formation of acetic acid in storage was inhibited caused by the interaction between acid and proton acceptor. Further, its biodegradation rate was well in agreement with that of the CA containing acid.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 17 年 2 月 18 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 遠藤 剛

副査 長井 勝利

副査 太場 好弘



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻
氏名 山下 陽一郎

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

セルロースアセテートの化学的分解性および生分解性に関する研究

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17 年 2 月 5 日
場所 山形大学工学部 2 号館 301 号室

4. 審査年月日

論文審査 平成 17 年 2 月 1 日 ~ 平成 17 年 2 月 15 日
最終試験 平成 17 年 2 月 7 日 ~ 平成 17 年 2 月 16 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	物質生産工学	氏名	山下 陽一郎
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は『セルロースアセテートの化学的分解性および生分解性に関する研究』と題し、以下の構成で記述されていた。第1章では、プラスチック業界が抱える固形廃棄物問題の現状や技術的対応策の構築、汎用材料の一つであるセルロースアセテート(CA)の生分解性に関する研究動向を議論し、本研究の背景および目的と意義について詳細に述べた。第2章では、CAの自然環境中(土壌環境下)での分解プロセスの考察に際して、環境条件を規定し、試料特性の影響を適正に解析し得る簡便な評価系(ラボ土壌埋設試験)を確立した。また、本試験系を用いて、種々の因子がCAの生分解速度に及ぼす影響を明確にした。第3章では、化学的外力として酸性および塩基性条件下でのCAの化学的分解プロセス(非生物系)を、CAの化学構造および固体構造の変化から明確にした。第4章では、酸性化合物の添加がCAの化学的分解性に及ぼす影響を、酸性化合物の特性(酸解離定数、CAとの相互作用力など)と相関付けて解析し、また、酸性化合物含有CAの生分解挙動を調べ、生分解プロセスに対する酸性化合物の機能を明確にした。第5章では、酸性官能基を側鎖に持つ種々のビニル系ポリマーをCAと共存させ、第4章と同様の検討を行い、共存する化合物の高分子効果について考察した。また、CA繊維の既存紡糸工程に対する適応化として、ポリマーの側鎖構造と溶媒への溶解性の関係について述べた。第6章では、酸性化合物含有CAの製品適応性(蔵置安定性)向上として、化学的分解プロセス(Deacetylation)に対するプロトン受容体の共存効果を、共存化合物間の相互作用力から考察した。また、酸性化合物およびプロトン受容体を含有するCAの生分解挙動を調べ、環境中でのそれぞれの添加物のCA分解プロセスに対する機能を明確にした。第7章では、本論文で得られた成果をまとめ、総括的な結論および今後の展望について述べた。(投稿論文;公表2報,印刷待1報,投稿中1報)</p> <p>本論文の特徴は、化学的外力に着目しCAの分解挙動を化学構造および固体構造の観点から評価した点にある。これまでのCAの化学分解に関する研究は、耐薬品性を評価するに留まりその機構の研究は少なく、本論文では化学分解プロセスに対する有用な知見を得ている。また、環境分解の一考察として、化学的外力が生分解プロセスに与える影響を評価し、生分解速度を制御し得る添加剤の可能性を見出した。本論文における化学的外力を加味したCAの分解挙動に対する知見は、材料の環境分解を広義に考察していく上で大変重要である。また、分解速度に影響を及ぼす種々の添加剤に対する知見は、環境順応型材料としての実用的な応用の観点から非常に興味深い。本論文はこれらについて有用な内容を有しており、博士論文として十分な価値が認められるとして合格と認定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、平成17年2月5日に口頭(60分)質疑応答(30分)で行われた。口頭発表は、学位論文に沿って各章をわかりやすく述べており、研究の大局/細部が明確に伝わる内容であった。研究に対する理解力の高さが認められた。また、質疑応答では、何れの質問に対しても的確に返答し、研究に対する思考の深さが認められた。</p> <p>以上、最終試験を行った結果、博士号を授与すべき研究として合格と認定した。</p>			