

論文内容要旨 (和文)

平成16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 04522209

氏名 細野 清志



(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光分解に関する研究

セルロースアセテートは自然界に豊富に存在するセルロースにアセチル基を導入して得られる半合成高分子であり、生分解性を有する材料である。しかし、自然環境中での分解速度はセルロースなどの天然高分子材料よりも劣り、更なる分解性の向上は今日の環境問題に貢献すると考えられる。本論文では、環境要因として太陽光に着目し、セルロースアセテートの分解性向上のための技術的な手法を提示することを目的とした。具体的には、光酸発生剤および光増感剤の添加によるセルロースアセテートの分解性向上の可能性を検討した。太陽光のスペクトルに近似した光を照射して、セルロースアセテートの分解に対する光酸発生剤の添加効果を明らかにし、その分解機構を考察した。

第1章では、背景および既往の研究について概説し、本研究の目的および意義について述べた。

第2章では、代表的な光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウム塩およびジフェニルスルホニウム塩を含有するセルロースアセテートフィルムの分解挙動について述べ、分解機構を考察した。フィルムへの光照射により酢酸生成および分子量低下が観察された。光酸発生剤の含有量が低い場合および分解初期においては、分解過程において分子量分布は大きく変化しないのに対し、含有量を増加させたときには一旦生成した酢酸が再度減少するとともに分子量分布が広がった。また、酢酸を添加したセルロースアセテートフィルムへの光照射によりセルロースアセテートの分子量が低下し、分解の進行にともなって分子量分布が大きくなった。これらの結果から、光酸発生剤存在下でのセルロースアセテートの分解機構として以下のことが推察された。①セルロースアセテートフィルムへの光照射により、フィルムに含まれる光酸発生剤からブレンステッド酸が発生する。②このブレンステッド酸が触媒となり、加水分解によるセルロースアセテートの脱アセチル化および分子末端での主鎖分解が起こる。③加水分解により酢酸が蓄積し、水分が減少するにつれ、脱アセチル化の反応は平衡に達する。④生成した酢酸が光分解してフリーラジカルを生成し、主鎖のランダム部位での切断を引き起こす。さらに、光酸発生剤含有フィルムの水分上昇およびフィルム厚さの低減により、セルロースアセテートの分解性が向上することも確認された。

第3章では、光酸発生剤含有フィルムの光吸収特性を太陽光に適合させるための予備的検討として、光増感剤(ベンゾフェノン、フェノチアジン)を含有するセルロースアセテートフィルムの分解挙動について述べた。光照射により酢酸などの分解生成物が生成し、分子量の低下が認められた。得られた結果および既往の研究から光増感剤存在下でのセルロースアセテートの分解機構として

以下の三つの可能性が推察された。①励起した増感剤がセルロースアセテートから水素を引き抜いて連鎖的な酸化分解を引き起こす、②増感剤の光反応により生成した一重項酸素などの活性酸素が関与する酸化分解が進行する、あるいは、③励起した光増感剤からのエネルギー移動による増感反応でセルロースアセテートの分解が開始される。

第4章では、光増感剤による光酸発生剤の間接的な活性化を目的とし、第2章および第3章で用いた化合物を組み合わせたときのセルロースアセテートの分解促進効果を検証した。ベンゾフェノン、フェノチアジンのいずれについても光酸発生剤（トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩）と共存させることによって、セルロースアセテートフィルムからの酢酸生成を促進することが明らかとなった。ベンゾフェノンについては、セルロースアセテートの分子量低下に対する添加効果を実証することはできなかったが、フェノチアジンは、セルロースアセテートの分解の初期における分子量低下を促進した。これらの結果から、光増感剤が光酸発生剤を間接的に活性化し、光酸の発生を促進する結果として、加水分解によるセルロースアセテートの脱アセチル化反応および主鎖分解が促進されると推察された。ベンゾフェノンおよびフェノチアジンがトリフェニルスルホニウム塩やジフェニルヨードニウム塩を活性化する機構として、既往の研究から以下の二つの可能性が推察された。①光を吸収して励起した増感剤から光酸発生剤への電子移動による増感反応、あるいは、②増感剤の光反応によって生じたフリーラジカルを光酸発生剤が酸化することによりブレンステッド酸が発生する反応。また、ベンゾフェノンおよびフェノチアジン含有セルロースアセテートフィルムはそれぞれ、約 337 nm, 320 nm に吸収ピークを有することから、太陽光に含まれる紫外線を吸収して効率よく光酸発生剤によるセルロースアセテートの分解を促進することが期待される。

第5章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

論文内容要旨 (英文)

平成16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 04522209

氏名 細野 清志



論文題目 Studies on Photodegradation of Cellulose Acetate

Cellulose acetate is a biodegradable material, which is obtained by acetylation of cellulose. The degradability under ambient environment, however, is lower than natural macromolecules including cellulose. Therefore, the improvement of the degradability of cellulose acetate may be one of the solutions for current environmental problems related to polymer materials. The main objective of this thesis is a proposal of some methods to accelerate the degradation of cellulose acetate by environmental stimuli, especially by solar irradiation. The degradative behavior of cellulose acetate films in the presence of photoacid generators and/or photosensitizers were investigated under simulated solar exposure.

Chapter 1 presents general introductions and objectives of this study.

Chapter 2 describes the degradative behavior of cellulose acetate films containing triphenylsulfonium salt or diphenyliodonium salt, which are representative photoacid generators. Acetic acid generation from the films and decreased molecular weight of cellulose acetate by hydrolysis were observed. Furthermore, main chain scission was postulated to occur at the end position of the molecule.

Chapter 3 describes the degradative behavior of cellulose acetate films containing photosensitizers (benzophenone and phenothiazine), prior to a trial (in Chapter 4) for the adjustment of the light absorption by cellulose acetate film with a photoacid generator to solar spectra. The random degradation by oxidative radical reaction was postulated for the observed decrease in molecular weight of cellulose acetate.

Chapter 4 describes the effect of photosensitizers to the degradation of cellulose acetate films containing photoacid generators. The acetic acid generation from the films was enhanced in the co-presence of sensitizers and photoacid generators. Therefore it was suggested that the sensitizers activated the photoacid generators, followed by effective photoacid induction, and thus subsequent hydrolysis of cellulose acetate were accelerated in the cellulose acetate films.

Chapter 5 summarizes the works presented in this thesis and describes the future scopes related to this study.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

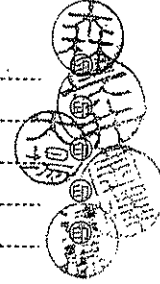
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 19年 8月 24日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 森 香晴
副査 長井 勝弘
副査 大場 好弘
副査 金澤 昭尚
副査 吉野 由



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 細野 清志

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光分解に関する研究

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 19年 8月 23日
場 所 山形大学工学部 VBL 3階セミナールーム

4. 審査年月日

論文審査 平成 19年 8月 17日 ~ 平成 19年 8月 23日
最終試験 平成 19年 8月 23日 ~ 平成 19年 8月 23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

専攻名	物質生産工学	氏名	細野 清志
学位論文の審査結果の要旨			
<p>近年廃プラスチック材料による環境汚染問題が深刻化し、リサイクルや分解性ポリマーの開発及び評価に関する研究が盛んに行われている。セルロースアセテートは半合成ポリマーのひとつであり生分解性を有するため、注目を集めている。しかしながら、その生分解速度は天然ポリマーと比較して十分に速いとは言い難く、環境中での分解性の更なる向上が望まれている。ポリマーの分解に寄与する環境要因として、微生物作用、化学的加水分解、太陽光などが挙げられるが、本論文は光刺激に着目し、光酸発生剤を含有するセルロースアセテートフィルムの分解挙動について論じたものである。これらは、環境に順応したセルロースアセテート製品の材料設計に対する基盤技術構築に資する研究として評価されるものである。</p> <p>第1章では、緒論として、本研究の背景および既往の研究について詳細がまとめられ、研究の目的および概要が的確に述べられている。</p> <p>第2章では、光酸発生剤存在下でのセルロースアセテートの分解挙動が詳細に検討されている。代表的な光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウム塩およびジフェニルヨードニウム塩を含むセルロースアセテートフィルムへの照射により、フィルムから酢酸が生成すること、およびセルロースアセテートの分子量が低下することを明らかにした後、分解機構に関する考察が合理的に述べられている。さらに光酸発生剤の濃度だけでなく、フィルムの密度、含水率などが重要な操作因子であることも明らかとなった。</p> <p>第3章では、光酸発生剤含有フィルムの光吸収特性を太陽光に適合させるための予備的検討として、光増感剤（ベンゾフェノン、フェノチアジン）を含有するセルロースアセテートフィルムの分解挙動が検討され、既往の報告からその分解機構が合理的に考察されている。</p> <p>第4章では、光酸発生剤含有フィルムの光吸収特性を太陽光に適合させることを目的として、光増感剤と光酸発生剤の共存によるセルロースアセテートの分解促進効果が検証された。これらの添加物を含有するフィルムは太陽光スペクトルの範囲に特異的な吸収を持つことから、環境中においても効率よく分解が進行することが予想された。</p> <p>第5章は、本論文の総括とし、本研究の成果が環境に適合した材料設計に貢献するための基盤の一つとなることが記述してある。</p> <p>本論文中で述べられているように、無限のエネルギー源である太陽光によりセルロースアセテートの分解が促進されれば、環境への配慮という面で意味のある研究である。また、分解機構の考察および、含有量など操作要因の影響などが詳細に検討されたことから、新たな材料開発への応用が期待できる。さらに、セルロースアセテートに限らず他のポリマー材料への展開も期待され、産業への貢献という視点から技術的に価値ある論文として評価できる。</p> <p>また、得られた成果は、投稿論文として報告が行われ、投稿中のものを含め4件に及ぶ。</p> <p>以上より、本件は学位論文として相応しいものであり合格とした。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、別途、口頭での試問により行われた。本論文では、ポリマー分解の基本となる反応が随所に見られることから改めてその確認を行った。</p> <p>本論文は、既存のポリマー材料の改良につながることから、本検討の新規性と有用性について改めて質疑を行い、また関連する事項について試問を行った結果、応答は的確かつ合理的で十分に評価できる。学力および研究遂行能力を有するものと認め、よって最終試験を合格とする。</p>			