

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		植物資源を主成分とする環境循環型プラスチックの開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis of Eco-Friendly Plastics from Biomass Resources			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓) オオイシ	名) ツトム	研究期間 B	2006.11 ~ 2008.5 年
	漢字 CB	大石	勉	報告年度 YR	2008 年
	ローマ字 CZ	Oishi	Tsutomu	研究機関名	山口大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		山口大学・教授			
<p>概要: セルロース系バイオマスの有効利用及び環境適応型高分子材料の開発の一環として、製紙工程において廃棄物であるパルプ粕に着目した。即ち、直鎖型アルキルエステル基を有する化学修飾パルプ粕を用いたブレンドポリマーの合成および生分解性について研究した。さらに原始移動ラジカル重合(ATRP)および開環重合(ROP)方法を利用して微結晶セルロースのグラフト化について研究した。</p> <p>1. 直鎖型アルキルエステル化パルプ粕(EP)を用いたブレンドポリマーの合成と生分解性: EPを合成し、環境適応材料であるポリオキサレート(POX)とのブレンドにより複合膜を調製した。EPの置換度(DS)はブレンドポリマーの物性に大きく影響した。さらに、複合膜の引っ張り特性、熱安定性、動的粘弾性および生分解性について研究を行った。POXの含有率が上昇することにより、複合膜の機械強度と熱安定性が増加した。EP自身は生分解性が低い、POXはEPに対して生分解性を付与した。POXの極めて高い加水分解性も改善された。</p> <p>2. マクロ開始剤にセルロース誘導体を用いた原始移動ラジカル重合(ATRP)によるビニルモノマーのグラフト化: 微結晶セルロースを使用してDSが約2の溶解性ベンジル化セルロース(CBz)を合成し、これを用いて三種のATRPマクロ開始剤を合成した。これらのセルロースマクロ開始剤を用いて、ATRPによるメタクリル酸メチル(MMA)およびスチレン(St)のグラフト化を行い、重合性と得られたグラフトコポリマーの物性を明らかにした。</p> <p>3. ATRPおよびROPによる微結晶セルロースのグラフト化: 微結晶性セルロースから直接マクロ開始剤を合成し、ATRPおよびROP方法で環境にやさしい材料であるオキセタンメチルメタクリレート、ε-カプロラク톤およびL-ラクチドをグラフト化させたセルロースを合成し、その重合性と物性を明らかにした。</p>					
キーワード FA	生分解性プラスチック	セルロース	グラフト	ATRP	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	直鎖型アルキルエステル基を有する化学修飾パルプ粕を用いたブレンドポリマーの合成							
	著者名 <sup>GA</sup>	大石他5名	雑誌名 <sup>GC</sup>	高分子論文集					
	ページ <sup>GF</sup>	254~260	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	7	巻号 <sup>GD</sup>	64(4)
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	化学修飾パルプ粕を用いた複合膜の特性							
	著者名 <sup>GA</sup>	大石他5名	雑誌名 <sup>GC</sup>	高分子論文集					
	ページ <sup>GF</sup>	722~778	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	7	巻号 <sup>GD</sup>	64(11)
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	マクロ開始剤にセルロースを用いたATRPによるビニルモノマーのグラフト化							
	著者名 <sup>GA</sup>	大石他4名	雑誌名 <sup>GC</sup>	高分子論文集					
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	8	巻号 <sup>GD</sup>	65(11) 印刷中
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Modification of Cellulose by Using Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening Polymerization							
	著者名 <sup>GA</sup>	大石他4名	雑誌名	P o l y m e r J o u r n a l					
	ページ <sup>GF</sup>		発行年 <sup>HD</sup>	2	0	0	8	巻号 <sup>GD</sup>	印刷中
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

Waste pulp, which is one of the biomass resources, was modified with straight-chain-type saturated fatty acid chlorides to obtain the esterified waste pulps (EPs). All hydroxyl groups in the glucose unit were able to be esterified, and the degree of substitution (DS) of the EPs was successfully controlled by the reaction conditions. TEM measurements showed that the blended films prepared from fully substituted EP with POX were composed of microphase-separated structures. Miscibility between these polymers was greatly influenced by the DS value.

Benzyl cellulose (CBz) with a degree of substitution (DS) of ca.2 was synthesized, and three kinds of macroinitiators of chloroacetyl benzyl cellulose were prepared from CBz. Chloromethylbenzoyl benzyl cellulose, and dichloroacetyl benzyl cellulose used for atom transfer radical polymerization (ATRP) were prepared. The graft copolymerizations of methyl methacrylate (MMA) and styrene (St) via ATRP by using these macroinitiators were carried out. In the system of graft copolymers of poly((CBz-CACl)-g-MMA), the living character of the polymerization was confirmed.

The blended films were prepared from esterified pulps (EPs) and polyoxalate (POX). The mechanical properties of the films were enhanced with increasing the POX content. Thermal stability of the blended films was significantly influenced by the composition ratios. EP-POX blended films had intermediate storage modulus values of EP and POX, which increased with increasing the POX contents. The biodegradability of EP-POX blended films was influenced by not only the composition ratio but also the substitution degree of EP and the chain length of the alkyl ester groups.

In this study, the grafting of microcrystalline cellulose through ATRPs of 3-ethyl-3-methacryloyloxymethyloxetane (EMO) and methyl methacrylate (MMA) were carried out, respectively. The second ATRP of EMO or MMA and the ring opening polymerization (ROP) of the aliphatic cyclic esters (CE) such as  $\epsilon$ -caprolactone (CL) and L-Lactide (LLA) were performed by using the cellulose derivatives as an initiator.