



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                      |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Surface modification of synthetic polymer sheet by direct electrospinning of cellulose acetate<br>[an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | ALI, MD. MOMOTAZ                                                                                                                                                     |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                |
| Degree Name         | 博士(農学)                                                                                                                                                               |
| Dissertation Number | 甲第13764号                                                                                                                                                             |
| Issue Date          | 2019-09-25                                                                                                                                                           |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/75813">https://hdl.handle.net/2115/75813</a>                                                                                    |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                              |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                      |
| File Information    | Md_Momotaz_Ali_review.pdf, 審査の要旨                                                                                                                                     |



## 学位論文審査の要旨

|            |        |     |                 |
|------------|--------|-----|-----------------|
| 博士の専攻分野の名称 | 博士（農学） | 氏 名 | Md. Momotaz Ali |
| 審査担当者      | 主査     | 教授  | 浦木康光            |
|            | 副査     | 教授  | 佐々木貴信           |
|            | 副査     | 講師  | 幸田圭一            |
|            | 副査     | 講師  | 重富顕吾            |

### 学位論文題名

## **Surface modification of synthetic polymer sheet by direct electrospinning of cellulose acetate**

(セルロースアセテートの直接電界紡糸による合成高分子シートの表面改質)

本論文は英文 68 頁、図 33、表 4、4 章からなり、参考論文 1 編が付されている。

セルロースは、植物バイオマスの中で最も豊富な賦存量を誇る構成成分であり、有史以来人類はその優れた物理特性を活用して、種々な材料を開発してきた。この物理特性とは高いヤング率であり、合成高分子の数十から数百倍にも達する。鉄と比べても、単位重量当たりのヤング率は 3-5 倍である。近年でも、この物性に着目してセルロースナノファイバーが開発され、透明なプラスチックの補強材として期待されている。同様に、電界紡糸で作製した細径セルロース繊維の不織布をプラスチックのフィルムに挿入し積層化すると、力学特性が飛躍的に向上するとの報告もある。しかしこれまで、電界紡糸で得られる細径繊維を直接、プラスチック上に堆積・塗布することは困難であった。この理由は、プラスチックフィルムを集電体と呼ばれるコレクタの材料に用いると、紡糸中に帯電が生じ、紡糸の駆動力である電場が消失するためであった。もし、プラスチック上への直接紡糸が可能になると、プラスチックの力学特性の改善ばかりでなく、フィルム表面を親水化するなどの効果が期待できる。さらに、 $\mu\text{m}$  以下の直径を持つ細径繊維は、ナノ効果と呼ばれる特異な性質を発現することが知られており、プラスチックを基盤材料としてセルロースの細径繊維で被覆することは、その表面特性の改質に大きく寄与すると期待できる。

そこで本研究の目的は、電界紡糸を用いて、プラスチックを直接セルロースで被覆することであるが、電界紡糸を行うにはセルロースの溶液が必要である。これまで報告されているセルロースの溶剤は、プラスチックも溶解させるなど、基盤材料部分を破壊する可能性が想定された。このリスクを回避するために、Ali 氏はセルロース誘導体の一つであるセルロースアセテート (CA) を用いてプラスチック上に直接電界紡糸を行い、最終的には温和な条件で脱エステル化を行なうことで、再生セルロース繊維で被覆されたプラスチックを調製するという戦略を取った。用いた CA は、一般的な二酢酸セルロース (CDA) と水溶性の CA (WSCA) であった。またプラスチックシートとして、コンパクトディスクやハードディスクの研磨剤として用いられる、表面をエンボス加工したポリウレタン (PU) シートを使用した。

## 1) PU シートへの CA の直接電界紡糸条件の確立

Ali 氏は先ず、2 種の CA の電界紡糸条件を確立するために、絶縁性の PU シートでなく、導電性のアルミホイルをコレクタ材料として用い、種々の CA 濃度や紡糸環境で電界紡糸を試みた。その結果、WSCA では、40 wt%のエタノール水溶液を溶媒とし、含有濃度 11%の時、最も細径の電界紡糸繊維を得ることができた。また、CDA では、90 wt%のアセトン水溶液を溶媒とし、含有濃度 9%でのドープが最適であった。紡糸機器の最適条件として、ノズル-コレクタ間の距離が 10 cm、印加電圧が 18 kV で、温度 30°C、相対湿度 22%の紡糸環境も重要であった。

コレクタ材料を絶縁性の PU シートに変え、上記の条件で直接電界紡糸を試みた。予想されたとおり、紡糸開始 2 分後には、コレクタ上には電界紡糸繊維が堆積しなくなった。これは、コレクタの帯電が原因と推定し、静電気防止剤をコレクタ表面に噴霧することで、連続紡糸が可能となった。

第 2 の問題として、PU シートに堆積した CA 繊維が容易に剥離するという現象が観察された。この解決策として PU と CA 両者の良溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) を用い、両者表面上での部分溶解による癒着を検討した。その結果、50%DMF/エタノール溶液を空气中に噴霧し、この霧中に PU シートを数秒間曝露することで、CA の電界紡糸繊維を PU シート上に固定化できることを見出した。

第 3 の課題は、CA を再生セルロースに変換する工程であった。温和な脱エステル化条件として、アンモニアの蒸気と CA を接触させることで、再生セルロースへの変換に成功した。この脱エステル化反応により、かなり結晶化が進んだセルロース II 型の再生セルロースが生成したことを X 線回折で確認した。

## 2) PU シートの表面物性

CA の直接電界紡糸、および堆積した CA 繊維を再生セルロース繊維へ変換したことによる PU シートの表面物性の変化を、摩擦試験により追跡した。CA の堆積量が増加すると、静的及び動的摩擦係数が低下することが分かった。また、再生セルロースへの変換により、両摩擦係数が増加することも示された。しかし、WSCA で例外的な挙動が観測された。WSCA の堆積量を増加させると、脱エステル化後の摩擦係数が減少したことから、この例外的な挙動は、最細径となった WSCA 繊維のサイズに由来することを明らかにした。

以上、本研究では、CA を絶縁性の高分子シートに直接電界紡糸する技術を確立するとともに、堆積した繊維を強固に固定化する技術も開発した。さらに、この技術開発により、高分子シートの表面物性を、セルロースの塗布により制御可能であることを明示した。以上の成果は、合成高分子材料に新たな機能を付与するばかりでなく、その使用量の削減にも寄与し、マイクロプラスチック問題などの解決にも一助となると考えられる。

よって審査員一同は、Md. Momotaz Ali が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。