

博 士 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏名	ZHANG JIAPING
学位名	博士（工学）
学位番号	甲第 737 号
論文題目	Approaches to preparation of high strength and ultrafine regenerated cellulose fibers using ionic liquid solvents (イオン液体を溶媒とする再生セルロース繊維の高強度化ならびに極細化へのアプローチ)
論文審査委員	主査 鮑 力民 後藤 康夫 森川 英明 大越 豊 金 慶孝 西野 孝 (神戸大学大学院工学研究科・応用化学専攻) Kostic Mirjana (University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy)

(博士論文審査の結果の要旨)

本論文は、新たなポリマー溶媒として期待されるイオン液体をセルロース溶媒として取り上げ、様々な乾湿式紡糸条件下で再生セルロース繊維の高強度化ならびに極細化をはかった一連の研究成果をまとめたものである。以下に内容を説明する。

Chapter 1 では、セルロースの特徴と紡糸法、セルロース溶媒としてのイオン液体、高強度化を指向した従来の再生繊維の研究報告、そして本研究の目的と意義を概説している。

Chapter 2 では、種々のイミダゾリウム系イオン液体にフォーカスを当て、従来セルロース溶媒として工業的に利用されている N-メチルモルホリン-N-オキシド-水和物と比較しながら、イオン液体を用いて作製された再生繊維の優位性を説明している。特に 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (BMIMCl) は、セルロース溶解性や熱安定性のみならず、得られた繊維の力学物性や耐フィブリル性等の実用上非常に重要な特性において、格段の優位性があることを理由とともに明らかにしている。

Chapter 3 では、BMIMCl を溶媒として用い、セルロースの分子量や濃度が異なる種々の紡糸溶液を調製し、高強度化を追求している。その結果、高分子量で適度な粘度を有する紡糸液を乾湿式紡糸することにより、イオン液体溶媒としては世界最高の引張強度 1.15GPa を達成した。弾性率も 40GPa を超えることから、再生セルロースとしては極めて高強度・高弾性率な繊維を製造できることを明らかにした。複合材料やタイヤの補強繊維として将来有望であると考えられる。

Chapter 4 では、セルロースに相対的に少量の異種ポリマーをブレンドした溶液を紡糸し、再生繊維を機械的に解繊することで極細セルロースを作製することを目的としている。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート (EMIMDEP) を溶媒とし、ポリアクリロニトリルあるいは酢酸アセテートを溶解させると液液相分離により海島構造を有する紡糸液となる。これを乾湿式紡糸するとフィブリル化しやすいセルロース繊維が作製され、ボールミルおよび超音波照射を用いた解繊によって直径 110~250nm 程度の極細フィブリルを得ている。相分離するポリマーの組み合わせを巧みに利用した方法はユニークであり、不純物の少ないセルロースナノファイバーが得られることから実用的価値が高い。

Chapter 5 では、液状ポリマーを高速熱風で吹き飛ばして極細不織布を製造するメルトブロー法を、セルロース/EMIMDEP 溶液に適用し、ブローされた液状糸の凝固に水ミストを活用することで極細セルロース不織布の作製を検討している。160℃を超える熱風にも耐えるイオン液体の特性を上手く利用し、様々な紡糸条件を検討することで最終的に直径が 1μm を切る再生繊維の作製に成功している。

以上、セルロースおよびイオン液体の特徴を捉え、再生セルロース繊維の物性を高水準で追求したものであり、学術的に重要な知見を明らかにしたことにとどまらず、実用的に向けても非常

に価値ある内容を数多く含んでいることから、主査、副査は一致して本論文を博士（工学）の学位論文に値するものと認めた。

（公表主要論文名）

1. High-strength regenerated cellulose fibers spun from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride solutions, *Journal of Applied Polymer Science* 2017, **134**, 45551.
DOI: 10.1002/app.45551
2. High performance cellulose fibers regenerated from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride solution: effects of viscosity and molecular weight, *Journal of Applied Polymer Science* 2019, **137**, 48681.
DOI: 10.1002/app.48681
3. Facilitated fibrillation of regenerated cellulose fibers by immiscible polymer blending using an ionic liquid, *Cellulose* 2019, **26** (2), 889-902.
DOI: 10.1007/s10570-018-2120-9
4. Non-woven fabrics of fine regenerated cellulose fibers prepared from ionic-liquid solution via wet type solution blow spinning, *Carbohydrate Polymers* 2019, **226** (15), 115258.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115258
5. High strength ultrafine cellulose fibers generated by solution blow spinning, *European Polymer Journal* 2020, **125**, 109513.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109513