

博士論文

カードラン分岐エステル誘導体の合成と物性評価

翟 汶佳

目次

第一章 序論.....	1
1-1 はじめに.....	1
1-2 バイオマスプラスチック	1
1-3 天然多糖類の材料化.....	3
1-3-1 セルロース	3
1-3-2 デンプン.....	4
1-3-3 グルコマンナン	4
1-3-4 他の多糖類	5
1-4 カードラン	6
1-5 本論文の目的及び内容.....	7
参考文献.....	9
第二章 カードラン分岐エステル誘導体の合成と物性評価.....	11
2-1 序論.....	11
2-2 実験.....	12
2-2-1 試薬	12
2-2-2 カードランエステル誘導体の合成.....	12
2-2-3 核磁気共鳴分光分析(¹ H-NMR).....	12
2-2-4 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC).....	13
2-2-5 熱重量分析(TGA).....	13
2-2-6 キャストフィルムの作製	13
2-2-7 示差走査熱量測定(DSC)	13
2-2-8 動的粘弾性測定(DMA).....	13
2-2-9 引張試験.....	14
2-2-10 キャストフィルムの真密度測定	14
2-3 結果と考察.....	15
2-3-1 カードランエステル誘導体の合成と同定.....	15
2-3-2 熱重量測定(TGA).....	17
2-3-4 キャストフィルムの作製	18
2-3-5 示差走査熱量測定(DSC)と動的粘弾性測定(DMA).....	19
2-3-6 キャストフィルムの引張試験.....	22
2-4 結言	24
参考文献.....	25
第三章 カードラン分岐エステル誘導体の結晶構造分析	27
3-1 序論.....	27
3-2 実験.....	28

3-2-1	一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)	28
3-2-2	分子配向試料の作製	28
3-2-3	分子配向試料の二次元広角 X 線回折測定(2D-WAXD)	29
3-3	結果と考察	30
3-3-1	一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)	30
3-3-2	分子配向試料の二次元広角 X 線回折測定(2D-WAXD)	31
3-4	結言	45
	参考文献	46
3-5	サポートインフォメーション	47
第四章	カードラン混合エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep の合成と物性評価	53
4-1	序論	53
4-2	実験	54
4-2-1	試薬	54
4-2-2	カードランエステル誘導体の合成	54
4-2-3	核磁気共鳴分光分析(¹ H-NMR)	54
4-2-4	ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)	54
4-2-5	熱重量分析(TGA)	54
4-2-6	キャストフィルムの作製	54
4-2-7	示差走査熱量測定(DSC)	55
4-2-8	動的粘弾性測定(DMA)	55
4-2-9	熔融急冷フィルムの作製	55
4-2-10	引張試験	55
4-2-11	熔融粘度	55
4-2-12	広角 X 線回折	56
4-3	結果と考察	57
4-3-1	カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の同定	57
4-3-2	熱重量測定 (TGA)	59
4-3-3	示差走査熱量測定(DSC)と動的粘弾性測定(DMA)	60
4-3-4	キャストフィルムとホットプレスフィルムの作製	63
4-3-5	キャストフィルムの引張試験	64
4-3-6	CDiBuHep のホットプレスフィルムの引張試験	66
4-3-7	CDiBuHep の熔融粘度	67
4-3-8	CDiBuHep の一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)	70
4-4	結言	71
	参考文献	72
第五章	カードラン混合エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe の合成と物性評価	73

5-1	序論	73
5-2	実験	74
5-2-1	試薬	74
5-2-2	カードランエステル誘導体の合成	74
5-2-3	核磁気共鳴分光分析($^1\text{H-NMR}$)	74
5-2-4	ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)	74
5-2-5	キャストフィルムの作製	74
5-2-6	示差走査熱量測定(DSC)	74
5-2-7	動的粘弾性測定(DMA)	75
5-2-8	引張試験	75
5-2-9	一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)	75
5-3	結果と考察	76
5-3-1	カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の同定	76
5-3-2	熱物性	77
5-3-3	キャストフィルムの作製	80
5-3-4	引張試験	81
5-3-5	一次元広角 X 線回折測定 (1D-WAXD)	83
5-4	結言	84
	参考文献	85
第六章	総括	86
	謝辞	

第一章 序論

1-1 はじめに

20 世紀以後、工業技術の発展と大量消費時代に突入したことから、石油などの化石資源を用いた合成プラスチックの生産と使用量も格段に増大した。世界のプラスチック生産量は、1950 年の 200 万トンであったが、2015 年には総生産量 3 億 8000 万トンに達している[1]。これまで全世界で生産させたプラスチックのうち、75%は廃棄物となり、そのうち、9%だけリサイクルされ、他は焼却、あるいは埋め立てにより処理されるか、単なるゴミとして環境中に残されたままである[1]。現在、プラスチックの生産は、未だ石油資源に頼っており、焼却による温室効果ガスの排出の問題を含め、石油の枯渇問題などのいくつかの問題を抱えている。

これらの問題を解決するため、石油以外の炭素源として、再生可能なバイオマス原料としたバイオマスプラスチックが注目されている。バイオマスの炭素源は、光合成により大気中の CO₂を固定したものに由来するので、燃やしても大気中の CO₂を増やさない。すなわち、「カーボンニュートラル」の概念が成り立っている。安価且つ大量でバイオマスプラスチックを合成し、石油由来プラスチックの変わりに利用されることにより、環境にやさしく持続可能な社会の構築が期待されている。

1-2 バイオマスプラスチック

バイオマスプラスチックは、原料に基づいて主に 3 種類に分類されている(Table 1-1)。一つ目は、バイオマスから抽出された天然高分子を化学修飾による改質して熱可塑性を持たせる方法である。例えば、セルロースやデンプンなどをエステル化やエーテル化などの化学修飾を行い、熱可塑性を付与する方法である。二つ目は、微生物により糖や植物油を出発原料としてポリマーを得る方法である。代表として、微生物細胞内のエネルギー貯蔵物質として合成するポリヒドロキシアルカン酸(PHA)がよく挙げられ、石油由来プラスチックと同様な熱・機械的特性があることを加え、生分解性を有している。三つ目は、バイオマスを原料として発酵や化学処理により得られるモノマーを、重合してポリマーを合成する方法である。その代表例は、ポリ乳酸(PLA)であり、デンプンか

Table 1-1 代表的なバイオマスプラスチックと生分解性プラスチック [5]

	ポリマーの種類	例	原料
天然物系	多糖 タンパク 天然ゴム	セルロース、澱粉、 フィブロイン、コラーゲン、ケラチン ポリイソプレノイド	木材、草本類 絹、羊毛、牛皮 ゴム木
微生物生産系	ポリエステル 多糖	PHA 微生物セルロース、カードラン、パラミロ	糖 糖
化学合成系	ポリエステル ビニルポリマー	ポリ乳酸、PBS ポリ(α-メチレン-γ-ブチロラクトン)	乳酸、コハク酸 チューリパリン

ら酵素加水分解で得たグルコースを発酵して、得られた乳酸を化学的に重合することにより、合成される。

バイオマスプラスチックは、バイオプラスチックに属している。バイオプラスチックとは、環境中で分解する「生分解性プラスチック」とバイオマスから生産される「バイオマスプラスチック」の総称である(Table 1-2)。従って、生分解性プラスチックを議論する際には、出発原料がバイオマスであるか石油であるかは問題ではない。一方、バイオマスプラスチックだからと言って、全てが生分解されるわけではないので、注意が必要である。特に現在積極的に生産されているバイオポリエチレンは、バイオマスから生産されるが決して生分解しない非生分解性バイオマスプラスチックである。

Table 1-2 代表的なバイオマスプラスチックと生分解性プラスチック [2]

	バイオマスプラスチック (バイオマス資源)	石油合成プラスチック (石油資源)
生分解性 プラスチック	ポリ乳酸 微生物産生ポリエステル ポリアミノ酸 化学修飾糖	ポリカプロラクトン ポリブチレンサクシネート/アジペート ポリビニルアルコール
非生分解性 プラスチック	バイオポリエチレン バイオポリエチレンテレフタレート 化学修飾多糖(DS<2.5) 植物由来芳香族含有ポリマー	ポリエチレン ポリプロピレン ポリ塩化ビニル ポリスチレン ポリエチレンテレフタレート

バイオマスプラスチックは、原料の再生性や「カーボンニュートラル」が成り立つなどで、注目されている。その中、原料とする天然多糖類は、手に入れやすさ、様々な種類や、安価などの利点で、材料化へのポテンシャルが高いと思われ、よく研究されている。これから、天然多糖類の材料化についてのいくつかの研究例を紹介する。

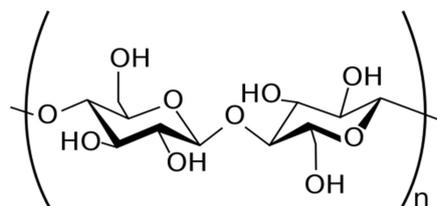
1-3 天然多糖類の材料化

天然多糖類のうち、セルロースとデンプンは、最もプラスチックの生産に利用されている。多糖類は、様々な植物と動物に生産され、構成糖の種類と結合型の違いにより、様々な化学構造がある。多糖類には水酸基が多くあり、水素結合により有機溶媒可溶性や熱可塑性がないため、エステル化をはじめ、様々な官能基で水酸基を置換することにより材料化が行われてきた。以下には、本研究室の研究を含む、いくつかの多糖類の構造および材料化(主にエステル化)の例を紹介する。

1-3-1 セルロース

セルロースは、植物や木から抽出される地球上に最も豊かに存在している天然多糖類である。地球上では、光合成により、一年間で約 1700 億トンのバイオマスが生産されていると推定され、そのうち、43 %に相当する分が森林により生産されると推定されている[3]。セルロースは、 β -1,4-グリコシド結合を持つ多糖類であり(Scheme 1-1)、昔は硝酸処理によるニトロセルロースが火薬として使われた。セルロースは水酸基による水素相互作用が非常に強いいため、有機溶媒や水に溶けず、熱可塑性もない。そのため、エステル化やエーテル化により、水酸基を様々な官能基(特にエステル基)に置換し、強い水素結合をなくし、有機溶媒可溶性と熱可塑性を付与してきた[4]。例えば、炭素が 3~7 の脂肪酸を用いて、完全にエステル化された誘導体の合成と物性評価について報告され、融点とガラス転移温度はそれぞれ 235~108 °C と 125~55 °C の範囲にあり、アシル側鎖の炭素数の違いにより熱的性質を調整できることを報告している [5]。

現在、セルロースエステル誘導体である酢酸セルロースは、繊維、写真用フィルム、タバコフィルターなど様々な分野に使われている。しかし、セルロースエステル誘導体は熱による融解粘度が非常に高いため、これまで熱成形加工はほとんど行われてこなかった。最近、当研究室では、セルロースアセテートあるいはセルロースプロピオネートに長鎖脂肪酸を導入することにより、融解粘度を下げ、射出成形可能なセルロース誘導体を合成することに成功した。このように、セルロース誘導体の研究は今も盛んにおこなわれている。

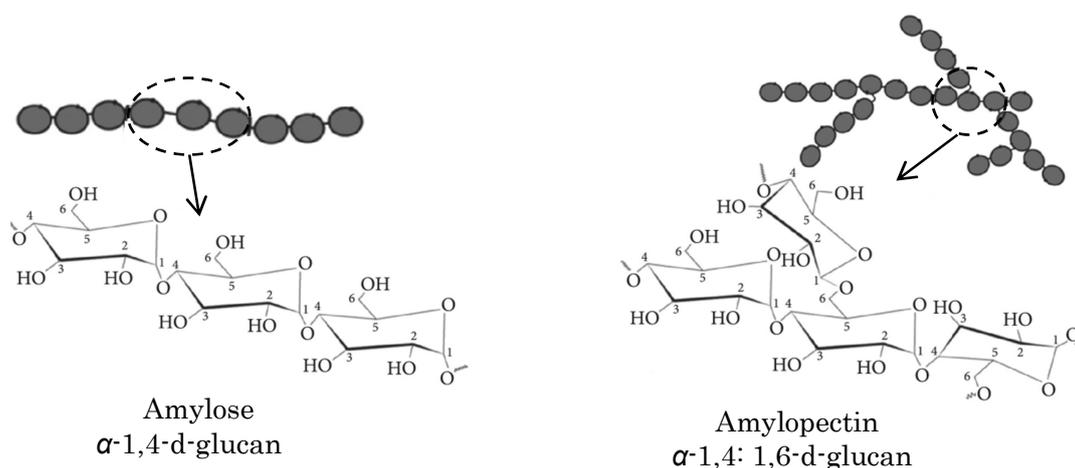


Cellulose
 β -1,4-d-glucan

Scheme 1-1 Structure of cellulose.

1-3-2 デンプン

デンプンは、トウモロコシ、小麦、米などの穀物や、ジャガイモなどのイモ類から得られる水溶性多糖類であり、セルロースの次に自然界に豊富に存在している。工業的に大量かつ安価で生産するシステムが出来上がっている。デンプンは、 α -D-グルコースから構成され、 α -1,4-グリコシド結合を持つ直鎖状のアミロース、と α -1,4 及び α -1,6 結合を持つ分岐状のアミロペクチンに分類される(Scheme 1-2) [6]。デンプンが吸水するとゲル化する性質をもっているため糊として食品工業に、あるいは粘着剤として使われている。セルロースと同じぐらいの高い分子量を持つが、分岐状あるいはらせん状構造であることから強度が低く、熱可塑性を持たないため、プラスチック材料としての利用は全くなかった。これまで、セルロースの場合と同じく、エステルやエーテル化による熱可塑性付与の検討例はあるが、セルロースエステル誘導体あるいはエーテル誘導体と比較すると、強度に問題がある[7]。強度を向上させるため、グラフト共重合や架橋反応など利用しての物性改質がされている。



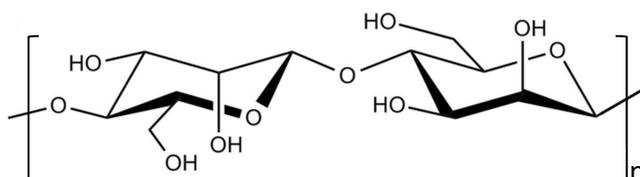
Scheme 1-2 Structure of starch.

1-3-3 グルコマンナン

グルコマンナンは、コンニャクや針葉樹の細胞壁に多く含まれ、D-グルコースと D-マンノースがランダムに β -1,4-グリコシド結合した水溶性多糖類である(Scheme 1-3)。グルコースユニットとマンノースユニットが 1.6:1 で存在し、分岐率 8% でグルコースの 6 位炭素に分岐を持っている[8]。グルコマンナンは、血中コレステロールと糖度を低下させる効果があり、良好な生体適合性と生分解性などを持つため、ゲル化剤、増粘剤、乳化剤などの添加剤として食品や化粧品などに使われている[9]。

グルコマンナンの部分エステル化により、乳化剤としての改善についての研究が報告されている[10]。また Enomoto らの研究では、炭素が 2~12 の直鎖脂肪酸を用いて、グルコマンナンの完全エステル化により有機溶媒可溶性と熱可塑性を付与した[11]。合成されたグルコマンナンエステル誘導体は、非晶性ポリマーであり、アシル側鎖の炭素

の増大につれて、ガラス転移温度が 180 °C~60 °C まで減少した。また、有機溶媒や溶融プレスにより透明のフィルムの作製ができ、機械的特性(引張強度: ca. 40~10 MPa; 延伸倍率: 30~400 %)もアシル側鎖の炭素数により調製できた。さらに、新しい物性を創出するため、酢酸と酪酸を用いて、この 2 種類のアシル基の置換度が異なる混合エステル誘導体(完全置換体 GMAcBu)を合成した[12]。熱物性と機械的特性は、ホモエステル誘導体(GMAc, GMBu)の間になり、また、側鎖の比例により、物性の調整ができた。

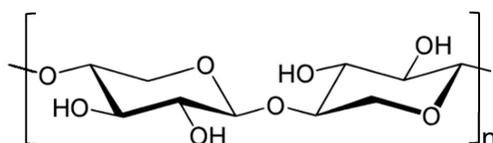


Glucomannan
 β -1,4-d-glucan

Scheme 1-3 Structure of glucomannan.

1-3-4 他の多糖類

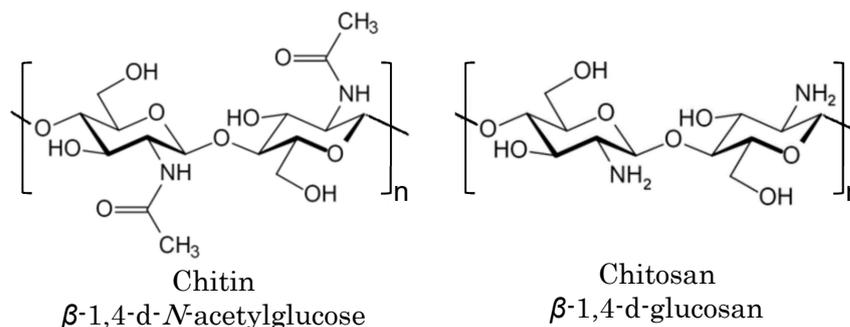
キシランは、ヘミセルロースの一種であり、セルロースと同じく植物の細胞壁にあり、自然界に広く存在している。キシランは、D-キシロピラノースが β -1,4-グリコシド結合を持ち、セルロースと違って、ユニットに 6 位の炭素がない 5 炭糖である (Scheme 1-4)。キシランのエステル誘導体についての報告では、トリフルオロ無水酢酸(TFAA)を用いた不均一反応と DMAc 溶液中での均一反応をそれぞれ利用し、炭素が 2~12 の脂肪酸を用いた完全エステル化の誘導体を合成し、物性評価が行われた[13, 14]。合成されたキシランエステル誘導体はそれぞれ 3~6 万と 7~11 万の重量平均分子量を持ち、セルロースの場合とは異なり、非晶性ポリマーである。セルロースエステル誘導体と同じ程度の引張強度を持つが、破断伸びは 10 分の 1 であった。しかし、このキシランエステルを生分解性プラスチックのひとつであるポリ乳酸に少量添加すると、ポリ乳酸の結晶化速度が格段に速くなることが報告されている。このように、単体としての利用ではなく、添加剤としての利用も検討されている。



Xylan
 β -1,4-d-xylan

Scheme 1-4 Structure of xylan.

キチンは、節足動物や甲殻類の外骨格、あるいはキノコなどの菌類の細胞壁に存在する成分であり、デンプンと同じく、セルロースの次に量多く存在している。キチンは、 β -1,4 結合を持つ d-グルコサンである(Scheme 1-5)。キチンを濃アルカリ中での煮沸処理等により脱アセチル化することにより、キトサンが得られる。キチンとキトサン(Scheme 1-5)は良好な生体適合性、生分解性、無毒、尚且つ抗菌活性と低い免疫原性などの性質を持つため、食品分野や、縫合糸、創傷被覆材などの医療分野への応用についての研究が盛んでいる[15, 16]。



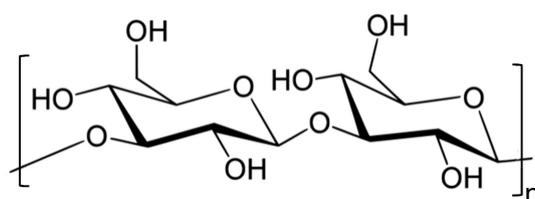
Scheme 1-5 Structure of chitin and chitosan.

1-4 カードラン

1-3 では、いくつかの自然界に昔から利用されている天然多糖類を紹介した。近年、バイオテクノロジーの発展につれて微生物が生合成する多糖類が発見されつつ、また、遺伝子組み換えや発酵などによる大量生産の技術も進んでいるので、将来的にバイオプラスチックの原料や食品・医薬品の原料として期待されている。また、これらの新規な多糖類は、昔から知られている多糖類とは異なる構造や性質を持つ可能性があり、新規バイオプラスチックへの原料としても期待されている。

カードランは、1966年に発見され、グラム陰性菌である *Alcaligenes faecalis* により合成される菌体外多糖類であり、分岐がない β -(1,3)結合を持っている(Scheme 1-5)。菌体外多糖類の中では、約 100 万の高い分子量を持っている稀なものである。熱を加えると、ゲル化する性質があるので、“Curdlan” という名前が付けられた。現在、*Agrobacterium* により、工業的に大量生産でき、食品の増粘剤としてよく使われている。カードランは、水溶性と有機溶媒可溶性が限られているので、応用範囲も限られている。そのため、化学修飾により、水溶性や有機溶媒可溶性に関する研究が行われている。現在、カルボキシメチル化、リン酸化、および硫酸化によって水溶性の付与に成功している[17]。Marubayashi らは、炭素数が 2~12 の脂肪酸を用いたカードランエステル誘導体(全置換体)を合成することにより、有機溶媒可溶性と熱可塑の付与に成功している[18]。アシル側鎖の炭素数が 2~6 の場合では、結晶性が保有し、融点とガラス転移温度はそれぞれ 287~167 °C と 171~69 °C にあり、アシル側鎖の炭素数の増大

につれて減少した。この傾向は、他の多糖類（セルロース、グルコマンナン、キシランなど）のエステル誘導体にもよく見られた[5, 11, 13, 14]。機械的特性もアシル側鎖の炭素数を変えることにより調整可能である。カードランエステル誘導体の熱成形加工の試みも行われ、カードランプロピオネート(アシル側鎖の炭素数が 3)は添加剤なしで熔融紡糸が可能であり、高強度繊維の作製にも成功した。また、結晶構造分析も行われ、アニーリングするかしないかの違いで、分子鎖方向に 5 回らせんもしくは 6 回らせん対称性を持つ特徴的な構造であることも報告された[19]。



Curdlan
 β -1,3-D-glucan

Scheme 1-6 Structure of curdlan.

1-5 本論文の目的及び内容

微生物が生合成するカードランを用いたプラスチック材料化についてはここ数年精力的に研究が進められている。これまでは、直鎖状のアシル基を用いたエステル誘導体に関する研究が主であり、有機溶媒性、熱的性質、機械的性質などが報告されている。また、一部のカードランエステル誘導体についてはそれらの分子鎖構造や結晶構造が報告されている。

多糖類のエステル化には、直鎖脂肪酸がよく使われているが、分岐カルボン酸を利用した報告はセルロース分岐エステル誘導体[5,20]以外にほとんどない。ポリエチレンなどの石油由来ポリマーでは、分岐側鎖の導入により熱物性と機械的性質の向上（ガラス転移温度とヤング率の向上など）が見られた[21,22,23]。これらの傾向は、セルロース分岐エステル誘導体にも見られたが、熱物性と機械的性質の変化は大きくなかった[5]。直鎖アシル基より剛性を持つ分岐アシル基が、セルロース以外の多糖類エステル誘導体の物性に与える影響はまだ不明であることを加える、セルロースの 2 回らせん構造と異なる 6 回らせん構造を持つカードランには、分岐アシル基の導入により、新しい物性の発現（高い融点や引張強度など）が期待される。そこで本研究では、分岐カルボン酸を用いてカードラン分岐エステル誘導体を合成し、物性評価をしながら、カードラン直鎖エステル誘導体の物性と比較し、分岐アシル側鎖が物性と構造への影響を明らかにすることを目的とした。

第二章「カードラン分岐エステル誘導体の合成と物性評価」では、側鎖の末端が 2 分

岐のカルボン酸(炭素数: 4~7)と側鎖の末端が 3 分岐のカルボン酸(炭素数: 5)を用いて、カードラン分岐エステル誘導体を合成し、熱物性と機械的特性を評価しながら、カードラン直鎖エステル誘導体(炭素数: 3~7)の物性と比較した。

第三章「カードラン分岐エステル誘導体の結晶構造分析」では、広角 X 線回折測定により、第二章で合成したカードラン分岐エステル誘導体とカードラン直鎖エステル誘導体の結晶構造のうち、主に分子鎖構造に着目して分析し、分岐アシル基の導入によるカードランエステル誘導体の結晶および分子鎖構造への影響を調べた。

第四章「カードラン混合エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep の合成と物性評価」では、第二章で合成したカードラン分岐エステル誘導体 CDiBu と CDPi の融点が高く、分解温度と近いため、熱成形加工が困難である問題を解決することを目指し、分岐アシル基(iBu or Pi)と直鎖アシル基(炭素数 7)を同時に導入し、カードラン分岐・直鎖エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep を合成し、物性評価した。

第五章「カードラン混合エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe の合成と物性評価」では、混合エステル誘導体から新しい物性を創出することを目的として、分岐アシル基(iBu or Pi)と直鎖アシル基(炭素数 6)を同時に導入し、カードラン分岐・直鎖エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe を合成し、物性評価しながら、CDiBuHep と CDPiHep あるいは他の多糖類の直鎖混合エステル誘導体と比較した。

第六章では、研究結果をまとめ、本研究の意義とこれからの方向性について述べた。

参考文献

- [1] Geyer R, Jambeck JR, Law KL (2017) Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 3:7
- [2] 岩田 忠久. 2018年プラスチック成形加工学会雑誌「成形加工」第30巻第11号
- [3] 磯貝 明. セルロース利用技術の最先端: CMC 出版
- [4] Nevell TP, Zeronian SH. (1985) *Cellulose Chemistry and its Applications*: Halsted Press
- [5] 檀上 隆寛 ; 2018年博士論文, 東京大学
- [6] Durrani CM, Donald AM (1995) Physical characterisation of amylopectin gels. *Polymer Gels and Networks* 3(1):1-27
- [7] Swanson CL, Shogren RL, Fanta GF, Imam SH (1993) Starch-Plastic Materials-Preparation, Physical Properties, and Biodegradability (A Review of Recent USDA Research). *Journal of Environmental Polymer Degradation* 4:2
- [8] Katsuraya K, Okuyama K, Hatanaka K, Oshima R, Sato Takaya, Matsuzaki Kei (2003) Constitution of konjac glucomannan: chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydr Polym* 53:183-189
- [9] Zhang Y, Xie B, Gan X (2005) Advance in the applications of konjac glucomannan and its derivatives. *Carbohydr Polym* 60(1):27-31
- [10] Tian B, Dong C, Chen L (1998) Preparation of konjac glucomannan ester of palmitic acid and its emulsification. *Applied polymer* 67(6):1035-1038
- [11] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Takemura A, Iwata T (2014) Syntheses of glucomannan esters and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym* 101:592-599
- [12] Danjo T, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2014) Syntheses and properties of glucomannan acetate butyrate mixed esters. *Polymer Degradation and Stability* 109:373-378
- [13] Fundador NV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2012) Syntheses and characterization of xylan esters. *Polymer* 53:3885-3893
- [14] Fundador NV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2012) Acetylation and characterization of xylan from hardwood kraft pulp. *Carbohydr Polym* 87:170–176
- [15] Majeti NV, Kumar R (2000) A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* 46:1-27
- [16] Pillai CKS, Paul W, Sharma CP (2009) Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34:641–678
- [17] Zhang R, Edgar KJ (2014) Properties, Chemistry, and applications of the bioactive polysaccharide curdlan. *Biomacromolecules* 15:1079-1096

- [18] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2014) Curdlan ester derivatives: Synthesis, structure, and properties. *Carbohydr Polym* 103:427-433
- [19] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Hikima T, Takata M, Iwata T (2016) Crystal polymorphism of curdlan propionate: 6-fold versus 5-fold helices. *ACS Macro Letters* 5:607-611
- [20] Tuomas K, Jorma M, Pirkko K, Mikko H, Juha F, Ilkka K (2015) Cellulose fatty acid esters as sustainable film materials - effect of side chain structure on barrier and mechanical properties. *RSC Adv* 5:80702-80708
- [21] Shigeo T, Kenji T, Shinichi Y (1996) Effect of branched alkyl groups on physical properties in poly(ethylene-co-branched alkyl methacrylate)s. *Polym Bull* 37(1):97-101
- [22] Ali M, Thomas G, Mikael S H, Ulf W G (2019) Molecular Dynamics Simulations of Short-Chain Branched Bimodal Polyethylene: Topological Characteristics and Mechanical Behavior. *Macromolecules* 52:807-818
- [23] Fumitaka S, Andrew T K, Laure V K, Daniel R, Mickey F, Mohammad A A, Jeremy M H W, Julian R, Andrew S C C, Samuel E R, Suchol S, Darren J L (2018) Effects of flexibility and branching of side chains on the mechanical properties of low-bandgap conjugated polymers. *Polym Chem* 9:4354-4363

第二章 カードラン分岐エステル誘導体の合成と物性評価

2-1 序論

石油は有限資源であるとともに、石油由来プラスチックが様々な環境問題を引き起こしていることから、石油を代替する再生可能な天然資源を用いた材料研究が望まれている。その中でも多糖類は、手に入れやすく、再生可能である点で多くの注目を集めている。セルロース、キチン、澱粉については長年で研究され、よく理解されているが、他の多くの多糖類についても研究を推進する必要がある。カードランは 1966 年に発見され、*Alcaligenes faecalis* により生産され、 β -(1 \rightarrow 3)結合を持つ直線状の菌体外多糖類であり、100 万ぐらいの高い分子量を持っている [1, 2]。カードランは加熱によりゲル化でき、無毒であるため、食品のゲル化剤など、食品分野でよく使われている。最近、*Agrobacterium* の変異株により、カードランの大量生産ができ、市場要求の増大に応じることが可能となった[3-5]。

多糖類は多数の水酸基を持つため、分子内および分子間水素結合を多く持ち、有機溶媒に不溶であり、熱可塑性を有しない。そこで、多糖類を化学修飾し、誘導体化することで有機溶媒などへの溶解性や熱可塑性を高める研究が盛んに行われている。エステル化は、化学修飾の一つの有効な手段として知られ、セルロースやデンプンの材料化に用いられている [6-8]。エステル化により、多糖類の分子間の水素結合が弱まり、熱可塑性が付与でき、有機溶媒可溶性も付与できる。酢酸、プロピオン酸などの直鎖脂肪酸を用いて、セルロース、グルコマンナン、デンプン、キチン、キシランなどのエステル化はすでに報告されている [9-13]。

本研究室では、炭素数が 2~14 の脂肪酸を用いるエステル化により、カードラン直鎖エステル誘導体の合成と物性が報告している [14]。合成した全てのカードランエステル誘導の置換度は 3 であり、高い分子量(数十万~百万ぐらい)を保持していた。また、誘導体の融点($T_m = 167\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 287\text{ }^{\circ}\text{C}$)とガラス転移温度($T_g = 69\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 171\text{ }^{\circ}\text{C}$)は、エステル基の炭素数により制御することができた。これらの物性は、石油由来プラスチックであるポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)とポリエチレンテレフタレート(PET)などと似ていた。

以上に述べたように直鎖脂肪酸を用いる多糖類のエステル化はよく行われているが、分岐状脂肪酸を用いた多糖類のエステル化についてはほとんど報告例がない。そこで本研究では、分岐状脂肪酸であるピバル酸、イソ酪酸、イソ吉草酸、4-メチル吉草酸、5-メチルヘキサン酸を用いてカードランのエステル化を行い、一連のカードラン分岐状エステル誘導体を合成し、その構造の同定と様々な物性の測定を行った。また、比較のため、同じ方法により炭素数が 3~7 の直鎖状脂肪酸を用いて、カードラン直鎖状エステル誘導体も合成した。

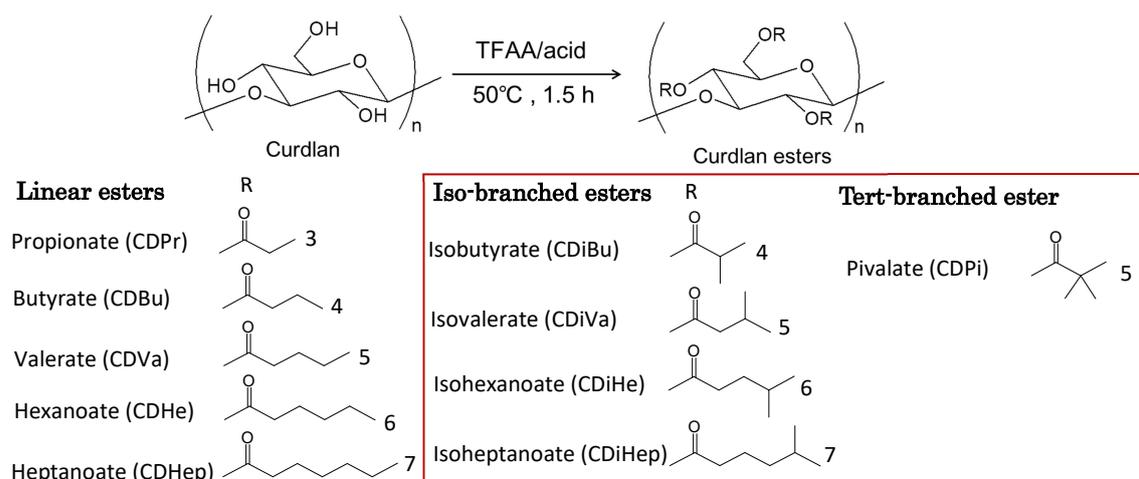
2-2 実験

2-2-1 試薬

カードラン、トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)、カルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソ酪酸、ピバル酸、イソ吉草酸、4-メチル吉草酸、5-メチルヘキサン酸)、及び他の試薬は和光純薬工業株式会社から購入した。

2-2-2 カードランエステル誘導体の合成

カードランエステル誘導体(Scheme 2-1)は、丸林らの方法[14]を用いて行った。カルボン酸と TFAA をフラスコに入れて、5 分間 50 °C で攪拌したのち、真空乾燥したカードラン 3 g を加え、50 °C で攪拌しながら 1.5 時間反応させた。この溶液をメタノール/水混合溶液(1.5 L, 2:1 v/v)に投入し、生成物を沈殿させた。吸引ろ過で沈殿物を回収したのち、再度クロロホルムに溶解し、再びメタノール/水混合溶液に投入して沈殿し、三日間攪拌した。沈殿物を十分に洗浄したのち、吸引ろ過で回収し、105 °C、8 時間真空乾燥した。



Scheme 2-1 The synthesis of curdlan esters.

2-2-3 核磁気共鳴分光分析(¹H-NMR)

生成物の同定は、¹H-NMR により行った。測定は、JNM-500 (日本電気) を用いて行った。約 15 mg のカードランエステルを 1 mL の重クロロホルムに溶解し、NMR 用のサンプルとして使用した。テトラメチルシラン($\delta = 0$)を内部標準物質として用いた。置換度は、カードランのリングプロトンのピーク面積とエステル側鎖のメチル基ピーク面積の面積比により算出した。

2-2-4 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

生成物の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)及び分子量分布(M_w / M_n)は、島津製作所の GPC システム(CBM-20A, DGU-20A3, LC-6 AD, SIL-20 AC HT, RID-10A, CTO-20A)を用いて測定した。移動相はクロロホルムを使用し、流速は 0.8 mL/min、カラムオープン温度は 40 °C に設定した。単分散のポリスチレン(昭和電工: $M_p = 1.20 \times 10^3$, 3.07×10^3 , 7.21×10^3 , 1.96×10^4 , 5.51×10^4 , 1.33×10^4 , 1.33×10^5 , 2.75×10^5 , 8.15×10^5 , 1.32×10^6 , 3.15×10^6)を、分子量基準物質として用いた。

2-2-5 熱重量分析(TGA)

生成物の熱分解温度は、TGA により測定した。測定には、STA6000(Perkin Elmer)を用いた。昇温プログラムは、窒素雰囲気下、速度 10 °C/min で 30 °C~500 °C に設定した。サンプル重量は約 8 mg とした。

2-2-6 キャストフィルムの作製

溶剤キャスト法により、各カードランエステル誘導体のキャストフィルムを 2 種類作製した。比較的薄いフィルムは DSC に使用し、厚い方は DMA に用いた。濃度 25 mg/mL となるようにエステル誘導体をクロロホルム溶液 10 mL に溶解した後、直径 54 mm のテフロンシャーレに入れ、一晩放置してクロロホルム溶媒を飛ばすことにより、薄いキャストフィルムを作製した。同じ方法で、濃度を 75 mg/mL にし、直径 42 mm のテフロンシャーレに入れて溶媒を飛ばさせたことで、比較的厚いキャストフィルムを作製した。厚さはそれぞれ約 0.1 mm と 0.2~0.4 mm であった。

2-2-7 示差走査熱量測定(DSC)

DSC 8500 (Perkin Elmer)を用いて、融点 (T_m) とガラス転移点 (T_g) の測定を行った。カードランエステル誘導体のキャストフィルム 2 mg をアルミニウムパンに封入し、測定サンプルとした。30 °C から、20 °C/min の速度で 270 °C までに昇温し、270 °C で 1 分間保持した(1st run)。その後、200 °C/min で-30 °C まで急冷し、5 分間保持した後、300 °C まで 20 °C/min で昇温した(2nd run)。CDiBu と CDPi は 1st run(30 °C~350 °C)のみ測定した。測定は窒素雰囲気下で行い、ブランクは空のアルミパンを用いた。 T_m は 1st run から読み取った。

2-2-8 動的粘弾性測定(DMA)

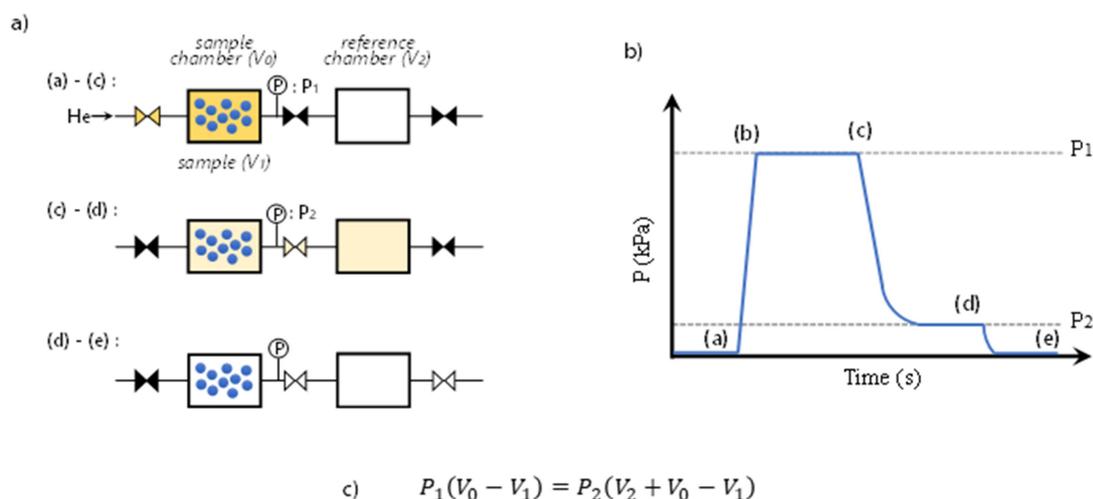
ガラス転移温度(T_g)を DVA-200s(ITK, Japan)を用いて測定した。キャストフィルム(厚さ: ca. 0.2~0.4 mm)をそれぞれ 20×5 mm²の小片に切り、測定サンプルとした。測定は、乾燥窒素雰囲気下、10 Hz、-50~250 °C、10 °C/min の昇温速度で行った。測定試料間距離は 10 mm とした。

2-2-9 引張試験

キャストフィルム(厚さ: ca. 0.1 mm)を用いて、引張試験を行った。測定装置は、EZ Test(Shimadzu Corp.)を用いた。キャストフィルムを $30 \times 2 \text{ mm}^2$ の小片に切り、測定サンプルとした。試験開始距離は 10 mm、引張速度は 20 mm/min、室温下で測定を行った。1つの生成物に対して、測定サンプルを 8つ作製し、測定を行い、平均値を取った。

2-2-10 キャストフィルムの真密度測定

真密度評価装置 BELPycno (BEL Japan Inc.)を用いて、カードランエステル誘導体のキャストフィルムの真密度を測定した。キャストフィルム(約 150 mg ぐらい)を 1 cm^3 のキャンビーに入れ、真空状態した後に、145 kPa でのヘリウムにより 3回パージし、測定開始した。測定温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ にした。測定は密度の標準偏差が 0.5 %以下になるまで続けられた。測定回数は、大体 30回であった。密度の平均値は、密度とした。原理は Fig. 2-1 に示した。



$$V_1 = V_0 - \frac{P_2}{P_1 - P_2} \times V_2$$

$$\rho = mV_1^{-1}$$

Fig. 2-1 Schematic illustration of a) He pycnometer and b) a change in the pressure of He gas ((a)-(c): The chamber is filled with gas after placing sample into it, and then the pressure of the gas in the chamber will reach equilibrium after a while; (c)-(d): A valve separating the both chambers is opened; (d)-(e): When the pressure of the gas in the system reaches the equilibrium, the gas is released.). c) Equation for the true density based on Boyle's law of the volume-pressure relationship.

2-3 結果と考察

2-3-1 カードランエステル誘導体の合成と同定

カードランエステル誘導体を、カルボン酸と TFPA を用いて、不均一反応で合成した。カードラン分岐エステル誘導体とカードラン直鎖エステル誘導体の $^1\text{H-NMR}$ の結果は Fig. 2-2 に示す。Table 2-1 は、カードラン分岐エステル誘導体とカードラン直鎖エステル誘導体の略称、置換基の種類、置換基の炭素数、置換度(DS)及び分子量を示す。 $^1\text{H-NMR}$ により得、すべての生成物の置換度(DS)は3であり、全ての水酸基(-OH)がエステル基に置換されていることを確認した。生成物の重量平均分子量は約 90~300 万ぐらいである。

Table 2-1 Characteristics of curdlan branched esters and curdlan linear esters.

Curdlan ester	Acyl group	carbon number	DS	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
CDiBu	Isobutyrate	4	3	4.0	8.7	2.2
CDPi	Pivalate	5	3	6.8	14.3	2.1
CDiVa	Isovalerate	5	3	7.8	20.6	2.6
CDiHe	Isohexanoate	6	3	6.9	21.2	3.1
CDiHep	Isoheptanoate	7	3	6.0	17.7	2.9
CDPr	Propionate	3	3	2.1	6.7	3.2
CDBu	Butyrate	4	3	6.6	15.2	2.3
CDVa	Valerate	5	3	14.1	29.5	2.1
CDHe	Hexanoate	6	3	6.4	16.8	2.7
CDHep	Heptanoate	7	3	4.5	16.0	3.5

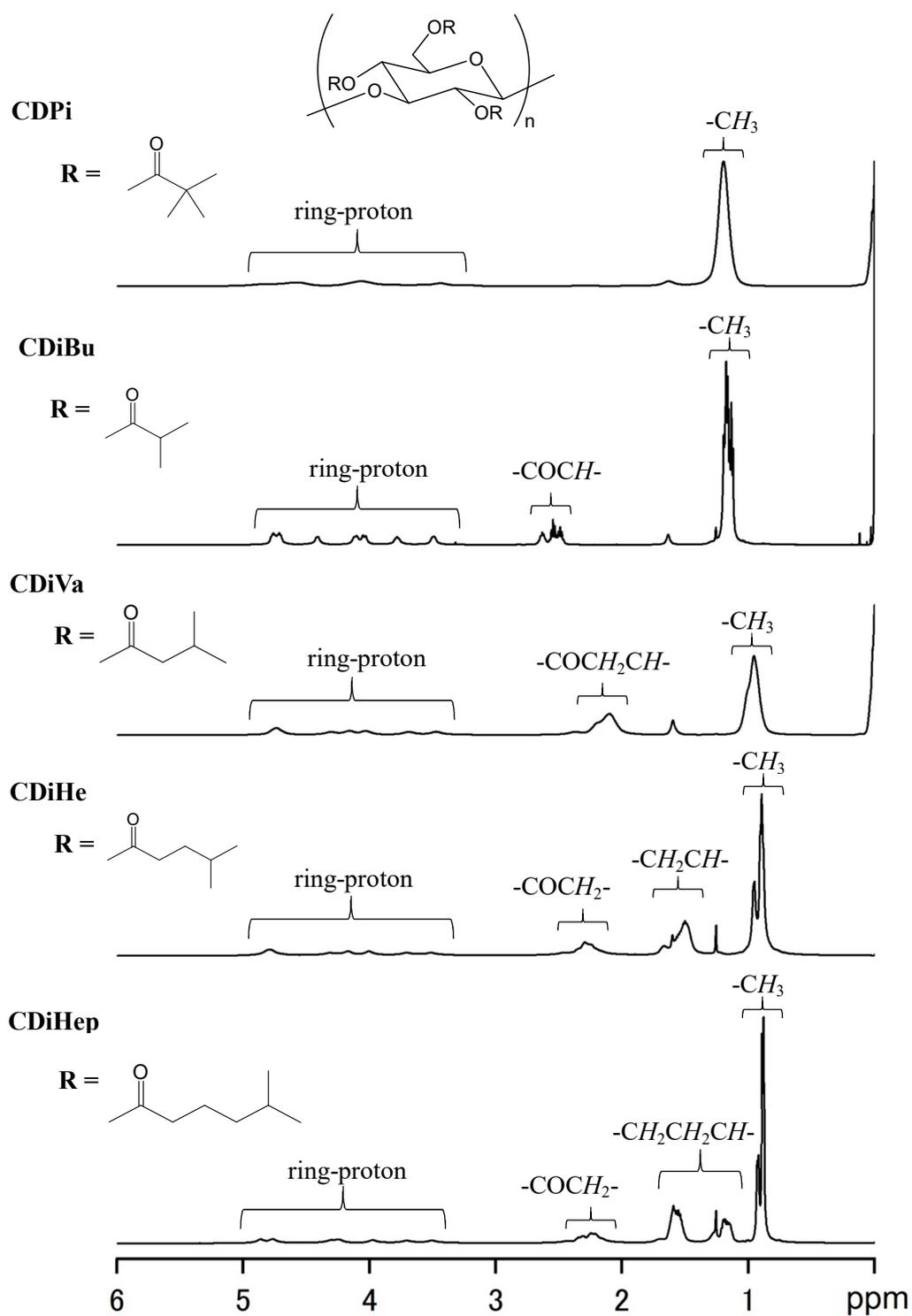


Fig. 2-2 ¹H-NMR spectrum of curdlan branched esters and linear esters.

2-3-2 熱重量測定(TGA)

カードランエステル誘導体の TGA 曲線を、Fig. 2-2 に示す。また、5%と50%質量減少温度($T_{d-5\%}$ & $T_{d-50\%}$)を Table 2-3 にまとめた。カードラン分岐エステル誘導体とカードラン直鎖エステル誘導体の分解温度はほとんど同じであり、 $T_{d-5\%}$ と $T_{d-50\%}$ はそれぞれカードランの場合より約 20~30°C と 40~50°C 高かった。すなわち、エステル化により、カードランの分解温度が上昇することがわかった。これは、エステル化により、カードラン分解生成物のレボグルコサンの形成を障害したことによると考えられる [14]。

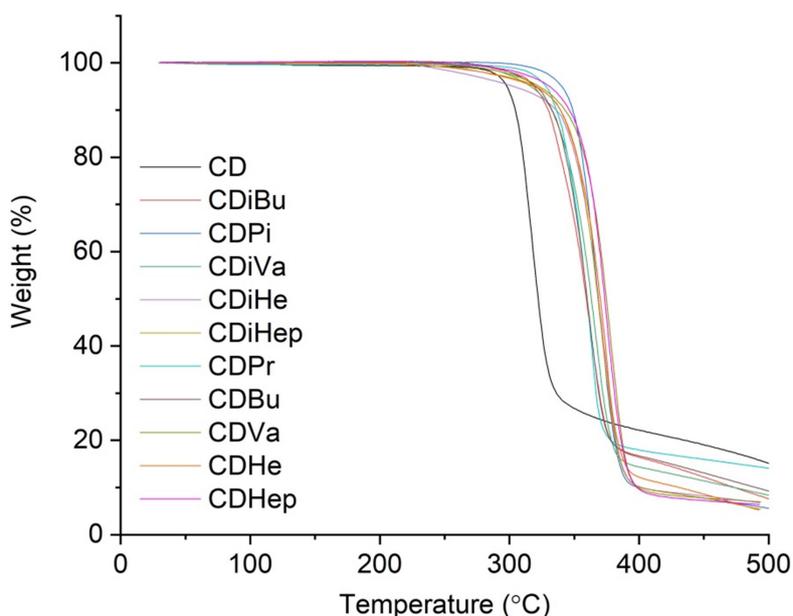


Table 2-2 Degradation properties of curlan esters.

	$T_{d-5\%}$ (°C)	$T_{d-50\%}$ (°C)
CD	298	321
CDiBu	319	360
CDPi	339	360
CDiVa	317	368
CDiHe	303	369
CDiHep	321	368
CDPr	328	360
CDBu	319	364
CDVa	323	375
CDHe	319	371
CDHep	331	373

Fig. 2-3 TGA curves of curlan esters.

2-3-4 キャストフィルムの作製

作製したキャストフィルム(厚さ: ca. 0.1 mm)の写真を Fig. 2-4 にまとめた。全てのフィルムは、側鎖の違いと関係なく、無色透明であった。また、カードラン分岐エステル誘導体でも直鎖エステル誘導体と同様、側鎖の炭素数が多いほど、フィルムは柔らかくて靱性が高かった。

厚さが 0.2~0.4 mm のフィルムは、厚さが 0.1 mm のフィルムの見た目とほとんどが変わらなかった。

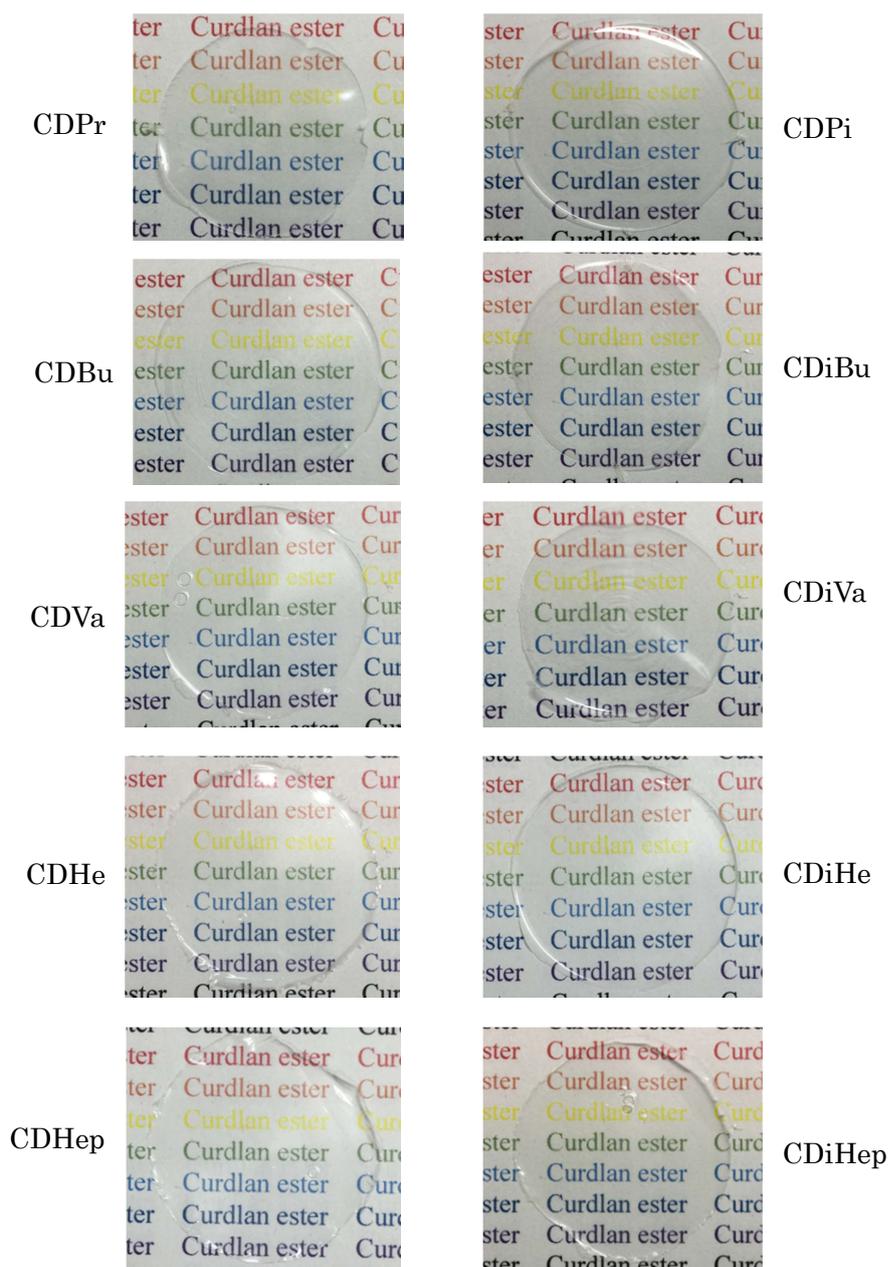


Fig.2-4 The photos of cast films (thickness: ca.0.1 mm) of curdlan esters.

2-3-5 示差走査熱量測定(DSC)と動的粘弾性測定(DMA)

カードランエステル誘導体の T_m と T_g を得るために、DSC 測定と DMA 測定を行った。厚さ 0.1 mm のキャストフィルムを用いて、DSC 測定を行った。結果を、Fig.2-5 に示す。 T_m 、 T_g 、 ΔH とキャストフィルムの真密度の結果は Table 2-3 にまとめた。カードラン分岐エステル誘導体は直鎖エステル誘導体と同じように、側鎖の炭素数の増加に伴い、 T_m と T_g の値は低くなることが分かった下(Fig.2-7)。この傾向はセルロースエステル誘導体やデンプンエステル誘導体と同様である[9, 11, 17]。CDiBu と CDPi の T_m はこれまでになく高く、それぞれ 339 °C と 337 °C であった。これらの値は、これまで報告されているセルローストリアセテート(298 °C)、カードラントリアセテート(287 °C)よりも高かった。一方、同じ炭素数の場合では、カードラン分岐エステル誘導体の T_m と ΔH は、カードラン直鎖エステル誘導体より高いことがわかった。これは、分岐側鎖の導入により、側鎖間の絡み合いが増え、規則性の向上しによる結晶性の向上に起因すると考えた。一方、キャストフィルムの密度の結果から見ると、同じ炭素数の場合では、分岐エステル誘導体の真密度は直鎖エステル誘導体の値とほとんど変わらなかった。これは、分岐エステル誘導体のパッキングが緊密であるが、キャストフィルムの中の結晶化度が低いことにより、フィルムの密度と結晶性の良さが一致していないと考えた。

T_g の値は、DSC 曲線では明確に確認できなかったため、DMA を用いて測定した(Fig. 2-6)。結果を Table 2-3 に示す。三分岐の CDPi は最も高い T_g を持ち、173 °C であった。この値は、直鎖エステル誘導体である CDPi ($T_g=125$ °C) より 50 °C 高かった。この T_g の値は、報告されたカードラントリアセテート(171 °C) とグルコマンナントリアセテート(174 °C) の T_g とほぼ同じである[10, 14]。同じ炭素数の場合では、カードラン分岐エステル誘導体の T_g は、直鎖エステル誘導体より 10~20 °C 高かった。すなわち、分岐エステル側鎖の方が、直鎖エステル側鎖より高い T_g を持ち、これは、分岐側鎖の剛性による分子内回転の立体障害の増大に起因すると考えられる。この傾向は、石油由来ポリマーにも見られた[21]。CDiBu と CDPi は同じ T_m を持つが、CDPi の T_g は CDiBu より 60 °C ぐらい高かった。この現象の原因は、CDPi の側鎖が 3 分岐で、CDiBu の側鎖 (2 分岐) より剛性的であり、より大きな立体障害が起こされていると考えられる。

カードラン分岐エステル誘導体の T_m と T_g は、カードラン直鎖エステル誘導体と同じように、側鎖の炭素数を変えることにより、制御することができることがわかった (Fig.2-7)。

Table 2-3 Thermal properties of curdlan esters.

	Carbon		T_g (°C) ^a	T_m (°C) ^b	ΔH (J/g) ^b	Density of cast films (g/cm ³)
	number of side	chain				
CDiBu	4		110	339	19.5	1.23±0.0031
CDPi	5		173	337	3.0	1.14±0.0027
CDiVa	5		91	250	17.2	1.11±0.0030
CDiHe	6		64	199	12.6	1.10±0.0026
CDiHep	7		41	126	3.2	1.07±0.0014
CDPr	3		125	221	12.9	1.24±0.0028
CDBu	4		92	201	10.0	1.16±0.0021
CDVa	5		54	188	8.2	1.12±0.0020
CDHe	6		40	124	3.3	1.10±0.0027
CDHep	7		32	78	0.9	1.07±0.0008

^a Determined by DMA (tan δ)

^b Determined by DSC (first heating run)

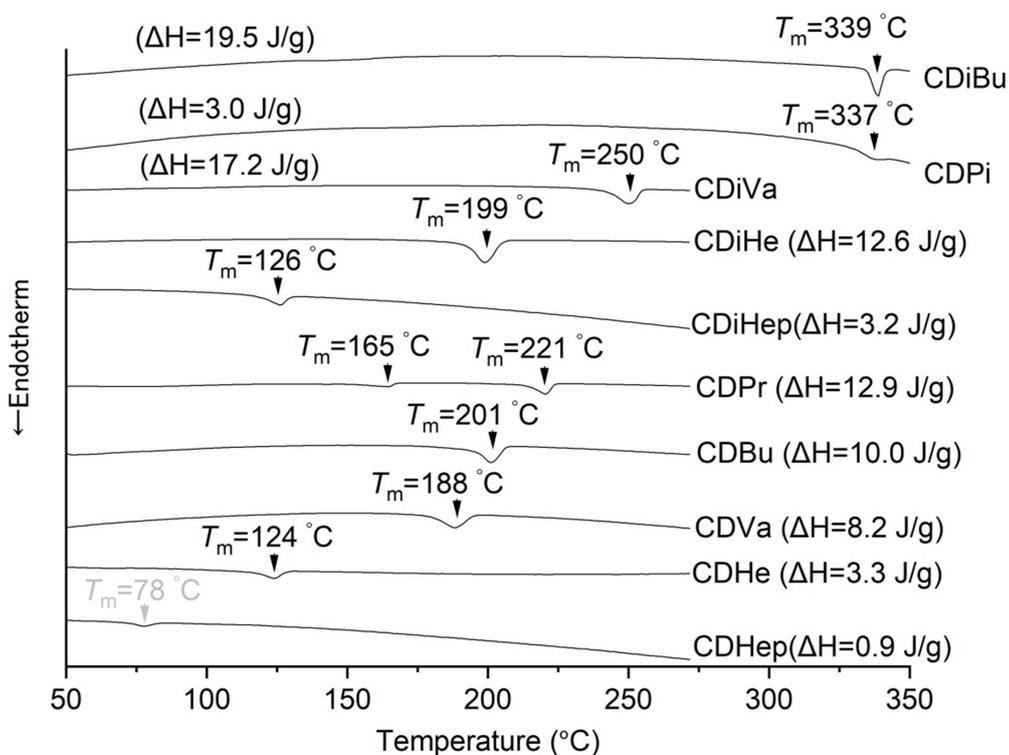


Fig.2-5 DSC curves (1st run) of curdlan esters.

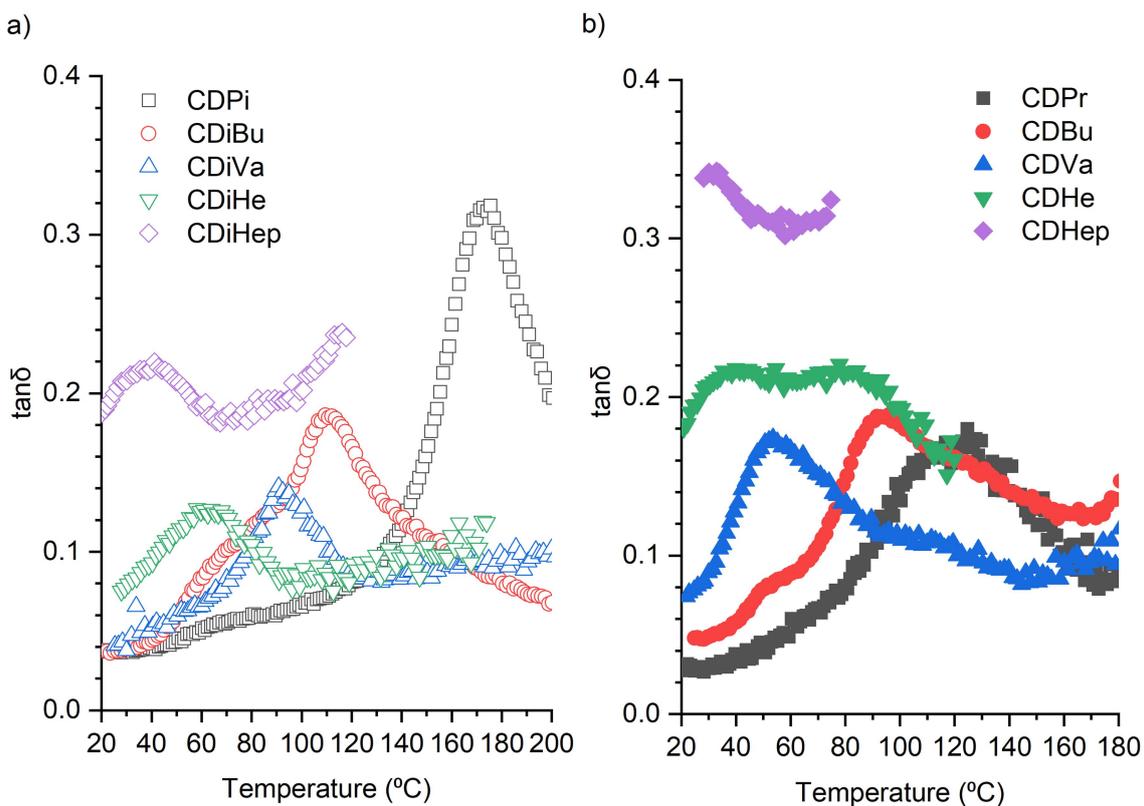


Fig.2-6 DMA curves of curldan esters: a) Branched esters; b) Linear esters.

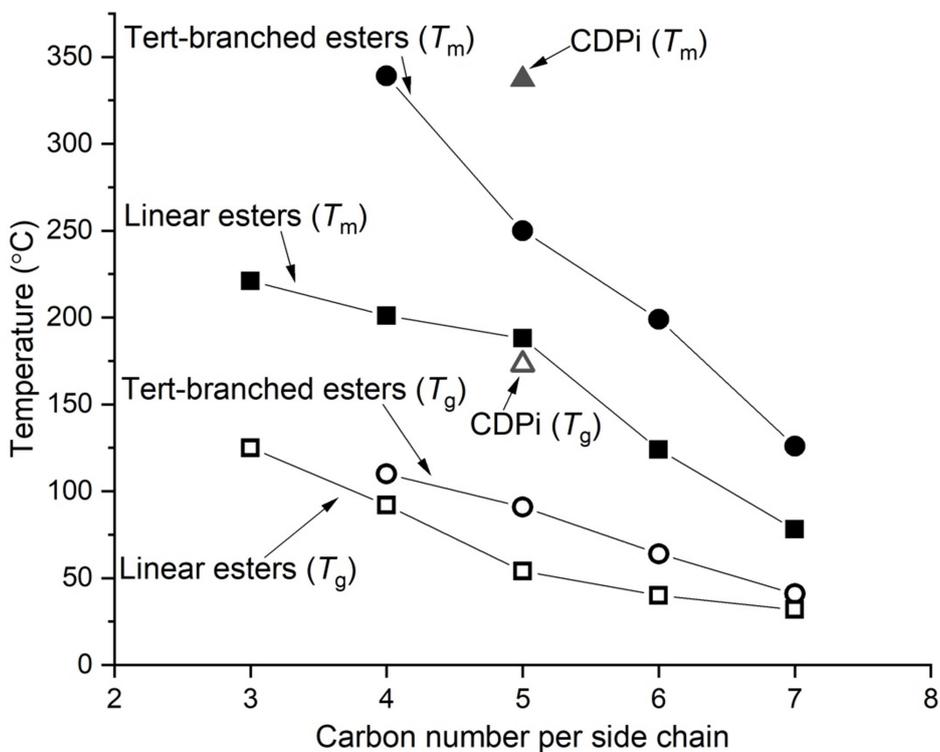


Fig.2-7 T_m and T_g values as a function of the carbon number of side chain.

2-3-6 キャストフィルムの引張試験

厚さが約 0.1 mm のカードランエステル誘導体のキャストフィルムを用いて、引張試験を行った。応力ひずみ曲線を Fig. 2-8 に示し、引張強度、ヤング率と破断伸びを Table 2-4 にまとめた。分岐エステル誘導体同士、あるいは直鎖エステル誘導体同士を比べると、側鎖の炭素数が増加するにつれて、引張強度とヤング率は減少し、破断伸びは増加した。この傾向は、既に報告されたセルロース直鎖エステル誘導体や他の多糖類のエステル誘導体の結果と同じである[13, 15, 20]。これは、側鎖の炭素数の増加につれて、柔軟性が向上したことによると考えられ、この傾向は T_g の結果と一致している。

同じ炭素数の場合では、分岐エステル誘導体は直鎖エステル誘導体より高い引張強度とヤング率、より低い破断伸びを持っていることがわかった。また、CDPi、CDiBu と CDPr は近い引張強度を持っているが、破断伸びが CDPi と CDiBu のほうが長かった。すなわち、側鎖に短い分岐エステル基を導入により、靱性が向上することが示唆された。これは、分岐側鎖の導入により、分子鎖間の絡み合い濃度が増加することによると考えられる[22]。

Table 2-4 Mechanical properties of curdlan esters.

	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)
CDiBu	28.6±2.0	67.5±28.0	470±170
CDPi	35.7±1.3	28.7±4.6	580±64
CDiVa	15.5±1.4	52.2±20.2	250±56
CDiHe	18.6±2.1	180.1±21.4	280±50
CDiHep	5.0±0.6	348.8±64.0	46±14
CDPr	35.7±4.6	6.0±0.6	740±100
CDBu	20.0±2.3	113.0±36.0	330±49
CDVa	15.0±2.3	113.8±22.0	150±31
CDHe	7.8±0.2	448.8±56.6	30±15
CDHep	4.8±0.3	1150.9±50.0	11±2

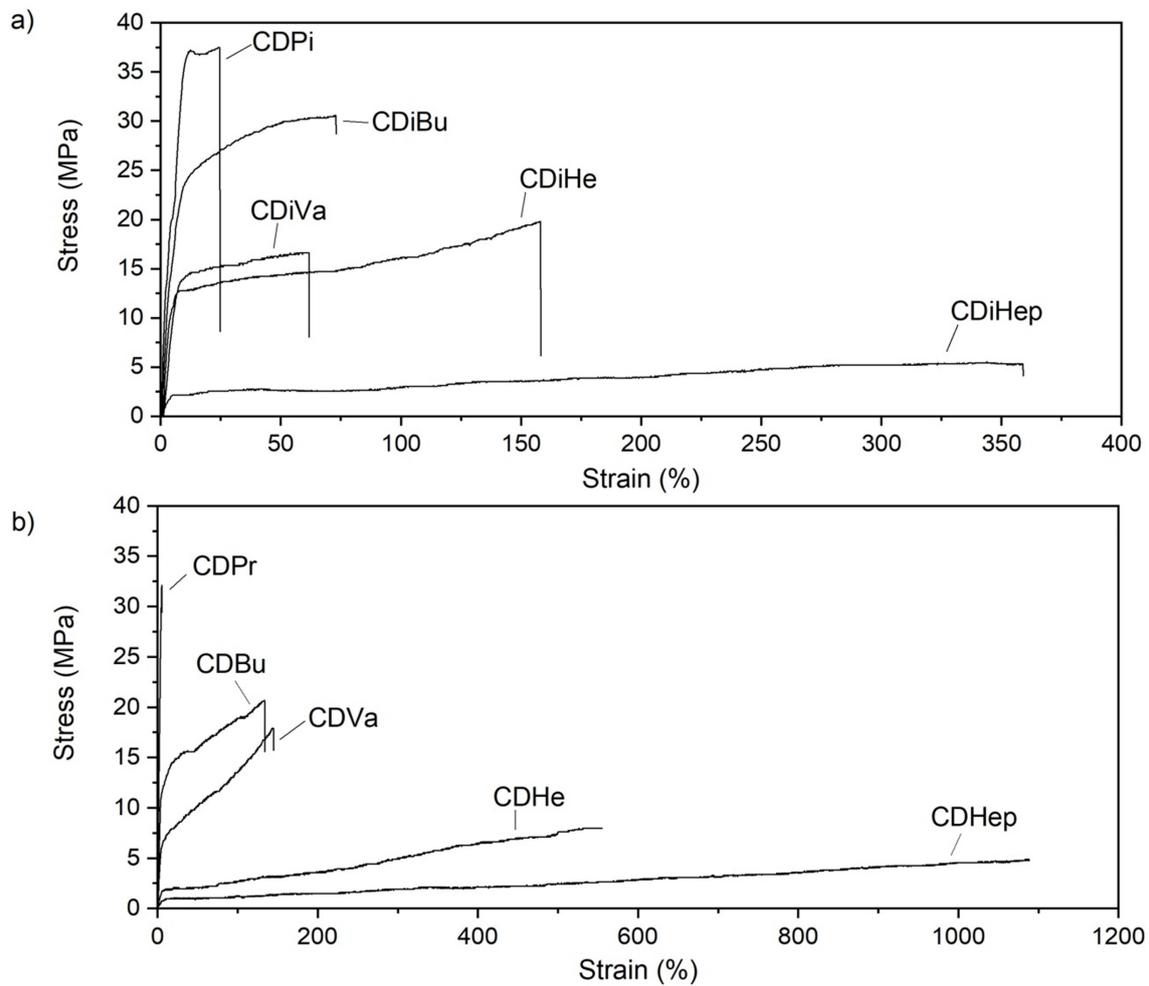


Fig.2-8 Stress-strain curves of curdlan esters: a) Branched esters; b) Linear esters.

2-4 結言

本研究では、炭素数が 4~7 の二分岐エステル基と炭素数が 5 の三分岐のエステル基を導入したカードラン分岐エステル誘導体を合成し、側鎖炭素が 3~7 のカードラン直鎖エステル誘導体の熱物性および機械的特性を比較した。分岐エステルにもかかわらず、置換度は 3 となり、完全に分岐エステル化することに成功した。TGA の結果では、原料のカードランの 5 %質量減少温度が 298 °C に対して、カードラン分岐エステル誘導体は約 20 °C~30 °C 高いことが分かった。DSC 測定より、全てのカードラン分岐エステル誘導体は融点($T_m = 126\sim 339^\circ\text{C}$)を持ったことから、いずれも結晶性ポリマーであることがわかった。そのうち、CDPi と CDiBu は特に高い融点(ca. 340°C)を持つことが分かった。分岐エステル誘導体のガラス転移温度(T_g)は 41~173 °C であり、石油合成プラスチックである PET ($T_m = 270^\circ\text{C}$; $T_g = 70^\circ\text{C}$)よりも高かった。直鎖エステル誘導体の値と比較すると、同じ炭素数の場合では分岐エステル誘導体はより高い T_m と T_g を持つことが分かった。また、分岐エステル誘導体は直鎖エステル誘導体と同じように、側鎖炭素数の増加につれて、 T_m と T_g が減少した。分岐エステル誘導体のキャストフィルムの引張試験を行った結果、同じ炭素数の場合では、直鎖エステル誘導体より高い引張強度と弾性率を取ることが分かった。分岐エステル誘導体は直鎖エステル誘導体と同じように、側鎖炭素数が増加するとともに、引張強度とヤング率が減少し、破断伸びが増加する傾向があった。すなわち、分岐エステル誘導体も側鎖の炭素数を変えることにより、熱物性と機械的特性をコントロールすることができることが分かった。

参考文献

- [1] Harada T, Masada M, Hidaka H, Takada M (1966) Production of firm, resilient gel-forming polysaccharide in natural medium by a mutant of *Alcaligenes faecalis* var. *myxogenes* 10C3. *Hakko KogakuZasshi* 44:20-24
- [2] Harada T, Misaki A, Curdlan SH (1968) Bacterial gel-forming β -1, 3-glucan. *Arch Biochem Biophys* 124:292-2-8
- [3] Kalyanasundaram GT, Doble M, Gummadi SN (2012) Production and downstream processing of (1 \rightarrow 3)- β -D-glucan from mutant strain of *agrobacterium* sp. ATCC 31750. *AMB Express* 2:31
- [4] Karnezis T, Fisher HC, Neumann GM, Stone BA, Stanisich VA (2002) Cloning and characterization of the phosphatidylserine synthase gene of *Agrobacterium* sp. strain ATCC 31749 and effect of its inactivation on production of high-molecular-mass (1 \rightarrow 3)- β -D-glucan(curdlan). *J Bacteriol* 184:4114-4123
- [5] West TP (2009) Elevated curdlan production by a mutant of *Agrobacterium* sp. ATCC 31749. *J Basic Microbiol* 49:589-592
- [6] Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MS, et al. (2001) Advances in cellulose ester performance and application. *Prog Polym Sci* 26:1605-1688
- [7] Mohanty AR, Wibowo H, MisraM, Drzal LT (2003) Development of renewable resource based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastic. *Polym Eng Sci* 43:1151-1161
- [8] Chen Q, Yu H, Wang L, Abdin Z, Chen Y, Wang J, et al. (2015) Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *RSC Adv* 5:67459-67474
- [9] Crepy L, Miri V, Joly N, Martin P, Lefebvre JM (2011) Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters. *Carbohydr Polym* 83:1812-1820
- [10] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Iwata T (2013) Syntheses and characterization of konjac glucomannan acetate and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym* 92:1827-1834
- [11] Vanmarcke A, Leroy L, Stoclet G, Duchatel-Crépy L, Lefebvre J, Joly N, Gaucher V (2017) Influence of fatty chain length and starch composition on structure and properties of fully substituted fatty acid starch esters. *Carbohydr Polym* 164:249-257
- [12] Teramoto Y, Miyata T, Nishio Y (2006) Dual mesomorphic assemblage of chitin normal acylates and rapid enthalpy relaxation of their side chains. *Biomacromolecules* 7:190-198

- [13] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2012) Syntheses and characterization of xylan esters. *Polymer* 53:3885-3893
- [14] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. (2014) Curdlan ester derivatives: Synthesis, structure, and properties. *Carbohydr Polym* 103:427-433
- [15] Enomoto-Rogers Y, Iio N, Takemura A, Iwata T. (2014) Synthese and characterization of pullulan alkyl esters. *European Journal* 66(0):470-477
- [16] Winkler H, Vorweg W, Rihm R (2014) Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters. *Carbohydr Polym* 102:941-949
- [17] Chen X, Zheng N, Wang Q, Liu L, Men Y (2017) Side-chain crystallization in alkyl-substituted cellulose esters and hydroxypropyl cellulose esters. *Carbohydr Polym* 162:28-34
- [18] Puanglek S, Kimura S, Iwata T (2017) Thermal and mechanical properties of tailor-made unbranched α -1,3-glucan esters with various carboxylic acid chain length. *Carbohydr Polym* 169:245-254
- [19] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Takemura A, Iwata T, Synthesis of glucomannan esters and their thermal and mechanical properties, *Carbohydrate polymers* 101 (2014) 592-9
- [20] 檀上 隆寛, 2018 年博士論文, 東京大学
- [21] Shigeo T, Kenji T, Shinichi Y (1996) Effect of branched alkyl groups on physical properties in poly(ethylene-co-branched alkyl methacrylate)s. *Polym Bull* 37(1):97-101
- [22] Ali M, Thomas G, Mikael S H, Ulf W G (2019) Molecular Dynamics Simulations of Short-Chain Branched Bimodal Polyethylene: Topological Characteristics and Mechanical Behavior. *Macromolecules* 52:807-818

第三章 カードラン分岐エステル誘導体の結晶構造分析

3-1 序論

石油の枯渇問題と汚染問題を解決するため、バイオベースプラスチックに関する研究が注目されてきた。セルロース (β -グルカン) や澱粉 (α -グルカン) などの天然多糖類についての研究は歴史が長く、研究が進んでいるが、カードランのような発見歴史が短い多糖類はまだ十分に理解されていない。

天然多糖類の結合型の違いにより物性も変わってくるので、構造についてよく研究されている。例えば、セルロースとアミロースは β -1,4 結合と α -1,4 結合をそれぞれ持ち、らせん構造がだいぶ異なる[1, 2]。カードランは分岐がない β -1,3-グルカンであり、セルロースの β -1,4 結合と少し変わっているが、セルロースは 2 回らせんであり、カードランは 6 回らせんである[3, 4, 5]。材料化への応用するため、セルロースをエステル化やエーテル化され、疎水性や可塑性の付与と機械物性の改質をされて、炭素数が 2~5 のアシル基を側鎖に導入した誘導体 (結晶性) の結晶構造についても報告され、すなわち、エステル化によりセルロースエステル誘導体の結晶構造の変化を既に明らかにした[6-10]。カードランのエステル誘導体の場合では、カードランアセテート(CDAc)とカードランプロピオネート(CDPr)の結晶構造が報告され、CDAc はカードランと同じく 6 回らせんであるが、CDPr は 2 タイプがあり (Fig. 3-1)、処理方法によって 6 回らせんと 5 回らせんがある[11, 12]。これらの結晶パラメータは Table 3-1 にまとめた。

本研究では、報告例がないカードラン分岐エステル誘導体を合成し、物性を明らかにしたが、結晶構造はまだ解明していないので、この章では報告されていない分岐エステル誘導体と直鎖エステル誘導体を XRD により測定し、結晶構造分析を行った。

Table 3-1 Crystal parameters of CD, CDAc and CDPr.

	CD I ^[13]	CDAc ^[11]	CDPr I ^[12]	CDPr II ^[12]
Acyl carbon number	0	2	3	3
crystal system	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
dealing method	none	none	none	annealing
<i>a</i> , Å	17	11.00	11.54	11.75
<i>b</i> , Å	17	11.00	11.54	11.75
<i>c</i> , Å	22	22.91	22.87	18.59

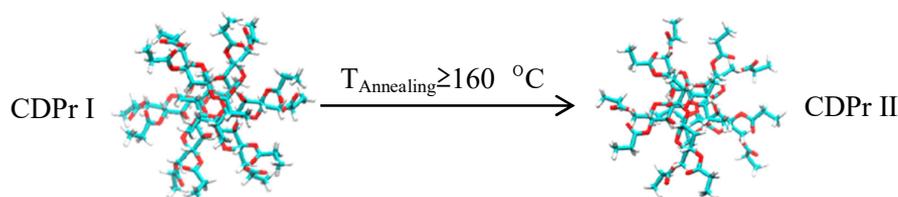


Fig. 3-1 Helix model of CDPr [12].

3-2 実験

3-2-1 一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)

RINT 2000 (リガク)を用いて、カードラン分岐エステル誘導体と直鎖エステル誘導体の一次広角 X 線回折測定を行った。印加電圧 40 KV、電流 40 mA に設定して、発生させた Cu K α 線 (波長=0.15418 nm)をフィルム (厚さ= ca. 0.1 nm)に照射した。照射プログラムは、回折範囲 $2\theta=3\sim 40^\circ$ 、走査速度 $0.5^\circ/\text{min}$ 、ステップ角 0.1° にした。測定に使用したフィルムは、結晶化温度付近で十分にアニーリングしたキャストフィルムであった。

3-2-2 分子配向試料の作製

結晶構造を解析するため、二次元広角 X 線回折測定用のカードランエステル誘導体の分子鎖配向試料を作製した。CDiBu と CDPi にはエレクトロスピンングを用いたが、分岐エステル誘導体の CDiVa、CDiHe、CDiHep と直鎖エステル誘導体の CDPr、CDBu、CDVa、CDHe、CDHep には、熱延伸を利用した。

熱延伸の方法では、まず各自のキャストフィルムを融点より $20\sim 30^\circ\text{C}$ の温度で 5 MPa、10 sec でホットプレスして非晶フィルムを作製した。非晶フィルムを、長さ 2 mm \times 幅 2 mm の短冊状に切り、ガラス転移温度 (T_g)より高い温度 (Table 3-2)に設定したオープンに入れ、5 min 予熱した後、手回し延伸機を用いて延伸した。延伸後、それぞれの結晶化温度付近に設定したオープン中で、両端を固定したまま、静置し、結晶化を促進させた (アニーリング処理)。延伸時の温度と延伸倍率、アニーリング処理温度と時間は、Table 3-2 にまとめた。

Table 3-2 Stretching rate/temperature and annealing temperature/time for oriented films.

	Stretching		T_g ($^\circ\text{C}$)	Annealing	
	Ratio	Temperature ($^\circ\text{C}$)		Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (h)
CDiVa	9	110	91	170	1
CDiHe	9	88	64	135	5
CDiHep	11	65	41	46	5
CDPr	8	140	125	175	1
CDBu	10	110	92	150	1
CDVa	10	78	54	135	2
CDHe	12	65	40	85	17
CDHep	11	45	32	55	21

CDiBu と CDPi は融点が高く、分解温度と近いため、熱延伸の方法が困難であるの

で、エレクトロスピンングを利用して配向ファイバーマットを作製した。装置は電界紡糸機 SD-01 (MECC 製)を用いた。濃度 20 mg/mL の CDiBu/HFIP 溶液あるいは、15 mg/mL の CDPi/HFIP 溶液 3~5 mL を用いて、印加電圧 30 KV、射出速度 1~2 mL/h、射出ニードル径 0.8mm、ニードルとディスク間の距離 9 cm、ディスク巻き取り速度 3000 rpm の条件で、ディスク上に射出し、ファイバーを積層させ、マット状にした。この配向ファイバーマットを手回し遠心機に取り付け、緊く延伸している状況で固定し、230 °C のオープンに 3 時間静置した。

3-2-3 分子配向試料の二次元広角 X 線回折測定(2D-WAXD)

各配向試料の 2D-WAXD は、大型放射光施設 Spring-8 (Harima, Japan)のビームライン BL45XU (波長 0.1 mm、カメラ長 259 mm)を用いて行った。CCD カメラ (Hamamatsu Photonics, C7300-12-NR)、あるいはイメージングプレート (R-Axis, Rigaku)を検出器として利用した。

3-3 結果と考察

3-3-1 一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)

アニーリング処理したキャストフィルムの WAXD 回折パターンと計算した d -spacing の値は Fig. 3-2 に示した。 d -spacing の計算は、回折パターンの図から X 軸の 2θ の値を読み取り、Bragg 公式 ($d = \lambda / 2 \sin \theta$) を用いた。カードラン分岐エステル誘導体には、カードラン直鎖エステル誘導体と同じく、結晶由来のピークが現れ、結晶性ポリマーであることを示唆した。この結果は DSC の結果 (第二章) と一致している。CDPr の $2\theta = 8.7^\circ$ ($d = 1.02$ nm), $2\theta = 9.7^\circ$ ($d = 0.91$ nm), $2\theta = 17.8^\circ$ ($d = 1.02$ nm) と $2\theta = 19.4^\circ$ ($d = 0.46$ nm) に対応した回折ピークは、格子面 (100), (101), (200) と (202)/(113) に由来すると推定された[12]。一番目のピークの d -spacing は主鎖間の距離と見なせる。他のカードラン直鎖エステル誘導体 CDBu、CDVa、CDHe と CDHep は CDPr と同じ結晶構造を持っているとしたら、一番目のピークの d -spacing は側鎖の炭素数の増加につれて増大した。すなわち、主鎖間の距離が増大した。

カードラン分岐エステル誘導体は、直鎖エステル誘導体と同じく、一番目のピークの d -spacing は側鎖炭素数の増加につれて増大した。すなわち、主鎖間の距離は側鎖の炭素数の増加につれて増大した。また、側鎖の炭素数が同じ場合では、分岐エステル誘導体では結晶由来のピークがより数多いため、直鎖エステル誘導体より結晶性がよいと考えられる。分岐エステル誘導体 (二分岐) の結晶由来ピークは、側鎖の炭素数の増加につれて減少し、結晶性が減少したと示唆された。この結果も、DSC の ΔH の結果と一致している。CDPi のピークが少なく、結晶性が二分岐の場合より低かった。従って、CDPi は非常に高い融点を持っている原因は、高い結晶性ではなくかさ高い三分岐アシル側鎖による分子の動きが難しくなると考えられる。

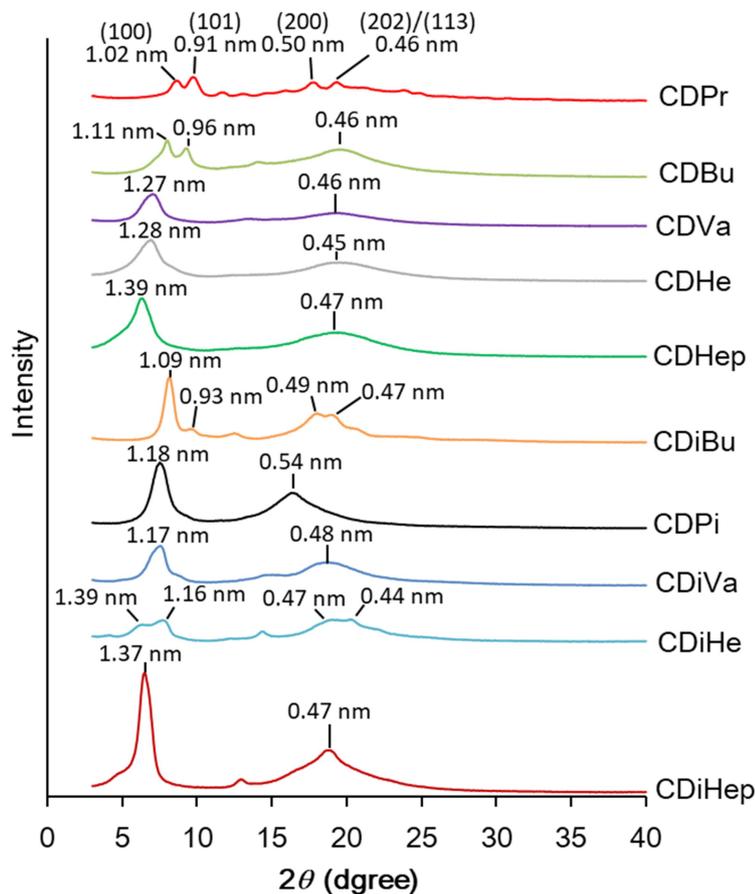


Fig. 3-2 WAXD pattern of annealing cast-films of curdlan esters.

3-3-2 分子配向試料の二次元広角 X 線回折測定(2D-WAXD)

より詳細な結晶構造を分析するため、配向試料を作製して繊維回折像の測定を行い、結晶格子定数を算出した。カードランエステル誘導体の熱延伸フィルムと配向ファイバーマット(CDiBu, CDPi)の繊維回折像は Fig. 3-3 に示した。カードランエステル誘導体(CDPi 以外)の回折像では、明瞭な回折点を層線状に分かれ、点在している。CDPr の各回折位置は報告された結晶構造と同じ結果を示した[12]。CDPi の場合では、回折点が少なく、明瞭な層状の回折が観察された。カードラン分岐エステル誘導体 CDiVa、CDiHe、CDiHep と直鎖エステル誘導体の回折像では、いずれも第 5 層線に強い子午線回折が観察され、報告された CDPi II[12]と同じく 5 回らせんであることを明らかにした。CDiBu と CDPi の回折像では、5 層線と 4 層線が薄く、子午線の反射が観察しにくく、判断しにくいので、測定サンプルを 10° で傾き、測定した結果、5 層線が薄くなり、4 層線に子午線の反射が強くなった(Fig. 3-5, Fig.3-6)。従って、CDiBu と CDPi は 4 回らせんであると示唆された。すなわち、CDiBu と CDPi 以外には、合成

したカードランエステル誘導体の結晶中の分子鎖は、繊維軸(c 軸)方向に 5 回らせん対称性を持つと示唆された。また、CDPr は既に六方晶(hexagonal)であることが報告された[12]。これで、カードランエステル誘導体は CDPr と同じ六方晶であると仮定し、各回折点の格子定数の算出を行った。まず、赤道線の中心と一番近い回折点は CDPr の場合と同じく、(100)と仮定し、面間隔の実測値 (d_{obs})を用いて公式 (3-1)により a 軸と b 軸 ($a=b$)を算出した:

$$d_{hkl} = \frac{3}{4} \left(\frac{h^2+h \times k+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots\dots (3-1)$$

続いて、同じ方法で、第一層線では、赤道線中心と一番近い点は (101)と仮定し、面間隔の実測値(d_{obs})を用いて、算出した a 軸と b 軸の値も式 (3-1)に代入して、 c 軸を算出した。これらの a 、 b 、 c の値を用いて、回折点の面間隔を算出し(d_{cal})、実測値(d_{obs})と比較しながら、最も確からしいミラー指数を選出した。最後に、CellRef というソフトウェアを利用して、 a 、 b 、 c の値を最適化した。最適化した後、ミラー指数と対応している d -spacing の計算値と実測値のエラーは、Fig. 3-5～fig. 3-14 に示した(エラーが 3% 以上のものは灰色で標記した)。また、 a 、 b 、 c の値は Table 3-3 と Table 3-4 にまとめた。また、CDPr の一つの格子に 3 本の分子鎖(15 つのピラノース残基)が入れていると報告され[12]、5 回らせんのエステル誘導体と同じにして、それぞれ密度の理論値を算出し、Table 3-3 と Table 3-4 にまとめた。4 回らせんの CDiBu と CDPi は、一つの格子に 4 本の分子鎖(16 つのピラノース残基)が入れている推定し、同じように密度の理論値を算出した。分子鎖数の推定方法は、サポートインフォメーションに書いた。密度の理論値は、下の式により算出した:

$$\text{Density} = \frac{\text{Molecular weight of pyranose residues}}{\text{Avogadro's constant} \times \text{Volum of lattice}} \quad \dots\dots (3-2)$$

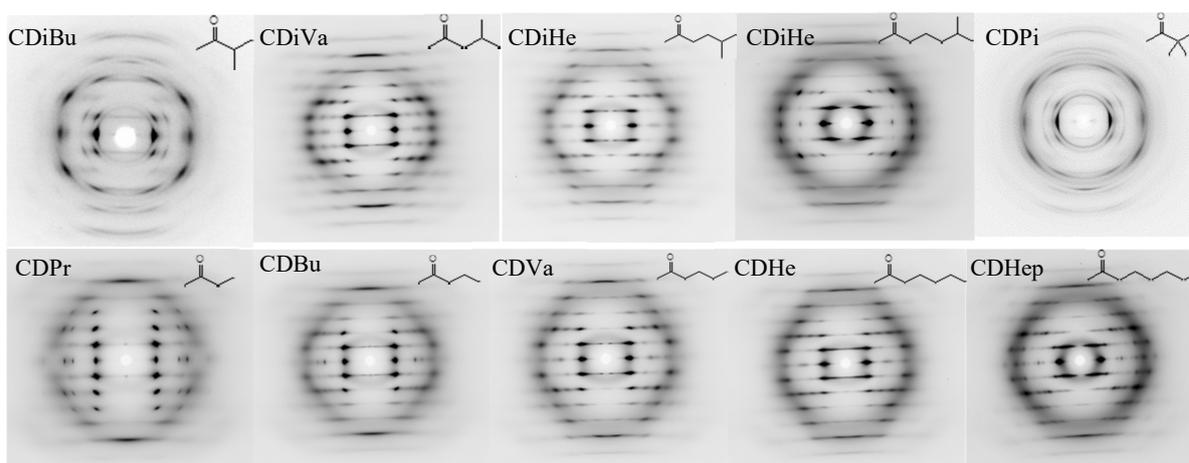


Fig. 3-3 X-ray diffraction pattern of curdlan branched esters and linear esters.

結晶格子定数の結果(Fig.3-4)を見ると、カードラン分岐エステル誘導体 (二分岐アシル側鎖の場合) はカードラン直鎖エステル誘導体と同じく、側鎖の炭素数の増加につれ

て、*a*、*b*、*c* 三つとも増大した。カードラン分岐エステル誘導体では、*a*、*b* 増大の幅 (傾きの傾向)は *c* と同じ程度であったが、カードラン直鎖エステル誘導体の場合では、*a*、*b* 増大の幅は *c* 増大の幅より大きかった。すなわち、分岐エステル誘導体と比較して、直鎖エステル誘導体の場合では、側鎖炭素数増加につれて、繊維軸の変化が少なく、結晶格子の幅に影響が大きい。これは、直鎖アシル側鎖の間はお互いに差し込みあいは、かさ高い分岐アシル側鎖の間より簡単であると考えられる。側鎖炭素数が同じ場合では、カードラン分岐エステル誘導体 (CDiVa, CDiHe, CDiHep)は直鎖エステル誘導体より低い *a*、*b* の値 (より狭い結晶格子の幅)とより高い *c* の値 (より長い繊維軸)を持っている。

CDPr、CDiBu、CDPi は、イメージではほぼ同じ長さの側鎖を持つが、それぞれ直鎖、二分岐と三分岐である。側鎖に分岐側鎖の導入により、5 回らせんから 4 回らせんになり、繊維軸が小さくなり、また、*a*、*b* 軸は大きくなった。CDiBu と CDPi の計算密度は CDPr より高いことから、分岐側鎖の絡み合いにより結晶のパッキングがより緊密であると考えられる。この結果は、DSC の結果と一致している。

六方晶としたカードランエステル誘導体の格子定数の計算では、エラーが大きい場合度々あったので、他の結晶型の可能性もあると考えて、長方晶とした場合での格子定数も算出した。結果は、サポートインフォメーションにまとめた。

Table 3-3 Crystal parameters of curdlan linear esters.

	CDPr	CDBu	CDVa	CDHe	CDHep
Acyl carbon number	3	4	5	6	7
crystal system	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
<i>a</i> , nm	1.182	1.262	1.413	1.469	1.594
<i>b</i> , nm	1.182	1.262	1.413	1.469	1.594
<i>c</i> , nm	1.876	1.918	1.925	1.949	1.950
Helix	5	5	5	5	5
Density _{cal} * (g/cm ⁻³)	1.21	1.17	1.03	1.04	0.96

Table 3-4 Crystal parameters of curdlan branched esters.

	CDPi	CDiBu	CDiVa	CDiHe	CDiHep
Acyl carbon number	5	4	5	6	7
crystal system	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
<i>a</i> , nm	1.308	1.266	1.386	1.467	1.579
<i>b</i> , nm	1.308	1.266	1.386	1.467	1.579
<i>c</i> , nm	1.737	1.754	1.945	1.983	2.015
Helix	4	4	5	5	5
Density _{cal} * (g/cm ⁻³)	1.33	1.35	1.06	1.02	0.95

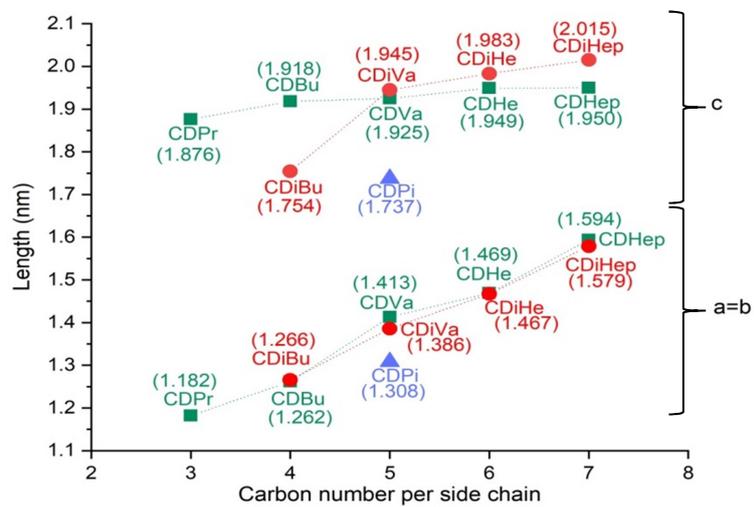
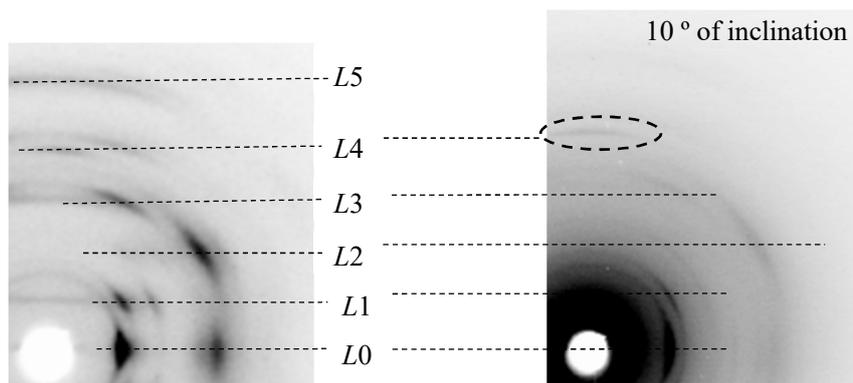


Fig. 3-4 Lattice constant of curdlan mixed esters and curdlan linear esters



layer	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{cal} (nm)	<i>d</i> _{obs} (nm)	Error (%)	Δd (nm)
0	1	0	0	1.096	1.111	1.37	0.015
	2	0	0	0.548	0.501	8.64	0.047
1	1	0	1	0.930	0.939	0.98	0.009
	2	1	1	0.403	0.407	0.84	0.003
2	1	1	2	0.513	0.519	1.05	0.005
	2	0	2	0.465	0.475	2.11	0.010
	3	0	2	0.337	0.333	1.24	0.004
3	0	0	3	0.585	0.567	3.03	0.018
	1	0	3	0.516	0.520	0.73	0.004
	2	1	3	0.338	0.321	5.15	0.017
4	0	0	4	0.438	0.438	0.20	0.001
	1	0	4	0.407	0.410	0.78	0.003
5	1	0	5	0.334	0.334	0.15	0.001

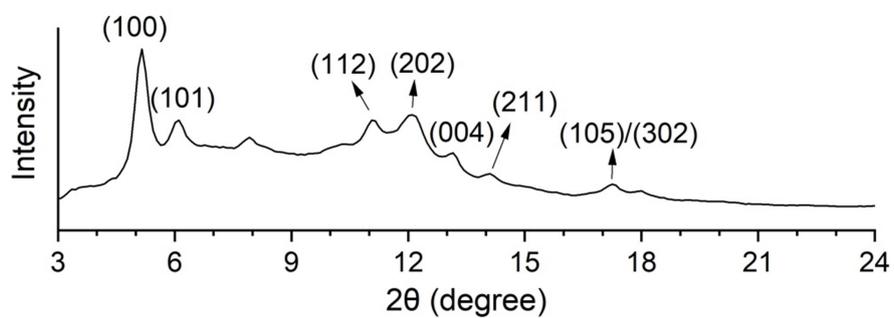
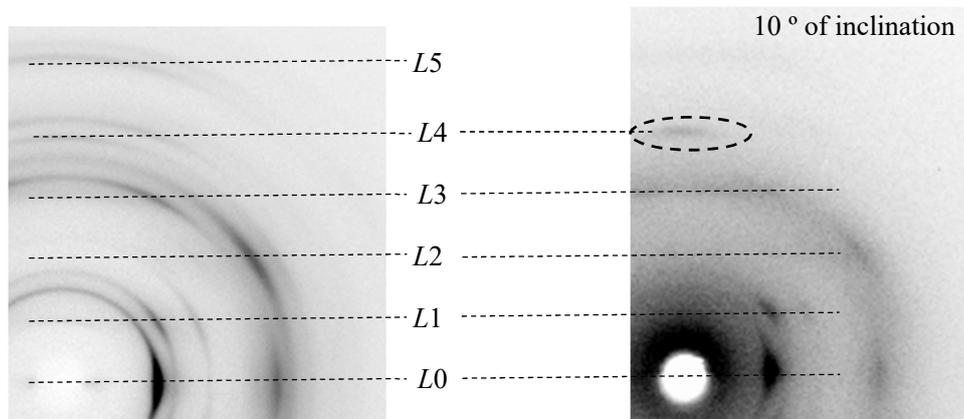


Fig. 3-5 X-ray diffraction diagram, miller index and *d*-spacing values of CDiBu.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.133	1.118	1.28	0.015
	2	1	0	0.428	0.499	16.60	0.071
1	0	0	1	1.738	1.106	36.36	0.632
	1	0	1	0.949	0.941	0.80	0.008
	1	1	1	0.612	0.722	17.91	0.110
2	2	0	2	0.475	0.474	0.20	0.001
3	1	0	3	0.516	0.516	0.02	0.000
	1	1	3	0.434	0.476	9.71	0.042
4	0	0	4	0.434	0.435	0.16	0.001
	1	0	4	0.406	0.407	0.36	0.001
5	1	0	5	0.332	0.332	0.20	0.001

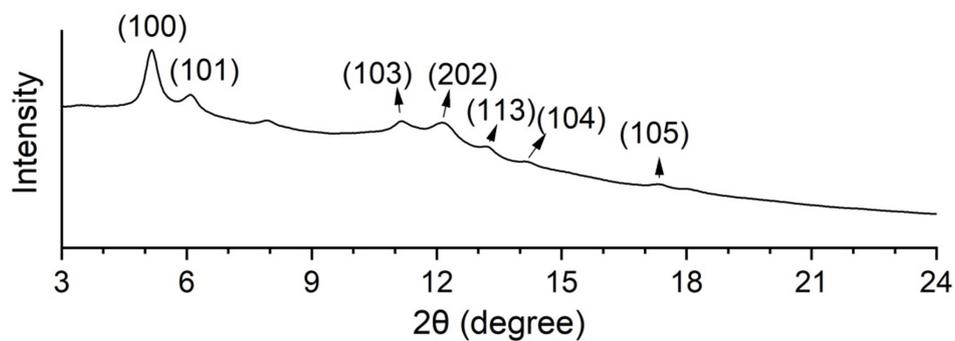
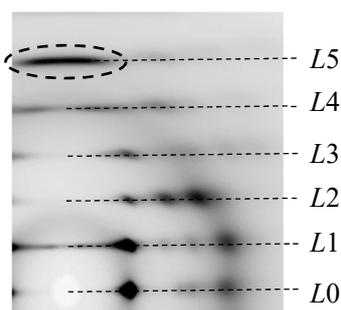


Fig. 3-6 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDPi.



layer	h	k	l	dcal (nm)	dobs (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.200	1.204	0.28	0.003
	1	1	0	0.693	0.683	1.39	0.010
	2	0	0	0.600	0.606	1.01	0.006
	1	2	0	0.454	0.483	6.38	0.029
1	0	0	1	1.945	1.852	4.80	0.093
	1	0	1	1.022	1.025	0.36	0.004
	1	1	1	0.653	0.718	10.01	0.065
	2	0	1	0.574	0.574	0.02	0.000
	2	1	1	0.442	0.470	6.34	0.028
2	1	0	2	0.756	0.764	1.05	0.008
	1	1	2	0.564	0.600	6.24	0.035
	2	0	2	0.511	0.500	2.18	0.011
3	1	0	3	0.571	0.576	0.97	0.006
	1	1	3	0.474	0.480	1.45	0.007
4	0	0	4	0.486	0.484	0.56	0.003
	1	0	4	0.451	0.424	5.92	0.027
5	0	0	5	0.389	0.390	0.16	0.001
	1	0	5	0.370	0.380	2.57	0.010

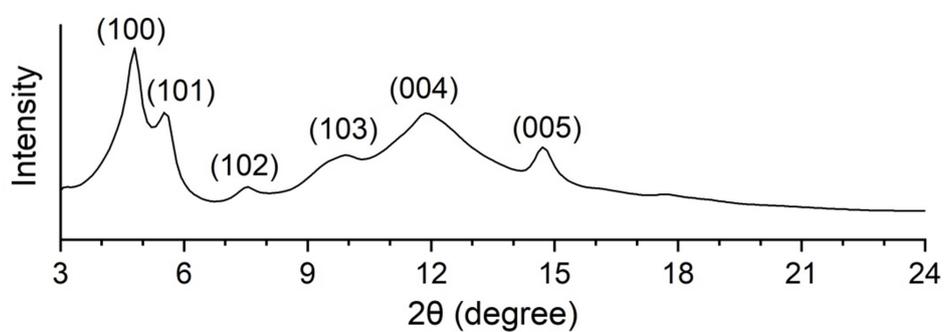
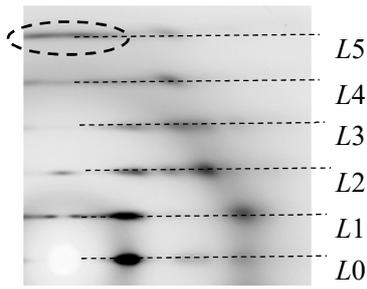


Fig. 3-7 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDiVa.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.271	1.304	2.64	0.034
	1	2	0	0.480	0.477	0.62	0.003
	1	1	0	0.734	0.685	6.63	0.049
1	0	0	1	1.983	1.847	6.87	0.136
	1	0	1	1.070	1.180	10.29	0.110
	2	1	1	0.467	0.468	0.19	0.001
2	0	0	2	0.991	0.973	1.82	0.018
	1	0	2	0.782	0.748	4.29	0.034
	2	0	2	0.535	0.507	5.18	0.028
3	1	0	3	0.586	0.570	2.74	0.016
	1	1	3	0.491	0.485	1.25	0.006
4	0	0	4	0.496	0.476	4.05	0.020
	1	0	4	0.462	0.441	4.42	0.020
	1	1	4	0.411	0.415	1.05	0.004
5	1	0	5	0.379	0.383	1.26	0.005
	1	1	5	0.349	0.351	0.65	0.002

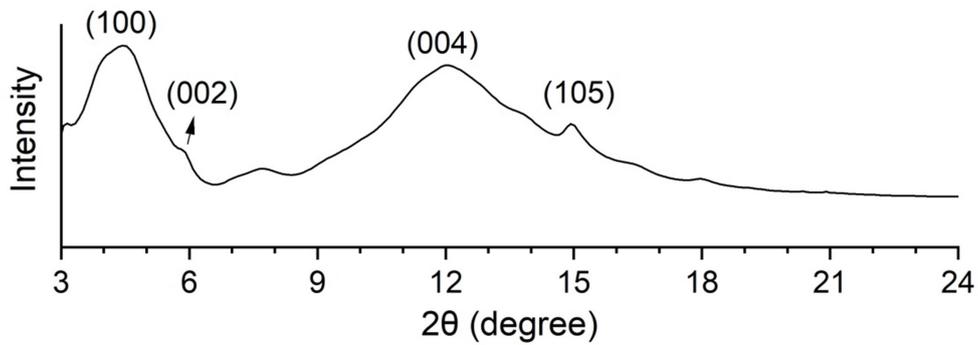
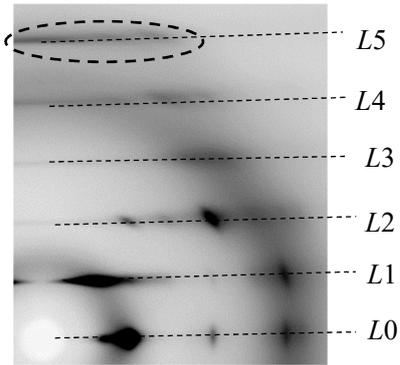


Fig. 3-8 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDiHe.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.367	1.331	2.63	0.036
	2	0	0	0.684	0.687	0.53	0.004
	2	1	0	0.517	0.485	6.06	0.031
1	2	0	1	0.647	0.648	0.09	0.001
	2	1	1	0.501	0.471	5.83	0.029
2	1	0	2	0.811	0.792	2.35	0.019
	2	0	2	0.566	0.562	0.57	0.003
	2	1	2	0.460	0.479	4.26	0.020
3	0	0	3	0.672	0.646	3.84	0.026
	1	1	3	0.511	0.481	6.04	0.031
4	0	0	4	0.504	0.490	2.76	0.014
	1	1	4	0.425	0.436	2.66	0.011
5	1	0	5	0.387	0.393	1.62	0.006
	1	1	5	0.359	0.367	2.24	0.008

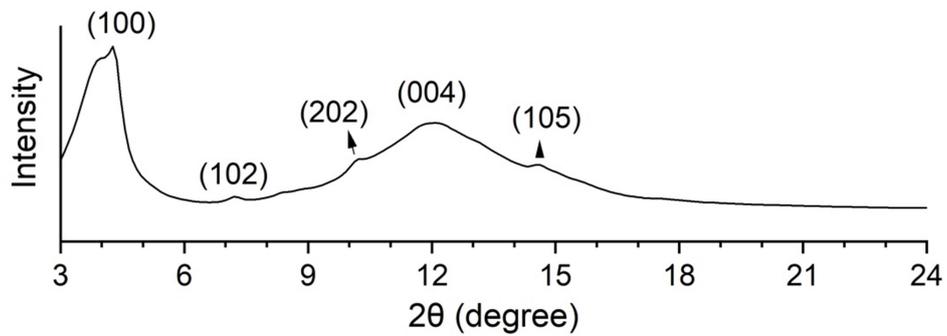
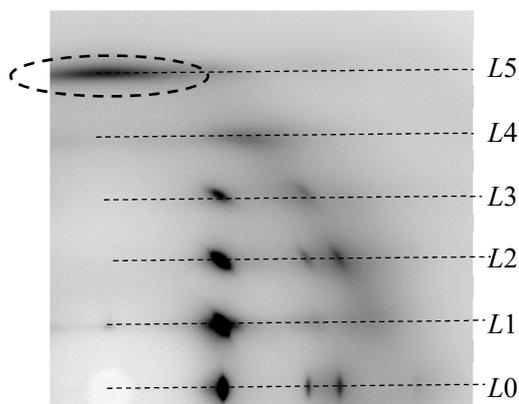


Fig. 3-9 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDiHep.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.024	1.029	0.52	0.005
	1	1	0	0.591	0.594	0.40	0.002
	2	0	0	0.512	0.516	0.74	0.004
	1	2	0	0.387	0.389	0.63	0.002
1	1	0	1	0.899	0.898	0.07	0.001
	1	1	1	0.564	0.554	1.84	0.010
2	1	0	2	0.692	0.684	1.14	0.008
	1	1	2	0.500	0.498	0.38	0.002
	2	0	2	0.449	0.448	0.29	0.001
3	1	0	3	0.534	0.525	1.69	0.009
	1	1	3	0.430	0.427	0.62	0.003
4	1	0	4	0.426	0.421	1.25	0.005
5	0	0	5	0.375	0.373	0.68	0.003

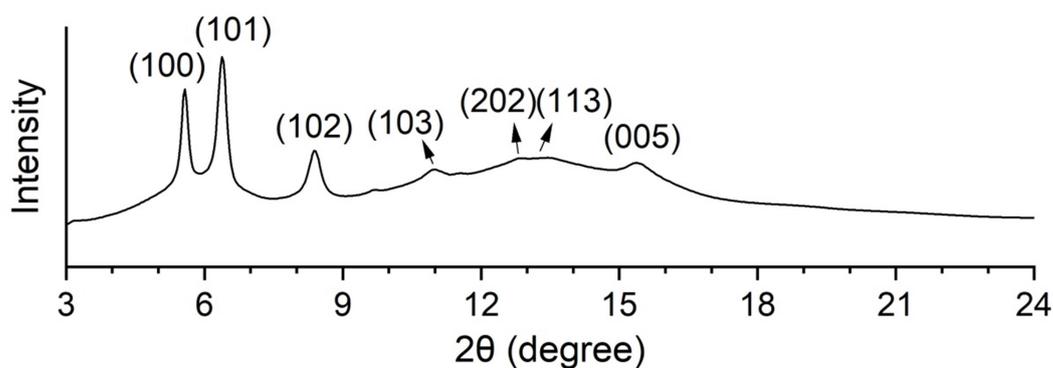
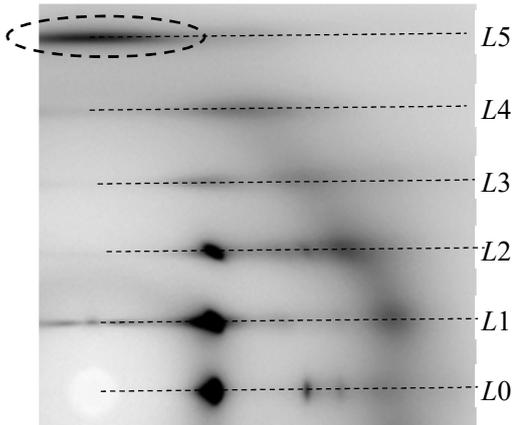


Fig. 3-10 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDPr.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.093	1.105	1.11	0.012
	1	1	0	0.631	0.637	0.85	0.005
	2	0	0	0.547	0.550	0.62	0.003
1	1	0	1	0.950	0.958	0.90	0.009
	1	1	1	0.599	0.664	10.82	0.065
	2	1	1	0.404	0.446	10.46	0.042
2	1	0	2	0.721	0.725	0.62	0.004
	1	1	2	0.527	0.533	1.16	0.006
	2	0	2	0.475	0.465	1.99	0.009
3	1	0	3	0.552	0.565	2.30	0.013
	1	1	3	0.449	0.450	0.29	0.001
4	1	0	4	0.439	0.436	0.65	0.003
5	0	0	5	0.384	0.383	0.03	0.000

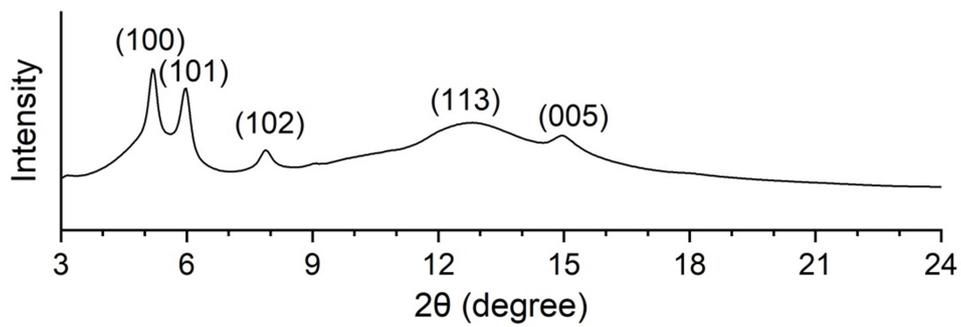
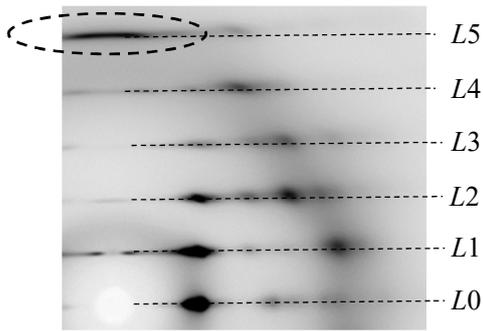


Fig. 3-11 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDBu.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.224	1.244	1.69	0.021
	1	1	0	0.707	0.651	7.83	0.055
	2	0	0	0.611	0.576	5.92	0.036
	2	1	0	0.463	0.463	0.04	0.000
1	1	0	1	1.032	1.075	4.08	0.042
	1	1	1	0.663	0.707	6.59	0.044
	1	2	1	0.450	0.451	0.26	0.001
2	1	0	2	0.757	0.751	0.70	0.005
	1	1	2	0.570	0.597	4.74	0.027
	2	0	2	0.516	0.498	3.53	0.018
	2	1	2	0.417	0.447	7.24	0.030
3	1	0	3	0.568	0.568	0.03	0.000
	2	0	3	0.443	0.438	0.98	0.004
4	0	0	4	0.481	0.478	0.74	0.004
	1	0	4	0.448	0.448	0.03	0.000
	2	0	4	0.378	0.415	9.59	0.036
5	0	0	5	0.385	0.385	0.08	0.000
	1	0	5	0.367	0.371	0.92	0.003

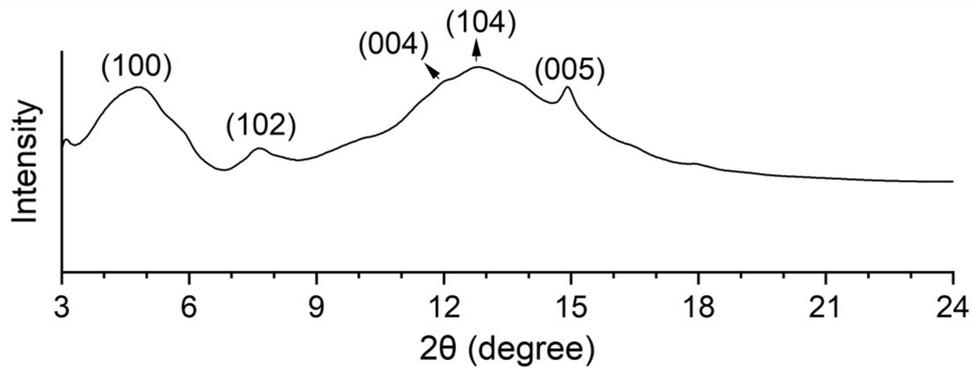
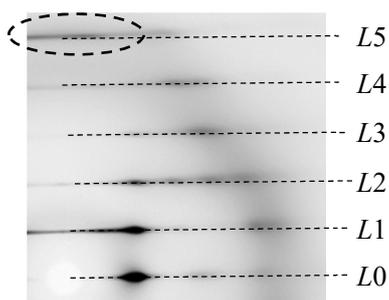


Fig. 3-12 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDVa.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.272	1.279	0.56	0.007
	2	0	0	0.636	0.683	7.36	0.047
	2	1	0	0.481	0.464	3.52	0.017
1	1	0	1	1.065	1.075	0.91	0.010
	1	2	1	0.467	0.460	1.54	0.007
2	1	0	2	0.774	0.777	0.39	0.003
	1	1	2	0.587	0.632	7.82	0.046
	2	1	2	0.431	0.458	6.27	0.027
3	1	0	3	0.579	0.579	0.06	0.000
	2	0	3	0.455	0.466	2.54	0.012
4	0	0	4	0.487	0.483	0.89	0.004
	1	0	4	0.455	0.449	1.41	0.006
	1	1	4	0.406	0.422	3.83	0.016
5	0	0	5	0.390	0.389	0.18	0.001
	1	0	5	0.373	0.378	1.37	0.005

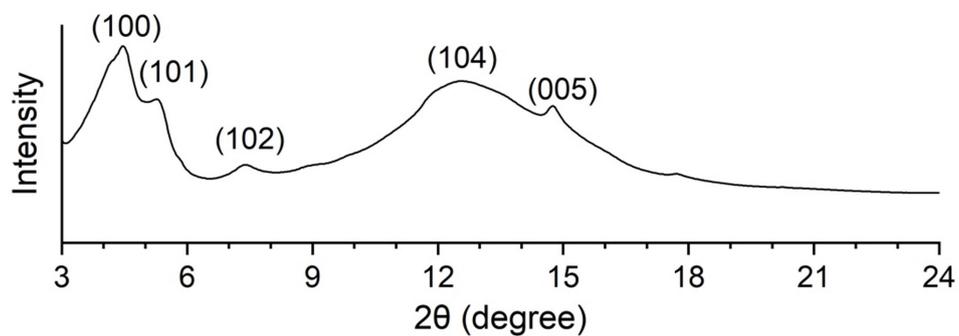
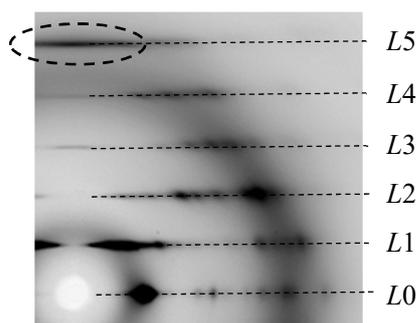


Fig. 3-13 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDHe.



layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.381	1.383	0.16	0.002
	1	1	0	0.797	0.777	2.56	0.02
	0	2	0	0.69	0.693	0.35	0.002
	2	1	0	0.522	0.583	11.71	0.061
	0	3	0	0.46	0.454	1.35	0.006
1	0	0	1	1.95	1.55	20.48	0.399
	1	0	1	1.127	1.261	11.94	0.135
	1	1	1	0.738	0.729	1.19	0.009
	2	0	1	0.651	0.596	8.35	0.054
	2	1	1	0.504	0.497	1.34	0.007
	3	0	1	0.448	0.449	0.14	0.001
2	0	0	2	0.975	0.921	5.52	0.054
	0	0	2	0.975	0.876	10.15	0.099
	1	0	2	0.796	0.778	2.26	0.018
	1	1	2	0.617	0.661	7.06	0.044
	1	1	2	0.617	0.624	1.15	0.007
	2	1	2	0.46	0.463	0.62	0.003
3	0	0	3	0.65	0.65	0.06	0
	1	1	3	0.504	0.51	1.34	0.007
	2	0	3	0.473	0.474	0.24	0.001
	2	1	3	0.407	0.449	10.3	0.042
4	0	0	4	0.487	0.485	0.41	0.002
	1	0	4	0.46	0.463	0.69	0.003
	1	1	4	0.416	0.442	6.31	0.026
	2	0	4	0.398	0.403	1.32	0.005
	3	0	4	0.335	0.335	0.21	0.001
5	0	0	5	0.39	0.388	0.52	0.002
	1	0	5	0.375	0.369	1.58	0.006

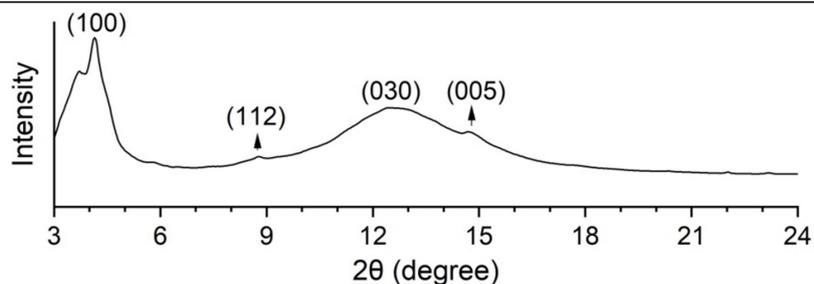


Fig. 3-14 X-ray diffraction diagram, miller index and d -spacing values of CDHep.

3-4 結言

本研究では、第二章で合成と物性について報告したカードラン分岐エステル誘導体とカードラン直鎖エステル誘導体の結晶構造分析を行った。アニーリングしたキャストフィルムについて、1D-WAXDを行った結果、カードラン分岐エステル誘導体でも、カードラン直鎖エステル誘導体でも、一番目のピークは側鎖炭素数の増加につれて増大した。このピークは主鎖間の距離として推定され、側鎖炭素数の増加につれて主鎖間の距離が増大したと示唆された。結晶構造について詳しい情報を得るため、熱延伸、あるいはエレクトロスピンニングにより、配向フィルムとファイバーマットを作製し、2D-WAXD測定を行った。カードランエステル誘導体の回折像では、いずれも明瞭な回折点が見れ、また、第5層線に子午線が見られた。従って、全てのサンプルは結晶性ポリマーであり、繊維軸に中心として5回らせん状の構造を持っていることを明らかにした。さらに、回折像は報告されたCDPrと似ているので、全てのカードランエステル誘導体は六方晶であると推定した。回折像にある各回折点から、結晶格子の a 軸、 b 軸 ($a=b$)、 c 軸を算出した。カードラン分岐エステル誘導体と直鎖エステル誘導体は、側鎖炭素数の増加につれて a 、 b 、 c が増大したが、増大の程度では分岐エステル誘導体と直鎖エステル誘導体が異なったことから、側鎖炭素数の増加は、カードラン分岐エステル誘導体の c 軸への影響がより多いと考えられる。また、側鎖長が似るCDPr、CDiBuとCDPiの結果も比較して、分岐が増加とともに a 、 b が増大したが、 c 軸が減少した。これは、分岐により結晶のパッキングがより緊密になると示唆された。

参考文献

- [1] Kolpak FJ, Blackwell J (1976) Determination of the Structure of Cellulose II. *Macromolecules* 9:2
- [2] Zobel HF (1988) Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. *Starch-Starke* 40:1-7
- [3] Okuyama K, Otsubo A, Fukuzawa Y, Ozawa M, Harada T, Kasai N (1991) Single helical structure of native curdlan and its aggregation state. *Carbohydr Chem* 10:645-656
- [4] Chuah CT, Sarko A, Deslandes Y, Marchessault RH (1983) Triple-helical crystalline structure of curdlan and paramylon hydrates. *Macromolecules* 16(8): 1375-1382
- [5] Deslandes Y, Marchessault RH, Sarko A (1980) Triple-helical structure of (1→3)- β -D-glucan. *Macromolecules* 13(6):1466-1471
- [6] Stipanovic A, Sarko A (1978) Molecular and crystal structure of cellulose triacetate I: A parallel chain structure. *Polymer* 19(1):3-8
- [7] Schmidt S, Zeiser M, Hellweg T, Duschl C, Fery A, Mohwald H. (2010) Adhesion and mechanical properties of PNIPAM microgel films and their potential use as switchable cell culture substrates. *Advanced Functional Materials* 20:3235-43
- [8] Shuto Y, Sugiyama J, Harada H, Okamura K (1987) Single crystals of cellulose tripropionate. *Macromolecules* 20(9):2317-2318
- [9] Shuto Y, Okamura K, Azuma J, Tanaka F, Chanzy H (1989) X-ray and electron diffraction study of some cellulose derivatives. In: Kennedy JF, Phillips GO, Williams PO (eds) *Cellulose: Structural and functional aspects*. Harwood, Chichester 283-288
- [10] Sikorski P, Wada M, Heux L, Shintani H, Stokke BT (2004) Crystal Structure of Cellulose Triacetate I. *Macromolecules* 37(12):4547-4553
- [11] Okuyama K, Obata Y, Noguchi K, Kusaba T, Ito Y (1996) Single helical structure of curdlan triacetate. *Biopolymers* 38:557-566
- [12] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Hikima T, Takata M, Iwata T (2016) Crystal Polymorphism of Curdlan Propionate: 6-Fold versus 5-Fold Helices. *Acs Macro Letters* 5:607-611
- [13] Marchessault RH, Deslandes Y, Ogawa k, Sundararajan PR (1977) X-ray diffraction data for β -(1→3)-D-glucan. *Can J Chem* 55:300

3-5 サポートインフォメーション

カードランエステル誘導体を長方晶とした格子定数の計算結果は、Table S3-Table S12 に示した。エラーが3%以上の結果に、灰色をつけた。計算は、公式： $d_{hkl} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ を用いた。格子定数 a、b、c の値は、Table S1 にまとめた。また、キャストフィルムの真密度を用いて、一つの格子にあるピラノース残基数と分子鎖の数を推定し、結果も Table S1 にまとめた。ピラノース残基数の計算公式は： $\frac{\text{Avogadro's constant} \times \text{Volume of lattice} \times \text{Density}}{\text{Molecular weight (M.W.) of 1 pyranose residue}}$ である。分子鎖の数は、算出されたピラノース残基数を1本のらせんにある残基数を割ることにより算出した。Table S1 に示しているように、1つの格子に1以下の分子鎖があるというあり得ない結果が得られた。従って、長方晶ではなく、他の結晶型の可能性が高いと示唆され、また、検討し続ける必要があると考えられる。

同じ計算方法により、六方晶の場合でのピラノース残基数と分子鎖の数を推定した。結果は、Table S2 にまとめた。結晶密度は、キャストフィルムの密度より高いべきことと、CDPi と CDiBu は他のカードランエステル誘導体と異なり、4回らせんを持つため、一つの格子には、CDPi は3本鎖という計算結果が得られた(Table S2)が、CDiBu と同じにして、4本鎖として結晶密度の理論値を計算した(Table 3-4)。

Table S1 Crystal parameters of curdlan esters (orthorhombic).

	Helix	M.W. of 1 pyranose residue	Density of castfilm	a	b	c	Volume of lattice	Numbers of pyranose	Numbers of molecular chain
CDPi	4	387	1.14	1.118	1.109	1.748	2.2	4	1.0
CDiBu	4	372	1.23	1.111	0.958	1.743	1.9	4	0.9
CDiVa	5	414	1.11	1.204	0.830	1.940	1.9	3	0.6
CDiHe	5	456	1.10	1.304	1.026	1.902	2.5	4	0.7
CDiHep	5	498	1.07	1.331	1.029	1.995	2.7	4	0.7
CDPr	5	330	1.23	1.029	0.727	1.863	1.4	3	0.6
CDBu	5	372	1.16	1.105	0.779	1.917	1.7	3	0.6
CDVa	5	414	1.12	1.244	0.764	1.924	1.8	3	0.6
CDHe	5	456	1.10	1.279	0.808	1.945	2.0	3	0.6
CDHep	5	498	1.07	1.383	0.939	1.940	2.5	3	0.7

Table S2 Crystal parameters of curdlan esters (Hexagonal).

	Helix	M.W. of 1 pyranose residue	Density of castfilm	a=b	c	Volume of lattice	Numbers of pyranose	Numbers of molecular chain
CDPi	4	387	1.14	1.308	1.737	7.7	14	3
CDiBu	4	372	1.23	1.266	1.754	7.3	15	4
CDiVa	5	414	1.11	1.386	1.945	9.7	16	3
CDiHe	5	456	1.10	1.467	1.983	11.1	16	3
CDiHep	5	498	1.07	1.579	2.015	13.1	17	3
CDPr	5	330	1.23	1.182	1.876	6.8	15	3
CDBu	5	372	1.16	1.262	1.918	7.9	15	3
CDVa	5	414	1.12	1.413	1.925	10.0	16	3
CDHe	5	456	1.10	1.469	1.949	10.9	16	3
CDHep	5	498	1.07	1.594	1.95	12.9	17	3

長方晶とした計算結果：

Table S3 miller index and d -spacing values of CDPi.

layer	h	h	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.118	1.118	0.00	0.000
	2	1	0	0.499	0.499	0.00	0.000
1	0	1	1	0.936	1.106	18.10	0.169
	1	0	1	0.942	0.941	0.07	0.001
	1	1	1	0.718	0.722	0.54	0.004
2	2	0	2	0.471	0.474	0.54	0.003
3	1	0	3	0.517	0.516	0.18	0.001
	1	1	3	0.468	0.476	1.57	0.007
4	0	0	4	0.437	0.435	0.45	0.002
	1	0	4	0.407	0.407	0.00	0.000
5	1	0	5	0.334	0.332	0.64	0.002

Table S4 miller index and d -spacing values of CDiBu.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.111	1.111	0.00	0.000
	1	1	0	0.726	0.728	0.27	0.002
	2	1	0	0.481	0.501	4.17	0.020
1	1	0	1	0.937	0.939	0.17	0.002
	1	1	0	0.726	0.726	0.00	0.000
	1	2	1	0.427	0.407	4.69	0.020
2	0	0	2	0.872	0.846	2.88	0.025
	1	1	2	0.558	0.519	7.02	0.039
	2	0	2	0.469	0.475	1.30	0.006
	3	0	2	0.341	0.333	2.29	0.008
3	0	0	3	0.581	0.567	2.43	0.014
	1	0	3	0.515	0.520	0.91	0.005
	3	0	3	0.312	0.321	2.65	0.008
4	0	0	4	0.436	0.438	0.42	0.002
	1	0	4	0.406	0.410	1.13	0.005
5	1	0	5	0.333	0.334	0.28	0.001

Table S5 miller index and d -spacing values of CDiVa.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.204	1.204	0.00	0.000
	1	1	0	0.683	0.683	0.00	0.000
	2	0	0	0.602	0.606	0.73	0.004
	2	1	0	0.487	0.483	0.95	0.005
1	0	0	1	1.948	1.852	4.94	0.096
	1	0	1	1.024	1.025	0.12	0.001
	0	1	1	0.764	0.718	5.96	0.046
	2	0	1	0.575	0.574	0.25	0.001
	2	1	1	0.473	0.470	0.60	0.003
2	1	0	2	0.757	0.764	0.86	0.006
	0	1	2	0.632	0.600	5.09	0.032
	2	0	2	0.512	0.500	2.41	0.012
3	1	0	3	0.571	0.576	0.80	0.005
	1	1	3	0.471	0.480	2.04	0.010
4	0	0	4	0.487	0.484	0.70	0.003
	0	1	4	0.420	0.424	0.95	0.004
5	0	0	5	0.390	0.390	0.02	0.000
	1	0	5	0.371	0.380	2.42	0.009
	0	1	5	0.353	0.357	1.19	0.004

Table S6 miller index and d -spacing values of CDiHe.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.304	1.304	0.00	0.000
	1	2	0	0.477	0.477	0.00	0.000
	2	0	0	0.652	0.685	5.04	0.033
1	0	0	1	1.902	1.847	2.94	0.056
	1	0	1	1.076	1.180	9.69	0.104
	1	2	1	0.463	0.468	1.01	0.005
2	0	0	2	0.951	0.973	2.32	0.022
	1	0	2	0.769	0.748	2.66	0.020
	2	0	2	0.538	0.507	5.70	0.031
3	1	0	3	0.570	0.570	0.00	0.000
	1	1	3	0.498	0.485	2.72	0.014
4	0	0	4	0.476	0.476	0.00	0.000
	1	0	4	0.447	0.441	1.22	0.005
	1	1	4	0.410	0.415	1.32	0.005
5	0	0	5	0.380	0.383	0.74	0.003
	1	1	5	0.344	0.351	2.04	0.007

Table S7 miller index and d -spacing values of CDiHep.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.331	1.331	0.00	0.000
	2	0	0	0.666	0.687	3.25	0.022
	1	2	0	0.480	0.485	1.19	0.006
1	2	0	1	0.631	0.648	2.61	0.016
	1	2	1	0.466	0.471	1.06	0.005
2	1	0	2	0.798	0.792	0.79	0.006
	2	0	2	0.554	0.562	1.58	0.009
	2	1	2	0.487	0.479	1.67	0.008
3	0	0	3	0.665	0.646	2.89	0.019
	2	0	3	0.470	0.481	2.16	0.010
4	0	0	4	0.499	0.490	1.79	0.009
	1	1	4	0.425	0.436	2.51	0.011
5	1	0	5	0.382	0.393	2.77	0.011
	1	1	5	0.358	0.367	2.42	0.009

Table S8 miller index and d -spacing values of CDPr.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.029	1.029	0.03	0.000
	1	1	0	0.594	0.594	0.03	0.000
	2	0	0	0.515	0.516	0.25	0.001
	0	2	0	0.364	0.389	7.14	0.026
1	1	0	1	0.901	0.898	0.29	0.003
	1	1	1	0.566	0.554	2.16	0.012
	2	0	1	0.496	0.451	9.11	0.045
2	1	0	2	0.691	0.684	0.98	0.007
	1	1	2	0.501	0.498	0.49	0.002
	2	0	2	0.450	0.448	0.50	0.002
3	1	0	3	0.532	0.525	1.33	0.007
	1	1	3	0.429	0.427	0.52	0.002
4	1	0	4	0.424	0.421	0.77	0.003
5	0	0	5	0.373	0.373	0.00	0.000

Table S9 miller index and d -spacing values of CDBu.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.105	1.105	0.00	0.000
	1	1	0	0.637	0.637	0.00	0.000
	2	0	0	0.553	0.550	0.49	0.003
	2	1	0	0.451	0.459	1.86	0.008
1	1	0	1	0.958	0.958	0.06	0.001
	0	1	1	0.721	0.664	7.89	0.057
	2	1	1	0.439	0.446	1.70	0.007
2	1	0	2	0.724	0.725	0.15	0.001
	1	1	2	0.530	0.533	0.57	0.003
	2	0	2	0.479	0.465	2.79	0.013
3	1	0	3	0.553	0.565	2.03	0.011
	1	1	3	0.451	0.450	0.13	0.001
4	1	0	4	0.440	0.436	0.81	0.004
5	0	0	5	0.383	0.383	0.00	0.000

Table S10 miller index and d -spacing values of CDVa.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.244	1.244	0.03	0.000
	2	0	0	0.622	0.651	4.70	0.029
	1	1	0	0.651	0.576	11.58	0.075
	2	1	0	0.482	0.463	4.08	0.020
1	1	0	1	1.045	1.075	2.89	0.030
	0	1	1	0.710	0.707	0.44	0.003
	2	1	1	0.468	0.451	3.63	0.017
2	1	0	2	0.761	0.751	1.27	0.010
	0	1	2	0.598	0.597	0.28	0.002
	2	0	2	0.522	0.498	4.63	0.024
	2	1	2	0.431	0.447	3.69	0.016
3	1	0	3	0.570	0.568	0.32	0.002
	2	0	3	0.446	0.438	1.79	0.008
4	0	0	4	0.481	0.478	0.66	0.003
	1	0	4	0.449	0.448	0.12	0.001
	0	1	4	0.407	0.415	1.86	0.008
5	0	0	5	0.385	0.385	0.00	0.00
	1	0	5	0.368	0.371	0.85	0.00

Table S11 miller index and d -spacing values of CDHe.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.279	1.279	0.00	0.000
	1	1	0	0.683	0.683	0.00	0.000
	2	1	0	0.502	0.464	7.48	0.038
1	1	0	1	1.069	1.075	0.58	0.006
	2	1	1	0.486	0.460	5.33	0.026
2	1	0	2	0.774	0.777	0.30	0.002
	0	1	2	0.621	0.632	1.78	0.011
	2	1	2	0.446	0.458	2.81	0.013
3	1	0	3	0.578	0.579	0.09	0.000
	2	0	3	0.455	0.466	2.34	0.011
4	0	0	4	0.486	0.483	0.71	0.003
	1	0	4	0.455	0.449	1.32	0.006
	0	1	4	0.417	0.422	1.18	0.005
5	0	0	5	0.389	0.389	0.00	0.000
	1	0	5	0.372	0.378	1.49	0.006

Table S12 miller index and d -spacing values of CDHep.

layer	h	k	l	d_{cal} (nm)	d_{obs} (nm)	Error (%)	$ \Delta d $ (nm)
0	1	0	0	1.383	1.383	0.00	0.000
	1	1	0	0.777	0.777	0.01	0.000
	2	0	0	0.692	0.693	0.19	0.001
	2	1	0	0.557	0.583	4.71	0.026
	3	0	0	0.461	0.454	1.51	0.007
1	0	0	1	1.940	1.550	20.08	0.390
	1	0	1	1.126	1.261	12.01	0.135
	1	1	1	0.721	0.729	1.10	0.008
	2	1	1	0.535	0.596	11.44	0.061
	2	1	1	0.535	0.497	7.06	0.038
	3	0	1	0.449	0.449	0.02	0.000
2	0	0	2	0.970	0.921	5.05	0.049
	0	0	2	0.970	0.876	9.70	0.094
	1	0	2	0.794	0.778	1.98	0.016
	0	1	2	0.675	0.661	2.07	0.014
	1	1	2	0.606	0.624	2.95	0.018
	2	1	2	0.483	0.463	4.13	0.020
3	0	0	3	0.647	0.650	0.44	0.003
	1	1	3	0.497	0.510	2.71	0.013
	2	0	3	0.472	0.474	0.43	0.002
	2	0	3	0.472	0.449	4.97	0.023
4	0	0	4	0.485	0.485	0.09	0.000
	1	0	4	0.458	0.463	1.12	0.005
	0	1	4	0.431	0.442	2.59	0.011
	2	0	4	0.397	0.403	1.61	0.006
	3	0	4	0.334	0.335	0.36	0.001
5	0	0	5	0.388	0.388	0.02	0.000
	1	0	5	0.374	0.369	1.13	0.004

第四章 カードラン混合エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep の合成と物性評価

4-1 序論

第2章および第3章では、熱可塑性プラスチック化の一つとして、カードラン分岐エステル誘導体を合成し、その物性と結晶構造を検討した[1]。その中で、カードランイソブチレート (CDiBu)とカードランピバレート (CDPi)が約340 °Cを越える非常に高い融点(T_m)を持つことがわかった。この融点は、石油合成プラスチック (ポリエチレンテレフタレート(PET), ポリプロピレン(PP), ポリエチレン(PE))や、他の多糖類のエステル誘導体 (例えば、セルロースアセテート($T_m = 298$ °C))の融点よりも高かった。しかしながら、これらの高い融点は、CDiBu と CDPi の熱分解温度とほぼ同じであるため、熱加工ができないという新たな問題が生じた。

同様の問題は、セルロースエステル誘導体 (特に、セルロースアセテート) でも生じており、問題解決のため、近年、セルロース混合エステル誘導体やグルコマンナン混合エステル誘導体などのいくつかの多糖類混合エステル誘導体の合成が報告されている[2, 3]。これまでの研究によると、多糖類の混合エステル誘導体の熱的性質は、二つのトリエステル誘導体の間になることが知られている。例えば、グルコマンナンアセテートブチレート(GMAcBu)のガラス転移温度 (T_g)は、グルコマンナンアセテート(GMAc)とグルコマンナンブチレート(GMBu)の T_g の間である[3]。従って、カードラン混合エステル誘導体を合成することにより、CDiBu と CDPi より良い物性を持ち、且つ融点が熱加工できる温度に下がった誘導体を得られる可能性が高いと考えた。また、これまで多糖類の長さの異なる 2 種類の直鎖エステルを用いた混合エステル誘導体の報告例はある[2, 3]が、多糖類の分岐・直鎖混合エステル誘導体の報告例はない。分岐側鎖と直鎖側鎖の間の相互作用は、直鎖同士或は分岐側鎖同士のと異なるため、直鎖混合エステル誘導体或は、ホモエステル誘導体に見られない物性を創出することに期待した。

本章では、カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体としてカードランイソブチレートヘプタネート(CDiBuHep)とカードランピバレートヘプタノエート(CDPiHep)を合成し、カードラントリエステル誘導体の CDiBu、CDPi と CDHep の熱物性および機械的特性と比較した。

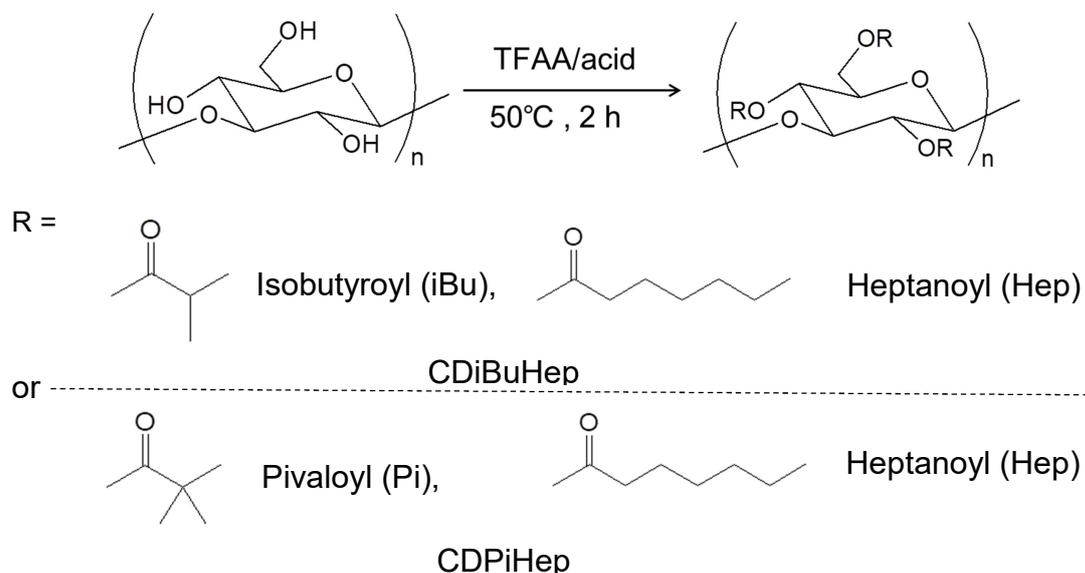
4-2 実験

4-2-1 試薬

カードラン、トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)、カルボン酸(イソ酪酸、ピバル酸、ヘプタン酸)、及び他の試薬は和光純薬工業株式会社から購入した。

4-2-2 カードランエステル誘導体の合成

カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の合成(Scheme 4-1)は、2-2-2 の手法に基づき、2種類のカルボン酸の仕込み比(Table 4-1)を変えることにより合成した。



Scheme 4-1 The Synthesis of curdlan branched and linear mixed esters (CDiBuHeps and CDPiHeps).

4-2-3 核磁気共鳴分光分析($^1\text{H-NMR}$)

2-2-3 と同様の方法にて測定を行った。

4-2-4 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

2-2-4 と同様の方法にて行った。

4-2-5 熱重量分析(TGA)

2-2-5 と同様の方法にて行った。

4-2-6 キャストフィルムの作製

2-2-6 と同様の方法にて行った。

4-2-7 示差走査熱量測定(DSC)

2-2-7 と同様の方法にて行った。

4-2-8 動的粘弾性測定(DMA)

2-2-8 と同様の方法にて行った。

4-2-9 溶融急冷フィルムの作製

CDiBuHep のホットプレスフィルムを、ホットプレス機(mini test press-10, 東洋精機製作所)を用いて、キャストフィルムから作製した。熱融解の温度は、それぞれサンプルの融点より $30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ぐらい高い温度に設定し、キャストフィルムを 3 MPa で 10 秒間プレスをかけたのち、一旦 0 MPa に戻し、もう一度 5 MPa で 10 秒間をプレスした後、素早く氷水に入れて急冷した。この方法により、CDiBuHep の溶融急冷フィルムを作製した。

4-2-10 引張試験

2-2-9 と同様の方法にて測定した。

4-2-11 溶融粘度

CFT-500EX フローテスト機 (島津製作所)を用いて、CDiBuHep の溶融粘度を測定した。サンプル 1.2 g を各々の融点より $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ ぐらい低い温度で 300 秒ほど予熱した。押出の試験力を 10 N 、昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、 $130^{\circ}\text{C}\sim 330^{\circ}\text{C}$ まで測定した。溶融温度は、 $1/2$ 法により算出された (Fig. 4-12)。

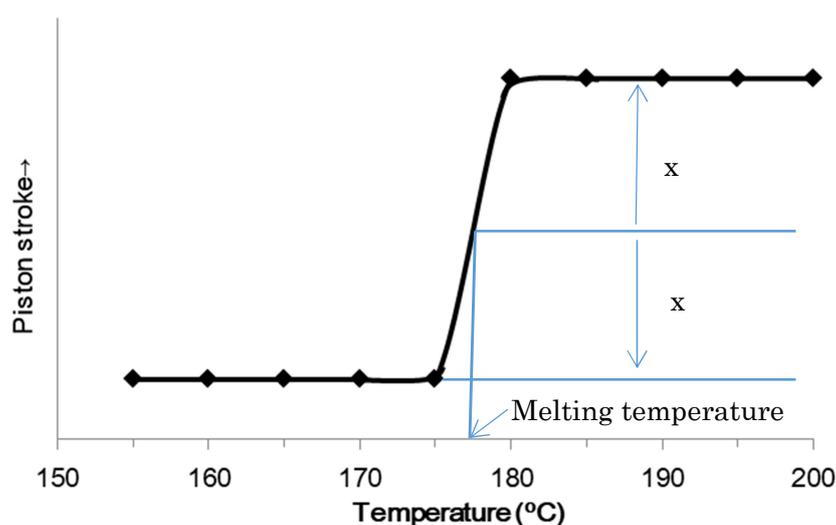


Fig.4-12 1/2 method for calculation of melting temperature.

4-2-12 広角 X 線回折

RINT 2000 (Rigaku)を用いて、カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体 CDiBuHep の広角 X 線回折測定を行った。印加電圧 40 KV、電流 40 mA に設定して、発生させた Cu K α 線 (波長=0.15418 nm)をキャストフィルムに照射した。回折範囲 $2\theta = 3\sim 40^\circ$ 、走査速度 0.5 °/min、ステップ角 0.1 °にした。

4-3 結果と考察

4-3-1 カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の同定

CDiBuHep と CDPiHep をそれぞれ不均一反応で合成した (Scheme 4-1)。合成に用いた分岐カルボン酸と直鎖カルボン酸の仕込み量を Table 4-1 に示す。組成比の異なる CDiBuHep と CDPiHep は、それぞれ 6 種類と 5 種類合成した。カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の置換度 (DS) を、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて算出した。例えば、CDiBuHep の分岐エステル基 iBu の置換度 (DS_{iBu})、直鎖エステル基の置換度 (DS_{Hep}) と全体的置換度 (DS_{total}) はそれぞれ公式(4-1)、(4-2)と(4-3)により算出した。

$$\text{DS}_{\text{iBu}} = \frac{[\text{iBu-C}_3]}{6} \div \frac{[\text{Ring-}]}{7} \quad \cdots (4-1)$$

$$\text{DS}_{\text{Hep}} = \frac{[\text{Hep-CH}_3]}{3} \div \frac{[\text{Ring-}]}{7} \quad \cdots (4-2)$$

$$\text{DS}_{\text{total}} = \text{DS}_{\text{iBu}} + \text{DS}_{\text{Hep}} \quad \cdots (4-3)$$

算出した全てのカードラン混合エステル誘導体の合計置換度は 3 を上回ったため、定性的に 3 (最大値) とした。続いて、置換度が 1.5 を超えている方(分岐アシル側鎖あるいは直鎖アシル側鎖)を正しい数字として、他方の置換度を計算し直し、合計で 3 となるようにした。

$^1\text{H-NMR}$ のスペクトル及びピーク帰属を Fig. 4-1 に示す。CDiBu、CDPi と CDHep のピークの帰属は既に報告されている論文に基づいて行った[1]。カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体のいずれにも分岐エステル基 (イソブチル基(iBu) あるいは、ピバル基(Pi)) と直鎖エステル基 (ヘプタノイル基(Hep)) に由来するピークが現れ、カードランの混合エステル化を確認できた。それぞれのピーク面積は、カルボン酸の仕込み量の増加とともに増加したが、増加量と仕込み量は比例しなかった。分岐カルボン酸の導入量は、仕込み比より低かったことから分岐エステルカルボン酸の反応性は、直鎖カルボン酸より低いと示唆された。

カードラン混合エステル誘導体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)を Table 4-1 にまとめた。 M_w は $8.7 \times 10^5 \sim 28.9 \times 10^5$ であり、 M_w / M_n は 1.8~3.5 であった。

Table 4-1 Characters and molecular weight of CDiBuHeps and CDPiHeps.

CDiBuHep	In-feed isobutyric acid		In-feed heptanoic acid		DS _{total}	DS _{iBu}	DS _{Hep}	M _w × 10 ⁻⁵	M _w /M _n
	(ml)	(mol)	(ml)	(mol)					
iBu3Hep0 (CDiBu)	30	0.35	0	0	3	3	0	8.7	2.2
iBu2.8Hep0.2	29	0.34	1	0.01	3	2.8	0.2	12.9	2.3
iBu2.5Hep0.5	27	0.32	3	0.03	3	2.5	0.5	16.7	1.8
iBu2.1Hep0.9	24	0.28	6	0.05	3	2.1	0.9	19.1	2.1
iBu1.6Hep1.4	21	0.25	9	0.08	3	1.6	1.4	23.7	1.9
iBu0.6Hep2.4	15	0.18	15	0.13	3	0.6	2.4	25.7	1.8
iBu0.5Hep2.5	10	0.12	20	0.17	3	0.5	2.5	23.8	2
iBu0Hep3 (CDHep)	0	0	30	0.25	3	0	3	16	3.5

CDPiHep	In-feed pivalic acid		In-feed heptanoic acid		DS _{total}	DS _{iBu}	DS _{Hep}	M _w × 10 ⁻⁵	M _w /M _n
	(ml)	(mol)	(ml)	(mol)					
Pi3Hep0 (CDPi)	30	0.32	0	0	3	3	0	14.3	2.1
Pi2.2Hep0.8	15	0.16	15	0.13	3	2.2	0.8	23.5	1.8
Pi1.9Hep1.1	24	0.26	6	0.05	3	1.9	1.1	23.6	2.1
Pi1.7Hep1.3	2	0.02	28	0.23	3	1.7	1.3	21	2.1
Pi0.8Hep2.2	1.4	0.02	28.6	0.24	3	0.8	2.2	28.3	1.9
Pi0.3Hep2.7	1	0.01	29	0.24	3	0.3	2.7	28.9	2.2
Pi0Hep3 (CDHep)	0	0	30	0.25	3	0	3	16	3.5

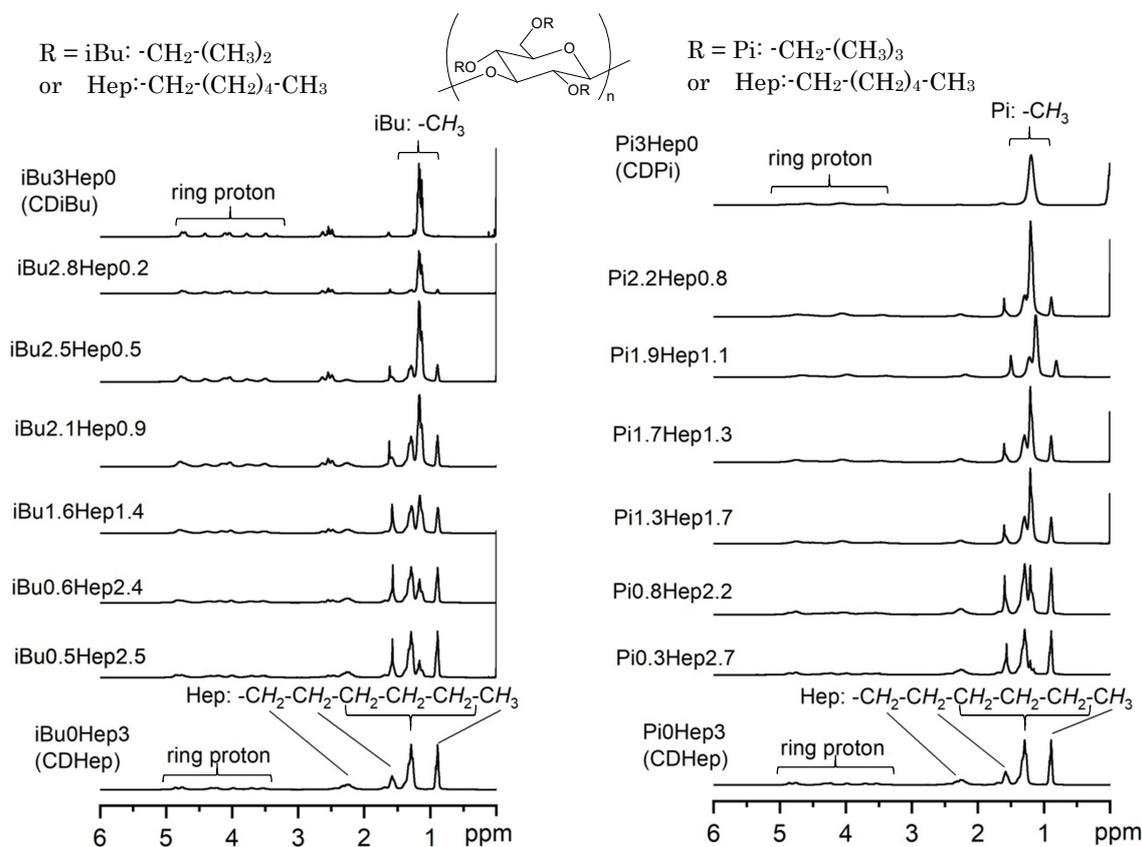


Fig. 4-1 ¹H-NMR spectrum of CDiBuHeps and CDPiHeps.

4-3-2 熱重量測定 (TGA)

カードラン混合エステル誘導体の熱分解挙動を Fig. 4-2 に示す。さらに、5 %質量減少温度と 50 %質量減少温度の値を Table 4-2 にまとめた。混合エステル誘導体の分解温度は、カードランエステル誘導体とあまり変化なかった。カードラン混合エステル誘導体の 5 %質量減少温度は、カードラン (298 °C)より約 20~30 °C 高かった。この増加の理由は、カードランエステル誘導体と同じく、エステル基の導入はレボグルコサンの形成(分子内脱水)を阻害することであると考えられる[4]。このようなエステル化により分解温度の向上は、セルロースや他の多糖類にも見られた[5, 6, 7]。エステル側鎖の種類の違いや置換度の違いは分解挙動と相関が特に観察出来なかった。

Table 4-2 Degradation properties of CDiBuHeps and CDPiHeps.

CDiBuHep	$T_{d-5\%}$ (°C)	$T_{d-50\%}$ (°C)
iBu3Hep0(CDiBu)	319	360
iBu2.8Hep0.2	330	378
iBu2.5Hep0.5	338	374
iBu2.1Hep0.9	340	373
iBu1.6Hep1.4	315	369
iBu0.6Hep2.4	328	374
iBu0.5Hep2.5	306	375
iBu0Hep3(CDHep)	331	371
CDPiHep	$T_{d-5\%}$ (°C)	$T_{d-50\%}$ (°C)
Pi3Hep0 (CDPi)	340	360
Pi2.2Hep0.8	338	377
Pi1.9Hep1.1	323	368
Pi1.7Hep1.3	332	375
Pi0.8Hep2.2	328	376
Pi0.3Hep2.7	300	374
Pi0Hep3 (CDHep)	331	371

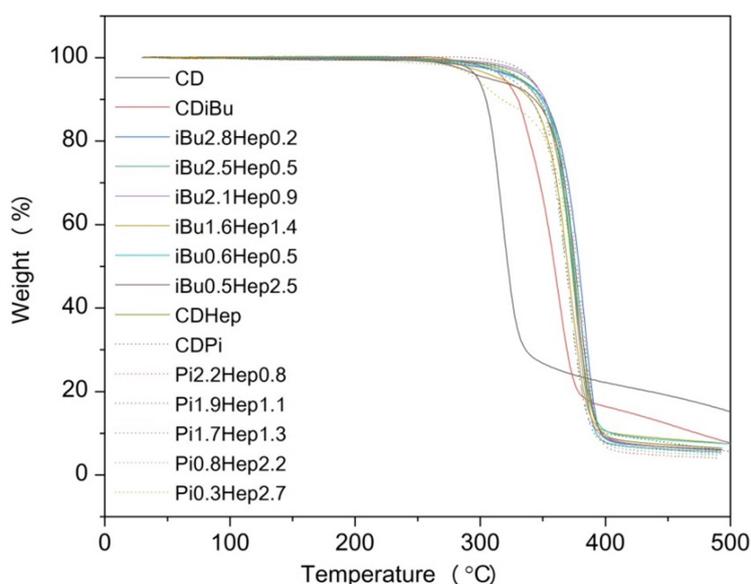


Fig.4-2 TGA curves of curdlan(CD) and curdlan branched ·linear esters.

4-3-3 示差走査熱量測定(DSC)と動的粘弾性測定(DMA)

T_m と T_g を得るためにDSC測定を行った。DSCの1st run(Fig. 4-3)から T_m と ΔH を読み取り、結果をTable 4-3とTable 4-4にまとめた。Fig. 4-3で示したように、CDiBuHepは融点に由来するピークが現れたが、CDPiHepにはピークが観察出来なかった。すなわち、CDiBuHepは結晶性ポリマーであるが、CDPiHepが非晶性ポリマーである。CDiBuHepの T_m は分岐アシル基iBuの置換度(DS_{iBu})が増加するにつれて上昇した。すなわち、 T_m は DS_{iBu} と DS_{Hep} の比例によりコントロールできることがわかった。この傾向はグルコマンナンやデンプンなど他の多糖類の混合エステル誘導体にも見られている[3, 8, 9]。CDiBuHepの T_m は、72~280 °Cであり、熱分解温度との差を広げることに成功した。また、 DS_{iBu} が1.6より多い場合では、 T_m は133~280 °Cであり、これらの融点は石油由来プラスチックPE(120 °C)、PP(175 °C)とPET(270 °C)と近かった[10]。

ΔH の値は DS_{iBu} の減少とともに減少し、すなわち、結晶性が減少した。CDiBuとiBu2.8Hep0.2の ΔH の値を比較すると、約7%のiBuを直鎖アシル基Hepに導入するだけで、結晶性が半分ぐらいに減少した。 DS_{iBu} の置換度が1.6以下に下がると、CDiBuHepがほぼ非晶になった。これは、長いHepの置換により分子間のパッキングが緩くなることに起因すると考えられる。同じ原因で、CDPiのPiがHepに置換されると、非晶になったと考えられる。

CDiBuHepとCDPiHepのガラス転移温度(T_g)は、DMA(Fig. 4-4)とDSCの2nd runから得た。値をTable 4-3とTable 4-4にまとめた。DSCとDMAからの値は、10~15 °Cぐらいの違いがあった。これは、多糖類の主鎖構造は剛直であるが、側鎖のHepは柔軟性が高いため、測定方法の違いにより、この運動性に対する感度の差が生じたと考えられる。分岐アシル基の置換度が減少するにつれて、 T_g は減少した。この傾向は T_m の結果と同様である。CDiBuHep($DS_{iBu} \geq 1.6$)とCDPiHep($DS_{Pi} \geq 1.7$)の T_g の値はそれぞれ、石油由来結晶性プラスチックPET($T_g = 69$ °C) [10]と石油由来非晶性プラスチックPS($T_g = 100$ °C) [11]より高いあるいは近かった。

以上より、カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体は DS_{iBu} と DS_{Hep} あるいは、 DS_{Pi} と DS_{Hep} の比例を変えることにより、熱物性をコントロールすることが可能であることを明らかにした。CDiBuHepとCDPiHepはそれぞれ結晶性ポリマーと非晶性ポリマーであり、石油由来プラスチックより高い、あるいは同じ程度の T_m と T_g の値を持っている。

Table 4-3 Thermal properties of CDiBuHeps.

CDiBuHeps	T_m (°C) ^a	ΔH (J/g) ^a	T_g (°C) ^b	T_g (°C) ^c
iBu3Hep0 (CDiBu)	337	19.5	110	- ^c
iBu2.8Hep0.2	280	10.4	91	81
iBu2.5Hep0.5	199	5.8	87	72
iBu2.1Hep0.9	159	4.0	68	55
iBu1.6Hep1.4	133	2.2	59	40
iBu0.6Hep2.4	101	1.2	49	27
iBu0.5Hep2.5	72	1.6	32	19
iBu0Hep3 (CDHep)	- ^d	- ^d	32	12

^a Determined by DSC (first heating run)

^b Determined by DMA

^c Determined by DSC (second heating run)

^d Cannot be observed

Table 4-4 Thermal properties of CDPiHeps.

CDPiHep	T_m (°C) ^a	ΔH (J/g) ^a	T_g (°C) ^b	T_g (°C) ^c
Pi3Hep0 (CDPi)	339	3.0	173	- ^d
Pi2.2Hep0.8	- ^d	- ^d	117	99
Pi1.9Hep1.1	- ^d	- ^d	112	82
Pi1.7Hep1.3	- ^d	- ^d	94	66
Pi0.8Hep2.2	- ^d	- ^d	79	34
Pi0.3Hep2.7	- ^d	- ^d	56	17
Pi0Hep3 (CDHep)	- ^d	- ^d	32	12

^a Determined by DSC (first heating run)

^b Determined by DMA

^c Determined by DSC (second heating run)

^d Cannot be observed

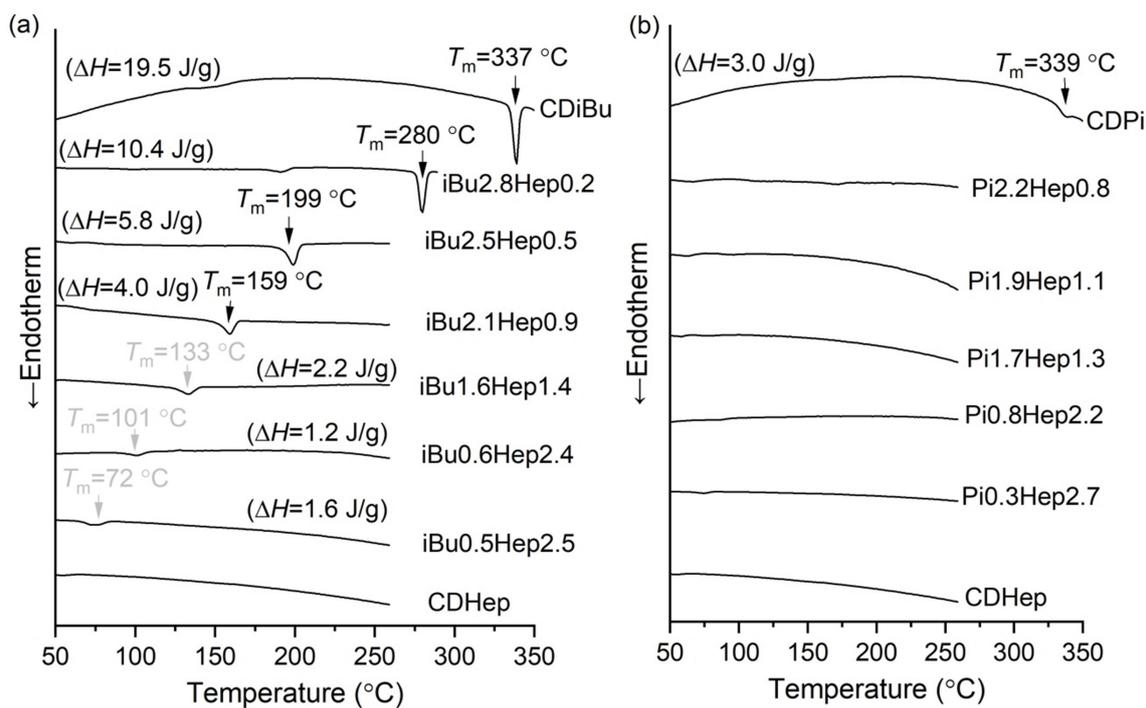


Fig. 4-3 DSC curve (1st run) of curdlan branched and linear esters: a)CDiBuHeps; b)CDPiHeps.

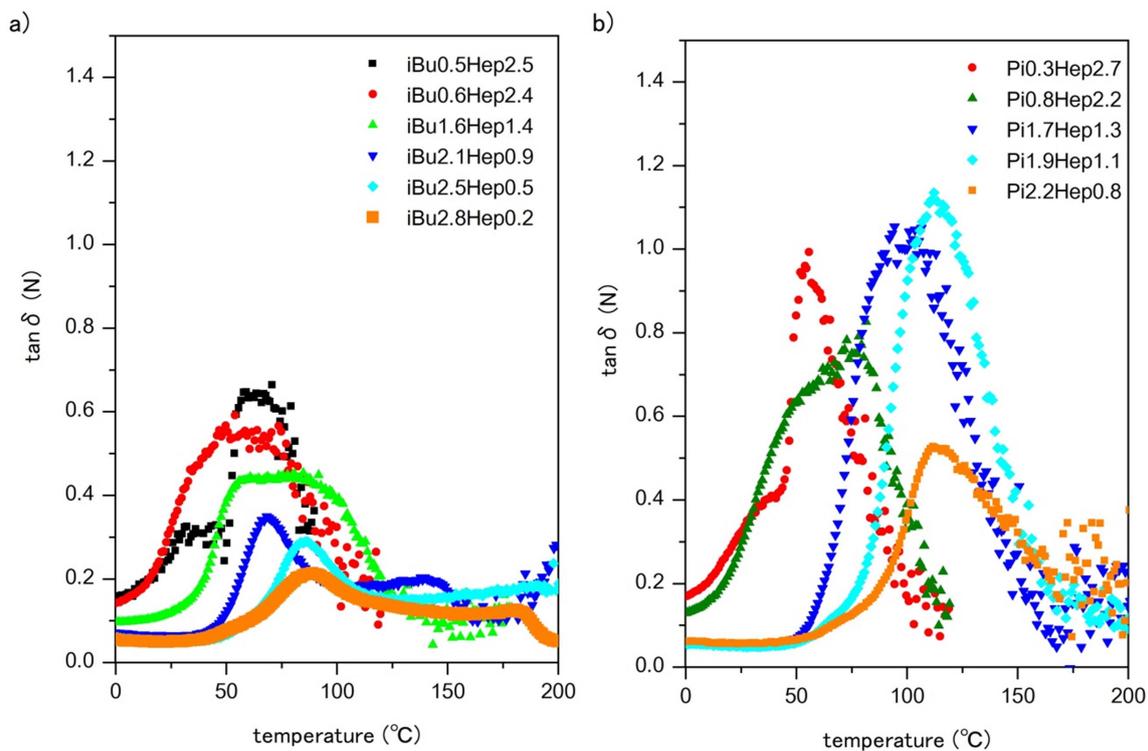


Fig. 4-4 DMA curves ($\tan\delta$) of curdlan branched and linear esters: a)CDiBuHeps; b)CDPiHeps.

4-3-4 キャストフィルムとホットプレスフィルムの作製

作製したキャストフィルム(厚さ: ca. 0.1 mm)の写真を Fig. 4-5 に示す。図に示しているように、カードラン分岐・混合エステル誘導体はカードランエステル誘導体[1, 4]と同じく、側鎖の違いと関係なく、全てのフィルムは無色で透明であった。また、HepのDSが大きいほど、フィルムは柔らかくなった。

CDiBuHep が熱加工の可能性を検討するため、キャストフィルムを融点以上で溶融した後、室温に急冷して、非晶質フィルムを作製した。得られたフィルムの写真を Fig. 4-6 に示す。iBu2.8Hep0.2 の場合は、少し焦げ、薄い茶色であった。iBu2.5Hep0.5 は焦げていないが、変色して薄い金色になった。これは、溶融温度が高いため、熱分解が多少に起きたことに起因すると考えられる。

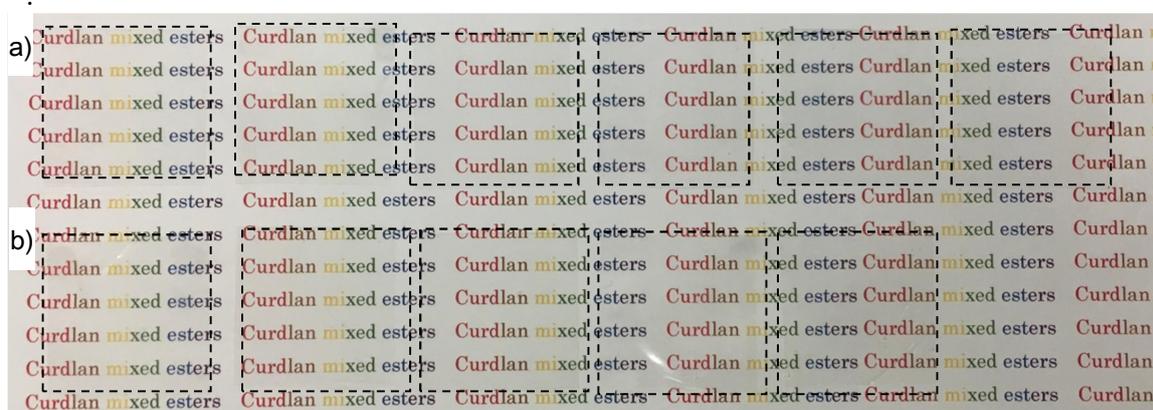


Fig. 4-5 Cast films of curdlan mixed esters. a) iBuHep (from left to right: iBu2.8Hep0.2, iBu2.5Hep0.5, iBu2.1Hep0.9, iBu1.6Hep1.4, iBu0.6Hep2.4, iBu0.5Hep2.5); b) PiHep (from left to right: Pi2.2Hep0.8, Pi1.9Hep1.1, Pi1.7Hep1.3, Pi0.8Hep2.2, Pi0.3Hep2.7).

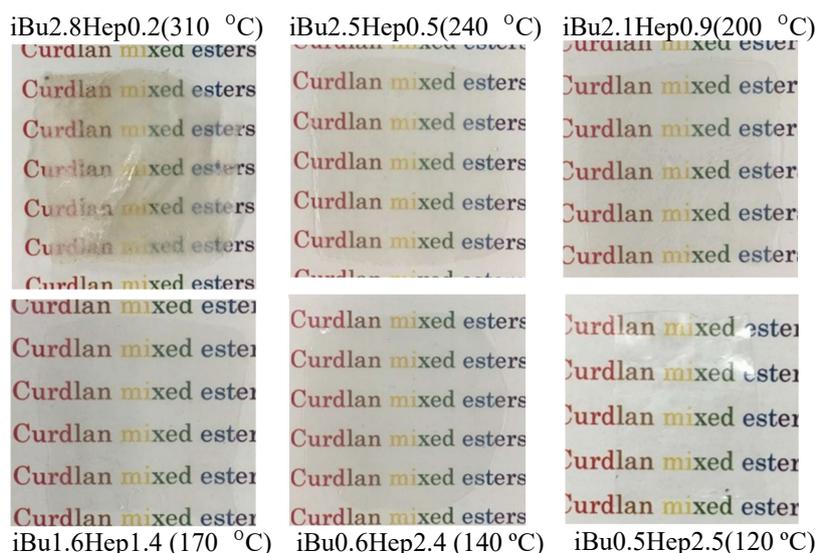


Fig. 4-6 Hot-press films of CDiBuHeps.

4-3-5 キャストフィルムの引張試験

カードラン分岐・直鎖エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep の機械的特性を 0.1 mm の厚さのキャストフィルムを用いて引張試験を行った。応力ひずみ曲線を Fig.4-7 に示し、引張強度、ヤング率と破断伸びは Table 4-5(CDiBuHep)と Table 4-6 (CDPiHep)にまとめた。

DS_{iBu} の増大につれてヤング率は増加し、破断伸びは減少した。これは、柔軟性を持つ長い直鎖アシル基 Hep の量の減少に起因すると考えられる。DS_{iBu}≥2.1 の場合では、CDiBuHep の引張強度は CDiBu と近かったが、DS_{iBu}≤1.6 の場合では、引張強度は CDHep と近かった。すなわち、CDiBuHep は CDiBu と CDHep より靱性が高いと示唆された。また、CDiBuHep (DS_{iBu}≥2.1)の引張強度と破断伸びはそれぞれ約 28 MPa と 41 %~137 %であり、石油プラスチックである HDPE($\sigma_t = ca. 20 \text{ MPa}$, $\epsilon_b = ca. 300\%-1000\%$)と PP(ca. 30 MPa, ca. 100%-400 %)の値[10]と近かった。

CDPiHep(DS_{Pi}≥1.7) の場合では、引張強度と破断伸びは同じ傾向が見られたが、ヤング率は CDPi とあまり変わらなく 430~580 MPa であった。これは“硬い”三分岐のアシル側鎖 Pi によると考えられる。CDPiHep (DS_{Pi}≥1.7) の引張強度は石油由来の非晶性プラスチック PS(引張強度= ca. 40 MPa)と近くて、破断伸びは PS(破断伸び= ca. 5 %) [11]より長かった。

Table4-5 Mechanical properties of cast films of CDiBuHeps.

	Tensile strength at break (MPa)	elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)
CDiBu	28.6±2.0	68±28	470±170
iBu2.8Hep0.2	27.2±2.2	41±17	552±40
iBu2.5Hep0.5	28.6±5.7	98±13	349±127
iBu2.1Hep0.9	27.0±3.0	137±9	351±33
iBu1.6Hep1.4	8.4±1.3	80±22	93±22
iBu0.6Hep2.4	9.8±0.9	166±26	51±7
iBu0.5Hep2.5	7.5±1.0	274±36	29±2
CDHep	4.8±0.3	1151±50	11±2

Table4-6 Mechanical properties of cast films of CDPiHeps.

CDPiHep	Tensile strength	elongation	Young`s
	at break (MPa)	at break (%)	modulus (MPa)
Pi3Hep0 (CDPi)	35.7±1.3	29±5	580±64
Pi2.2Hep0.8	37.6±7.4	77±33	476±124
Pi1.9Hep1.1	29.1±4.5	67±27	426±99
Pi1.7Hep1.3	40.0±2.0	128±4	536±38
Pi0.8Hep2.2	11.0±2.6	116±34	122±40
Pi0.3Hep2.7	11.6±1.1	221±28	62±14
Pi0Hep3(CDHep)	4.8±0.3	1151±50	11±2

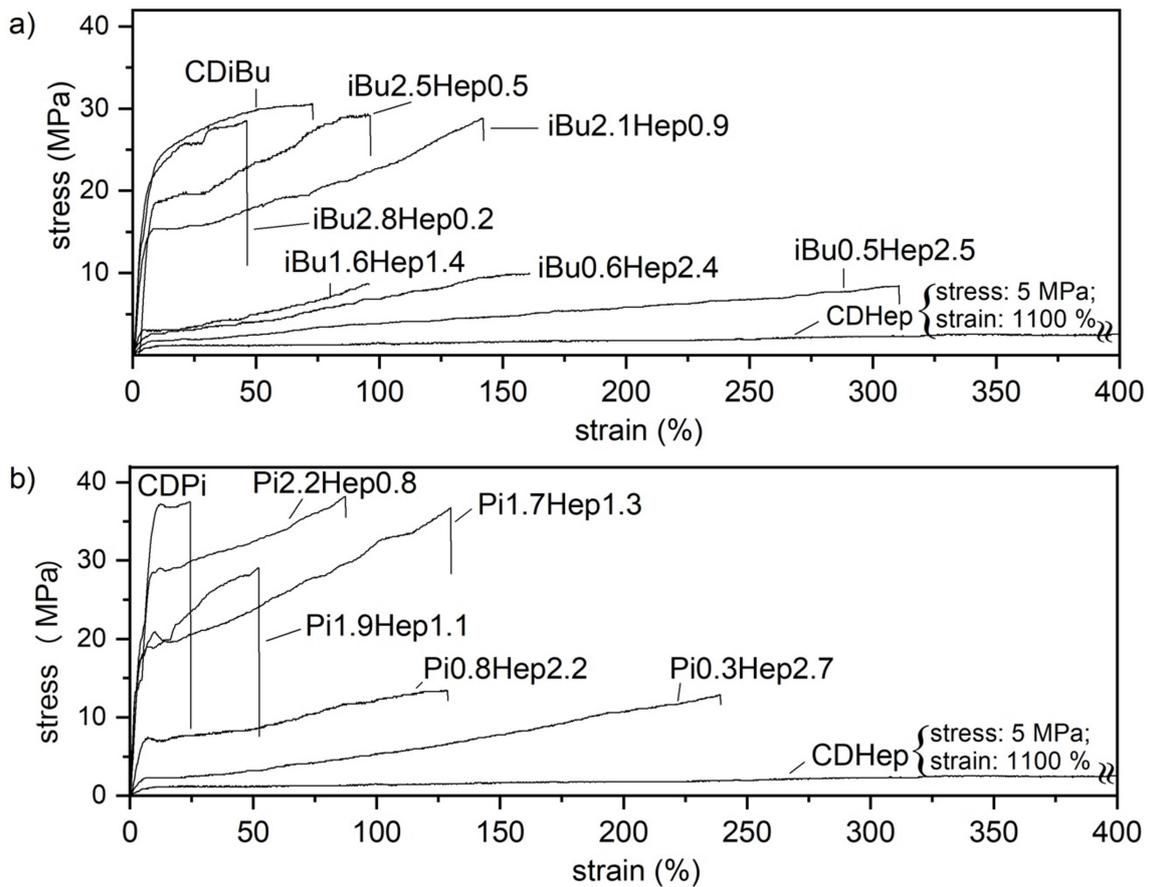


Fig. 4-7 Stress-strain curves of cast films of (a) CDiBuHeps and (b) CDPiHeps.

4-3-6 CDiBuHep のホットプレスフィルムの引張試験

CDiBuHep のホットプレスフィルム (非晶性フィルム)の引張試験を行い、キャストフィルムの結果と比較した。ホットプレスフィルムの応力ひずみ曲線を Fig. 4-8 の a) に示し、ホットプレス処理温度、引張強度、ヤング率、破断伸びと破断伸びまでのエネルギーの値は Table 4-7 にまとめた。また、比較するため、キャストフィルムの応力ひずみ曲線を Fig. 4-8 の b)に、破断伸びまでのエネルギーの値を Table 4-7 に示した。

CDiBuHep($DS_{iBu} \geq 2.1$)のホットプレスフィルムの引張強度とヤング率はキャストフィルムの場合より若干低かったが、破断伸びはより大きく、破断伸びまでのエネルギーがより大きかった。ホットプレスにより、iBu2.8Hep0.2 の引張強度が顕著に減少したことは、熔融温度が高いことによる熱分解に起因すると考えられる。iBu1.6Hep1.4 の場合では、ホットプレスにより、引張強度、ヤング率、破断伸びと破断伸びまでのエネルギーは全て増大した。すなわち、ホットプレスにより、フィルムの機械的特性を向上したことができると示唆された。この現象は、分岐側鎖と直鎖側鎖の割合が程よく、側鎖間と分子鎖間の絡み合い濃度の向上によると考えられる。iBu0.6Hep2.4 と iBu0.5Hep2.5 のホットプレスフィルムの引張強度、ヤング率、破断伸びと破断までのエネルギーはキャストフィルムとほとんど変わらなかった。この原因は、iBu0.6Hep2.4 と iBu0.5Hep2.5 のキャストフィルムはほぼ非晶性であり、ホットプレス処理しても結晶の増減がほぼないことによると考えられる。

引張試験の結果では、ホットプレス (熱処理) により CDiBuHep の柔軟性と靱性が向上でき、すなわち、機械的特性の向上が可能であることが分かった。

Table 4-7 Mechanical properties of hot-press films of CDiBuHeps.

	T_h (°C) *	Tensile strength at break (MPa)	elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)	Energy at break (mJ)	Energy at break [#] (mJ)
iBu2.8Hep0.2	310	17.5±7.6	38±31	454±34	12.4±3.1	14.9±7.6
iBu2.5Hep0.5	240	23.9±0.3	164±20	414±40	54.6±5.0	24.2±5.2
iBu2.1Hep0.9	200	21.5±3.2	238±52	262±25	62.5±16.4	47.1±7.5
iBu1.6Hep1.4	170	18.6±0.5	283±20	226±9	57.8±8.3	6.9±2.3
iBu0.6Hep2.4	140	7.9±0.9	140±25	39±27	12.8±3.1	14.9±3.2
iBu0.5Hep2.5	120	7.4±0.4	215±20	6±5	14.2±1.0	29.3±8.9

* Temperature of hot pressing

[#] Values of cast film of CDiBuHeps

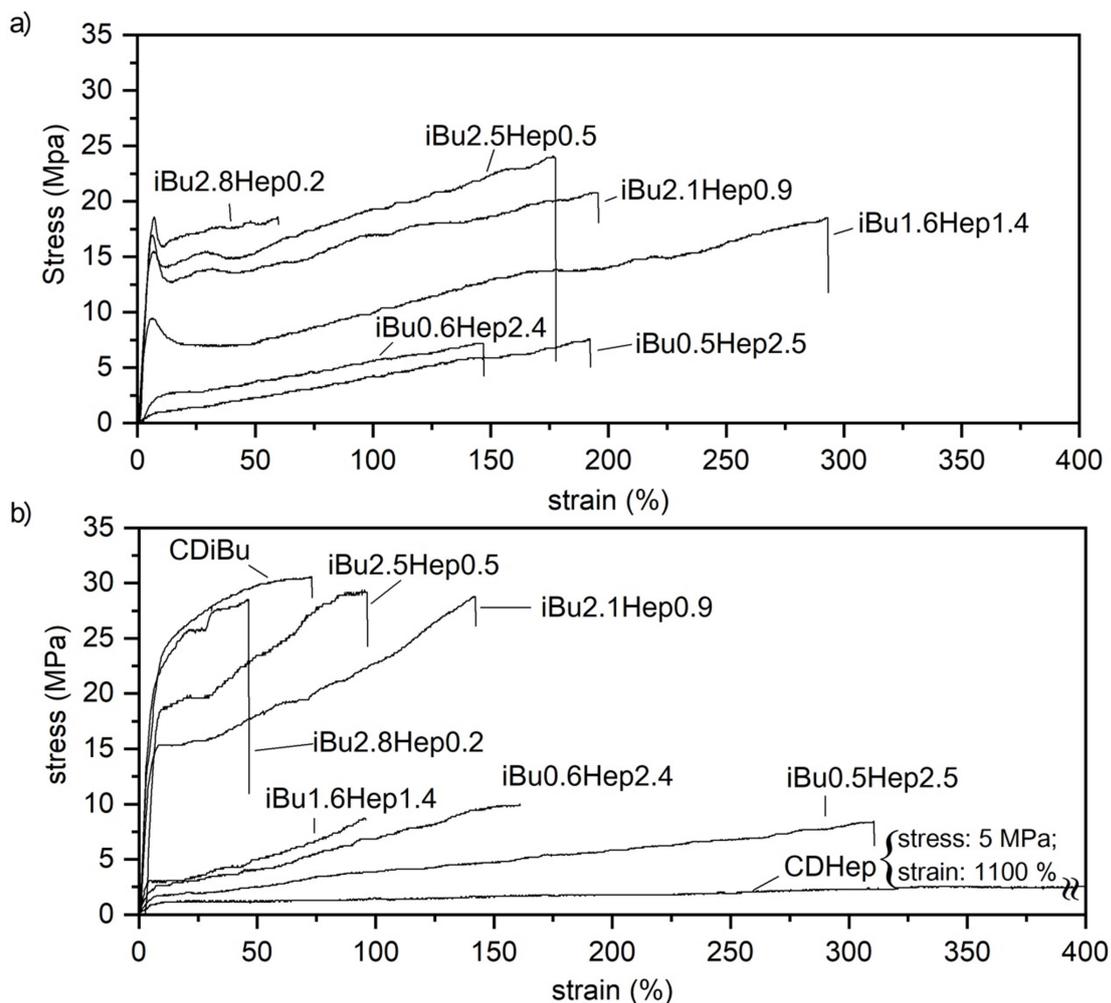


Fig. 4-8 Stress-strain curves of CDiBuHep: a) Hot-press films; b) Cast films.

4-3-7 CDiBuHep の溶融粘度

CDiBuHep の熱加工性を検討するため、溶融粘度をフローテストにより測定した(Fig. 4-9)。測定により得られた軟化温度、流出開始温度と溶融温度を Table 4-8 にまとめ、比較のため、DSC による融点も Table 4-8 に示した。融点が高い CDiBuHep の時 (300 °C 前後)は融点と溶融温度はほぼ変わらなかったが、融点が高い CDiBuHep の場合では、溶融温度と融点の差が大きく、フローテストにより得られた溶融温度が DSC により測定された融点より高かった。これは、溶融温度を測定する際のサンプル量が DSC 測定より多く必要であるため、完全に全てのポリマーが溶融するまでの温度がより高くなることと、融点は吸熱曲線のピークトップの温度であり、完全にポリマーが溶融する温度ではないためである。溶融粘度と溶融温度の関係は、溶融温度が高いほど溶融粘度は低く、分岐アシル側鎖の置換度(DS_{iBu})が高いほど、混合エステル誘導体の溶融粘度は

低かった。これは、長い直鎖アシル側鎖が多いほど、融点が高いため、ポリマーを完全に溶解させるためにはより高温の溶融温度が必要で、そのためポリマーの熱分解が生じ、結果として溶融粘度が低くなったと考えられる。

CDiBuHep の粘度の変化と分子量との関係を調べるため、iBu2.1Hep0.9 を代表としてフローテストしたサンプルの重量平均分子量(M_w)を調べた。結果は、Fig.4-10 に示したように、温度の上昇に伴い、分子量は約 12 万から 10 万に減少した。220 °C までは、分子量は 12 万で保持されていることが分かった。カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体はほぼ同じ熱分解挙動を持っている。従って、混合エステル誘導体の熱加工温度と分子量の関係については、220 °C より低い温度での熱加工は、分子量の損失はほとんどなく、240 °C までは分子量損失が少ないと推定した。すなわち、カードラン分岐・直鎖エステル誘導体熱加工温度は流出温度以上且つ約 240 °C 程度以下への設定が合理的であると考えられる。

Table 4-8 Results of flow test of CDiBuHeps.

	softening point (°C)	flow starting temperature (°C)	melting temperature (°C)	melting temperature (°C) [#]
CDiBu	249	291	327	337
iBu2.8Hep0.2	264	276	284	280
iBu2.5Hep0.5	170	206	249	199
iBu2.1Hep0.9	141	179	240	159
iBu1.6Hep1.4	140	182	206	133
iBu0.6Hep2.4	140	165	187	101
iBu0.5Hep2.5	100	113	166	72

[#]Melting temperature (T_m) from DSC

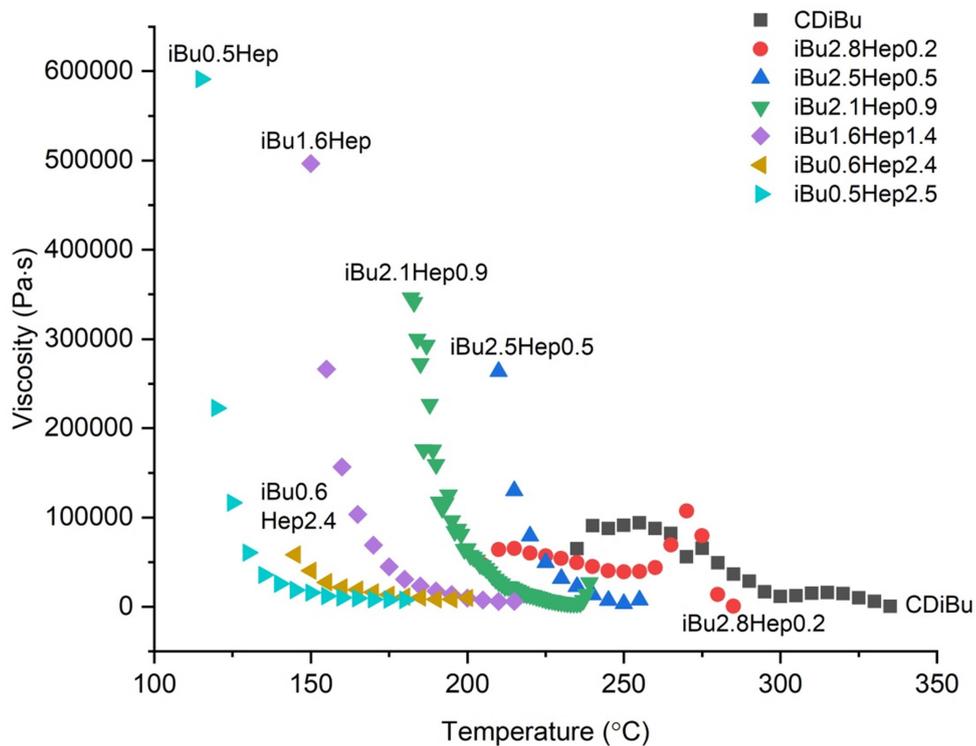


Fig. 4-9 Viscosity-temperature curves of CDiBuHeps.

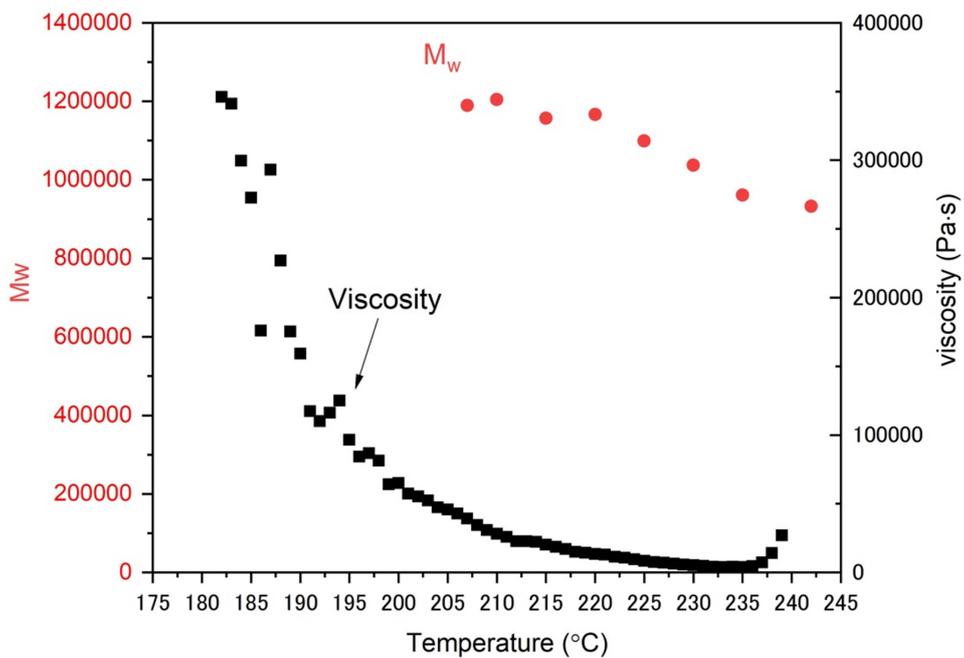


Fig. 4-10 M_w and viscosity of iBu2.1Hep0.9.

4-3-8 CDiBuHep の一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)

混合エステル誘導体 CDiBuHep の物性と構造の相関を調べるため、キャストフィルムを用いて、一次元広角 X 線回折測定を行った。WAXD の回折パターンを Fig. 4-11 に示す。DS_{iBu} の減少につれて、ピークの数が減り、結晶性が低下することが分かった。この結果は DSC による融点の結果と一致している。CDiBuHep の回折パターンは CDiBu と非常に似ているので、結晶中の分子鎖の配置は変わっていないと考えられる。CDiBu と CDHep の一番目のピークは主鎖間の距離と推定される。従って、CDiBuHep の主鎖間の距離は DS_{Hep} の増加とともに増大した。

CDiBuHep (DS_{iBu} ≥ 2.1) の回折パターンでは、 $2\theta = 9^\circ$ 付近に CDiBu と同じピークが現れたが、DS_{iBu} < 2.1 になると、そのピークが消えた。従って、iBu2.1Hep0.9、iBu2.5Hep0.5 と iBu2.8Hep0.2 は CDiBu の結晶のパッキングと似ていると考えられる。

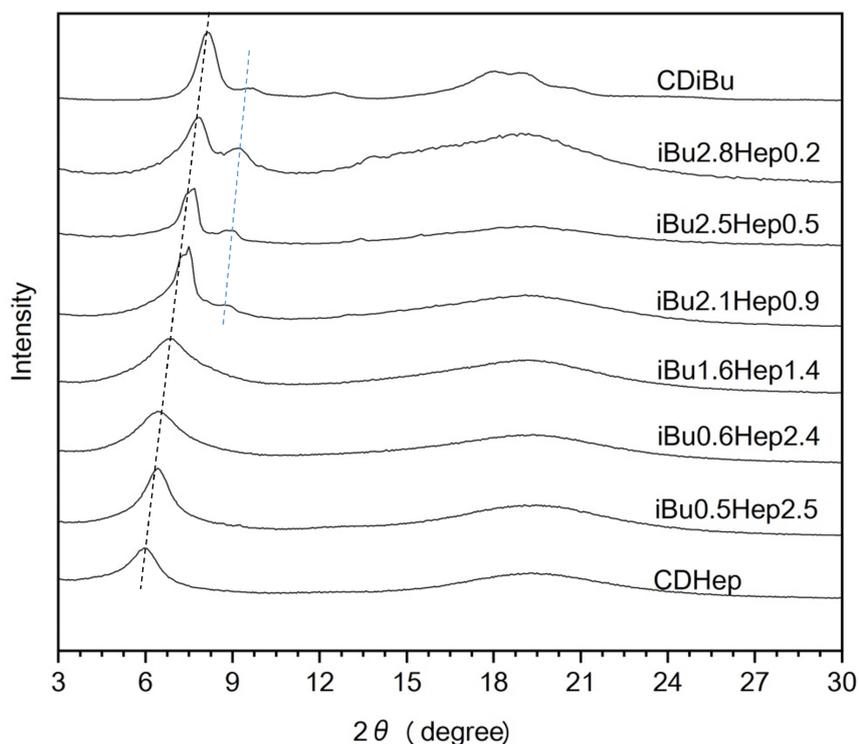


Fig. 4-11 WAXD curves of CDiBuHeps, CDiBu and CDHep.

4-4 結言

本章では、一連のカードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep を合成した。¹H-NMR により分岐アシル側鎖と直鎖アシル側鎖の置換度を算出した。TGA より、混合エステル誘導体の熱分解挙動は、カードラントリエステル誘導体とほとんど変わらなかった。DSC より、CDiBuHep と CDPiHep はそれぞれ結晶性ポリマーと非晶性ポリマーであることがわかった。CDiBuHep の T_m は 280 °C 以下になり、熱分解温度との差が広がり、熱加工できる温度までに融点を下げることが成功した。 T_m と T_g は、分岐アシル側鎖と直鎖アシル側鎖の置換度を調整することにより、コントロールできることを明らかにした。また、同じような傾向は機械的特性にも見られた。CDiBuHep の溶融プレスフィルムの引張試験と CDiBuHep の溶融粘度の測定を行った結果、溶融プレスフィルムはキャストフィルムに比べ、靱性が上がり機械的特性が向上することができた。また、溶融粘度は分岐アシル側鎖の置換度と正相関が現れた。さらに、昇温フローテスト中、溶融粘度と重量平均分子量との関係を調べたところ、溶融温度が約 240 °C 以下では、溶融粘度は溶融温度の上昇とともに減少したが、分子量の変化は見られなかった。従って、CDiBuHep の熱加工は、240 °C までであれば可能であることが分かった。

ホモエステル誘導体と比較すると、混合エステル誘導体の熱物性はホモエステル誘導体と近いが、機械的特性（引張強度或は、破断伸び）はより高い値を持ち、より良い機械的特性を有すると示唆された。

参考文献

- [1] Zhai W, Danjo T, Iwata T (2018) Synthesis and physical properties of curdlan branched ester derivatives. *J Polym Res* 25:181
- [2] Vaca-Garcia C, Thiebaud S, Borredon ME, Gozzelino G (1998) Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride N,N-dimethylacetamide medium. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 75(2):315-319
- [3] Danjo T, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2014) Syntheses and properties of glucomannan acetate butyrate mixed esters. *Polymer Degradation and Stability* 109:373-378
- [4] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. (2014) Curdlan ester derivatives: Synthesis, structure, and properties. *Carbohydr Polym* 103:427-433
- [5] 檀上 隆寛, 2018 年博士論文, 東京大学
- [6] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Iwata T (2013) Syntheses and characterization of konjac glucomannan acetate and their thermal and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* 92(2):1827-1834
- [7] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2012) Syntheses and characterization of xylan esters. *Polymer* 53(18):3885-3893
- [8] Shibakami M, Tsubouchi G, Sohma M, Hayashi M (2015) One-pot synthesis of thermoplastic mixed paramylon esters using trifluoroacetic anhydride. *Carbohydrate Polymers* 119:1-7
- [9] Fringant C, Rinaudo M, Foray MF, Bardet M (1998) Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: two different ways to change the properties of starch acetate films. *Carbohydrate Polymers* 35(1-2):97-106.
- [10] Peacock A. *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*. CRC press, 2000.
- [11] Mark JE. *Polymer data handbook*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2009.

第五章 カーダン混合エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe の合成と物性評価

5-1 序論

これまでカーダンの混合エステル誘導体としては、アセテートとプロピオネートなどの直鎖同士の混合エステル化が行われている。当研究室でも、奥村はカーダン直鎖混合エステル誘導体、カーダンアセテートプロピオネート(CDAcPr)とカーダンプロピオネートヘキサノエート(CDPrHe)を合成し、その熱的性質や機械物性を報告している。いずれの場合も融点やガラス転移点は、短鎖の置換度が少なくなるにつれ、その割合に応じて低温側へとシフトした。しかし興味深いことに、機械物性については、ホモポリマーである CDAc、CDPr、あるいは CDHe より高い引張強度が現れた(Table 5-1) [1]。

一方、前章で報告した CDiBuHep と CDPiHep の機械的特性には、この傾向は見られなかった。これは、ヘプタノエートが直鎖アシル基としては長く、分子鎖の運動性が高いことから結晶性が低くなり、引張強度が向上出来なかったためと考えられる。従って、本章では、Hep より炭素数一個少ない He を混合エステル誘導体に用いると、物性の変化を調べた。また、前章で報告した CDiBuHep と CDPiHep では、CDiBu、と CDPi はいずれも結晶性ポリマーであるが、CDHep はほぼ非晶性であったので、混合エステル誘導体の結晶性がいずれの場合も極端に低下し、CDPiHep においては全て非晶性となった。CDHe は結晶性ポリマーであることから、Pi と He を持つカーダン混合エステル誘導体は結晶性ポリマーとなる可能性がある。以上の理由で、ヘキサノエートを用いたカーダン分岐・直鎖混合エステル誘導体(CDiBuHe と CDPiHe)を合成し、その物性および構造を明らかにすることを目的とした。

Table 5-1 Tensile strength of curdlan linear mixed esters [1].

	Tensile strength at break (MPa)
CDAc	10±5.8
Ac2.6Pr0.4	52±7.6
Ac1.8Pr1.2	32±5.8
Ac0.7Pr2.3	20±1.9
Ac0.2Pr2.8	16±8.2
CDPr	10±8.6
Pr2.3He0.7	15±9.5
Pr1.7He1.3	28±5
Pr1.4He1.6	17±5
Pr1.1He1.9	22±2
Pr0.4He2.6	16±4
CDHe	12±2

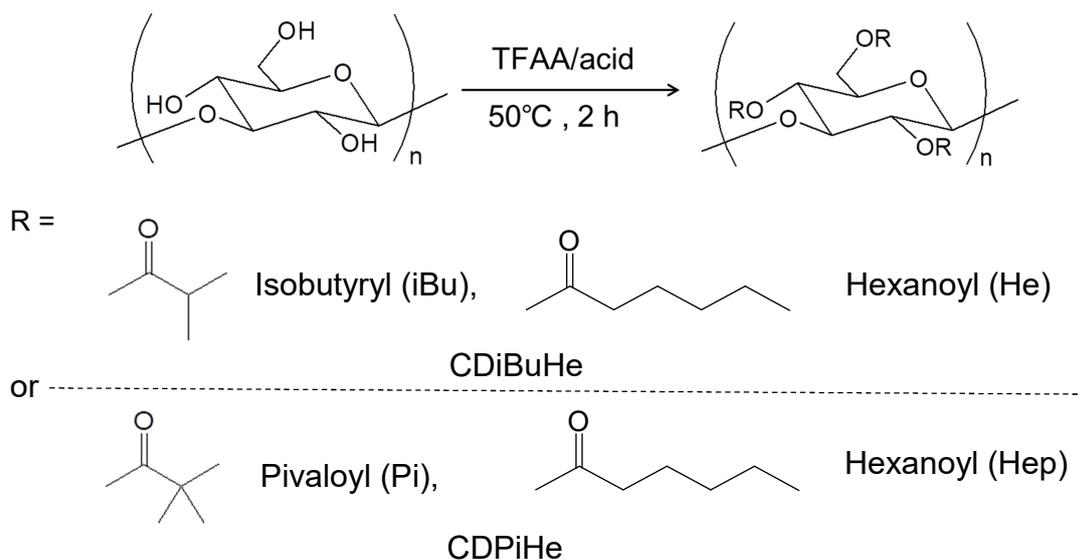
5-2 実験

5-2-1 試薬

カードラン、トリフルオロ無水酢酸(TFAA)、カルボン酸(イソ酪酸、ピバル酸、ヘキサン酸)、及び他の試薬は和光純薬工業株式会社から購入した。

5-2-2 カードランエステル誘導体の合成

カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の合成(Scheme 5-1)は、前章 4-2-2 と同じであった。反応に用いた分岐カルボン酸と直鎖カルボン酸の量は Table 5-1 にまとめた。



Scheme 5-1 The Synthesis of curdlan branched and linear mixed esters (CDiBuHes and CDPiHes).

5-2-3 核磁気共鳴分光分析(^1H -NMR)

4-2-3 と同様の方法にて測定を行った。

5-2-4 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

4-2-4 と同様の方法にて行った。

5-2-5 キャストフィルムの作製

4-2-6 と同様の方法にて行った。

5-2-6 示差走査熱量測定(DSC)

4-2-7 と同様の方法にて行った。

5-2-7 動的粘弾性測定(DMA)

4-2-8 と同様の方法にて行った。

5-2-8 引張試験

4-2-10 と同様の方法にて行った。

5-2-9 一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)

4-2-12 と同様の方法にて行った。

5-3 結果と考察

5-3-1 カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の同定

カードランイソブチレート・ヘキサノエート (CDiBuHe) とカードランピバレート・ヘキサノエート (CDPiHe) の合成には、第四章の CDiBuHep と CDPiHep と同じ方法を用い、それぞれ置換度(DS)が異なる誘導体 4 種類を合成した。生成物は $^1\text{H-NMR}$ により同定し、分岐アシル側鎖と直鎖アシル側鎖の置換度を CDiBuHep と CDPiHep と同じ方法で算出した。 $^1\text{H-NMR}$ の結果を Fig. 5-1 に示す。分岐アシル側鎖と直鎖アシル側鎖に由来するプロトンのピークが観察され、混合エステル誘導体が合成できたことが分かった。置換度と合成に用いたカルボン酸の量を、Table 5-2 にまとめた。CDiBuHe と CDPiHe の全置換度は 3 であり、すべてのヒドロキシル基が置換された。合成に用いたカルボン酸の量とアシル側鎖の置換度の結果では、CDiBuHep と CDPiHep の場合と同じく、仕込み比と最終的な導入量は比例しないことをわかった。なお、分岐アシル側鎖の置換度が直鎖アシル側鎖と同じ程度の時(iBu1.4He1.6 と Pi1.4He1.6)、分岐アシル側鎖がより多く必要であり、また、ピバル酸(Pi)はイソ酪酸(iBu)より量多く必要であった。これは、カードランへの反応性は、直鎖カルボン酸のヘキサン酸が分岐カルボン酸より高く、また、イソ酪酸がピバル酸より反応性が高いためと考えられる。生成物の分子量は GPC により得られ、Table 5-2 にまとめた。重量平均分子量は約 100 万~200 万程度であった。

Table 5-2 Characters and molecular weight of CDiBuHes and CDPiHes.

CDiBuHe	In-feed isobutyric acid		In-feed hexanoic acid		DS _{total}	DS _{iBu}	DS _{He}	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
	(ml)	(mol)	(ml)	(mol)					
iBu3He0 (CDiBu)	60	0.7	0	0	3	3	0	8.7	2.2
iBu2.6He0.4	56	0.66	4	0.04	3	2.6	0.4	11.9	2.5
iBu2.1He0.9	50	0.59	10	0.09	3	2.1	0.9	15.5	1.9
iBu1.4He1.6	40	0.47	20	0.19	3	1.4	1.6	13.7	1.9
iBu0.9He2.1	30	0.35	30	0.28	3	0.9	2.1	17	2
iBu0He3 (CDHe)	0	0	30	0.56	3	0	3	16.8	2.7

CDPiHe	In-feed pivalic acid		In-feed hexanoic acid		DS _{total}	DS _{iBu}	DS _{He}	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
	(ml)	(mol)	(ml)	(mol)					
Pi3Hep0 (CDPi)	60	0.65	0	0	3	3	0	14.3	2.1
Pi2.5He0.5	58.6	0.63	1.4	0.01	3	2.5	0.5	15.1	1.9
Pi2.2He0.9	58	0.63	2	0.02	3	2.2	0.8	19.8	2
Pi1.4He1.6	54	0.58	6	0.06	3	1.4	1.6	21.7	2.2
Pi0.1He2.9	30	0.32	30	0.28	3	0.1	2.9	22	2
Pi0He3 (CDHe)	0	0	60	0	3	0	3	16.8	2.7

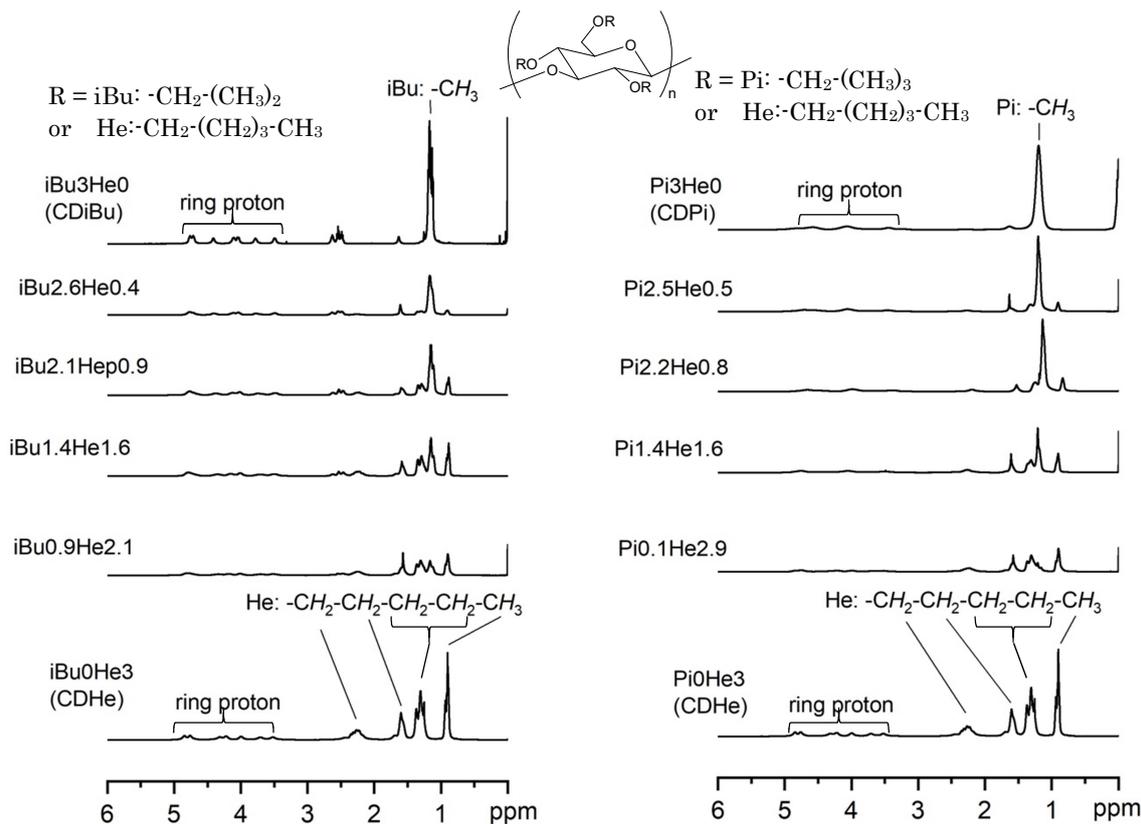


Fig. 5-1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CDiBuHes and CDPiHes.

5-3-2 熱物性

カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe の熱物性を、DSC と DMA により測定した。 T_m と ΔH は DSC から、 T_g は DMA から得られ (DSC からの T_g も参考として載せた)、値を Table 5-3 と Table 5-4 にまとめた。DSC の結果と DMA の結果をそれぞれ Fig. 5-2、Fig.5-3 と Fig.5-4 に示す。

DSC 測定の結果では、iBuHe と Pi1.4He1.6、Pi0.1He2.9 には、吸熱ピークが現れ (T_m)、結晶性ポリマーであることが分かった。Pi2.5He0.5 と Pi2.2He0.8 には、吸熱ピークが観察できなく、非晶性ポリマーであることがわかった。この結果は、CDPiHe の結晶性は三分岐アシル側鎖 Pi のかさ高さと長いアシル側鎖 He の混在比に関係があり、CDPi が結晶性ポリマーではあるが、一部の Pi が He に置換されると、導入された He の高い運動性により、Pi 型結晶の分子鎖間の配列が乱れ、結晶性が消えたと考えられる。一方、半分以上の Pi が He に置換されると、He 基を側鎖に持つ分子鎖が増えるため、短い Pi の影響が消え、結晶としては CDHe タイプの結晶系として結晶が生成すると考えられる。このことは、Pi1.4He1.6 の T_m と ΔH の値は Pi0.1He2.9 より小さいことから、He の割合が増大につれて CDHe 型の結晶性が増大し、分子鎖の配列がより規則的になると考えられる。

CDiBuHe の DSC 結果では、CDiBu と CDHe は融点一つしか持っていないが、iBu2.6He0.4 だけ吸熱ピークが2つ現れ、2つの T_m があると考えられる (Fig.5-3)。こ

の現象は、カードラン混合エステル誘導体[1]では、初めて観察された。また、CDiBuHeの中、iBu2.6He0.4の2nd runだけ、放熱ピークと吸熱ピークが現れた。他の混合エステル誘導体の2nd runには、 T_g 由来の段差ピークしか観察出来なかった。そのため、iBu2.6He0.4には、他のCDiBuHeと異なる結晶を持っている可能性があると考えられる。

T_g はDMAとDSCの両方で測定した。いずれの場合も、DMAで得られた値の方がDSCの値より高かった。これは、DSCが非常に少量のサンプルで測定できるのに対し、DMAは厚いフィルムでの測定のため、熱の伝わりに時間がかかるためと考えられる。しかし、いずれの場合も、長鎖アシル基の量が増えると T_g が下がることがわかった。これは、直鎖アシル側鎖の方が分岐アシル基より高い運動性を有しているためである。Pi2.5He0.5の T_g は137 °Cで、カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体CDPiHep、CDiBuHepとカードラン直鎖エステル誘導体CDPrHe[1] (100 °C以下)より高かった。

Table 5-3 Thermal properties of CDiBuHes.

CDiBuHes	T_m (°C) ^a	ΔH (J/g) ^a	T_g (°C) ^b	T_g (°C) ^c
iBu3He0 (CDiBu)	337	19.5	- ^d	110
iBu2.6He0.4	223	6.2	81	99
iBu2.1He0.9	183	5.1	65	82
iBu1.4He1.6	148	3.9	42	67
iBu0.9He2.1	137	3.2	36	59
iBu0He3 (CDHe)	124	3.3	- ^d	40

^a Determined by DSC (first heating run)

^b Determined by DSC (second heating run)

^c Determined by DMA

^d Cannot be observed

Table 5-4 Thermal properties of CDPiHes.

CDPiHe	T_m (°C) ^a	ΔH (J/g) ^a	T_g (°C) ^b	T_g (°C) ^c
Pi3He0 (CDPi)	339	3.0	- ^d	173
Pi2.5He0.5	- ^d	- ^d	118	137
Pi2.2He0.8	- ^d	- ^d	101	133
Pi1.4He1.6	137	0.9	65	83
Pi0.1He2.9	120	2.0	26	67
iBu0He3 (CDHe)	124	3.3	- ^d	40

^a Determined by DSC (first heating run)

^b Determined by DSC (second heating run)

^c Determined by DMA

^d Cannot be observed

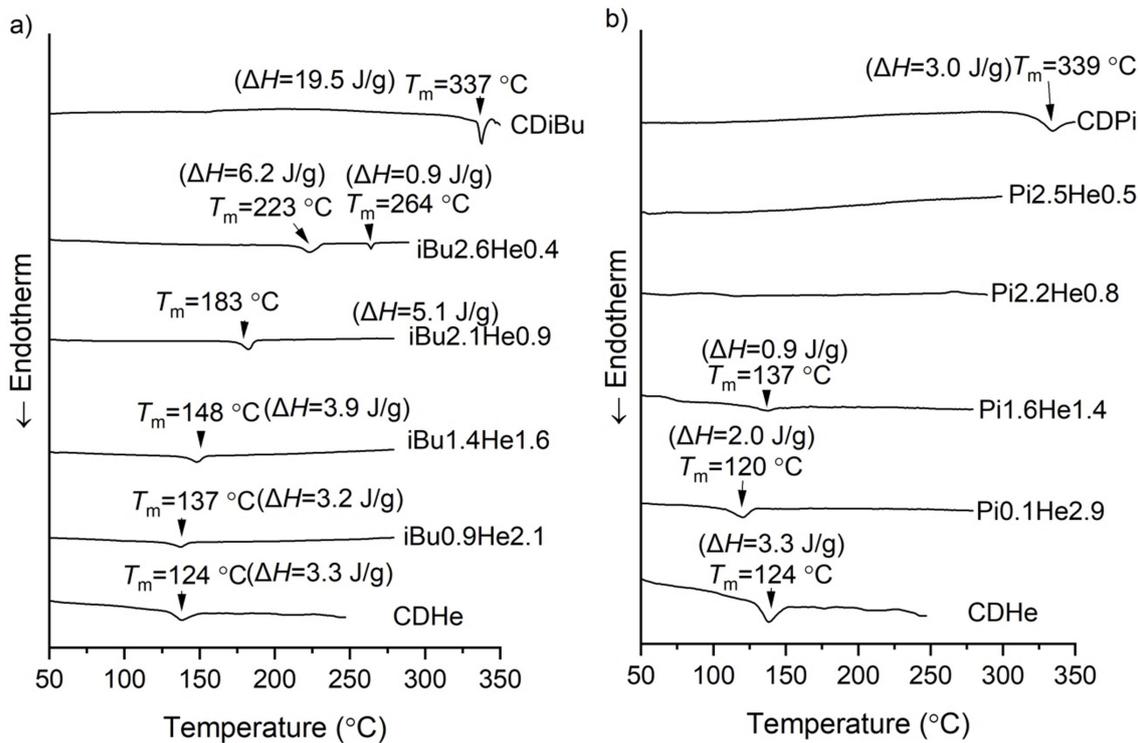


Fig. 5-2 DSC curves (1st run) of curdlian mixed esters: a)CDiBuHes; b)CDPiHes

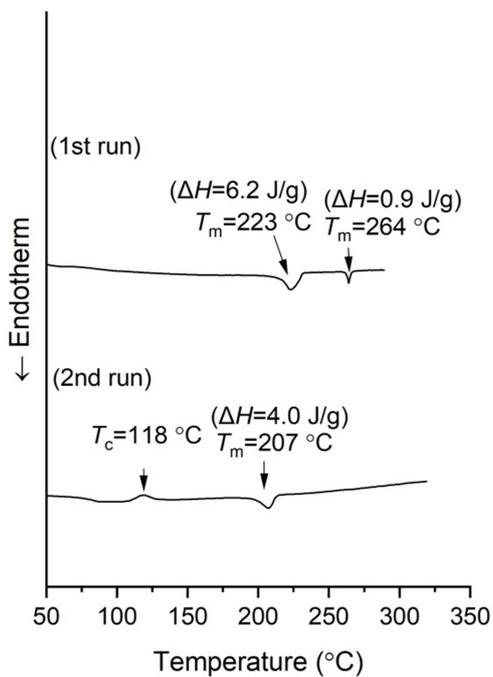


Fig. 5-3 DSC curves (1st run and 2nd run) of iBu2.6He0.4.

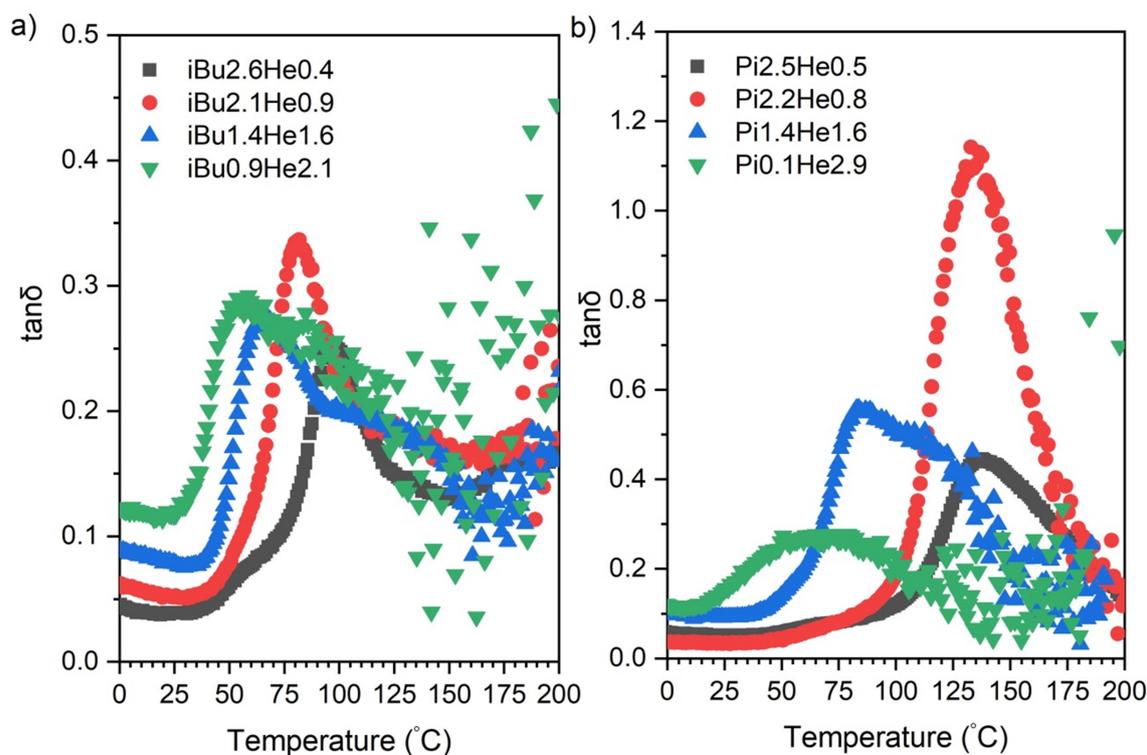


Fig. 5-4 DMA curves ($\tan\delta$) of curdlan branched and linear esters: a)CDiBuHes; b)CDPiHes.

5-3-3 キャストフィルムの作製

作製したキャストフィルム(厚さ: ca. 0.1 mm)の写真を Fig. 5-5 に示す。図に示しているように、CDiBuHep と CDPiHep と同じく、側鎖の違いと関係なく、全てのフィルムは無色で透明であった。また、 DS_{He} が大きいほど、フィルムは柔らかくなった。

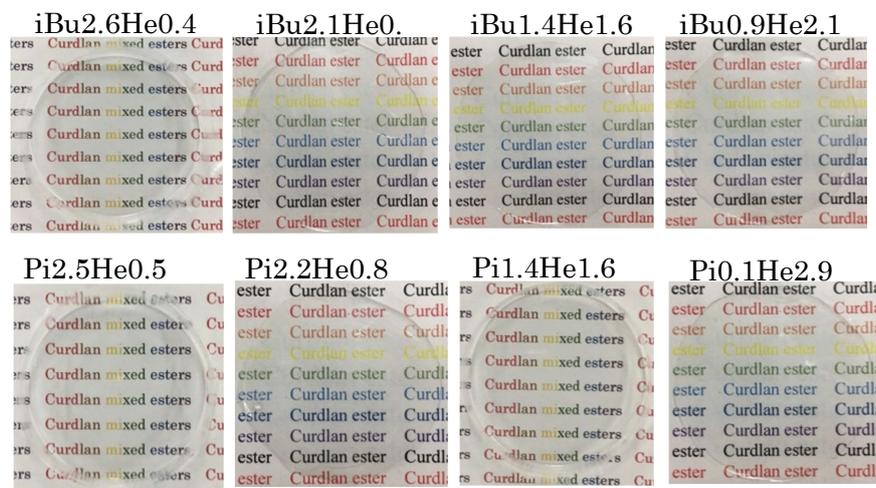


Fig. 5-5 Cast films of CDiBuHes and CDPiHes.

5-3-4 引張試験

カードラン分岐・直鎖エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe の機械的特性を 0.1 mm の厚さのキャストフィルムを用いて引張試験を行った。応力ひずみ曲線を Fig.5-6 に示し、引張強度、ヤング率と破断伸びのものは Table 5-5 (CDiBuHe)と Table 5-6 (CDPiHe) にまとめた。

CDiBuHe の引張強度は 17.7~28.7 MPa で、CDiBu との差があまりなかったが、破断伸び(iBu2.6He0.4 以外)は CDiBu の 2 倍ぐらいであった。すなわち、混合エステル誘導体は CDiBu より靱性が高いと示唆された。この結果は、CDiBuHep と同じであった。

CDPiHe の結果では、DSPi \geq 2.2 の場合では、引張強度は 50 MPa ぐらいになり、CDPi の引張強度よりも 10 MPa 以上高かった。この傾向は、カードラン直鎖エステル誘導体 CDArPr と CDPiHe [1]にも見られた。これらの引張強度の値は、報告されたカードランモノエステル誘導体[2, 3]より高く、カードラン混合エステル誘導体の中で一番高い値(Ac2.6Pr0.4: 引張強度=52)[1]とほぼ同じであったが、破断伸びは Ac2.6Pr0.4 の破断伸びの 3~4 倍ぐらいであった。また、Pi2.5He0.5 と Pi2.2He0.8 は、今までのカードランエステル誘導体の中、一番高いヤング率を持っている。すなわち、他のカードランエステル誘導体より靱性が高く、抗変形能力も強いと示唆された。従って、Pi2.5He0.5 と Pi2.2He0.8 は、カードランエステル誘導体の中、最も良い機械的特性を持っている。この良い機械的特性は、三分岐アシル側鎖の剛性と比較的高いファンデルワールス力によると考えられる。

CDiBuHe と CDPiHe では、ホモポリマーである CDiBu あるいは CDPi より高い引張強度を持つものがあって、この現象は、CDiBuHep と CDPiHep には見られなかったが、奥村が報告した CDAcPr と CDPiHe[1]には見られた。この現象は、より長い Hep の柔らかさに起因すると考えられる。従って、カードラン混合エステル誘導体はカードランモノエステル誘導体より高い引張強度を出すためには、アシル側鎖の炭素数が 6 以下にする必要があると推定した。

Table 5-5 Mechanical properties of cast films of CDiBuHes.

CDiBuHe	Tensile strength	elongation	Young's
	at break (MPa)	at break (%)	modulus (Mpa)
CDiBu	28.6 \pm 2.0	68 \pm 28	470 \pm 170
iBu2.6He0.4	28.7 \pm 0.8	35 \pm 5	428 \pm 149
iBu2.1He0.9	33.6 \pm 2.5	110 \pm 16	453 \pm 44
iBu1.4He1.6	24.4 \pm 1.6	131 \pm 17	318 \pm 19
iBu0.9He2.1	17.7 \pm 1.1	114 \pm 5	159 \pm 6
CDHe	7.8 \pm 0.2	449 \pm 57	30 \pm 15

Table 5-6 Mechanical properties of cast films of CDPiHes.

CDPiHe	Tensile strength	elongation	Young's
	at break (MPa)	at break (%)	modulus (Mpa)
Pi3Hep0 (CDPi)	35.7±1.3	29±5	580±64
Pi2.5He0.5	45.3±2.8	66±6	870±16
Pi2.2He0.8	49.2±2.3	85±7	761±29
Pi1.4He1.6	22.9±1.7	52±18	422±36
Pi0.1He2.9	15.8±1.7	163±23	104±14
Pi0He3(CDHe)	7.8±0.2	449±57	30±15

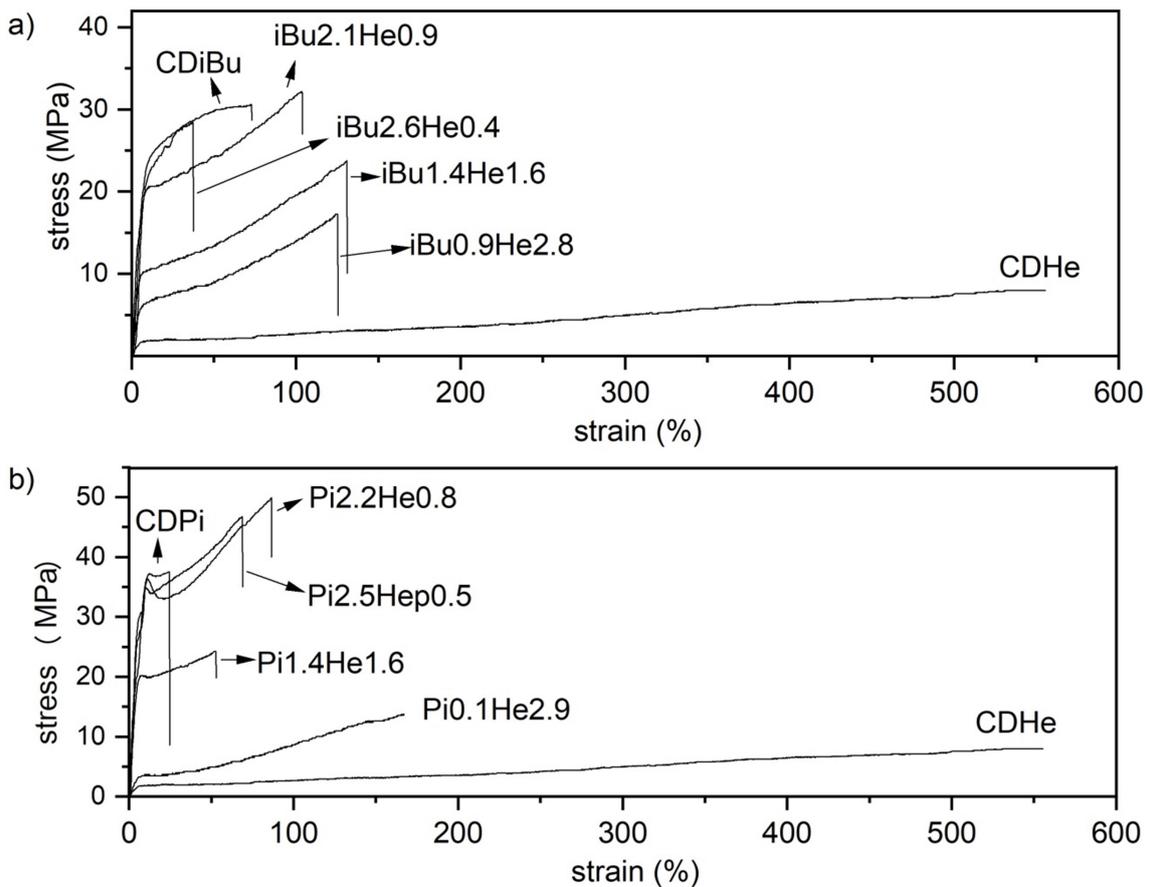


Fig. 5-6 Stress-strain curves of cast films of (a) CDiBuHes and (b) CDPiHes.

5-3-5 一次元広角 X 線回折測定 (1D-WAXD)

キャストフィルムを用いて、WAXD により、混合エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe の物性と構造の相関を調べた。WAXD パターンを、Fig. 5-7 に示す。CDiBuHep と CDPiHep の時と同じく、一番目のピーク($2\theta = \text{ca.}6\sim 8^\circ$)の d-spacing は、主鎖間距離と見なせ、そのピーク位置は CDiBu(あるいは CDPi)と CDHe の間になり、分岐アシル側鎖の置換度の減少につれて増大した。結晶性ポリマーの CDiBuHe の結果では、 $2\theta = \text{ca.}8\sim 10^\circ$ にある結晶ピークは、 DS_{iBu} の減少につれて、強度が減少したが、消えることはなかった。そのため、CDiBuHep の場合($\text{DS}_{\text{iBu}} \geq 2.1$ の時、CDiBu と同じピークを持った)と違って、全ての CDiBuHe は $8\sim 10^\circ$ にあるピークを持ち、CDiBu と同じ結晶型であると考えられる。この中、iBu2.6He0.4 だけ、 $2\theta = 14^\circ$ 付近に結晶ピークも現れ、他のカードラン混合エステル誘導体と異なる結晶も持っていると考えられる。また、ピークの強度と数は DS_{iBu} の減少につれて減少し、結晶性が下がっていると示唆された。これらの結果は、CDiBuHe の DSC の結果と一致している。

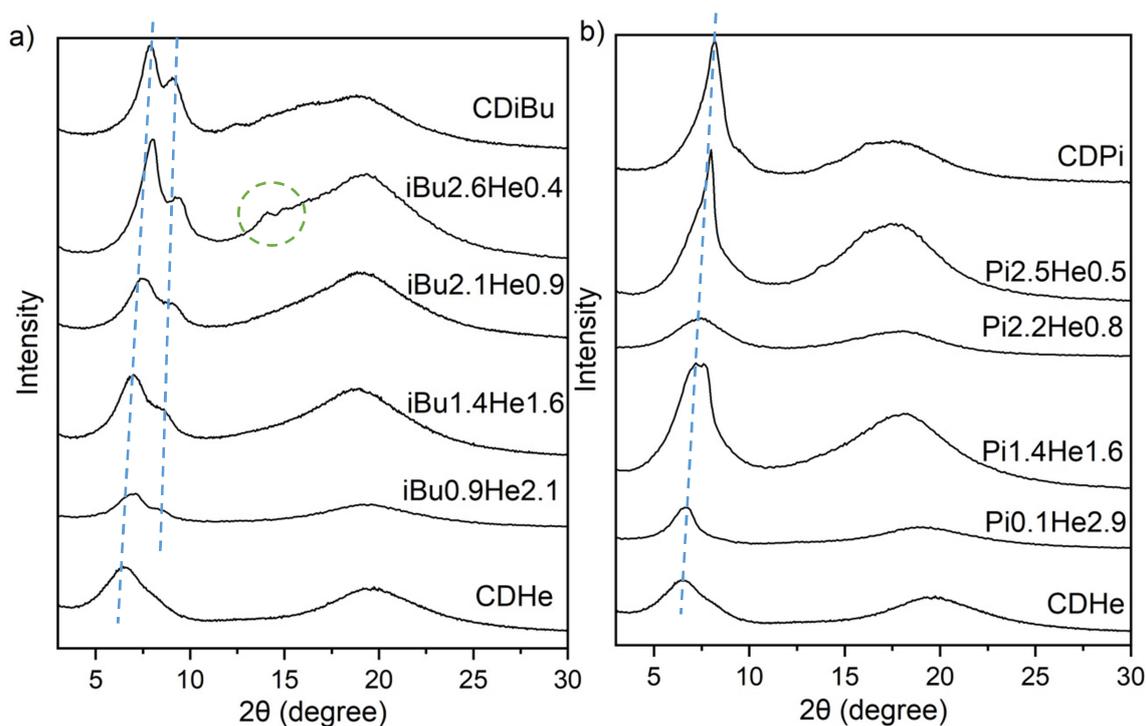


Fig. 5-7 WAXD curves of curdlan mixed esters: a) CDiBuHes; b) CDPiHes..

5-4 結言

この章では、カードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe を合成し、物性評価を行うと共に、第 4 章で報告したカードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体 CDiBuHep、CDPiHep と以前当研究室の奥村により報告されたカードラン直鎖混合エステル誘導体 CDAcPr および CDPrHe の物性と比較した。DSC の結果では、CDiBuHe には、全て融点があり(結晶性ポリマー)、 DS_{iBu} の値の減少につれて融点と融解エンタルピーが減少して、結晶性が減少していると示唆された。一方、iBu2.6He0.4 は他の混合エステル誘導体、CDiBu、CDHe と異なり、融点が 2 つ現れ、新たな結晶ができていると考えられる。これは、WAXD の結果(新しい結晶ピークがあった)と一致している。一方、CDPiHe には、 $DS_{Pi} \leq 1.4$ の時だけ融点が観察され、Pi1.4He1.6 の融点が Pi0.1He2.9 より高かったが、融解エンタルピーがより小さかった。これは、Pi の動きにくさによると考えられる。Pi2.2He0.8 と Pi2.5He0.5 は非晶性ポリマーである。CDiBuHe と CDPiHe のキャストフィルムを用いて、引張試験を行った結果、CDAcPr と CDPrHe と同じく、混合エステル誘導体はホモエステル誘導体より高い引張強度を持つものが現れた。また、Pi2.5He0.5 と Pi2.2He0.8 は、他のカードランエステル誘導体と比べ、より高い引張強度(ca. 50 MPa)とヤング率(ca. 800 MPa)を持ち、より良い機械的特性が現れた。

参考文献

- [1] 奥村 早紀, 2016 年修士論文, 東京大学
- [2] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. (2014) Curdlan ester derivatives: Synthesis, structure, and properties. *Carbohydr Polym* 103:427-433
- [3] Zhai W, Danjo T, Iwata T (2018) Synthesis and physical properties of curdlan branched ester derivatives. *J Polym Res* 25:181

第六章 総括

近年、石油枯渇問題と非生分解性プラスチックによる汚染問題を解決するため、再生可能な植物、カニの殻、微生物などから獲得される多糖類の熱可塑性プラスチック材料への応用について研究されている。昔から、木材や草などの主成分であるセルロースは、エステル化やエーテル化などの化学修飾により誘導体を作製し、熱可塑や有機溶媒可溶性を向上させ、フィルムや繊維を作製することで、材料化へ利用されてきた。一方、セルロース以外の天然多糖類は、その存在は知られており、食品添加剤などとして使われてきたが、プラスチックの原料としての利用はあまりなかった。近年、バイオテクノロジーの発展につれて、微生物からの大量の多糖類を合成することが可能となってきた。カードラン (β -(1 \rightarrow 3)-グルカン) は微生物が合成する多糖類の一つであり、無毒とゲル化の特性があるので、現在、食品増粘剤としてよく使われている。また、*Agrobacterium* の変異株により大量生産ができ、100 万を超える大きな分子量を持っている。

本研究室ではこれまで、C2~C10 の脂肪酸によるカードランのエステル化を試み、溶媒可溶性と熱可塑が付与することができることを報告してきた。また、側鎖の炭素数により熱的性質や機械的物性をコントロールできることが明らかにした。しかし、多糖類の分岐エステル誘導体に関する研究は全くと言って程ない。新しい物性の創出の布石を打つため、分岐エステル誘導体の合成と物性の探索が必要である。そこで、本研究では、末端が 2 分岐と 3 分岐のカルボン酸を用いて、一連のカードラン分岐エステル誘導体及びカードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体を合成して、物性と構造の相関を明らかにすることを目的とした。

第二章「カードラン分岐エステル誘導体の合成と物性評価」では、二分岐および三分岐のカルボン酸を用いて、カードラン分岐エステル誘導体合成し、熱物性と機械的特性を調べると共に、同じ炭素数の直鎖エステル誘導体の物性と比較した。重量平均分子量約 70 万~300 万を保持し、置換度 3 の誘導体を合成することに成功した。セルロースでは 3 分岐カルボン酸での完全置換 (置換度=3) は不可能であることから、3 分岐エステル誘導体としては初めての例である。熱分解挙動では、カードラン分岐エステルは直鎖エステルとほぼ同じ熱分解温度を持ち、5%の質量減少温度 ($T_{d-5\%}$)=303~339°C は、カードランの質量減少温度よりおよそ 30~40°C ぐらい高かった。すなわち、エステル化により、カードランの熱分解温度は上昇した。分岐誘導体の融点(T_m)とガラス転移温度(T_g)はそれぞれ 120°C~339°C と 41°C~173°C であり、同じ炭素数の場合ではカードラン直鎖エステル誘導体より高かった。また、石油由来プラスチック(PET、PP、PS)と同じぐらいあるいは、より高かった。合成された誘導体をソルベントキャスト法により、透明で無色なキャストフィルムを作製し、引張試験によりカードラン分岐エステル誘導体の機械的特性を調べた結果、同じ炭素数の場合では分岐エステル誘導体は直

鎖エステル誘導より高い引張強度とヤング率が高く、分岐アシル側鎖の剛性によると考えられる。すなわち、側鎖に分岐アシル側鎖を導入することにより、機械的特性の改善ができることを明らかにした。

第三章「カードラン分岐エステル誘導体の結晶構造解析」では、第二章で合成されたカードラン分岐エステル誘導体の物性と構造の相関を明らかにするため、X線により結晶構造解析を行った。比較するため、カードラン直鎖エステル誘導体の結晶構造解析も同時に行った。フィルムを用いたX線回折パターンの結果では、側鎖の炭素数が同じ場合では分岐エステル誘導体の結晶ピークは直鎖エステル誘導より多く観察できて、より高い結晶性を持つと考えられる。この結果は、融点の傾向と一致している。結晶構造について詳しい情報を得るため、配向結晶性フィルムあるいは電界紡糸繊維を作製し、X線繊維図の撮影を行った。その結果、分岐エステル誘導体の分子鎖構造は直鎖エステル誘導体と同じで5回らせん構造であることが分かった。また、分岐エステル誘導体は直鎖エステル誘導体と同じ結晶型を持ち、六方晶系であった。格子定数はfit2dにより算出した結果、同じ炭素数の場合では、カードラン分岐エステル誘導体は直鎖エステル誘導と同じ長さの繊維軸長 (c 軸) を持つが、 a 軸と b 軸($a=b$)に関しては若干小さいことがわかった。

第四章「カードラン混合エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep の合成と物性評価」では、CDiBu と CDPi の融点が非常に高い(ca. 340 °C)ため、熱分解温度と近く、熱成形加工が困難となる問題を解決するため、分岐アシル基と長鎖の直鎖アシル基の置換度が異なる一連のカードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体 CDiBuHep と CDPiHep を合成し、物性を調べた。熱分解挙動は、カードランエステル誘導体 (CDiBu、CDPi と CDHep) と変わらなく、5%の熱分解温度は 300~338°Cであり、混合エステルにしても熱分解温度はかわらないことがわかった。CDiBuHep は融点を持ったが、CDPiHep には観察されず、それぞれ結晶性ポリマーと非晶性ポリマーであることが分かった。CDiBuHep の融点と融解エンタルピーは DS_{Hep} の導入量が増加すると減少し、結晶性が減少することがわかった。また、CDPi は結晶性ポリマーであるが、側鎖に長い Hep を導入すると、非晶性ポリマーになった。すなわち、長いアシル側鎖を導入することにより、分子鎖の配列が乱れ、結晶性が消失したと考えられる。CDiBuHep と CDPiHep の融点とガラス転移温度は、モノエステル誘導体の間にあり、分岐アシル側鎖の置換度の減少につれて減少した。キャストフィルムの引張試験も、混合エステルの機械的特性は分岐エステルと直鎖エステルの特性の間に現れた。すなわち、分岐アシル側鎖と直鎖アシル側鎖の置換度を変えることにより、物性をコントロールすることができた。なお、分岐エステル基の置換度が 2 以上の場合では、引張強度が分岐エステルとほぼ同じであったが、破断伸びが 2 倍以上に向上した。すなわち、混合エステルはモノエステル誘導

体より靱性的である。熱成形加工を検討するため、CDiBuHep について溶融フィルムを作製し、引張試験を行った結果、キャストフィルムと比較し、強度は若干弱まったが、柔軟性と靱性は向上した。また、軟化温度、流出開始温度、溶融粘度と分子量の関係も調べ、熱成形加工に必要な基本情報を得た。

第五章「カードラン混合エステル誘導体 CDiBuHe と CDPiHe の合成と物性評価」では、第四章の CDiBuHep と CDPiHep と異なる物性を作り出すため、Hep より炭素数が1個少ない He を用いて、一連の CDiBuHe (iBu2.6He0.4, iBu2.1He0.9, iBu1.4He1.6, iBu0.9He2.1) と CDPiHe (Pi2.5He0.5, Pi2.2He0.8, Pi1.4He1.6, Pi0.1He2.9) を合成した。熱物性では、CDiBuHe は CDiBuHep と同じく、結晶性ポリマーであり、分岐アシル側鎖の置換度の減少につれて融点とガラス転移温度が減少した。しかし、CDiBuHep の場合と違って、iBu2.6He0.4 には、2 つ融点が現れ、CDiBu、CDHe と異なる結晶が生じたと示唆された。CDPiHe では、Pi1.4He1.6 と Pi0.1He2.9 が結晶性ポリマーであるが、Pi2.5He0.5 と Pi2.2He0.8 は非晶性ポリマーである。これは、3 分岐アシル側鎖は、混合エステル誘導体の分子の配列が乱れることに起因すると考えられる。機械的特性では、カードランエステル誘導体と混合エステル誘導体の中、一番高い引張強度とヤング率のもの (Pi2.5He0.5, Pi2.2He0.8) が現れ、それぞれ 50 MPa 程度と 800 MPa ぐらいであった。

以上、本論文では天然多糖類であるカードランの分岐エステル誘導体と分岐・直鎖混合エステル誘導体を合成し、物性評価を行い、新規バイオマスプラスチックとしての可能性を検討した。さらに、結晶構造についても調べ、側鎖に分岐アシル基あるいは直鎖アシル基の導入による構造変化について検討した。カードランエステル誘導体の側鎖の炭素数、種類、あるいは、分岐と直鎖アシル側鎖の混合の割合により、物性を調整することが可能とともに、高い耐熱性あるいは、高い機械的特性が生じる傾向を明らかにした。

現在、天然多糖類を用いるバイオマスプラスチックについてよく研究されているが、天然多糖類の構造が決められているので、分子設計は石油由来成分より難しいところがある。しかし、構造が似る場合では、物性も同じ傾向を持つことが多くて、多糖類誘導体の物性と構造の相関を明らかにすることが多糖類の材料化への応用に重要な意味がある。この研究では、 β -(1, 3)-グルカンのエステル誘導体の物性と構造を明らかにし、他の多糖類エステル誘導体の研究にも応用が期待でき、これらを原料とした材料の物性向上に重要な知見をもたらすことができた。

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究活動、論文作成、学会発表と研究生活などにおいて多くのご指導を賜りました、東京大学大学院生命科学研究科・岩田忠久教授に心よりお礼申し上げます。

本論文の学位申請において、ご指導、ご助言を頂きました京都大学大学院農学研究科・和田昌久教授と、東京大学院農学生命科学研究科・竹村彰夫教授、斉藤継之准教授、榎本有希子准教授に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、様々なご指導、ご助言頂いた東京大学農学生命科学研究科・木村聡特任准教授、JASRI 利用研究促進部門構造物性 I グループ・加部泰三研究員に深く感謝申し上げます。

実験にご協力いただいた同研究室の甘宏毅をはじめ、皆様に深く感謝申し上げます。

また、研究を進めるにあたり、公私共にお世話になりました東京大学高分子材料学研究室の学生及び卒業生の皆様にお礼申し上げます。

最後に、研究生活を支えてくれた中国留学基金委員会と家族に深く感謝致します。

東京大学大学院農学生命科学研究科高分子材料学研究室

翟 汶佳