

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成28年度博士課程入学

氏名： 翟 汶佳
指導教員： 岩田 忠久

論文題目 カードラン分岐エステル誘導体の合成と物性評価

第一章

近年、バイオテクノロジーの発展につれて、菌からの多糖類は大量に取ることができた。カードランは β -(1 \rightarrow 3)結合を持つ菌(*Agrobacterium*)からの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。本研究室では、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た。側鎖の炭素数により物性をコントロールできることが明らかにした。この傾向は、他の多糖類のエステル誘導体にも見られた。しかし、多糖類の分岐エステル誘導体の研究例があまりないので、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となっている。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、物性を明らかにした。

第二章

この章では、一連の分岐エステル誘導体を合成した(Scheme 2-1)。物性を比較するため、C3~C7の脂肪酸を用いたカードラン直鎖エステル誘導体も合成した。合成された誘導体は、¹H-NMRにより置換度(DS)を算出し、3であった。重量平均分子量が約70万~300万であった。TGAの結果(Fig. 2-1)では、カードラン分岐エステルが直鎖エステルとほぼ同じ分解温度を持ち、5%の質量減少温度は、カードランの重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。誘導体の融点(T_m)とガラス転移温度(T_g)はそれぞれDSC(Fig. 2-2)とDMAにより得られた。分岐エステル誘導体の T_m と T_g はそれぞれ120 °C~339 °Cと41 °C~173 °Cであり、同

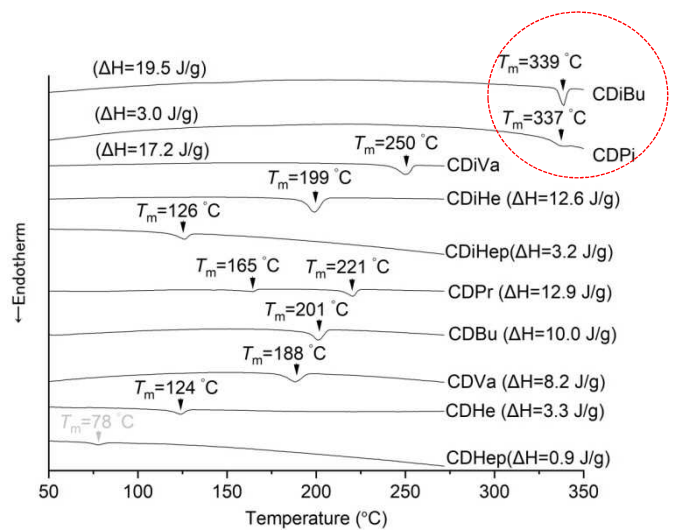
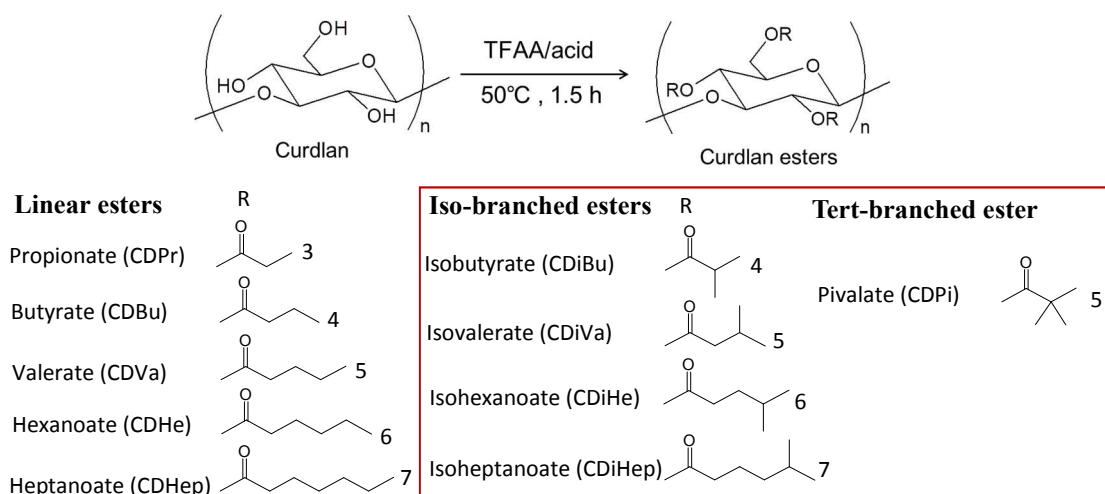


Fig. 2-2 DSC curves (1st run) of curlan

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)と同じぐらい或いは、より高かった。合成された誘導体を溶剤キャスト法により、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も調べた。



Scheme 2-1 The synthesis of curdlan esters

第三章

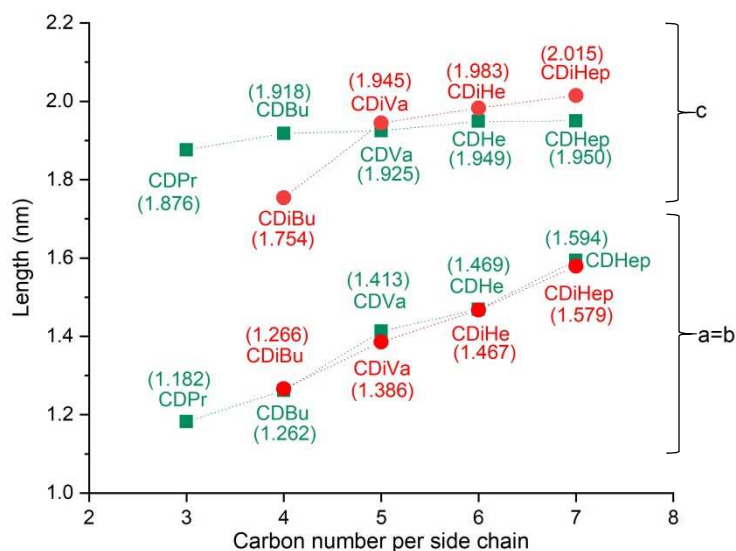


Fig. 3-1 Lattice constant (a, b, c) of curdlan

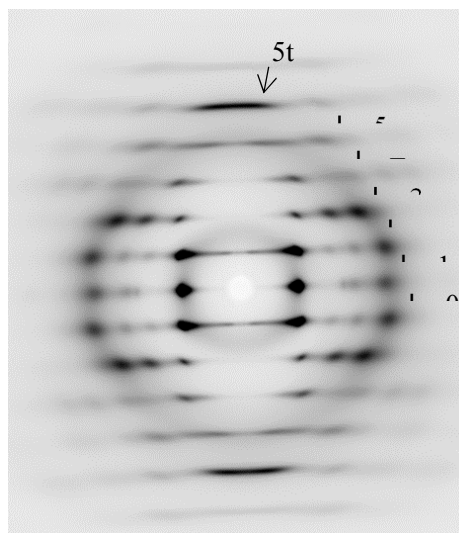


Fig. 3-2 X-ray diffraction pattern of CDiVa.

側鎖に分岐アシル基の導入が構造への影響を調べるため、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について X 線回折測定を行った。反射型の X 線結果から見ると、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体より多く観察できて、より良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。透過型 X 線の結果から、カードラン分岐エステル誘導体の構造は直鎖エステル誘導体と同じで 5 回らせんであった(fig. 3-2)。また、末端 2 分岐の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、六方晶であった。格子定数は fit2d により算出した結果(fig. 3-1)から、側鎖の炭素数が同じ場合では、分岐エステル誘導体繊維周期は、直鎖

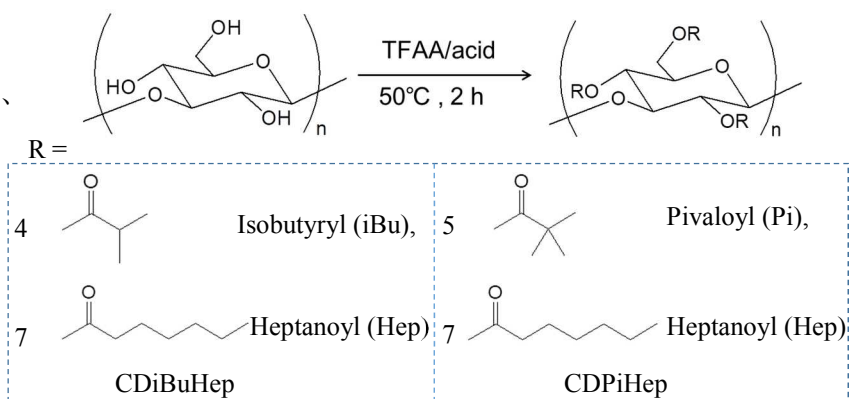
エステル誘導体より長いことが分かった。

第四章

カードラン分岐エステル誘導体である CDiBu と CDPi の融点は非常に高く、ほぼ融解の同時に分解が始まったので、熱加工が困難となっている。これを解決するため、一連の置換度の比が異なるカードラン分岐・直鎖エステル誘導体

CDiBuHep(iBu2.8Hep0.2, iBu2.5Hep0.5, iBu2.1Hep1.6, iBu1.6Hep1.4, iBu0.6Hep0.4, iBu0.5Hep2.5)

と CDPiHep(Pi2.2Hep0.8, Pi1.9Hep1.1, Pi1.7Hep1.3, Pi0.8Hep2.2, Pi0.3Hep2.7)を合成し(Scheme 4-1)、¹H-NMR によりエステル基の置換度を算出して、第二章と同じように物性評価を行った。TGA 熱分析の結果により、カードラン混合エステルの 50%重量減少温度は約 360 °C~380 °C を示し、カードランエステルの場合と比べて変わらなかった。DSC の結果では、CDiBuHeps(Fig. 4-1)は全て融点に由来するピークが見られたが、PiHep では



Scheme 4-1 Synthesis of curdlan branched and linear mixed esters.

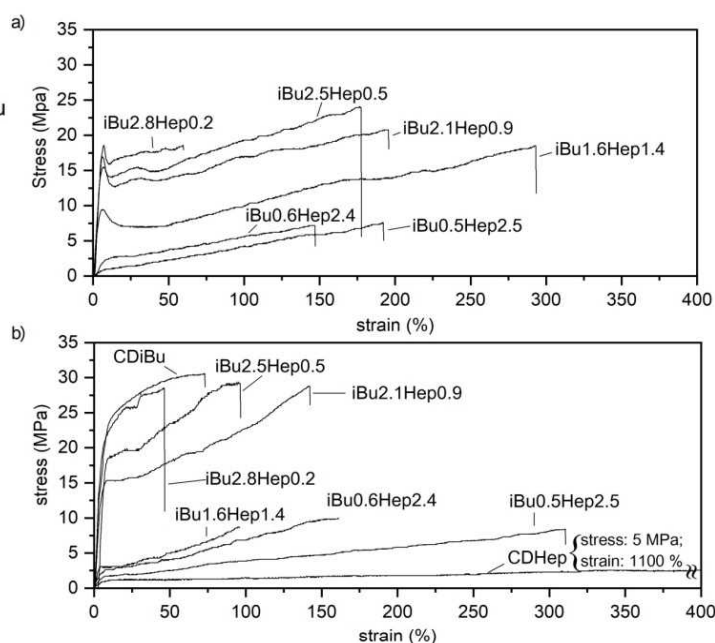
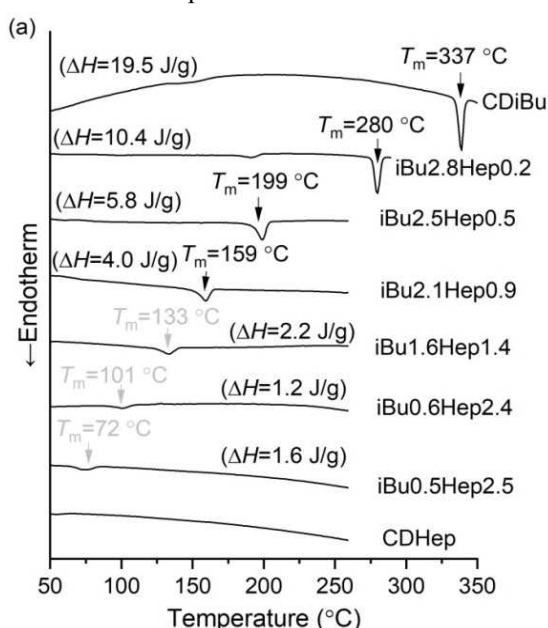
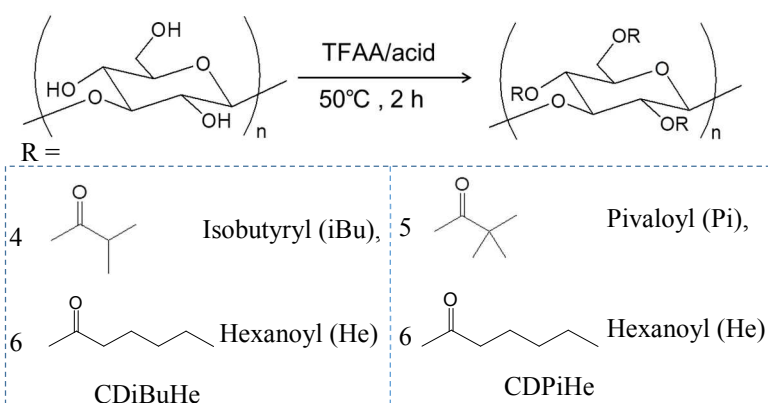


Fig. 4-1 DSC curves (1st run) of CDiBuHeps. Fig. 4-2 Stress-strain curves of CDiBuHeps:a)hot-press films; b)cast films.

ピークが観察出来なかった。すなわち、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と見なせる。また、混合エステル誘導体 CDiBuHep の融点は、ホモエステル誘導体の融点の間になり、置換度の割合によりコントロールすることができた。キャストフィルムの引張試験では、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。CDiBuHep のキャストフィルムをホットプレスしてホットプレスフィルムが得られた。この熱処理したフィルムも引張試験して、キャストフィルムの結果と比較した結果(Fig. 4-2)では、ホットプレスフィルムはより低い引張強度、ほぼ同じヤング率と長い破断伸びを持っていた。

第五章

側鎖三分岐を持つカードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体の性質を探索するため、第四章のように、側鎖三分岐のエステル基 Pi (炭素数が 5) と直鎖エステル基 He (炭素数が 6) あるいは、側鎖二分岐のエステル基 iBu (炭素数が 4) と直鎖エステル基 He を持つカードラン分岐・直鎖混合エステル誘導体を合成し(Scheme 5-1)、物性評価を行った。熱物性は、CDiBuHep と CDPiHe と同じく、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、調整することができる。また、第五章と同じように、キャストフィルムを作製し、引張試験を行った。結果(Fig. 1-5)、CDiBuHe では、CDiBuHep と同じく、引張強度、ヤング率と破断伸びは、CDiBu と CDHe の間になり、分岐アシル側鎖の置換度を変えることにより、機械的特性を調整できる。CDPiHe の場合では、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、非常に高い引張強度とヤング率が現れ、それぞれ 50 MPa ぐらいと 800 MPa であった。



Scheme 5-1 Synthesis of curdlan branched and linear mixed esters.

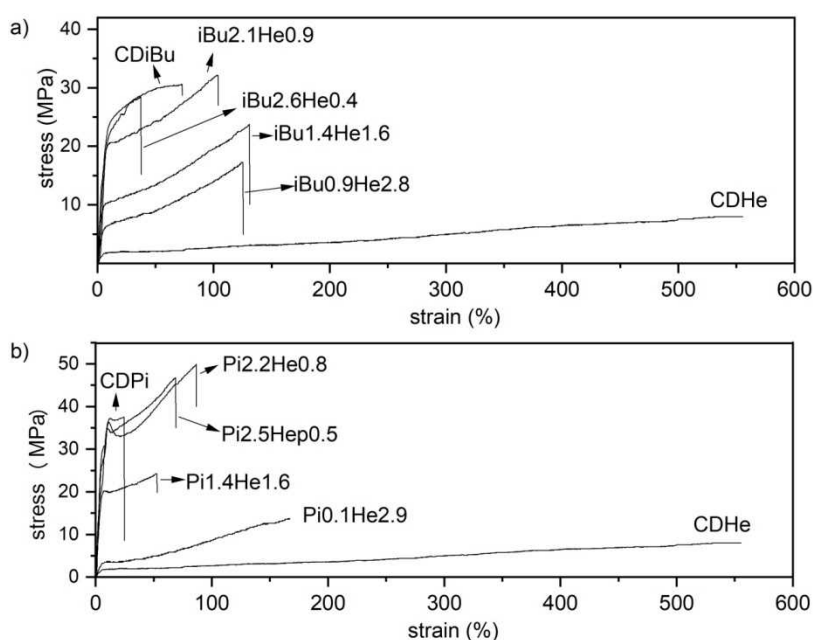


Fig. 5-1 Stress-strain curves of cast films of mixed esters:a) CDiBuHe; b) CDPiHe.

第六章

本論文は、新規バイオベースプラスチックを創出するため、一連のカードラン分岐エステル誘導体とカードラン分岐・直鎖エステル誘導体を合成し、物性評価により熱物性と機械的特性を明らかにした。従来の直鎖エステル誘導体と比べ、側鎖のエステル基に分岐状のものを導入するのは、カードランエステル誘導体の物性を向上させる有効な手法であり、これより更なる物性制御の手段を確定することができた。また、混合エステル化などによる様々な物性を組み合わせた新規プラスチック創製の布石ができた。さらに、本研究の結果は、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。