

論文の内容の要旨

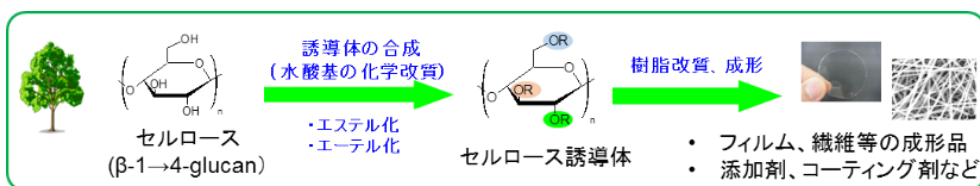
生物材料科学専攻
平成27年度博士課程進学
氏名： 檀上 隆寛
指導教員： 岩田 忠久

論文題目

天然多糖類のエステル誘導体化によるプラスチック材料化および物性評価

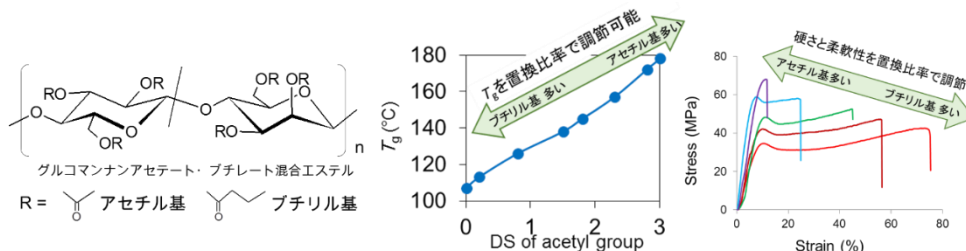
第1章 序論

近年、石油資源の枯渇問題や二酸化炭素排出削減などの観点から、再生可能な天然資源(バイオマス)の有効活用の重要性が高まっている。代表的なバイオマスとして、植物や微生物などが生産する天然多糖類が挙げられる。木材の主成分であるセルロースは、古くからエステル化やエーテル化などの誘導体化により熱加工性および溶媒加工性を向上させ、フィルムや繊維などのプラスチック材料として利用されている。一方、自然界にはセルロース以外にも多くの多糖類が豊富に存在するが、そのプラスチック材料化はほとんど行われていない。各々の多糖類はセルロースとは異なる特徴的な化学構造を有するため、その構造を残したまま誘導体化することにより、従来のセルロース系材料にはない新たな材料特性を発現することが期待できる。そこで本研究では、セルロースに加えて、コンニャクの主成分であるグルコマンナン、微生物が生合成するプルラン、エビやカニなどの甲殻類から抽出されるキトサンを原料とし、様々なカルボン酸を用いて誘導体化した新規多糖ベースプラスチックの合成を行った。得られた各多糖誘導体の基礎物性を詳細に分析し、プラスチック材料としての応用性を検討した。



結晶性多糖類	非晶性多糖類	セルロース以外の天然多糖類
<p>キチン, キトサン (甲殻類の殻、菌類)</p>	<p>グルコマンナン (コンニャク、草本類)</p> <p>プルラン (微生物産)</p>	<ul style="list-style-type: none">▶ 豊富に存在するが、材料化の例は少ない。▶ 材料化にはセルロース誘導体での知見が応用できる。▶ 各多糖類の構造の違いにより、セルロースにない特性や物性を示す。 <p>↓ 研究目的</p> <ul style="list-style-type: none">▶ 様々な天然多糖類誘導体の合成と物性評価▶ 各多糖の構造に由来する新規物性の発現、応用
<p>カードラン (微生物産)</p> <p>キシラン (草本類)</p>		

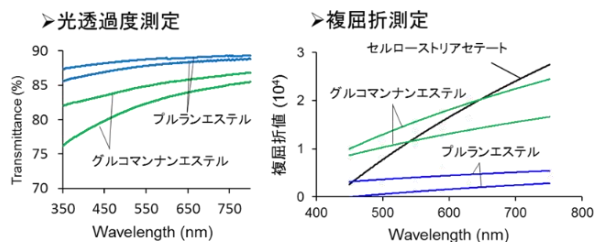
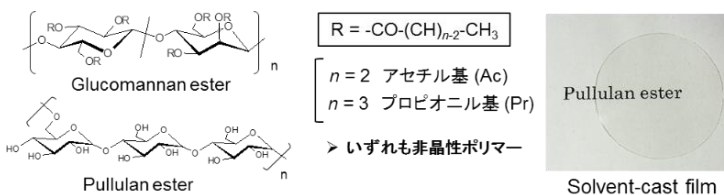
第2章 グルコマンナン混合エステル誘導体の合成と物性評価



グルコマンナンの水酸基を、酢酸および酪酸で同時にエステル化したグルコマンナンアセテート・ブチレート混合エステル(GMACBu)を合成し、アセチル基およびブチリル基の置換度比率の違いによる各種物性への影響を調べた。置換度比率は用いるカルボン酸のモル比率により細かく調節可能であった。GMACBuはいずれも非晶性ポリマーであり、置換基の導入比率を変えることで100~180°Cの範囲でガラス転移点温度(T_g)の調節が可能であった。溶剤キャスト法により作製したフィルムは無色透明であり、75-90%の高い光透過率を示した。フィルムの引張試験では、アセチル基が多いほど高い強度と弾性率、ブチリル基が多いほど高い延伸性を示した。GMACBuは汎用の石油系プラスチックであるポリスチレンやポリメタクリル酸メチルに匹敵する耐熱性と機械特性を有しており、各物性は置換度比により容易に制御が可能であった。

第3章 グルコマンナンおよびプルランエステル誘導体の光学特性評価

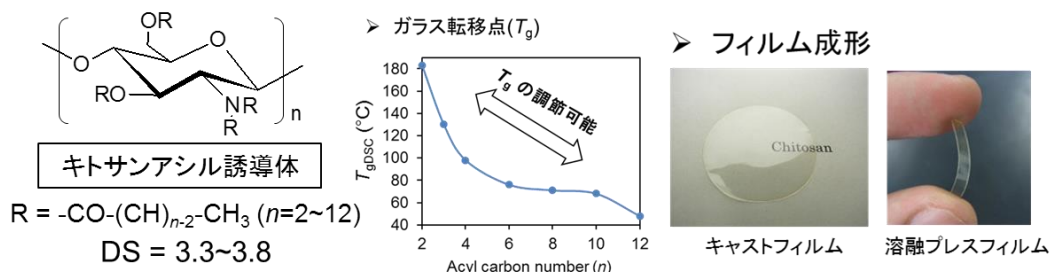
セルロースアセテート(CTA)は工業的に生産されている多糖ベース材料であり、そのフィルムは優れた透明性と低複屈折を有することから、光学フィルムとして幅広く利用されている。本研究では、新たな多糖ベース光学フィルムの開発を目指して、グルコマンナンエステル誘導体(GME)およびプルランエス



テル誘導体(PLE)のフィルムの光学特性を評価した。GMEは正の面外複屈折を示し、セルロースアセテート(CTA)と類似の傾向を示した。一方PLEは複屈折が非常に小さく、ほぼゼロに近い値を示した。熱延伸により作製した延伸フィルムの配向複屈折測定では、CTAが負の複屈折を示すのに対し、GMEsはエステル基の構造により複屈折の正負が逆転した。PLEではキャストフィルムの面内複屈折と同様に低い複屈折が観測された。延伸フィルムの赤外二色比測定による結果から、PLEsは他の多糖エステルに比べ配向度が低く、フィルム成形時の応力緩和時間が短いことが示唆された。以上の結果から、同じエステル側鎖を持つ多糖誘導体でも、多糖の主鎖構造の違いにより光学特性が異なることが示された。特にPLEsでは配向複屈折の発生を非常に小さく抑えられるため、ゼロ複屈折材料としての応用が期待できる。また今回得られた知見から、多糖

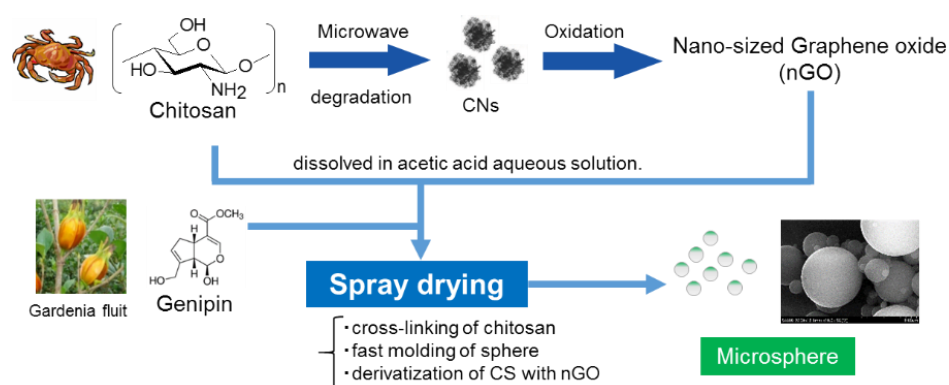
の主鎖構造やエステル基の構造を変えることで、様々な光学特性を示す材料を設計できる可能性が示唆された。

第4章 キトサンアシル誘導体の合成と物性評価



キトサンの水酸基およびアミノ基に、炭素数2-12の直鎖状のアシル基を導入したキトサンアシル誘導体を合成し、その基礎物性評価を行った。アシル誘導体の置換度は3以上であり、キトサンの反応部位である2つの水酸基および2つのアミノプロトンが、それぞれエステル化、アミド化(ジアミド化)されていることが示された。得られた誘導体はいずれも非晶性であり、アシル基の炭素数とともに180-50 °Cの範囲で変化した。熱および溶媒により透明性フィルムへの加工が可能であり、得られたフィルムは従来のセルロース系プラスチックに比べて非常に高い延伸性を示した。また、フタロイル基やトリチル基などの位置選択的な保護基を導入することで、キトサンの位置選択的アシル誘導体の合成を試みた。しかし、保護基化反応に伴う低分子化や脱保護反応に伴うアシル基の脱離などが問題となり、高分子量を維持したまま高い位置選択性を得ることはできなかった。今後、誘導体の化学構造と結晶性および各種物性の関係性をより詳しく解明することで、物性の更なる調節と機能化が期待できる。

第5章 スプレードライ法によるキトサンマイクロゲルの作製および特性

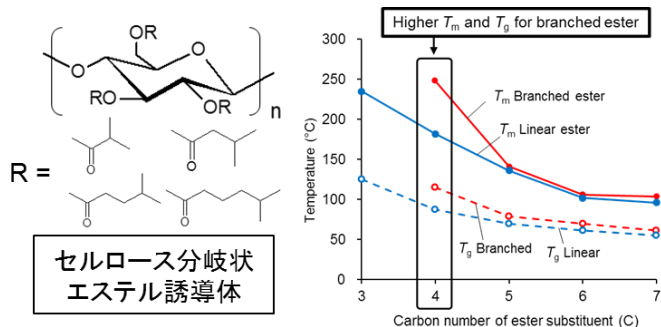


スプレードライ法によりキトサン/ゲニピン/nGO マイクロゲルを作製し、ゲルの形態、熱物性、水中への分散性、熱処理および水洗-乾燥処理の影響を調べた。スプレードライ法を用いることでマイクロゲルの成形、化学架橋および乾燥を一工程で効率的に行うことが可能であった。スプレードライ後のゲルは直径 1~10 μ 程度の球状であり、噴霧温度を上げることでゲルのサイズは上昇した。ゲルの分解温度は nGO およびキトサンの分解温度に依存していた。ゲルを熱処理す

ると、酢酸の揮発やアミド化反応、架橋反応が起こり、80°C以上の熱処理はゲルの分散性を低下させた。水中に分散したゲルは直ちに膨潤し、ゲル直径は3倍程度に増大した。水中におけるゲルのゼータ電位は30 mV前後であり、水中での良好な分散性を有することが分かった。水洗後のFT-IRスペクトルから、水分散後に架橋反応がさらに進行していることが示唆された。キトサン/ゲニピン/nGOマイクロゲルは、いずれの成分も生体適合性や生分解性を持つバイオベース材料であり、nGOの添加により電気応答性や芳香族系薬剤の吸着性などの機能性を持つことが期待される。今後、薬剤吸収性や細胞毒性、血液適合性などのさらなる分析を進めることで、薬剤キャリアや吸着剤、細胞培養足場材といった機能性材料への応用が期待できる。

第6章 セルロース分岐状エステル誘導体の合成、物性および結晶構造解析

本研究では、炭素数(C)=4~7の分岐状アシル基を導入したセルロース分岐状エステル誘導体を合成し、従来のセルロース直鎖状アシル誘導体と比較して、側鎖の分岐構造が熱および機械物性、結晶構造に与える影響を調べた。すべての分岐状エステル



ル誘導体は結晶性を有し、融点(T_m)およびガラス転移点(T_g)は炭素数の増加に伴い単調に減少した。直鎖エステルと分岐エステルを比較すると、 $C = 5\sim 7$ ではほぼ同じ T_m および T_g を持つものに対し、 $C=4$ の分岐エステルは直鎖状エステルより特異的に高い T_m を示した。フィルム引張試験では、分岐エステルは同炭素数の直鎖エステルに比べて高い弾性率と降伏応力、および低い破壊強度と延伸性を持つ傾向が見られた。分岐状エステルのうち、セルロースイソブチレート(CTiB: $C=4$)およびイソバレレート(CTiV: $C=5$)の結晶構造解析を行った結果、結晶系および格子定数は直鎖エステルであるセルロースプロピオネート(CTP: $C=3$)と部分的に類似しており、分子鎖方向に3回らせん対称性をもつ特徴的な結晶構造を有していた。分岐状エステルは同炭素数の直鎖エステルと異なる結晶構造を持つために、異なる熱物性および機械物性を示したと思われる。置換基構造と物性との関係性をより詳細に解明することで、セルロース系材料の更なる物性の制御や機能化が期待できる。

第7章 総括

種々の多糖類誘導体の合成と基礎物性評価を行った。多糖類の種類や導入する置換基を変えることで物性の調節が可能であるとともに、材料によっては低複屈折や高融点などの特異的な物性を発現することが分かった。各多糖類の特徴的な化学構造を残したまま材料化することで、従来のプラスチック材料にはない優れた性質を付与でき、更なる付加価値化が期待できる。本研究で得られた知見が、新規多糖系バイオベース材料の開発と実用化に貢献できることを願う。