［別紙２］

論文審査の結果の要旨

申請者氏名　檀上　隆寛

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。

第2章では、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。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ガラス転移点温度(T_g)の調節が可能であった。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、工業的に光学フィルムとして利用される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。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。PLEs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。

第4章では、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℃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。

第 5 章では、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。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。

第6章では、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 ＝ 5~7ではほぼ同じT_mおよびT_gを持つのに対し、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。フィルムの引張試験では、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。

以上、本論文では、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。また、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ことが示された。よって審査員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。