

博士論文 (要約)

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

檀上 隆寛

「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」

目次

第 1 章	序論	1
	1-1 はじめに	1
	1-2 バイオプラスチックの分類と種類	2
	1-3 天然多糖類とその材料化	5
	1-3-1 セルロース	5
	1-3-2 デンプン	6
	1-3-3 キシラン	6
	1-3-4 グルコマンナン	7
	1-3-5 プルラン	8
	1-3-6 カードラン	8
	1-3-7 キチンおよびキトサン	9
	1-4 本論文の目的および研究内容	10
	参考文献	12
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	14
	2-1 緒言	14
	2-2 実験	16
	2-2-1 試料および試薬	16
	2-2-2 グルコマンナン混合エステルの合成	16
	2-2-3 核磁気共鳴分光分析(¹ H-NMR)	16
	2-2-4 ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)による分子量測定	16
	2-2-5 熱重量測定(TGA)	17
	2-2-6 示差走査熱量測定(DSC)	17
	2-2-7 キャストフィルムの作製	17
	2-2-8 動的粘弾性測定(DMA)	17
	2-2-9 熱機械測定(TMA)	17
	2-2-10 引張試験	18
	2-2-11 キャストフィルムの光透過度測定	18
	2-2-12 ガスバリア性試験	18
	2-3 結果と考察	19
	2-3-1 グルコマンナン混合エステルの合成	19

2-3-2	キャストフィルムの作製	22
2-3-3	熱重量測定(TGA)	23
2-3-4	示差走査熱量測定(DSC)	24
2-3-5	動的粘弾性測定(DMA)および熱機械測定(TMA)	26
2-3-6	引張試験	27
2-3-7	ガス透過度試験	28
2-4	結言	30
	参考文献	31

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 33

3-1	緒言	33
3-1-1	光学機器におけるセルローストリアセテートフィルムの応用	33
3-1-2	ポリマーフィルムにおける複屈折	33
3-1-3	CTAにおける配向複屈折の発現	36
3-1-4	複屈折の制御法	36
3-1-5	グルコマンナンエステルおよびプルランエステル	37
3-1-6	本研究の目的	38
3-2	実験	39
3-2-1	試料および試薬	39
3-2-2	グルコマンナンエステルおよびプルランエステルの合成	39
3-2-3	核磁気共鳴分光測定 ($^1\text{H-NMR}$)	39
3-2-4	ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)	39
3-2-5	キャストフィルムの作製	39
3-2-6	示差走査熱量測定 (DSC)	40
3-2-7	動的粘弾性測定 (DMA)	40
3-2-8	キャストフィルムの平均屈折率の測定	40
3-2-9	キャストフィルムの面外複屈折測定	40
3-2-10	熱延伸フィルムの作製	40
3-2-11	延伸フィルムの面内複屈折測定	40
3-2-12	延伸フィルムの赤外二色性測定	41
3-3	結果と考察	42
3-3-1	グルコマンナンエステルおよびプルランエステルの合成	42
3-3-2	キャストフィルムの調製	44
3-3-3	キャストフィルムの面外複屈折	46
3-3-4	熱延伸フィルムの作製	48
3-3-5	延伸フィルムの面内複屈折	51
3-3-6	外二色比測定	53
3-4	結言	56

参考文献	57
------	----

第4章	キトサンアシル誘導体の合成と物性評価	60
4-1	緒言	60
4-2	実験	62
4-2-1	試料および試薬	62
4-2-2	キトサンアシル誘導体の合成	62
4-2-2-1	キトサンのN-アシル化	62
4-2-2-2	均一系でのアシル化	62
4-2-3	キトサンの位置選択的誘導体化	63
4-2-3-1	キトサンの脱アセチル化	63
4-2-3-2	キトサンのN-フタロイル化	63
4-2-3-3	キトサンN-フタロイルのO-アシル化および脱N-フタロイル化	63
4-2-3-4	キトサンN-フタロイルの6-O-トリチル化	64
4-2-4	核磁気共鳴分光測定 ($^1\text{H-NMR}$)	64
4-2-5	ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)	64
4-2-6	フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR)	64
4-2-7	溶解性試験	65
4-2-8	熱重量測定 (TGA)	65
4-2-9	示差走査熱量測定 (DSC)	65
4-2-10	動的粘弾性測定 (DMA)	65
4-2-11	キャストフィルムの作製	65
4-2-12	メルトプレスフィルムの作製	65
4-2-13	キャストフィルムの引張試験	66
4-3	結果と考察	67
4-3-1	キトサンアシレート合成	67
4-3-2	熱重量測定(TGA)	71
4-3-3	示差走査熱量測定(DSC)および動的粘弾性測定(DMA)	72
4-3-4	キャストフィルムおよび熱プレスフィルム	74
4-3-5	キャストフィルムの引張試験	75
4-3-6	キトサンの位置選択的誘導体化	76
4-3-6-1	キトサンの脱アセチル化	76
4-3-6-2	脱アセチルキトサンのN-フタロイル化 (CS-NPh)	76
4-3-6-3	CS-NPhのO-プロピオニル化および脱フタロイル化	77
4-3-6-4	CS-NPhのO-トリチル化	77
4-4	結言	79
	参考文献	80

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	82
5-1	緒言	82
5-1-1	キトサンのマイクロゲル化および架橋剤	82
5-1-2	スプレードライ法	82
5-1-3	酸化グラフェン	83
5-1-4	本研究の目的	83
5-2	実験	84
5-2-1	試料および試薬	84
5-2-2	ナノ酸化グラフェン(nGO)の合成	84
5-2-3	スプレードライ装置によるマイクロゲルの作製	84
5-2-4	走査型電子顕微鏡観察(SEM)	85
5-2-5	フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)	85
5-2-6	核磁気共鳴分光測定 ($^1\text{H-NMR}$)	85
5-2-7	熱重量測定(TGA)	85
5-2-8	示差走査熱量測定 (DSC)	86
5-2-9	光学顕微鏡観察	86
5-2-10	ゼータ電位測定	86
5-2-11	ゲルの洗浄	86
5-3	結果と考察	87
5-3-1	キトサンマイクロゲルの作製	87
5-3-2	SEM によるマイクロゲルの形状観察	89
5-3-3	FT-IR スペクトル	91
5-3-4	TGA および DSC 測定	92
5-3-5	熱処理によるマイクロゲルの化学組成変化	93
5-3-6	マイクロゲルの水中における膨潤性、形状およびゼータ電位	94
5-3-7	水洗、乾燥による形状および化学構造への影響	96
5-4	結言	98
	参考文献	99
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 ..	102
6-1	緒言	102
6-2	実験	104
6-2-1	試料および試薬	104
6-2-2	セルロース分岐状エステル誘導体の合成	104
6-2-3	核磁気共鳴分光測定 ($^1\text{H-NMR}$)	104
6-2-4	ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)	104
6-2-5	熱重量測定 (TGA)および示差走査熱量測定(DSC)	105

6-2-6	キャストフィルムの作製および引張試験	105
6-2-7	一次元広角 X 線回折測定(1D-WAXD)	105
6-2-8	分子配向試料の作製	105
6-2-9	分子配向試料の二次元広角 X 線回折測定(2D-WAXD)	106
6-3	結果と考察	107
6-3-1	セルロース分岐エステル合成	107
6-3-2	DSC による融点およびガラス転移点の観測	108
6-3-3	キャストフィルム成形と引張試験	110
6-3-4	キャストフィルムの 1D-WAXD 分析	112
6-3-5	CTiB および CTiV の 2D-WAXD による結晶構造解析	113
6-4	結言	117
	参考文献	118
第 7 章	総括	120
	発表論文、総説	
	謝辞	

第1章 序論

1-1 はじめに

20世紀以降、高度に発達した文明は高分子化学工業を発展させ、石油などの化石資源を用いたプラスチック材料を開発した。プラスチックは強い・腐らない・軽い、加工しやすいなどの利便性から爆発的に普及し、現在では分野を問わず人間社会に必要不可欠な材料となっている。プラスチックの生産量は増加の一途を辿り、2015年の世界生産量はおよそ3億2千万tに達している。その内、我が国の生産量は年間約1080万t、廃棄量は約960万tであり、国民一人あたり年間約80kgのプラスチックを消費している計算になる(Fig. 1-1)[1, 2]。

プラスチック材料が人々の豊かで快適な暮らしの実現に貢献している一方で、近年のプラスチックの大量生産・大量消費は多くの問題点を抱えている。その一つは化石資源の枯渇問題である。プラスチック材料はその原料のほとんどを石油に頼っており、将来予想される化石資源の枯渇はプラスチックの持続的な生産に対し重大な懸念事項である。また化石資源の大量消費は、太古に固定化された炭素を二酸化炭素として大気中に放出してしまい、炭素循環サイクルを崩す一つの原因となっている。現在ではプラスチックの大量消費による環境負荷を低減するため、廃プラスチックを再利用、再資源化、エネルギー化する様々なプロセスが開発されている。例えば、廃プラスチックを粉砕、熔融し新たなプラスチック材料の原料として用いるマテリアルリサイクルや、ガス化や油化により燃料へと変換するケミカルリサイクル、廃プラスチックの焼却時に生じる熱エ

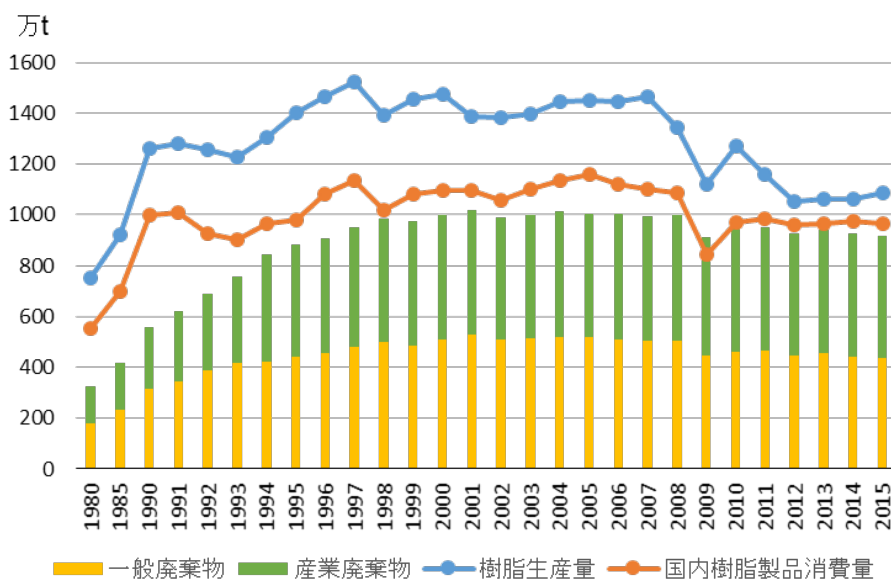
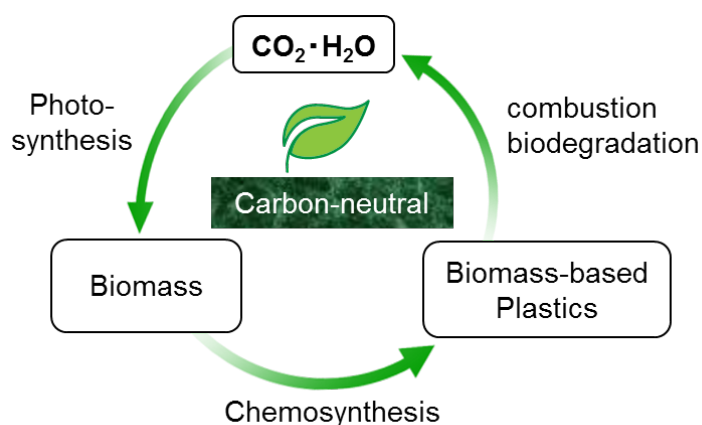


Fig. 1-1 国内に置けるプラスチック生産量および消費量の推移

*プラスチック利用協会「プラスチックリサイクルの基礎知識 2017」より引用

エネルギーを電気エネルギーなどへ変換、回収するサーマルリサイクルなどが挙げられる[2]。しかし、マテリアルリサイクルされるのは廃棄量全体の20%程度であり、その他の手法では最終的に焼却されるため、自然界への炭素源の一方向的な放出や化石資源枯渇問題を根本的に解決するものではない。

化石資源以外の炭素源を利用するプラスチックとして、植物や微生物が生産する天然資源(バイオマス)を原料としたバイオマスプラスチックが挙げられる。バイオマスの炭素源は、植物が光合成により固定化した大気中の二酸化炭素であるため、バイオマスを燃やしても二酸化炭素総量の増減には影響を与えない、いわゆる「カーボンニュートラル」が成り立つ。低エネルギーかつ効率の高い製造法によりバイオマスプラスチックを合成することで、化石資源の使用を大幅に削減した環境低負荷型のプラスチック生産が可能となる(Scheme 1-1)。このようなバイオマスプラスチックの利用拡大は、持続可能な循環型社会の構築に向けて非常に重要である。



Scheme 1-1 Conceptual chart of carbon-neutral involving usage of

1-2 バイオマスプラスチックの分類と種類

バイオマスプラスチックとは、前述の通りバイオマスを原料として生産されるプラスチック材料のことである。バイオマスプラスチックはその由来、製造過程の違いにより主に3つに分類される(Table 1-1)[3]。

一つ目はバイオマスから得られる天然高分子をそのまま原料として使用方法である(天然物系)。この例としては、セルロースやデンプンなどの天然多糖類、コラーゲンやフィブロインなどのタンパク質等が原料として挙げられる。そのまま用いる場合もあるが、一般的には化学的手法で誘導体化することで加工性の向上や物性調節を行う。

二つ目は、遺伝子操作を加えた微生物や植物等によってプラスチック材料を

生産する方法である(微生物生産系)。その代表例として、微生物が細胞内にエネルギー貯蔵物質として蓄積するポリヒドロキシアルカノエート(PHA)が挙げられる。PHA は石油系ポリマーにはない化学構造であるが、従来のプラスチック材料と同じような熱的・機械的性質を有している。また、ほとんどが生分解性を有し、自然界の微生物によって水と二酸化炭素に分解される。

三つ目は、バイオマス原料から発酵や化学処理によってモノマーを合成し、次いで重合することでポリマーとしたものである(化学合成系)。その代表例であるポリ乳酸(PLA)は、主にデンプンを酵素加水分解して単糖化し、さらに発酵させて得られる乳酸(モノマー)を化学的に重合することでポリマー化し、生産されている。近年では、バイオポリエチレン(バイオ PE)やバイオポリエチレンテレフタレート(バイオ PET)のように、従来石油を原料として生産されていたプラスチック材料を、バイオマスを原料として合成する手法の研究開発や実用化が注目を集めている。

Table 1-1 バイオマスプラスチックの分類

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

バイオマスプラスチックは、再生可能資源であるバイオマスを原料とすることに重点が置かれるため、必ずしも生分解性を持つわけではない。従って、前述のようなカーボンニュートラルの概念に則って、使用後の焼却処分も一つの処処理法として考えられている。使用用途としては、フィルムやパッケージなどの包装材、他の材料表面へのコーティング材、電化製品等の長期にわたって使用する製品の部材などが挙げられる。一方、生分解性プラスチック(グリーンプラ)とは、微生物により水と二酸化炭素まで完全に分解されるプラスチックのことである。生分解性を持つことが特徴であり、バイオマスを原料とするもの、石油を原料とするものの両方が存在する。使用用途としては、ゴミ袋やプラスチックボトルなど比較的短期間使う製品、農業用ネットや釣り糸など環境中への残存が起る製品などが挙げられる。また生体適合性や生体内吸収性を持つものは、手

術用縫合糸やドラッグデリバリーシステムなどの医療材料用途に用いられる[4]。Table 1-2 に原料および生分解性の有無によるプラスチックの分類を示す。

本研究では、バイオマスである種々の天然多糖類を原料とし、化学的手法で熱可塑性や溶媒可溶性などの材料特性を付与した、天然多糖系バイオマスプラスチックを研究対象とした。

Table 1-2 プラスチックの分類

	バイオマス由来	石油由来	
生分解性あり	ポリ乳酸 ポリヒドロキシアルカノエート デンプンベースポリマー	ポリカプロラクトン ジオール・カルボン酸系ポリエステル 芳香族導入ポリエステル ポリビニルアルコール ポリグリコール酸	生分解性プラスチック (グリーンプラ)
生分解性なし	セルロースエステル ポリテトラメチレンテレフタレート ポリウレタン バイオポリエチレン バイオポリプロピレン	ポリスチレン ポリエチレンテレフタレート ポリ塩化ビニル ポリエチレン ポリプロピレン	

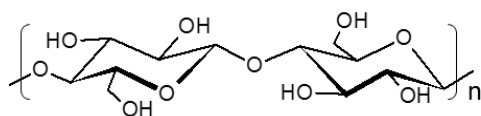
↑
バイオマスプラスチック

1-3 天然多糖類とその材料化

天然高分子で最も多く生産されるのがセルロースを始めとする天然多糖類である。多糖類は様々な動植物が生産し、構成糖の種類や結合様式の違いにより多様な化学構造が存在する。以下に主要な天然多糖類の由来、構造、性質およびその材料化例を紹介する。また、当研究室における多糖類のプラスチック化の先行研究についても併せて紹介する。

1-3-1 セルロース[5-7]

セルロースは地球上に最も豊富に存在する天然有機高分子であり、古くから材料化が行われてきたバイオマス資源である。主に植物によって二酸化炭素から光合成される。植物中におけるセルロース含量は、一年生植物では 10~25%、木材中では 40~45%、ラミーや亜麻などの靱皮繊維では 60~80%、コットンでは 90%程度であり、その総生産量は確定されていないが、陸上だけで 800 億 t 程度と言われている[7]。セルロースは D-グルコピラノースが β -1,4-グリコシド結合したホモ多糖であり、グルコース 1 残基あたり 3 つのアルコール性の水酸基を有する(Scheme 1-2)。その分子量は原料によって様々だが、木材クラフトパルプとして工業的に生産されるセルロースの場合、重合度は 800~1500 程度であり、分子量は数十万程度の値を持つ。セルロースは分子間に強固な水素結合を形成するため、通常の有機溶剤や水に不溶であり、熱可塑性を持たない。プラスチック材料としての加工性を向上するため、セルロースの水酸基をエステル化またはエーテル化することにより種々のセルロース誘導体が製造されている(Table 1-3)。その性質は導入した置換基により異なり、幅広い分野で応用が進んでいる。有機酸エステルの一つである酢酸セルロースは、繊維、写真用フィルム、液晶ディスプレイ用の保護フィルム、タバコフィルターなど多岐にわたって利用されている。またカルボキシメチルセルロースやメチルセルロースなどの水溶性エーテルは、増粘剤として食品、化粧品、医療などの分野で用いられる。



Cellulose
 β -1,4-D-glucan

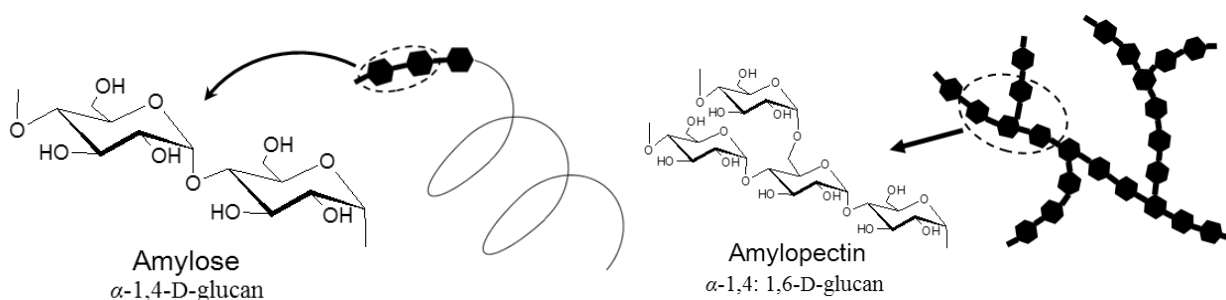
Scheme 1-2 Chemical structure of cellulose.

Table 1-3 主なセルロース誘導体

結合様式	誘導体	主反応剤	置換基
エステル	酢酸セルロース	HNO ₃	-ONO ₂
	硝酸セルロース	(CH ₃ CO) ₂ O	-OCOCH ₃
エーテル	メチルセルロース	CH ₃ Cl	-OCH ₃
	エチルセルロース	C ₂ H ₅ Cl	-OC ₂ H ₅
	ヒドロキシエチルセルロース	CICH ₂ CH ₂ OH	-OCH ₂ CH ₂ OH
	カルボキシメチルセルロース	CICH ₂ COOH	-CH ₂ COONa

1-3-2 デンプン

デンプンは主にトウモロコシや小麦、コメなどの穀物や、馬鈴薯などのイモ類から抽出される水溶性の多糖類である。安定した大量生産が工業的に確立されており、1kg 辺り数十円で安価に手に入れることができる。デンプンは D-グルコースを構成糖として、 α -1,4-グリコシド結合からなる直鎖状構造のアミロース、および α -1,4-結合と α -1,6 結合による分岐状構造のアミロペクチンに分類される。(Scheme 1-3)。デンプンは高分子量にもかかわらず、分子の配列性が低いため高強度材料にはなりにくく、また熱可塑性も持たない。そこで、エステル化やエーテル化等の誘導化による熱可塑化[8, 9]だけでなく、グラフト共重合化や架橋反応による物性の改質や、ポリカプロラクトンなどの石油系プラスチックとのブレンドなどが行われる[10]。一方で、発酵により単糖化および乳酸などのモノマーを生合成し、その後、化学合成法によってポリ乳酸等のプラスチック材料化製造する手法も工業的に確立されており、生分解性を有するバイオマスプラスチック材料として幅広く利用されている。



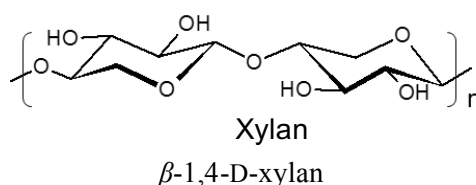
Scheme 1-3 Chemical structure of amylose and amylopectin.

1-3-3 キシラン

キシランはヘミセルロースの一種であり、セルロースと同様に植物細胞壁の構成成分として多量に存在する天然多糖である。木材中におけるキシラン成分の含有量は、スプルーースやマツ等の針葉樹中で 10-15%程度、ユーカリやカバのような広葉樹中で 10-35%程度である[11]。また麦わらや籾殻、トウモロコシの茎などの植物残渣にも 10-20%程度含まれる[12]。その構造は原産植物により異なるが、基本構造は D-キシロピラノースが β -1,4-グリコシド結合したホモ多糖である(Scheme 1-4)。セルロースとは異なり、6位の炭素がない5炭糖である。キシランの材料化の例は少なく、その利用はもっぱらオリゴ糖やキシリトールなどの糖アルコールの原料として、食品分野で用いられる。

Fundador らによるプラスチック材料化の先行研究では、キシランの水酸基を炭素数 2~12 の直鎖状アシル基で誘導体化したキシランエステル誘導体の合成と

物性が報告されている[13, 14]。DMAc 溶液中での均一反応およびトリフルオロ酢酸(TFAA)を用いた不均一反応によるエステル化が行われており、それぞれ分子量(M_w) 7~11 万および 3~6 万の完全にエステル化された誘導体を得られた。誘導体化により溶媒可溶性が向上し、キャストフィルムの作製やエレクトロスピンニングによるナノファイバー不織布の作製が可能であった。短鎖のアシル誘導体は低分子量のためフィルム部材としては強度が不十分であったが、バイオマプラスチックであるポリ乳酸に添加することで、その結晶化を促進する核剤効果を示すことが発見されている[15]。

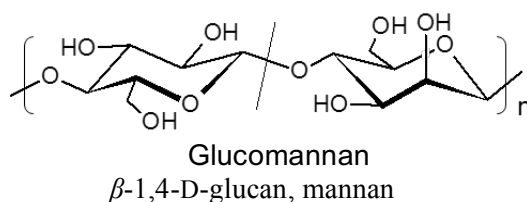


Scheme 1-4 Chemical structure of xylan.

1-3-4 グルコマンナン

グルコマンナンは、コンニャク (*Amorphophallus konjac*)の塊茎や針葉樹の細胞壁など含まれる多糖類で、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ヘテロ多糖である(Scheme 1-5)。コンニャクグルコマンナンに関しては、マンノース残基とグルコース残基の存在比は約 1.6:1 であり[16]、C3 位や C6 位には枝分かれ構造が存在する等の報告がなされている[17, 18]。コンニャクグルコマンナンは 100 万以上の高分子量体である一方で、水に可溶性水溶性多糖であり、食品や化粧品などの添加剤として用いられる[19]。

Omomo らによる先行研究では、コンニャクグルコマンナンの水酸基を炭素数 2~12 の直鎖状アシル基でエステル誘導体化した、グルコマンナンエステル誘導体の合成が行われた[20-22]。完全エステル化(置換度(DS) = 3)された誘導体は非常に高い分子量(60~200 万)をもつ非晶性ポリマーであり、アシル基の炭素数により約 180 ~ 60 °Cの幅広いガラス転移点温度(T_g)を示した。有機溶媒や熔融プレスにより透明フィルムの作製が可能であり、その引張強度(約 40~10 MPa)や延伸性(約 30-400%)はアシル基炭素数により調節が可能であった。また 2 種類のアシ



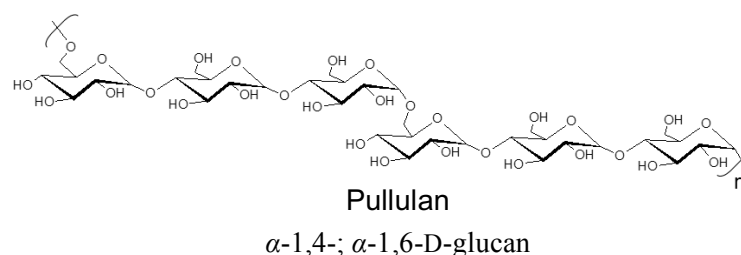
Scheme 1-5 Chemical structure of glucomannan.

ル基を導入した混合エステル誘導体の合成も検討されており、各単一エステル誘導体の中間の熱および機械物性を持つことが報告されている。

1-3-5 プルラン

プルランはデキストランやキサントガムなどと同じ微生物多糖の一種であり、酒造における汚染菌である *Aureobasidium pullulans* が細胞外に生産する水溶性の粘質多糖である。構造は、 α -1,4-結合したマルトトリオースユニットが α -1,6-結合によって繰り返し繋がった構造をしている(Scheme 1-6)[23, 24]。プルランは結晶性をもたない水溶性の多糖であり、添加物や増粘剤として様々な分野で応用されている。また、単分散かつ幅広い範囲の分子量で生産が可能であるため、GPC 等の分子量スタンダードとしても用いられる。

Iio らによる先行研究では、炭素数 2~12 の直鎖状アシル基を導入したエステル誘導体化の合成と物性評価が行われた[25]。得られた誘導体は非晶性ポリマーであり、 $T_g = 175 \sim 40$ °Cの値を示した。ソルベントキャスト法や溶融プレスにより透明フィルムの作製が可能であり、グルコマンナンエステルと比べて引張強度(24~2%)は小さいが、高い延伸性(最大 1100%程度)を有していた。



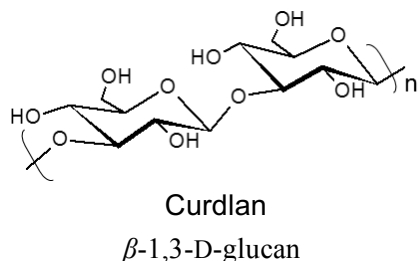
Scheme 1-6 Chemical structure of pullulan.

1-3-6 カードラン

カードランはグラム陰性菌である *Alcaligenes faecalis* により生産される微生物多糖類であり、D-グルコースが直鎖状に β -1,3-グリコシド結合したホモ多糖である(Scheme 1-7)[26]。カードランは結晶性多糖であり、複数の結晶系を持つことが報告されている[27, 28]。その用途は主に増粘剤やゲル化剤であり、食品分野および医療分野等への応用開発がなされている。

Yukinaka、Marubayashi らによりカードランエステル誘導体化の合成と物性評価および結晶構造解析が行われた[29]。アシル基炭素数が 2~6 の場合、エステル誘導体化後も結晶性を有し、融点(T_m)は 287 ~ 167 °Cの値を示した。特に短鎖のアシル誘導体は高い結晶性を有しており、アシル基炭素数 3 のカードランプロピオネートでは溶融紡糸による高強度繊維の作製が可能であった。また、分子鎖

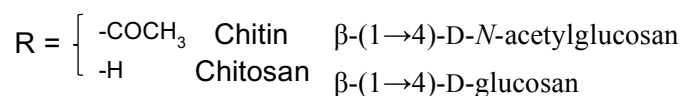
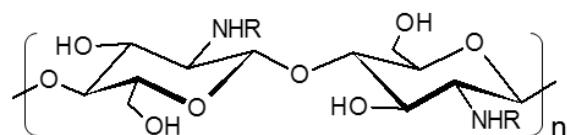
方向に 5 回もしくは 6 回らせん対称性をもつ特徴的な結晶構造が報告されている[30]。



Scheme 1-7 Chemical structure of curdlan.

1-3-7 キチンおよびキトサン

キチンは甲殻類や昆虫の外骨格、菌類の細胞壁などに存在する多糖であり、セルロースに次いで存在量の多い天然有機高分子である。キチンは、N-アセチルグルコサミンが直鎖状に β -1,4-グリコシド結合した多糖である。N-アセチル基を部分的もしくは完全に脱アセチル化した多糖はキトサンと呼ばれる(Scheme 1-8)。キチンおよびキトサンはいずれも結晶性多糖類であり、繰り返し単位にアミンを有する特徴的な化学構造を持つ。そのため、生体適合性、生体内分解性など性質に加え、カチオン性、抗菌性や生理活性などの特異的な性質を示す。これらの性質から、低分子化物、ゲル化物を用いた食品・薬品分野での応用や、創傷治癒膜などの医療分野での応用、研究が盛んに行われている[31, 32]。

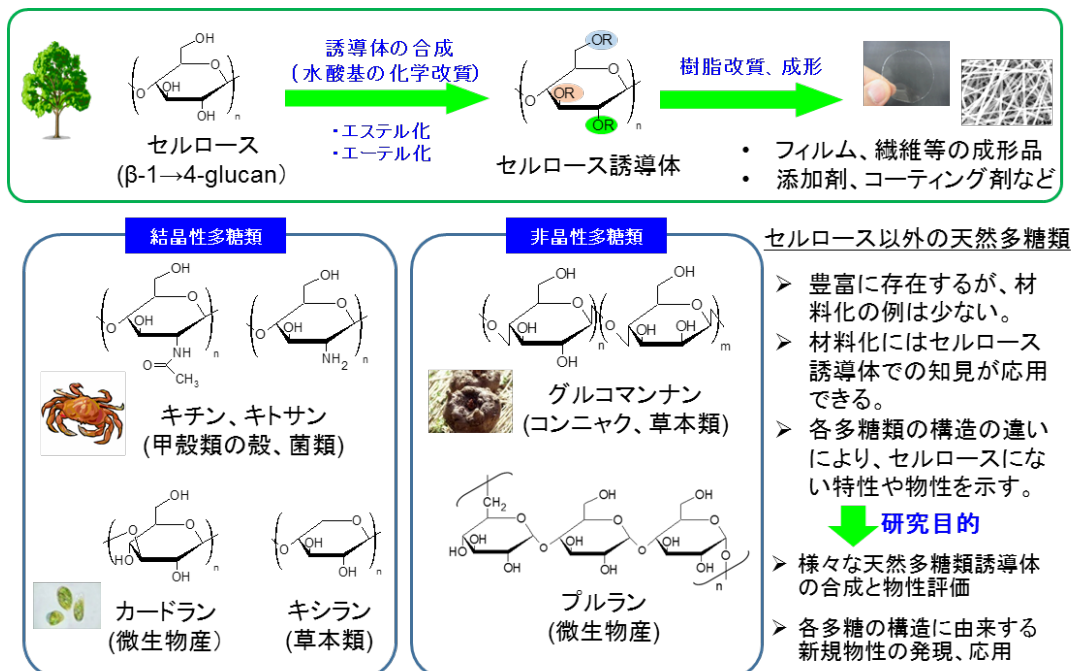


Scheme 1-8 Chemical structures of chitin and chitosan.

1-4 本論文の目的および研究内容

代表的な天然多糖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幅広く利用されてきた。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、そのバイオマス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 (Scheme 1-9)。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、各多糖類の特徴的な分子構造を残したまま水酸基を誘導体化することで、熱可塑性や溶媒可溶性を付与した新規バイオマスプラスチック材料の創成を試みた。様々なカルボン酸試薬を用いた多糖誘導体を合成し、その基礎物性を詳細に分析することで、プラスチック材料としての物性および応用性を評価した。

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」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を合成した。導入したアセチル基およびブチリル基の置換度比率を細かく調節するとともに、その比率が熱および機械物性等に及ぼす影響について評価した。



Scheme 1-9 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。

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」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およびプルランエステル誘導体のキャストフィルムを作製し、光透過度や複屈折等の光学特性を評価した。配向フィルムの複屈折測定や赤外二色比測定により、多糖分子鎖の構造、配向性と複屈折値の関係性を考察するとともに、低複屈折性光学フィルムとして工業生産されているセルロースアセテートと比較しながら、光学フィルム材料としての応用性を検討した。

第4章「キトサンアシル誘導体の合成と物性評価」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。導入するアシル基の構造の違いや、アミノ基の存在が誘導体の化学構造、反応性および各種物性へ与える影響を調べた。また、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用いて、キトサンに対する位置選択的なアシル化反応を試みた。

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」では、キトサンのより応用的な材料開発を目標とし、スプレードライ法によるキトサン/ゲニピン/ナノ酸化グラフェンマイクロゲルの作製条件を検討するとともに、得られたマイクロゲルの形態、化学組成、熱物性、水中への分散性、熱処理および水洗-乾燥処理の影響をそれぞれ調べた。

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」では、末端に分岐構造を持つ炭素数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、結晶性に与える影響を調べた。二次元X線繊維図から結晶系と結晶格子を推定するとともに、分岐構造やアシル基炭素数と結晶パラメータとの関係性を考察した。

第7章「総括」では、上記の実験で得られた結果について概説するとともに、様々な天然多糖類を原料としたバイオマスプラスチック材料化と材料物性に関する知見をまとめた。また、本研究で得られた成果と課題、および今後の方向性をまとめた。

- [1] 日本プラスチック工業連盟. <http://www.jpif.gr.jp/index.html>.
- [2] プラスチック循環利用協会. <https://www.pwmi.or.jp/>.
- [3] 高分子学会. 天然素材プラスチック: 共立出版; 2006.
- [4] 日本バイオプラスチック協会. <http://www.jpaweb.net/index.htm>.
- [5] Johnson DC. Cellulose Chemistry and its Application: Ellis Horwood Ltd; 1985.
- [6] Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, et al. Advances in cellulose ester performance and application. Progress in Polymer Science. 2001;26:1605-88.
- [7] 磯貝明. セルロースの科学: 朝倉書店.
- [8] Yang BY, Montgomery R. Preparation and physical properties of starch mixed esters. Starch-Starke. 2008;60:146-58.
- [9] Sagar AD, Merrill EW. Properties of Fatty-Acid Esters of Starch. Journal of Applied Polymer Science. 1995;58:1647-56.
- [10] グリーンプラスチック技術: シーエムシー出版.
- [11] Hettrich K, Fischer S, Schröder N, Engelhardt J, Drechsler U, Loth F. Derivatization and Characterization of Xylan from Oat Spelts. Macromolecular Symposia. 2005;232:37-48.
- [12] Garcia RB, Ganter JLMS, Carvalho RR. Solution properties of D-xylans from corn cobs. European Polymer Journal. 2000;36:783-7.
- [13] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Acetylation and characterization of xylan from hardwood kraft pulp. Carbohydrate Polymers. 2012;87:170-6.
- [14] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses and characterization of xylan esters. Polymer. 2012;53:3885-93.
- [15] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Xylan esters as bio-based nucleating agents for poly (L-lactic acid). Polymer Degradation and Stability. 2013;98:1064-71.
- [16] Kato K, Matsuda K. Studies on the Chemical Structure of Konjac Mannan. Agricultural and Biological Chemistry. 1969;33:1446-53.
- [17] Maeda M, Shimahara H, Sugiyama N. Studies of Mannan and Related-Compounds .5. Detailed Examination of the Branched Structure of Konjac Glucomannan. Agricultural and Biological Chemistry. 1980;44:245-52.
- [18] Katsuraya K, Okuyama K, Hatanaka K, Oshima R, Sato T, Matsuzaki K. Constitution of konjac glucomannan: chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy. Carbohydrate Polymers. 2003;53:183-9.
- [19] Zhang YQ, Xie BJ, Gan X. Advance in the applications of konjac glucomannan and its derivatives. Carbohydrate Polymers. 2005;60:27-31.

- [20] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Iwata T. Syntheses and characterization of konjac glucomannan acetate and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym.* 2013;92:1827-34.
- [21] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses of glucomannan esters and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym.* 2014;101:592-9.
- [22] Danjo T, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses and properties of glucomannan acetate butyrate mixed esters. *Polymer Degradation and Stability.* 2014;109:373-8.
- [23] Bender H, Lehmann J, Wallenfels K. Pullulan, ein extracelluläres Glucan von *Pullularia pullulans*. *Biochimica et Biophysica Acta.* 1959;36:309-16.
- [24] Leathers TD. Biotechnological production and applications of pullulan. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2003;62:468-73.
- [25] Enomoto-Rogers Y, Iio N, Takemura A, Iwata T. Synthesis and characterization of pullulan alkyl esters. *European Polymer Journal.* 2015;66:470-7.
- [26] Harada T. Production, Properties, and Application of Curdlan. *Extracellular Microbial Polysaccharides: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; 1977.* p. 265-83.
- [27] Okuyama K, Otsubo A, Fukuzawa Y, Ozawa M, Harada T, Kasai N. Single-Helical Structure of Native Curdlan and its Aggregation State. *Journal of Carbohydrate Chemistry.* 1991;10:645-56.
- [28] Chuah CT, Sarko A, Deslandes Y, Marchessault RH. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. Part 14. Triple-helical crystalline structure of curdlan and paramylon hydrates. *Macromolecules.* 1983;16:1375-82.
- [29] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Curdlan ester derivatives: Synthesis, structure, and properties. *Carbohydrate Polymers.* 2014;103:427-33.
- [30] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Hikima T, Takata M, Iwata T. Crystal Polymorphism of Curdlan Propionate: 6-Fold versus 5-Fold Helices. *ACS Macro Letters.* 2016;5:607-11.
- [31] Ravi Kumar MNV. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers.* 2000;46:1-27.
- [32] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science.* 2006;31:603-32.

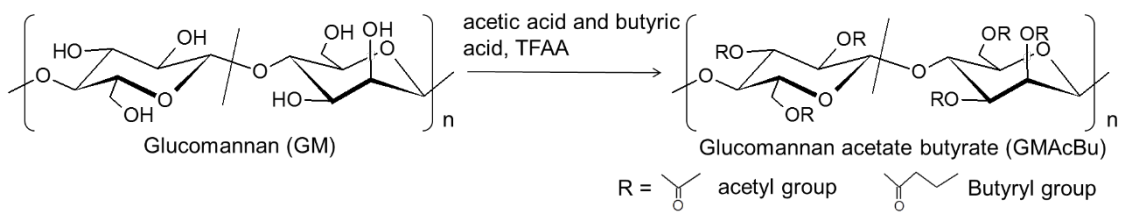
第 2 章 グルコマンナン混合エステル誘導体の合成と物性評価

2-1 緒言

コンニャクグルコマンナンはコンニャク (*Amorphophallus konjac*) の塊茎から抽出される天然多糖類である。D-グルコースと D-マンノースが β -1,4 グリコシド結合したヘテロ多糖であり、グルコースおよびマンノースの比率は 1/1.6 である[1]。またグルコースの C3 および C6 位に分岐構造を持つことが報告されている[2, 3]。グルコマンナンは 100 万以上の高分子量を有し、水溶性、ゲル成形性、生分解性、生体適合性などの特性を持つ[4]。そのため、食品や食品添加物としての利用がなされている他、フィルム材、コーティング材、化粧品、ドラッグデリバリー、薬剤等への応用が研究されている[5]。

当研究室の先行研究では、炭素数(n)が 2 から 12 のカルボン酸を用いてグルコマンナンのエステル化を行ない、その特性および種物性評価を行った[6, 7]。いずれも非晶性高分子であり、導入したアシル基の炭素数を変えることでガラス転移点温度(T_g)を約 60~180 °C の間で調節可能であった。また、作製したフィルムの柔軟性は炭素数が短いほど硬く、長いほど柔軟な性質を示した。これらのグルコマンナンエステルのうち、グルコマンナンアセテート(GMAc, $n=2$)は最も高い耐熱性($T_g=178^\circ\text{C}$)を有するが、熱加工に必要な温度も高いため加工時の熱分解が問題になる。一方、グルコマンナンブチレート(GMBu, $n=4$)は $T_g=107^\circ\text{C}$ であり、熱水に対する耐熱性を持ちつつ熱加工温度も比較的低い温度でよい。フィルムの引張試験では、GMAc が優れた引張強度(約 60MPa)を有するが、その延伸性は比較的低い(~30%)い。GMBu は強度で GMAc に劣るが、延伸性が高い(約 150%)。

そこで本研究では、GMAc および GMBu の中間の性質を持ったプラスチック材料を得るため、グルコマンナンをアセチル基およびブチリル基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) の合成を試みた(Scheme 2-1)。セルロースやデンプンの混合エステル化に関してはいくつかの研究報告があり、置換基の導入率を変えることで様々な物性の調節が可能であることが知られている[8-10]。本研究では、アセチル基およびブチリル基の置換度の比率を変えた 8 種類の GMAcBu を合成し、置換度比の違いによる各種物性(熱物性、機械物性、フィルム成形、フィルムの光透過性およびガス透過性)に与える影響を調べた[11]。



Scheme 2-1 Synthesis of glucomannan acetate butyrate mixed ester.

2-2 実験

2-2-1 試料及び試薬

グルコマンナン試料は清水化学(株)から提供して頂いた精製コンニャクグルコマンナン Propol[®]A を用いた。合成および分析に用いた酢酸、酪酸、トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)、エタノール、クロロホルムは、和光純薬工業(株)製の試薬を用いた。

2-2-2 グルコマンナン混合エステル(GMAcBu)の合成

グルコマンナンのエステル化は Rogers らの方法に従って行なった[7]。

粉末状のグルコマンナン 0.5g を 300mL ナスフラスコに秤量し、蒸留水 150mL を加え、65°Cのオイルバス中で 1 時間攪拌しながら溶解させた。得られた水溶液を室温になるまで放置したあと、3 日以上真空凍結乾燥した。無水トリフルオロ酢酸 20mL、酢酸、酪酸を合計 20mL、計 40mL を混合し、50°Cで 20 分攪拌した。得られた混合液を凍結乾燥後のグルコマンナンに加え、50°Cで 1.5h 程度反応させエステル化した。反応溶液を多量のエタノールおよび水の混合液に加え、化合物を再沈殿させた。沈殿物を吸引ろ過で回収後、クロロホルム 100mL に溶解し、再び水/エタノールに加えて沈殿させた。ろ過で回収後、真空デシケータ内で 1 昼夜以上乾燥させた。

2-2-3 核磁気共鳴分光分析(¹H-NMR)

測定には JNM-A500(日本電子)を用いた。サンプルをクロロホルム-*d*に溶解し、25°Cで測定した。内部標準物質としてテトラメチルシラン($\delta = 0$)を用いた。溶液濃度は 10 mg/mL とした。

2-2-4 ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)による分子量測定

GPC 分析により、各多糖誘導体の分子量を算出した。測定には島津(株)製の液体クロマトグラフィシステム(CBM-20A, DGU-20A3, Lc-6Ad, SIL20ACHT, CTO 201A, RID-10A)、および昭和電工製カラム(K-806M, K-802)を用いた。移動相としてクロロホルム(HPLC grade)を使用し、流速 0.8 mL/min、カラム温度 40 °Cに設定した。分子量標準物質として、ポリスチレン(昭和電工: $M_p = 3.15 \times 10^6, 1.32 \times 10^6, 8.15 \times 10^5, 2.75 \times 10^5, 1.33 \times 10^5, 5.51 \times 10^4, 1.96 \times 10^4, 7.21 \times 10^3, 3.07 \times 10^3, 1.20 \times 10^3$)を用いた。

2-2-5 熱重量測定(TGA)

TGA 測定により、化合物の熱分解温度を測定した。装置は STA6000(Perkin Elmer)を用いた。サンプル重量は 1~2 mg とし、昇温速度 5 °C/min、温度範囲 30~500 °C、窒素雰囲気下で測定した。

2-2-6 示差走査熱量測定(DSC)

DSC 測定は DSC 8500 (Perkin Elmer)を用いて測定した。多糖エステル試料約 1.5 g をアミルニウムパンに封入して測定試料とした。測定は窒素雰囲気下で行った。測定開始前に-30 °Cまで冷却後、-30 °Cから 200°Cまで 100 °C/min で昇温し 30 秒温度保持した。(First run)。続いて-200 °C/min で-50 °Cまで急冷し、5 分間保持した後、300 °Cまで 100 °C/min で昇温した(Second run)。Second run のサーモグラムからガラス転移点(T_g)を読み取った。

2-2-7 キャストフィルムの作製

溶剤キャストフィルム法により、各 GMAcBu のフィルムを作製した。各 GMAcBu の 15mg/mL クロロホルム溶液を調製し、直径 60 mm のガラスシャーレに注いでキャストした。減圧しながら溶媒を完全に揮発させ、厚さ約 50 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムは真空デシケータ内で十分に乾燥した。

2-2-8 動的粘弾性測定(DMA)

DMA によりフィルムの粘弾性特性を調べた。4×20mm に切り出したキャストフィルムを 10 枚程度重ね、DSC で観測された T_g より数十度高い温度で卓上ホットプレス機により圧着し、厚さ 0.4~0.8mm のメルトプレスフィルムを得た。測定にはこのメルトプレスフィルムを用いた。測定装置は DVA200S(アイティー計測制御(株))を用いた。測定条件は引張りモード、測定周波数 10Hz、クランプ間距離 10mm、ひずみ 0.05%とし、窒素雰囲気下、昇温速度 5 °C/min、温度範囲-150 ~230 °Cで測定した。

2-2-9 熱機械測定(TMA)

キャストフィルムの TMA により、フィルムの軟化点を調べた。装置は TMA-60(島津製作所)を用いた。フィルムを 4×20mm に切り出し、テフロンシートに挟んで圧力 5MPa、温度 $T_g+40^\circ\text{C}$ 程度の条件で 5 分間ホットプレスした。フィルムを取り出し、室温まで冷ましてから試験片とした。測定は 0.03N 荷重の引張りモードで行い、昇温速度 5 °C/min に設定した。温度範囲は、室温からサンプルが破断する温度 (200-230 °C程度)まで測定した。

2-2-10 引張試験

キャストフィルムの引張試験を行い、フィルムの機械物性を調べた。装置は Eztest(島津製)を用いた。キャストフィルムを 4×30mm の短冊状に切り出し試験片とした。試験距離は 10 mm、室温下、引張速度 20 mm/min とし、試験片が破断するまで測定した。各サンプルに対し 10 回試験を行い、そのうち 5 回以上の結果から各種引張特性の平均値を算出した。

2-2-11 キャストフィルムの光透過度測定

装置は分光光度計 U-2910 (日立ハイテクノロジーズ)を用いた。フィルムに垂直に照射した光量に対する直線透過光量から光透過度(%)を算出した。波長範囲 250~800 nm、スキャンスピード 400 nm/min とし、室温下で測定した。

2-2-12 ガス透過度試験

キャストフィルムの酸素・窒素透過度および水蒸気透過度を測定し、フィルムの気体透過係数を算出した。酸素透過度測定には、TCD 付ガスクロマトグラフィ G2700(ヤナマ計測(株))、差圧式ガス透過率測定器 GTR-31A(GTR テック(株)製)を用いた。キャリアガスに He、測定ガスに N₂・O₂ を用い、室温下、50kPa で測定を行なった。水蒸気透過度測定には PERMATRAN-W(MOCON 製)を用いた。キャリアガスには N₂ を用い、等圧法、設定温度 37.8℃、相対湿度 90%で測定を行なった。

2-3 結果と考察

2-3-1 グルコマンナン混合エステルの合成

GMAcBu はカルボン酸/TFAA 混合溶液を用いた不均一反応により合成された。この反応系では過剰量のカルボン酸、TFAA を反応試薬かつ溶媒として用い、反応開始時は不均一系であるが、エステル化の進行にともない均一溶液となる。TFAA はエステル化反応の促進剤として機能し、多糖類の迅速かつ高置換度のエステル化を可能とする[6, 7, 12, 13]。反応に用いる酢酸および酪酸の仕込み量を変えることにより、8種類のアセテートブチレート混合エステルを合成した。各GMAcBuの仕込み量(mL および mol)を Table 2-1 に示す。

各 GMAcBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル及びピーク帰属を Fig. 2-1 に示す。各エステルにおいて、アセチル基およびブチリル基のプロトンに由来するピークが現れており、グルコマンナンの混合エステル化が確認された。それぞれのピークは対応するカルボン酸の仕込み量に比例して増減した。アセチル基のメチルプロトンのピーク面積[Ac-CH₃]およびブチリル基のメチルプロトンのピーク面積[Bu-CH₃]およびリングプロトンのピーク面積[Ring-H]から、全体の置換度(DS_{total})を式(2-1)により算出した。また、アセチル基の置換度(DS_{Ac})およびブチリル基の置換度(DS_{Bu})はそれぞれ式(2-2)および式(2-3)を用いて算出した。

$$DS_{\text{total}} = \frac{[\text{Ac-CH}_3] + [\text{Bu-CH}_3]}{3} \div \frac{[\text{Ring-H}]}{7} \quad \cdots(2-1)$$

$$DS_{\text{Ac}} = DS_{\text{total}} \times \frac{[\text{Ac-CH}_3]}{[\text{Ac-CH}_3] + [\text{Bu-CH}_3]} \quad \cdots(2-2)$$

$$DS_{\text{Bu}} = DS_{\text{total}} \times \frac{[\text{Bu-CH}_3]}{[\text{Ac-CH}_3] + [\text{Bu-CH}_3]} \quad \cdots(2-3)$$

Table 2-1 に算出した置換度、GPC から得られた平均分子量(M_w 、 M_n)、多分散度(M_w/M_n)、置換度および M_w から算出した糖鎖重合度(DPn)を示す。すべての試料で算出した置換度は3を上回ったため、定性的に3(最大値)とした。いずれのサンプルでもエステル化反応はほぼ完全に進行したことがわかった。アセチル基およびブチリル基の比率(DS_{Ac}:DS_{Bu})は、カルボン酸の仕込みモル量の比率とほぼ同じ値を示した。例えばカルボン酸仕込み量が酢酸 0.14 mol、酪酸 0.13 mol の場合、得られた誘導体の置換度は DS_{Ac} = 1.5、DS_{Bu} = 1.5 となった。この仕込み量比に対する置換度比率の関係は再現性が高く、仕込み量比による置換度の細かい調節が可能であることが分かった。GPC から求めた各平均分子量(M_w 、 M_n)、多分散度(M_w/M_n)および重合度(DPn)を Table 2-1 に示した。合成した GMAcBu

は数平均分子量で 30~60 万の値をとっており、原料のグルコマンナン(分子量 >100 万)に比べて分子量は減少しているが、高分子材料として十分な値を有していた。

Table 2-1 In-feed amount of reagents and characteristics of glucomannan acetate butyrate mixed esters.

GMAcBu	In-feed acetic acid		In-feed butyric acid		DS _{total} ^a	DS _{Ac} ^a	DS _{Bu} ^a	M _w (10 ⁵) ^b	M _n (10 ⁵) ^b	M _w /M _n ^b	DP _n (10 ³) ^c
	(mL)	(mol)	(mL)	(mol)							
Ac0/Bu3	0	0.00	20	0.22	3	0	3	11.9	6.1	2.0	1.6
Ac0.2/Bu2.8	1	0.02	19	0.21	3	0.2	2.8	11.3	5.6	2.0	1.5
Ac0.8/Bu2.2	4	0.07	16	0.17	3	0.8	2.2	9.9	5.2	1.9	1.5
Ac1.5/Bu1.5	8	0.14	12	0.13	3	1.5	1.5	11.9	6.4	1.9	1.9
Ac1.8/Bu1.2	10	0.18	10	0.11	3	1.8	1.2	11.4	5.8	2.0	1.8
Ac2.3/Bu0.7	14	0.25	6	0.07	3	2.3	0.7	12.6	6.7	1.9	2.2
Ac2.8/Bu0.2	18	0.32	2	0.02	3	2.8	0.2	10.8	5.7	1.9	1.9
Ac3/Bu0	20	0.35	0	0.00	3	3	0	6.8	3.4	2.0	1.2

^a Calculated from the peak areas of methyl protons of acetyl and butyryl groups in ¹H-NMR spectra.

^b Estimated by GPC using polystyrene standards.

^c Calculated from M_n and the molecular weight of esterified anhydroglucose or mannose unit.

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378.

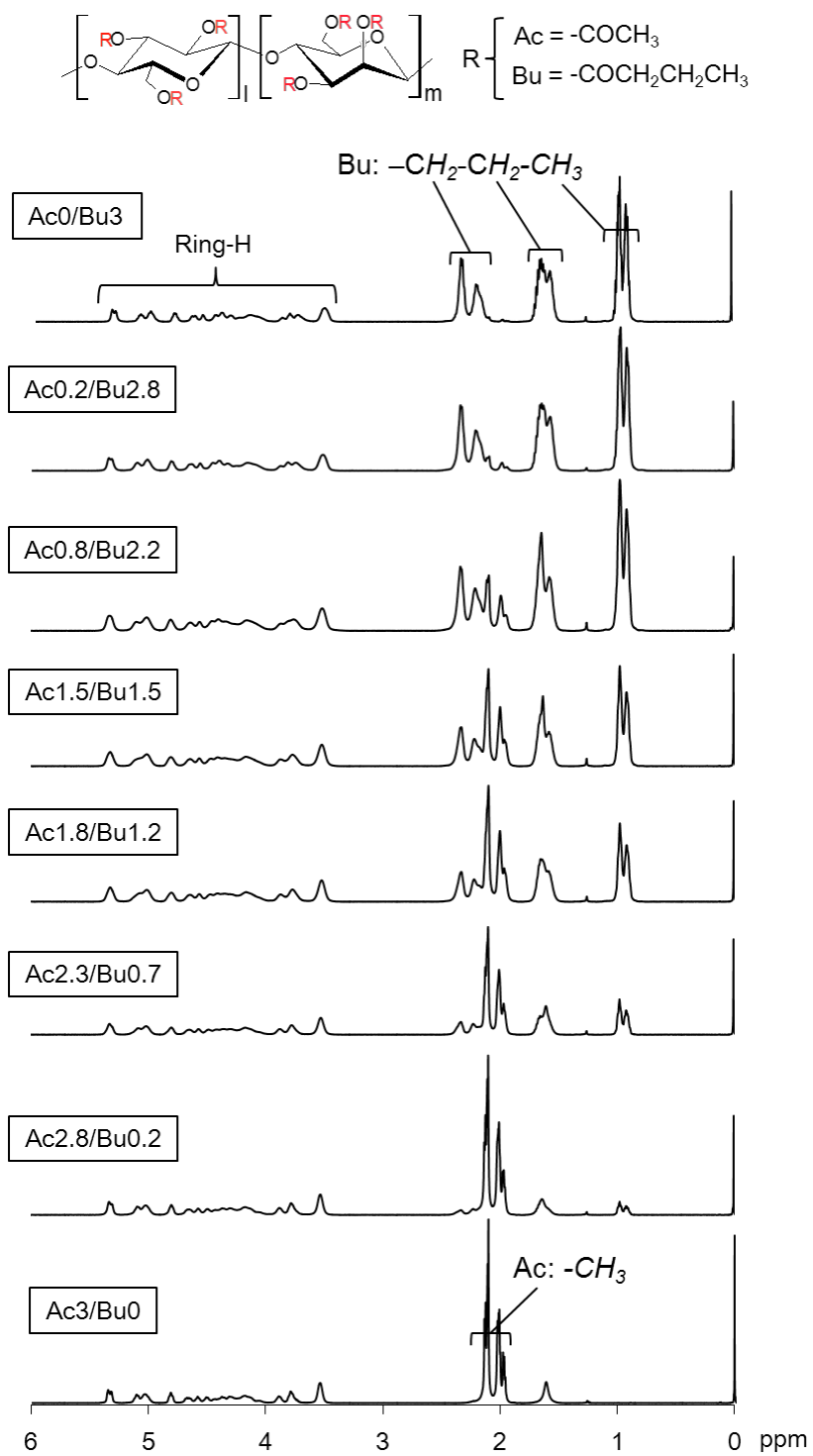


Fig. 2-1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of GMACBus with different composition of acetyl group and butyryl group.
 *Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378.

2-3-2 キャストフィルムの作製

Fig. 2-2 に GMAcBu のキャストフィルムの写真を示す。いずれの GMAcBu もクロロホルム可溶であり、ソルベントキャスト法により透明性の高いフィルムを得ることができた。各フィルムの見た目に大きな差はなかったが、ブチレート成分が多いフィルムは柔軟性がより高かった。Fig. 2-3 にキャストフィルムの光透過度スペクトルを示した。可視光域(380~750nm)での透過率は 75%~90%であり、ホモエステル(Ac0/Bu3、Ac3/Bu0)は混合エステルに比べて高い光透過性をもつ傾向が観られた。これらのホモエステル同士を混合した溶液からキャストフィルムを作製した場合、各ホモエステルは相溶性を示さず、細かく相分離したフィルムが得られる。従って、混合エステルが比較的低い透過性を示したのは、アセチル基およびブチリル基の非相溶性によるマイクロオーダーでの相分離が起こり、透過光が散乱しているためだと思われる。

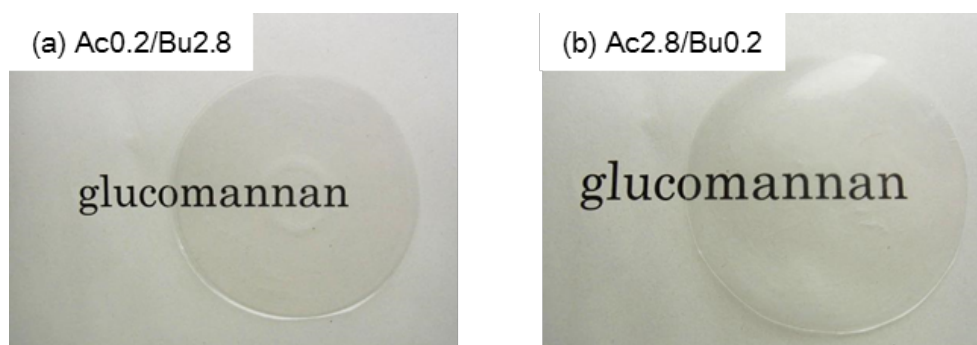


Fig. 2-2 Representative images of solvent casting films of (a)Ac0.2/Bu2.8, (b) Ac2.8/Bu0.2.

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378

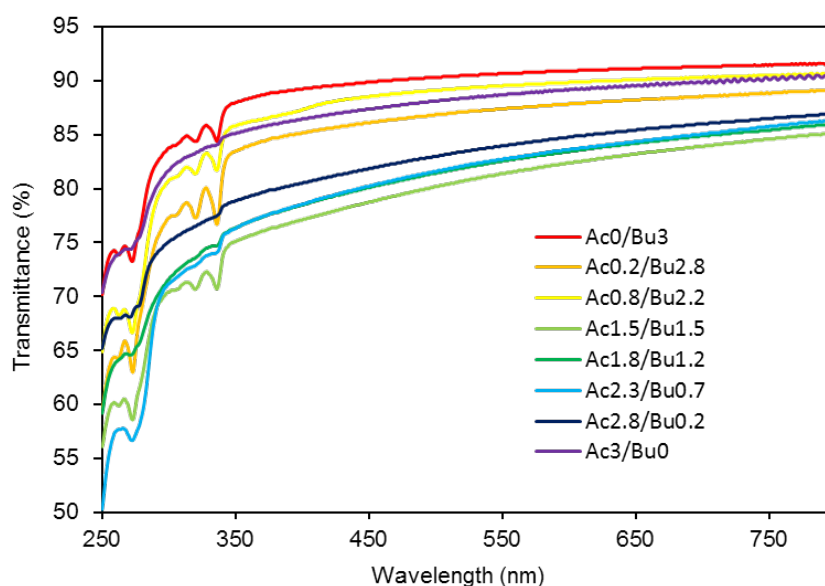


Fig. 2-3 Optical transmittance spectra of GMAcBu films.

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378

2-3-3 熱重量測定(TGA)

Fig. 2-4 に GMAcBu および原料のグルコマンナン(GM)の TGA サーモグラムを示した。グルコマンナンの 10%重量減少温度が 270 °C程度であるのに対し、GMAcBu は 320-340°Cであり、エステル化により熱分解温度が 50°C前後上昇した。この結果はセルロース等のエステル化に関する報告と同様である[7, 13-15]。糖鎖の主な熱分解機構は分子内脱水であり、残存するヒドロキシ基の数に影響される[16, 17]。よってエステル化によるヒドロキシ基の減少が、分子内脱水反応を抑制したと思われる。また混合エステルの熱分解温度がほぼ同じであることから、300°Cを越えたあたりからエステル側鎖の熱分解が始まり、次いで主鎖の熱分解が進行したと思われる。結果として、エステル化はグルコマンナンの耐熱性を向上させた。

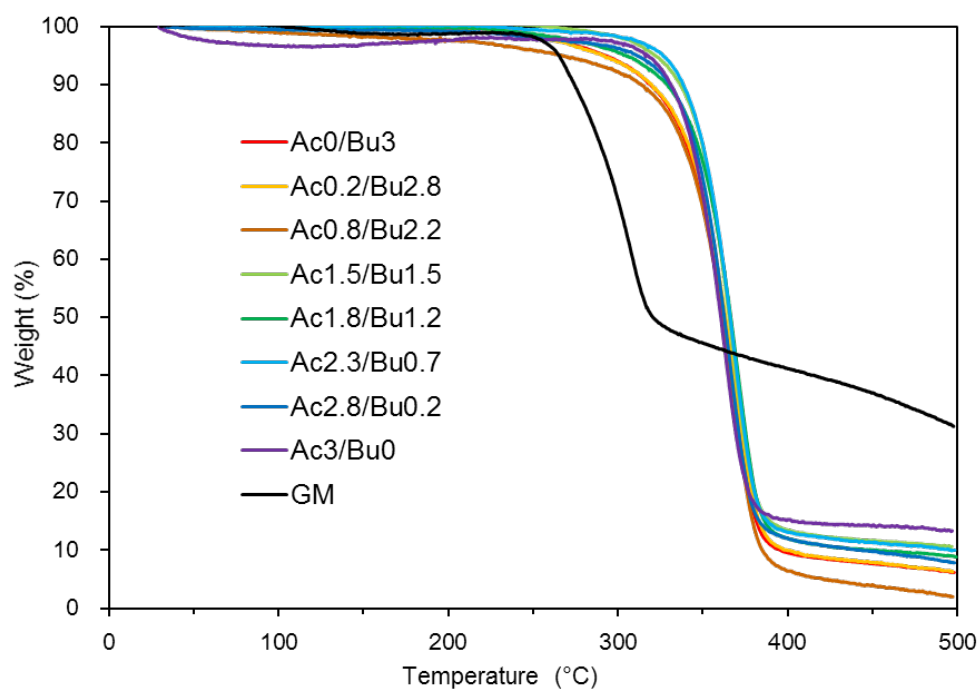


Fig. 2-4 TGA thermograms of GMAcBus and glucomannan (GM).

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378

2-3-4 示差走査熱量測定(DSC)

Fig. 2-5 に各グルコマンナンエステルの DSC セカンドランサーモグラム、Table 2-2 に観測されたガラス転移点温度を示した。どの試料でもガラス転移に由来する吸熱シフトが 107~178 °C の間に見られた。融点に相当する吸熱は観測されず、GMAcBu はいずれも非晶性高分子であることが分かった。Fig. 2-6 にアセチル基の置換度(DS_{Ac})に対する T_g の変化を示した。混合エステルの T_g はホモエステルである Ac0/Bu3 (107 °C) および Ac3/Bu0 (178 °C) の間の値をとり、 DS_{Ac} が大きくなるほど T_g は単調に上昇した。グルコマンナンのエステル化に関する先行研究によると、アシル基の炭素数(n)が 2~8 の誘導体では、ガラス転移点が 178~59 °C の範囲で単調に減少する[7]。これはアシル鎖長が長くなるほどグルコマンナンの分子間凝集作用が阻害され、内部可塑化が起こるためである。しかし熱水への耐熱性($T_g > 100$ °C)をもつ誘導体はアセテート($n = 2$, $T_g = 178$ °C)、プロピオネート($n = 3$, 135 °C)、ブチレート($n = 4$, 107 °C)に限られる。今回合成した GMAcBu は置換度比により T_g をより細かく調節することができるため、混合エステル化は熱物性の細かい制御に有用であるといえる。

また、Table 2-2 に石油系非晶性ポリマーの融点および T_g を載せた[18]。ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネートは 100~150 °C の間に T_g を持つ。GMAcBu は 107 °C~178 °C の範囲で T_g を調節でき、その最大値は石油系ポリマーより高い。よって単なる代替プラスチックでなく、耐熱性を向上させたプラスチック材料としての応用が期待できる。

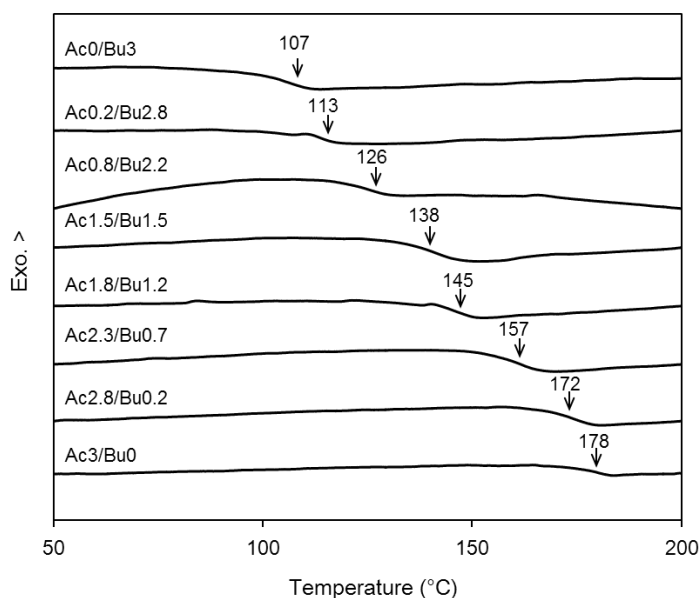


Fig. 2-5 DSC second run thermograms of GMAcBus.

*Danjo, T. et al. (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378

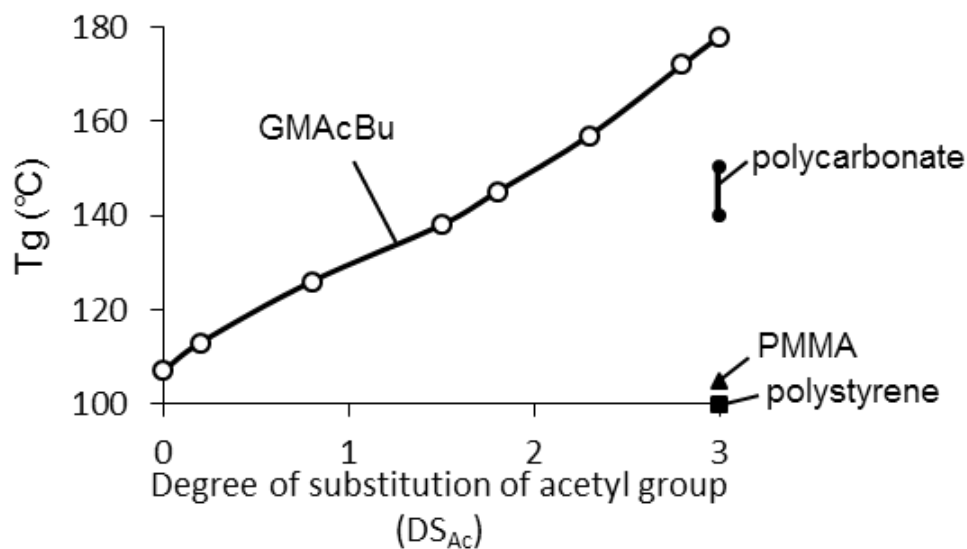


Fig. 2-6 Change in T_g as function of degree of substitution of acetyl group.

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378.

Table 2-2 Observed thermal transition temperature in DSC, DMA and TMA.

GMAcBu	T_g (°C) observed by DSC	$\tan \delta$ peak temp. (°C) in DMA	softening point (°C) In TMA
Ac0/Bu3	107	117	99
Ac0.2/Bu2.8	113	120	101
Ac0.8/Bu2.2	126	135	115
Ac1.5/Bu1.5	138	150	131
Ac1.8/Bu1.2	145	156	141
Ac2.3/Bu0.7	157	170	153
Ac2.8/Bu0.2	172	183	170
Ac3/Bu0	178	188	176
polystyrene	100	-	-
PMMA	106-113	-	-
polycarbonate	140-151	-	-

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378.

2-3-5 動的粘弾性測定(DMA)および熱機械測定(TMA)

Fig. 2-7(a)に貯蔵弾性率(E')のサーモグラム、Fig. 2-7(b)に損失正接($\tan\delta$)のサーモグラムを示す。100- 200°Cの範囲で E' は大きく低下し、それに伴って $\tan\delta$ の主分散ピークが現れた。 $\tan\delta$ のピーク温度はDSCで観測された T_g + 約10°Cに対応しており、 DS_{Ac} の増大とともに上昇した(Table 2-2)。

Fig. 2-8にメルトプレスフィルムのTMAサーモグラム、Table 2-2に観測された軟化点を示す。軟化点は変位開始点の補外開始温度から算出した。いずれの軟化点も T_g 付近の温度であった。軟化点后、変位は20%前後まで急に上昇し、次いで緩やかに上昇した。これはガラス転移で分子運動が解放されて塑性変形を起こし、温度上昇に伴って流動性が徐々に増加していくためであると考えられる。

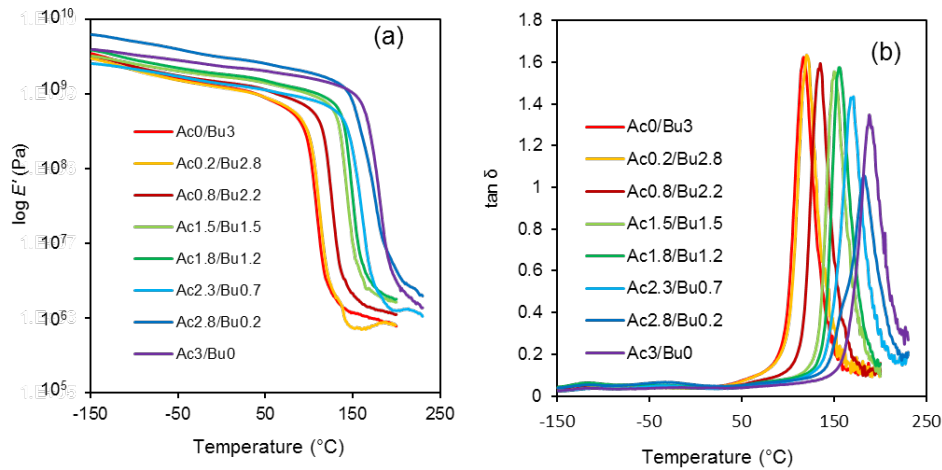


Fig. 2-7 DMA thermograms of GMACBu: (a) storage modulus E' and (b) loss tangent ($\tan\delta$).

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378.

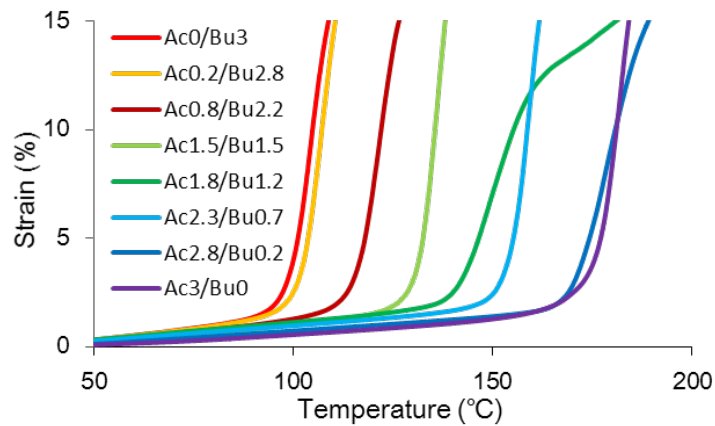


Fig. 2-8 TMA thermograms of GMACBu melt press films.

2-3-6 引張試験

Fig. 2-9 にキャストフィルムの応力-ひずみ曲線、Table 2-3 に各測定値を示した。ホモエステルである Ac3/Bu0 で最大の引張強度(59 MPa)、Ac0/Bu3 で最大の破壊伸び(158%)が観測された。各 GMACBu の引張試験値はホモエステルの中の値をとり、 DS_{Ac} が大きいほど引張強度とヤング率が大きく、 DS_{Bu} が大きいほど破壊伸びが増加した。従って、アシル基の置換度比により硬い性質から柔軟な性質までの細かい調節が可能であった。

Table 2-3 に石油系非晶性ポリマーの引張試験データを示した[18]。GMACBu はポリスチレン、PMMA、ポリカーボネートに匹敵する破壊強度を持ち、延伸性はポリスチレン、PMMA と比べて非常に優れていた。一方で弾性率は小さく、汎用非晶性プラスチックに比べて柔らかいといえる。

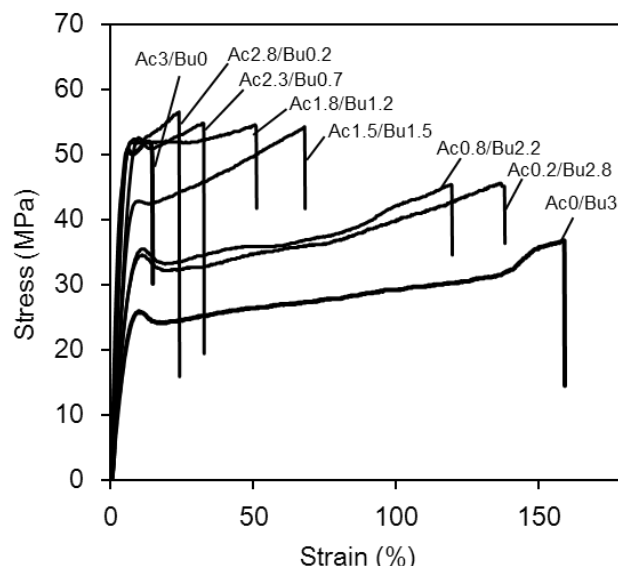


Fig. 2-9 Stress-strain curves of GMACBu cast films.

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378

Table 2-3 Tensile properties of GMACBu cast films.

GMACBu	tensile strength at break (MPa)	elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)
Ac0/Bu3	39±2	158±9	0.41±0.09
Ac0.2/Bu2.8	42±6	134±16	0.47±0.05
Ac0.8/Bu2.2	52±7	129±30	0.58±0.10
Ac1.5/Bu1.5	55±7	65±25	0.79±0.26
Ac1.8/Bu1.2	55±8	43±24	1.04±0.33
Ac2.3/Bu0.7	57±6	48±21	0.89±0.09
Ac2.8/Bu0.2	58±5	33±19	1.10±0.22
Ac3/Bu0	59±11	34±16	1.45±0.28
polystyrene	30-60	1-4	3.2-3.4
PMMA	48-76	2-10	2.7-3.2
polycarbonate	62	100-150	-

*Danjo, T. *et al.* (2014) *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378.

2-3-7 ガス透過度試験

Fig. 2-10(a) にアセチル基の置換度に対する酸素と窒素の透過係数、Fig. 2-10(b) に水蒸気の透過係数を示した*。透過係数は次式(2-4)により導いた。

$$P = \frac{J \times l}{(p_1 - p_2) \times A \times t} \quad \dots(2-4)$$

[P:透過係数, J:気体透過量, (p₁- p₂):膜内外の圧力差, A:透過面積, t:時間, l:膜厚]

透過係数は拡散係数と溶解度係数の積に比例する値であり、拡散-溶解説により議論される。拡散係数は膜内での移動のしやすさ、溶解度係数は膜への気体の取り込まれやすさの指標となる。

Fig. 2-10(a)では、酸素および窒素では DS_{Ac}が大きくなるほど透過係数は低下した。酸素・窒素は非極性分子あり、その透過性は主に拡散係数、すなわち GMAcBu 分子鎖間での移動しやすさに影響を受ける。鎖長の短いアセチル基が多い GMAcBu の場合、ブチリル基が多い GMAcBu と比べてフィルム中の GMAcBu 分子鎖間距離は小さくと考えられる。その結果、気体が透過するための空隙が小さくなり、酸素および窒素透過性が低下したと思われる。

一方 Fig. 2-10(b)では、水蒸気透過係数は DS_{Ac}が大きいほど大きな値を取る傾向が見られた。アセチル基はブチリル基より炭化水素鎖が短いため、相対的に親水性が高い。また、極性が高く親水性部位であるエステル結合部位への水の接触が、鎖長の短いアセチル基置換では比較的容易になると考えられる。これらの要因が、DS_{Ac}増加に伴う水蒸気透過度の上昇に寄与したと思われる。

また Table 2-4 に各 GMAcBu と汎用プラスチックの透過係数を示した[18]。ポリエチレンやポリスチレンなどの汎用プラスチックと比較すると、GMAcBu のガス透過係数はいずれも高い値を示した。すなわち、ガス透過性が高いためガスバリア性には劣る結果となった。同じ多糖エステル誘導体であるセルロースアセテートと比較しても GMAcBu は高い透過係数を示している。非晶性であるグルコマンナンエステルは気体の拡散が不可能な結晶領域を持たないこと、ヘテロ多糖であるために分子構造の規則性が低いこと、主鎖に分岐構造を持つこと等の要因により、気体分子が拡散する自由容積が増加し、ガス透過度が上昇したと思われる。

*注：水蒸気の透過係数値は装置の信頼上限値を上回ったため、参考程度に用いた。

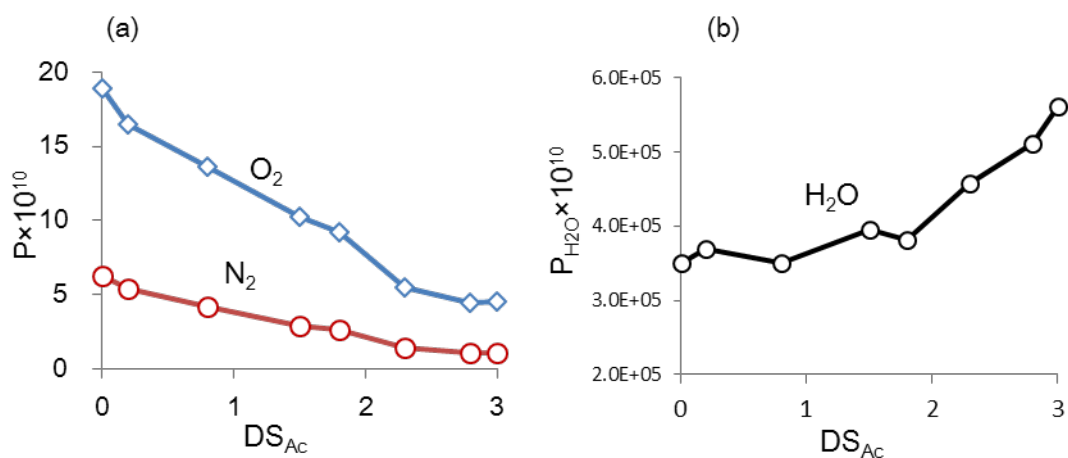


Fig. 2-10 Gas permeability constant values (P) of GMACBu cast films as function of degree of substitution of acetyl group: (a) oxygen and nitrogen, (b) water vapor.

Table 2-4 Gas permeability constant values of GMACBu cast films and commercial plastic films.

	Permeability constant value (cc*cm/cm ² /sec/cmHg)		
	P _{O₂} × 10 ¹⁰	P _{N₂} × 10 ¹⁰	P _{H₂O} × 10 ⁵
Ac0/Bu3	18.9	6.2	3.5
Ac0.2/Bu2.8	16.5	5.4	3.7
Ac0.8/Bu2.2	13.6	4.2	3.5
Ac1.5/Bu1.5	10.2	2.9	4.0
Ac1.8/Bu1.2	9.2	2.6	3.8
Ac2.3/Bu0.7	5.5	1.4	4.6
Ac2.8/Bu0.2	4.4	1.0	5.1
Ac3/Bu0	4.5	1.1	5.6
polystyrene	2.0	0.32	1.2 × 10 ⁻²
polycarbonate	1.4	0.3	1.4 × 10 ⁻²
cellulose acetate	0.43	0.14	6.8 × 10 ⁻²
low density polyethylene	2.9	0.97	9.0 × 10 ⁻⁵
polyvinylidene chloride	4.6 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁵

2-4 結言

本研究では、グルコマンナン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、置換度比率の違いによる各種物性への影響を調べた。カルボン酸および TFAA を用いた反応によりグルコマンナンの水酸基は完全にエステル化されており、カルボン酸の仕込み量のモル比を変えることで、 DS_{Ac} および DS_{Bu} を調節することが可能であった。GMAcBu はいずれも非晶性ポリマーであり、 DS_{Ac} が大きいほど高い T_g ($^{\circ}C$)を示した。溶剤キャスト法により作製したキャストフィルムは無色透明であり、可視光領域で 75-90%の光透過率を示した。フィルムの引張試験では、 DM_{Ac} が大きいほど高い強度と弾性率、 DS_{Bu} が大きいほど高い延伸性が観測された。ガスバリア性は DS_{Bu} が大きいほど酸素・窒素透過性が高く、水蒸気透過性は低くなる傾向が観られた。

GMAcBu を汎用の石油系非結晶性プラスチックと比較すると、ガスバリア性は劣るものの、熱および機械物性は同程度以上の値を有していた。置換度比を変えることにより物性の調節が容易に行えるため、用途別に物性調整可能な非晶性プラスチック材料としての応用性が期待できる。

参考文献

- [1] Kato K, Matsuda K. Studies on the Chemical Structure of Konjac Mannan. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1969;33:1446-53.
- [2] Smith F, Srivastava HC. Constitutional Studies on the Glucomannan of Konjac Flour. *Journal of the American Chemical Society*. 1959;81:1715-8.
- [3] Maeda M, Shimahara H, Sugiyama N. Studies of Mannan and Related-Compounds .5. Detailed Examination of the Branched Structure of Konjac Glucomannan. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1980;44:245-52.
- [4] Kishida N, Okimasu S, Kamata T. Molecular-Weight and Intrinsic-Viscosity of Konjac Gluco-Mannan. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1978;42:1645-50.
- [5] Zhang YQ, Xie BJ, Gan X. Advance in the applications of konjac glucomannan and its derivatives. *Carbohydrate Polymers*. 2005;60:27-31.
- [6] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Iwata T. Syntheses and characterization of konjac glucomannan acetate and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym*. 2013;92:1827-34.
- [7] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses of glucomannan esters and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym*. 2014;101:592-9.
- [8] Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, et al. Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in Polymer Science*. 2001;26:1605-88.
- [9] Fisher JF. Cellulose Derivatives. In: Honeyman J, editor. *Recent advances in the chemistry of cellulose and starch*. New York: Interscience Publishers, Inc.; 1959. p. 188-212.
- [10] Yang BY, Montgomery R. Preparation and physical properties of starch mixed esters. *Starch-Starke*. 2008;60:146-58.
- [11] Danjo T, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses and properties of glucomannan acetate butyrate mixed esters. *Polymer Degradation and Stability*. 2014;109:373-8.
- [12] Bourne EJ, Stacey M, Tatlow JC, Tedder JM. 628. Studies on trifluoroacetic acid. Part I. Trifluoroacetic anhydride as a promoter of ester formation between hydroxy-compounds and carboxylic acids. *Journal of the Chemical Society*. 1949:2976.
- [13] Morooka T, Norimoto M, Yamada T, Shiraishi N. Dielectric-Properties of Cellulose Acylates. *Journal of Applied Polymer Science*. 1984;29:3981-90.
- [14] Stipanovic AJ, Sarko A. Molecular and crystal structure of cellulose triacetate I: A parallel chain structure. *Polymer*. 1978;19:3-8.
- [15] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses and

characterization of xylan esters. *Polymer*. 2012;53:3885-93.

[16] Aburto J, Alric I, Thiebaud S, Borredon E, Bikiaris D, Prinos J, et al. Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999;74:1440-51.

[17] Morita H. Characterization of Starch and Related Polysaccharides by Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. 1956;28:64-7.

[18] Mark JE. *Polymer data handbook*. 2nd ed. New York: Oxford University Press; 2009.

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

3-1 緒言

3-1-1 光学機器におけるセルローストリアセテートフィルムの利用[1]

セルローストリアセテート(CTA)は、天然資源であるセルロースから合成される熱可塑性高分子であり、半世紀以上前から工業的に応用されているプラスチック材料である。長らく写真フィルムとしての用途が主要であったが、近年では CTA フィルムの高い耐熱性、力学物性、光透過率、および低い複屈折性などの性質が注目され、液晶ディスプレイ(LCD)の偏光板保護フィルムとして最も汎用的に使われている。しかし LCD 産業における急速な発展に伴い、光学フィルムも要求される機能も高性能化かつ多様化している。CTA フィルムにおいても、その光学特性の調節によるさらなる高性能・高機能化が求められている。

3-1-2 ポリマーフィルムにおける複屈折[2-4]

複屈折とは、その物質の屈折率 n の異方性であり、物質中を光が透過する時に、光の振動面によって屈折率が異なる現象である。一般的に、高分子材料における複屈折は式(3-1)で示される。

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad \dots(3-1)$$

ここで $n_{//}$ および n_{\perp} は、それぞれポリマー鎖の配向方向に平行または垂直な偏光面を持つ光線に対する屈折率である。高分子ポリマーを光学材料に用いる場合、その成形時に生じる配向複屈折が重要となる。配向複屈折は、射出成形や押出成形などにおいて、ポリマー鎖がせん断応力や引張応力を受けることで塑性変形し、ポリマー鎖を構成するモノマーユニットの分極方向がマクロ的に揃うことにより生じる。モノマーユニットの分極率異方性はその化学構造に起因するものであり、例えばカルボニル基やフェニル基などの官能基はその結合方向に沿って分極率が最大となる。ポリマー鎖がランダムに配列している場合、全体としての分極率はゼロとなる。しかし、ポリマー鎖が配向すると、各々のモノマーユニットの分極率楕円体はある一定方向に配向し、ポリマー鎖全体で分極率異方性を生じる。分極率の大きい方向ほど屈折率は大きくなるため、屈折率の差である複屈折は分極率の大きさと向きに依存する。分子鎖方向に対して分極率楕円体が平行に並ぶ場合は正の複屈折、垂直に並ぶ場合は負の複屈折と呼ばれる(Fig. 3-1)。

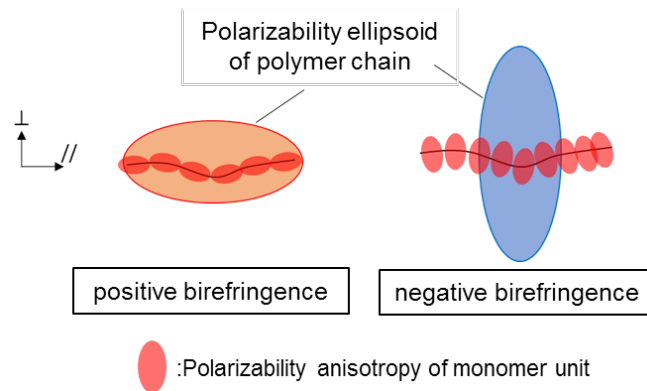


Fig. 3-1 Relationship between polarizability anisotropy of monomer unit and sign of orientation birefringence.

ポリマー鎖の配向により生じる配向複屈折(Δn)は、式(3-2)に示すように配向関数(F)および固有複屈折(Δn^0)の積によって表される。

$$\Delta n = F \cdot \Delta n^0 \quad \cdots(3-2)$$

固有複屈折はポリマー鎖が完全に配向したときの複屈折と定義され、式(3-3)により与えられる。

$$\Delta n^0 = \frac{2\pi}{9} \cdot \frac{(n_{ave} + 2)^2}{n_{ave}} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot N_A \Delta\alpha$$

$$\Delta\alpha = \alpha_x - \frac{\alpha_y + \alpha_z}{2} \quad \cdots(3-3)$$

ここで、 ρ は密度、 N_A はアボガドロ数、 n_{ave} は平均屈折率、 M は単位ユニットあたりの分子量、 α はそれぞれの方向の分極率を示す。

一方、配向関数 F は延伸方向とポリマー鎖軸のなす角度 θ (Fig. 3-2)を用いて式(3-4)で表される。

$$F = \frac{3\langle \cos \theta \rangle - 1}{2} \quad \cdots(3-4)$$

また、配向関数は赤外二色比($D = A_{//} / A_{\perp}$)により、式(3-5)で表される。

$$F = c \cdot \frac{D-1}{D+2} \quad \cdots(3-5)$$

ここで $A_{//}$ および A_{\perp} は、それぞれ延伸方向に平行および垂直な電場振動面をもつ偏光の吸光度である。 c は、赤外光を吸収する原子団の吸収モーメントベクトル M とポリマー鎖軸のなす角(β) (Fig. 3-2)による変数である。したがって、赤外二色比、 β および複屈折を測定することで、ポリマー鎖の配向度と固有複屈折の大きさを算出することができる。

実際の光学フィルムでは、その成形法や調製条件により分子鎖の配向方向や配向度が 3 次元的に異なる。そこで、着目する二方向における複屈折を評価することで、光学フィルムとしての複屈折性を評価する。一般的に、以下の式(3-6)および式(3-7)で定義される、面外複屈折(Δn_{th})および面内複屈折(Δn_{in})が用いられる。

$$\Delta n_{th} = \frac{n_x - n_y}{2} - n_z \quad \dots(3-6)$$

$$\Delta n_{in} = n_x - n_y \quad \dots(3-7)$$

ここで、 n_x, n_y はフィルム面に平行かつ互いに垂直な方向の屈折率、 n_z はフィルム面に垂直な方向の屈折率である(Fig. 3-3)。 n_x は延伸方向もしくはフィルム面内において最大の屈折率を示す方向に定められる。キャストフィルムのような面内方向に等方的なフィルムの複屈折評価には Δn_{th} 、延伸フィルムのような面内方向に異方性のあるフィルムでは Δn_{in} により評価する。

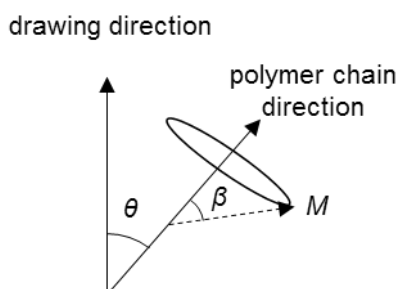
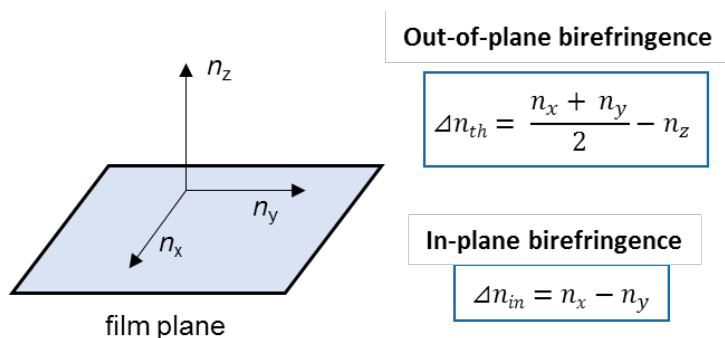


Fig. 3-2 Angles of polymer chain direction from drawing direction (θ) and of transition moment direction of infrared absorption band (M) from chain direction (β).



$\left[\begin{array}{l} n_x, n_y : \text{refractive indices within the film plane.} \\ n_z : \text{refractive index of the normal direction to the plane.} \end{array} \right]$

Fig. 3-3 Out-of-plane and in-plane birefringence of optical film.

3-1-3 CTA における配向複屈折の発現[4, 5]

一般的なポリマー鎖では、その分極率異方性は主に主鎖の配向で決定される。しかし、セルロールエステルの場合は主鎖の分極率異方性が小さいため、エステル側鎖のカルボニル基の配向方向が重要になると考えられている(Fig. 3-4)。したがって、セルロース系材料の複屈折性の発現機構を考察する場合、多糖主鎖の配向性だけでなく、側鎖の配向性と構造を考慮する必要がある。

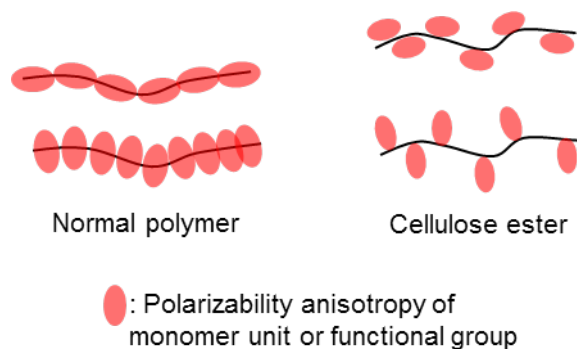


Fig. 3-4 Models of origin of polarizability anisotropy in normal polymer and cellulose ester.

3-1-4 複屈折の制御法

ポリマーの複屈折をなるべく低く抑えながら目的とする形状に成形加工するために、さまざまな手法が提案されている[2]。加工段階における手法として、溶液キャスト法や精密光学用射出成形法が挙げられる。溶液キャスト法はポリマー溶液を薄く膜上に展開し、溶媒を乾燥させて除去することにより成膜する方法である。キャストフィルムはポリマー鎖が面内方向へ等方的に配向するため、透過光に対する複屈折は非常に小さくなる。CTA フィルムの製法では、長らく溶液キャスト法による成形が主流となっている。また、精密光学用射出成形法では、熔融射出成形時の保圧時間や冷却時間を工夫することで、温度分布の不均一性や冷却時の歪みで生じるポリマー鎖の配向をなるべく小さくしている。一方、ポリマーが配向しても複屈折が大きくならないようなポリマーの開発も試みられている。この手法としては、逆の符号の配向複屈折をもつポリマー同士をブレンドする方法[6-8]、分子鎖方向に対して逆の分極率異方性を持つモノマーを共重合する方法[9]、主剤ポリマーと逆の複屈折性を持つ低分子量体やオリゴマーを添加する方法[10-12]などが挙げられる。

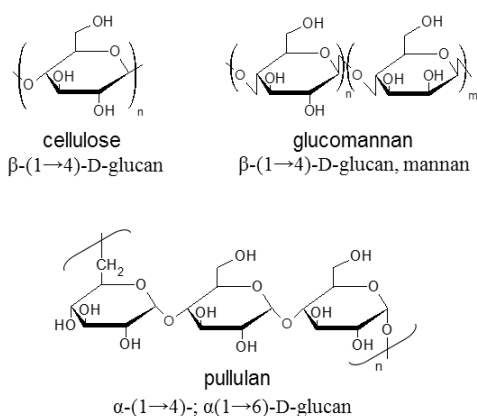
しかしながら、近年の光学フィルム技術の発達により、光学フィルムにはさらなる高性能化、高機能化が求められており、ゼロ複屈折性だけでなく複屈折を任意の大きさに調節できる手法が必要とされている。CTA の光学特性の改質手法としては、異なるエステル基を同時に導入する混合エステル化[13]、低分子量体

やオリゴマーの添加[14-16]、フィルム内でのナノスケールの空孔の作製[17]などが報告されている。これらの改質を行うことで、本来負の配向複屈折をもつ CTA を正の複屈折性へと変化させ、例えば複屈折の大きさや波長分散性の制御が必要とされる 1/4 波長板などの材料へと応用が可能となる。

3-1-5 グルコマンナンエステルおよびプルランエステル

本研究室では、天然由来の多糖類を化学的に誘導体化することで、プラスチック材料としての機能性を高めたバイオマスベースプラスチックの合成と物性評価を行ってきた。その代表的なものとして、コンニャク由来の多糖であるグルコマンナン[18-20]、微生物由来のプルラン[21]およびカードラン[22]、木材由来のキシラン[23-25]などのエステル誘導体が挙げられる。特に、直鎖状のアシル基で誘導体化したグルコマンナンエステル(GME)、およびプルランエステル(PLE)は、非晶性高分子でありながら高い耐熱性と力学物性をもち、フィルム成形における透明性も優れていることから、光学フィルムとしての応用が期待されている。

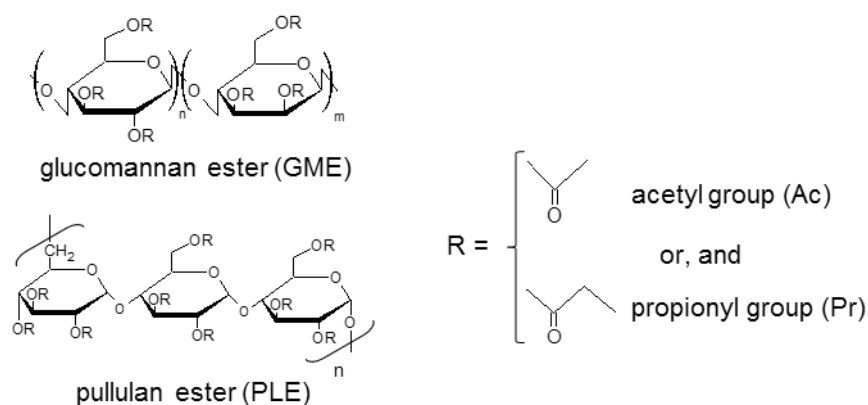
セルロースは D-グルコースが β -1,4-グリコシド結合したホモ多糖であるのに対し、グルコマンナンは D-グルコースと D-マンノースがランダムに β -1,4-グリコシド結合したヘテロ多糖、プルランは D-グルコースが α -1,4-, α -1,4-, α -1,6-の順に繰り返し結合した階段状のホモ多糖である(Scheme. 3-1)[26-30]。これらの天然多糖類の主鎖は、セルロースと同様に分極率異方性が小さいと考えられるため、エステル誘導体の複屈折に対して直接的な寄与をするわけではない。しかし、主鎖構造の違いによって、エステル側鎖の形態や配向に影響をおよぼすことが考えられる。したがって、多糖主鎖構造の違いは、結晶性や熱、機械物性だけでなく、光学特性においてもセルロースとは異なる性質を示す可能性があり、光学材料への応用に向けてより詳細な光学特性の評価が必要である。



Scheme 3-1 Chemical structures of cellulose, glucomannan and pullulan.

3-1-6 本研究の目的

本研究では、グルコマンナンおよびプルランの全ての水酸基がエステル化されたグルコマンナンエステル(GME)およびプルランエステル(PLE)を合成し、その光学異方性を評価した。導入するエステル基として、アセチル基(炭素数 $n=2$)およびプロピオニル基($n=3$)を用い、各多糖類に対してアセテート(Ac)、アセテートプロピオネート(AcPr)、プロピオネート(Pr)の3種類のエステル誘導体を合成した(Scheme 3-2)。これらの光学特性を測定し、セルロースエステルの光学特性に関する報告[3, 5]と比較することで、多糖エステル誘導体の光学特性における主鎖構造の影響を評価した[31]。



Scheme 3-2 Chemical structures of glucomannan ester (GME) and pullulan ester (PLE).

3-2 実験

3-2-1 試料および試薬

グルコマンナン試料は清水化学(株)から提供して頂いた精製コンニャクグルコマンナン Propol[®]A を用いた。プルランは東京化成工業(株)から購入した。合成および分析に用いた酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)、メタノール、エタノール、クロロホルムは、和光純薬工業(株)製の試薬を用いた。

3-2-2 グルコマンナンエステル(GME)およびプルランエステル(PLE)の合成

グルコマンナンおよびプルランは、あらかじめ水に溶解させた後凍結乾燥を行った。所定量のカルボン酸(酢酸 100 mL, or 酢酸/プロピオン酸 43.4 mL/56.6 mL, or プロピオン酸 100 mL)と TFAA 100 mL を 50 °C で 20 分攪拌した後、乾燥させたグルコマンナンもしくはプルラン 2 g を加え、50 °C で 2 時間程度攪拌することで均一溶液を得た。反応液を水 500 mL、メタノール 1000 mL の混合溶液に攪拌しながら加え、化合物を沈殿させた。沈殿物を吸引ろ過で回収後、クロロホルム 150 mL に溶解し、再び水/メタノールに加えて沈殿させた。同様の操作で溶解、再沈殿を 3 回繰り返して、沈殿物を精製した。回収した沈殿物は真空デシケータ内で一昼夜乾燥した。

3-2-3 核磁気共鳴分光測定 (¹H-NMR)

¹H-NMR は JNM-A500(日本電子)を用いて測定した。サンプルを重クロロホルム-*d* に溶解し、25 °C で測定した。内部標準物質としてテトラメチルシラン($\delta=0$)を用いた。

3-2-4 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

GPC 分析により、各多糖誘導体の分子量を算出した。測定には島津(株)製の液体クロマトグラフィーシステム(CBM-20A, DGU-20A3, Lc-6Ad, SIL20ACHT, CTO 201A, RID-10A)、および昭和電工製カラム(K-806M, K-802)を用いた。移動相としてクロロホルム(HPLC grade)を使用し、流速 0.8 mL/min、カラム温度 40 °C に設定した。分子量標準物質として、ポリスチレンスタンダード(昭和電工)を用いた。

3-2-5 キャストフィルムの作製

ソルベントキャスト法により GME および PLE のキャストフィルムを作製した。合成した各種多糖エステルの 4 wt%クロロホルム溶液(グルコマンナンエステルでは 2 wt%)を調製し、直径 50 mm のテフロンシャーレに約 6.4 g (2 wt%溶

液では 12.8 g)を注いでキャストした。キャスト中は精密天びん上で重量減少を測定し、クロロホルムの揮発速度を算出した。得られたフィルムは真空デシケータ内で真空乾燥した。

3-2-6 示差走査熱量測定 (DSC)

DSC 測定は DSC 8500 (Perkin Elmer)を用いて測定した。多糖エステル試料約 1.5 g をアミルニウムパンに封入して測定試料とした。測定は窒素雰囲気下で行った。まず-30℃に冷却後、-30℃から 300℃まで 100℃/min で昇温して 30 秒間保持することでサンプルを完全に溶解させた(First run)。続いて-200℃/min で-30℃まで急冷し、5 分間保持した後、再度 300℃まで 100℃/min で昇温した(Second run)。Second run のサーモグラムからガラス転移点(T_g)を読み取った。

3-2-7 動的粘弾性測定 (DMA)

測定装置は Rheogel-E4000[UBM]を用いた。試験片として 5 × 20 mm に切り出したキャストフィルムを使用し、引張モード、温度範囲 0 - 250℃、昇温速度 5℃/min、周波数 10 Hz、歪み 0.03%とし、窒素雰囲気下で測定した。

3-2-8 キャストフィルムの平均屈折率の測定

種々の多糖エステルフィルムの平均屈折率(n_{ave})は、アッベ屈折計 ATAGO 1T を用いて測定した。測定波長は 589 nm の短波長とし、中間液として 1-ブロモナフタレンを用いた。以下、フィルムの n_{ave} は延伸倍率、波長によらず一定値として複屈折の算出に用いた。

3-2-9 キャストフィルムの面外複屈折測定

多波長形位相差測定装置 KOBRA-WPR(王子計測機器)を用いて、キャストフィルムの面外複屈折(Δn_{th})の波長分散性を測定した。単波長(449.9, 498.0, 548.0, 588.8, 628.8, 751.0 nm)の光を照射して、各波長における試料の光学軸、位相差の測定と複屈折の算出を行った。

3-2-10 熱延伸フィルムの作製

短冊状に切り出したキャストフィルム(10 × 20 mm)をガラス転移温度以上で加熱一軸延伸し、延伸フィルムを作製した。装置として加熱一軸延伸機 S100-DVE3(UBM)を用いた。試験片のつかみ間長 10 mm、幅 10 mm、引張速度 0.5 mm/s とし、延伸比 1.5 まで応力-歪みを測定しながら延伸した。

3-2-11 延伸フィルムの面内複屈折測定

25 °C, 50 %RH で調湿した延伸フィルムを用い、面内複屈折(Δn_{in})を測定した。測定には KOBRA-WPR(王子計測機器)を用い、単波長(449.9, 498.0, 548.0 588.8, 628.8, 751.0 nm)の光を照射して、各波長における複屈折の算出を行った。

3-2-12 延伸フィルムの赤外二色性測定

25 °C、50%RH 下で調湿した延伸フィルムに対し、赤外偏光による FT-IR 測定を行うことで赤外二色性を分析した。装置には NICOLET6700 (Thermo Fisher Scientific Inc.)および偏光フィルター(窓材 KRS-5)を用いた。フィルムの延伸方向に対して平行もしくは垂直な電場振動面をもつ赤外偏光を照射することで、平行方向の吸光度($A_{//}$)および垂直方向の吸光度(A_{\perp})をそれぞれ観測し、赤外二色比 [$D = A_{//} / A_{\perp}$]を算出した。

3-3 結果と考察

3-3-1 GME および PLE の合成

各種多糖エステルの合成は、TFAA およびカルボン酸を用いた不均一反応により行った[19-21, 32]。生成物はいずれも白色の粉体であり、収率は 80%程度であった。グルコマンナンおよびプルランのエステル誘導体として、それぞれアセテート(Ac)、アセテートプロピオネート(AcPr)、プロピオネート(Pr)を作製した。アセテートプロピオネート混合エステルでは、試薬として酢酸、プロピオン酸を等モル量混合することで合成した。

合成の確認と置換度の算出には、¹H-NMR スペクトルを用いた。Fig. 3-5 に各種多糖エステルの ¹H-NMR スペクトルを示す。アセチル基のメチルプロトンのピーク面積[Ac-CH₃]、プロピオニル基のメチルプロトンのピーク面積[Pr-CH₃]およびリングプロトンのピーク面積[Ring-H]から、全体の置換度(DS_{total})を式(3-8)により算出した。また、アセチル基の置換度(DS_{Ac})およびプロピオニル基の置換度(DS_{Pr})はそれぞれ式(3-9)および式(3-10)を用いて算出した。

$$DS_{\text{total}} = \frac{[\text{Ac-CH}_3] + [\text{Pr-CH}_3]}{3} \div \frac{[\text{Ring-H}]}{7} \quad \dots(3-8)$$

$$DS_{\text{Ac}} = DS_{\text{total}} \times \frac{[\text{Ac-CH}_3]}{[\text{Ac-CH}_3] + [\text{Pr-CH}_3]} \quad \dots(3-9)$$

$$DS_{\text{Pr}} = DS_{\text{total}} \times \frac{[\text{Pr-CH}_3]}{[\text{Ac-CH}_3] + [\text{Pr-CH}_3]} \quad \dots(3-10)$$

Table 3-1 に、合成した多糖エステルの名称、略称、置換度(DS_{Ac}, DS_{Pr})、分子量と多分散度(M_n , M_w , M_w/M_n)、および DSC で観測されたガラス転移点温度(T_g)を示す。いずれのサンプルでも DS_{total} は 3 となり、水酸基は完全にエステル化されていた。分子量は、GMEs が重量平均で 50 万程度、PLEs が 30 万程度であった。DSC 測定では各種エステル誘導体に対しガラス転移点(T_g)のみが観測されており、従来の報告通り GMEs および PLEs は非晶性高分子であった[20, 21]。

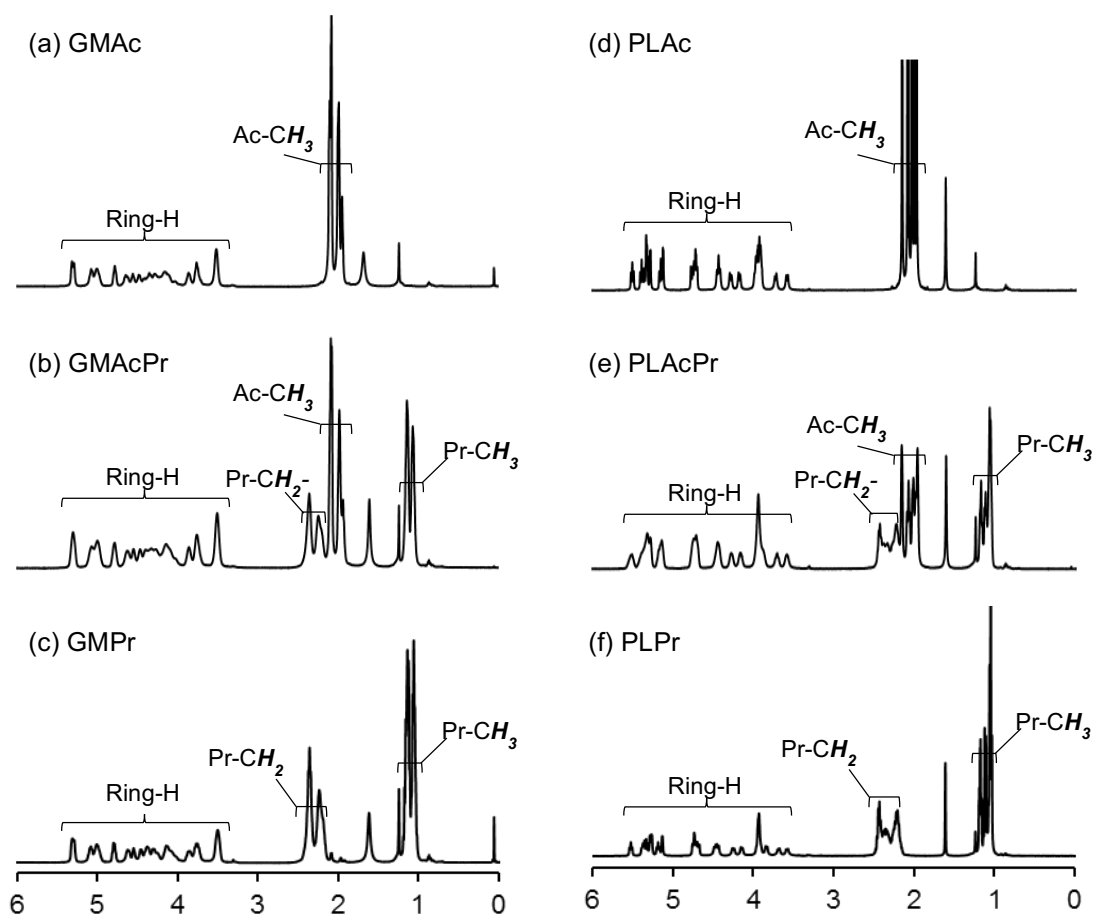


Fig. 3-5 $^1\text{H-NMR}$ spectra of polysaccharide esters: (a)-(c) glucomannan acetate, acetate propionate, propionate, (d)-(f) pullulan acetate, acetate propionate, propionate.

Table 3-1 Characteristics of polysaccharide esters.

Sample	Abbreviation	$\text{DS}_{\text{Ac}}^{\text{a}}$	$\text{DS}_{\text{Pr}}^{\text{a}}$	M_w^{b} ($\times 10^5$)	M_n^{b} ($\times 10^5$)	M_w/M_n	T_g^{c} ($^{\circ}\text{C}$)
Glucomannan acetate	GMAc	3.0	-	5.17	2.32	2.23	179
Glucomannan acetate propionate	GMAcPr	1.6	1.4	7.35	3.02	2.43	161
Glucomannan propionate	GMPr	-	3.0	4.87	2.02	2.41	136
Pullulan acetate	PLAc	3.0	-	3.16	1.29	2.45	164
Pullulan acetate propionate	PLAcPr	1.6	1.4	3.17	1.44	2.21	139
Pullulan propionate	PLPr	-	3.0	3.03	1.54	1.97	118

^a Calculated by $^1\text{H-NMR}$ spectra.

^b Estimated by GPC using polystyrene standards.

^c Observed by DSC.

3-3-2 キャストフィルムの作製

キャストフィルムにおける面外複屈折の発現は、溶液キャスト時の溶媒揮発に伴う圧縮応力により、溶液中のポリマー鎖が面内方向に配向することが原因とされる(Fig. 3-6)[33]。CTA キャストフィルムの調製に関する報告では、揮発速度が速いと複屈折は大きく、揮発速度が遅いと複屈折は小さくなることが示されている[34]。これは乾燥速度が速いとポリマー鎖が応力の影響を強く受け、より面内方向に配向するためである。そのため、キャストフィルムの調製条件を揃えるには溶媒の揮発速度を一定にする必要がある。

例として Fig. 3-7 に GMPr のフィルム調製時の重量減少曲線、Fig. 3-8 に GMPr のキャストフィルムの画像、Table 3-2 にキャストフィルム調製時の溶液濃度、溶液量、溶媒の揮発速度、およびアッベ屈折計から測定した平均屈折率(n_{ave})を示す。また、Table 3-3 に汎用ポリマーフィルムの屈折率を示す[2]。重量減少曲線はキャスト開始とともにほぼ線形に増加し、3 時間程度でほとんどの溶媒が揮発した。溶媒の揮発速度は 74 - 82 mg/min 程度であり、試料ごとの大きな差はみられなかった。よってキャストフィルム調製条件はほぼ一定とみなした。得られたフィルムは無色、透明であり、厚さ 100 μm 程度であった。アッベ屈折計により求めた平均屈折率(n_{ave})は 1.46-1.48 程度であり、工業的に用いられている CTA フィルムとほぼ同等の値を示した。

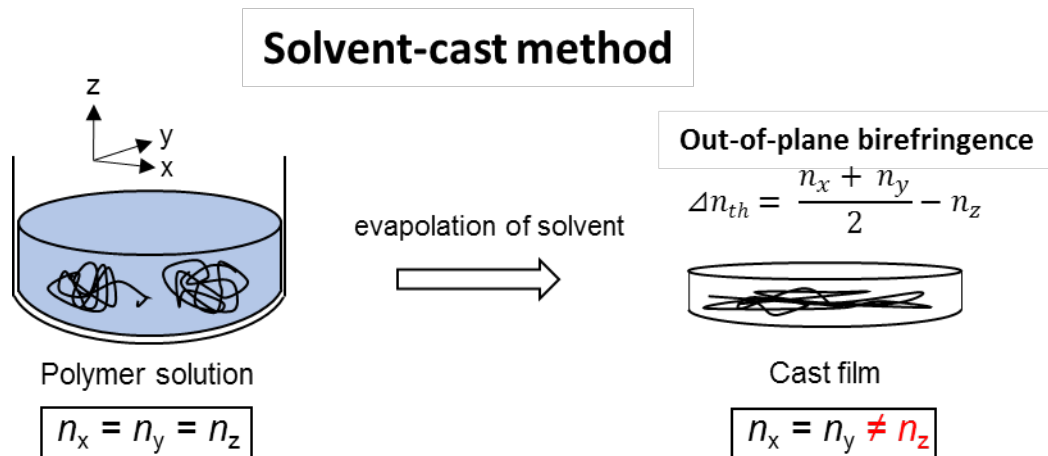


Fig. 3-6 Appearance of out-of-plane birefringence of film by solvent-cast method.

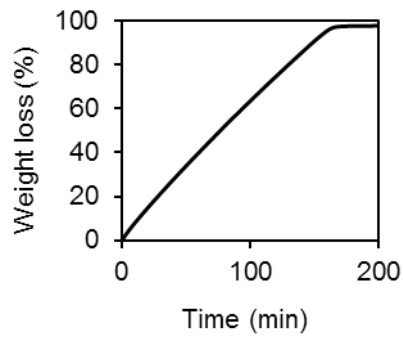


Fig. 3-7 Representative growth curve of the weight loss (%) for GMPr solution.

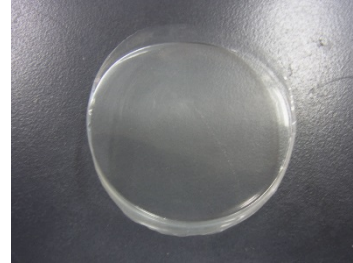


Fig. 3-8 Representative image of cast film of GMPr.

Table 3-2 Preparation of solvent cast films.

	solution concentration (wt%)	solution weight (g)	evaporation rate (mg / min)	average refractive index (n_{ave})
GMAc	2	12.71	78.5	1.48
GMAcPr	2	12.76	80.4	1.47
GMPr	2	13.18	81.7	1.48
PLAc	4	6.40	76.3	1.48
PLAcPr	4	6.32	74.3	1.47
PLPr	4	6.35	74.4	1.46

Table 3-3 Refractive indices of industrial polymer films [2].

	refractive index
inorganic glass	1.42-1.92
PMMA	1.49
polycarbonate	1.59
polystyrene	1.48
Cellulose triacetate	1.47-1.48

3-3-3 キャストフィルムの面外複屈折

Fig. 3-9 に、報告されているセルロースアセテート(CTA)およびセルロースプロピオネート(CTP)のキャストフィルムの面外複屈折の波長分散性を示した[3, 5]。CTA および CTP は正の面外複屈折($(n_x + n_y)/2 > n_z$)を示すことが知られており、フィルム内の分子鎖全体の分極率異方性はフィルム面内方向(x-y 面)に向いていると示唆されている。これは、分極率の高いカルボニル基(C=O)の結合方向が、フィルムの面内方向に傾いていることが原因と考えられる。CTA と CTP では波長に対する複屈折の大きさの変化(波長分散性)が異なっている。この具体的な原因は不明であるが、エステル基や結晶構造の違いによるカルボニル立体配座への影響に起因すると考えられている。

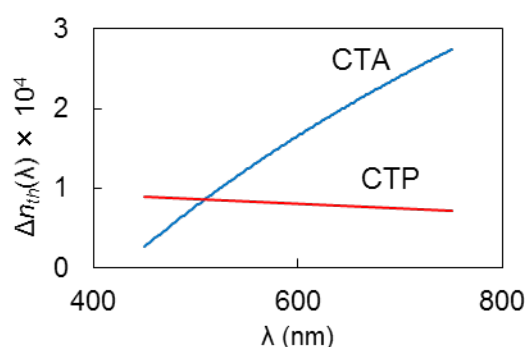


Fig. 3-9 Wavelength dispersion of out-of-plane birefringence for cellulose acetate (CTA) and cellulose propionate (CTP) cast films.

Fig. 3-10 に今回測定した GMEs および PLEs の面外複屈折の波長分散性を示した。GMEs の面外複屈折では、いずれも CTA と類似した複屈折の大きさと波長分散性を示した。エステル基としてプロピオニル基の導入量が増えることにより、GMEs の面外複屈折はわずかに減少した。セルロースエステルと異なり、異なるエステル構造においても複屈折値の波長分散性はほぼ同様の傾向を示していた。GME は非晶性高分子であるため、結晶系や充填構造の違いによるカルボニル立体配座への影響がなく、エステル基の長さにより単調に複屈折挙動が変化するものと考えられる。

一方、PLEs ではエステル基の構造、波長にかかわらず、非常に小さい値の面外複屈折を示した。すなわち、フィルム内におけるポリマー分子鎖全体の分極率異方性が小さいことを示唆している。後述する配向複屈折および赤外二色比測定から、プルランエステルの低い面内複屈折は分子鎖の配向性が低いことに起因すると考えられる。

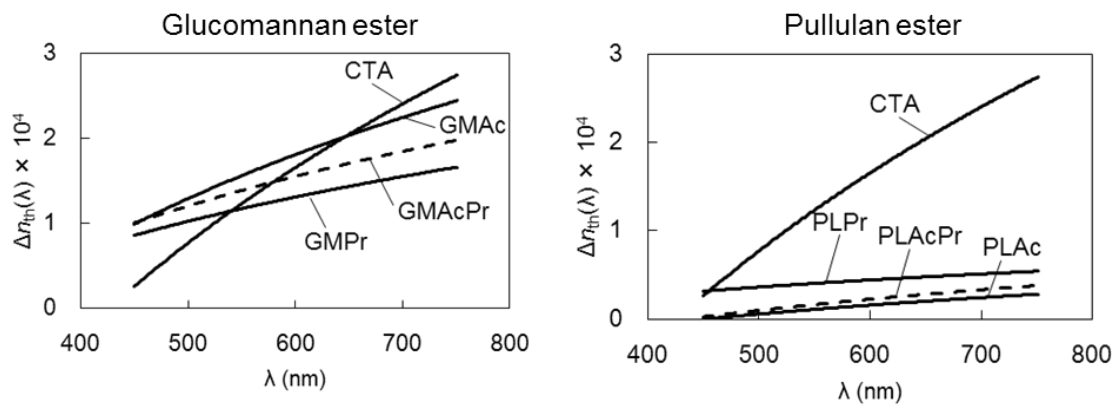


Fig. 3-10 Wavelength dispersion of out-of-plane birefringence for glucomannan esters (GMEs) and pullulan esters (PLEs) cast films.

* Danjo, T. *et al.* (2017) *Scientific Report*, 7, 46342

3-3-4 熱延伸フィルムの作製

ポリマー鎖の配向により生じる配向複屈折(Δn)は、式(3-2)に示したとおり配向関数(F)と固有複屈折(Δn^0)の積で表される。したがって、分子鎖の配向した延伸フィルムを作製し、複屈折および配向度を測定することで、その材料の固有複屈折(Δn^0)の算出や複屈折がどのように発現しているかを考察することができる。

一般的に、延伸フィルムではポリマー鎖が延伸方向に配列するため、延伸方向(x)と垂直方向(y)における屈折率異方性(面内複屈折)が生じる。キャストフィルムの加熱一軸延伸による面内複屈折の発現様式を Fig. 3-11 に示す。

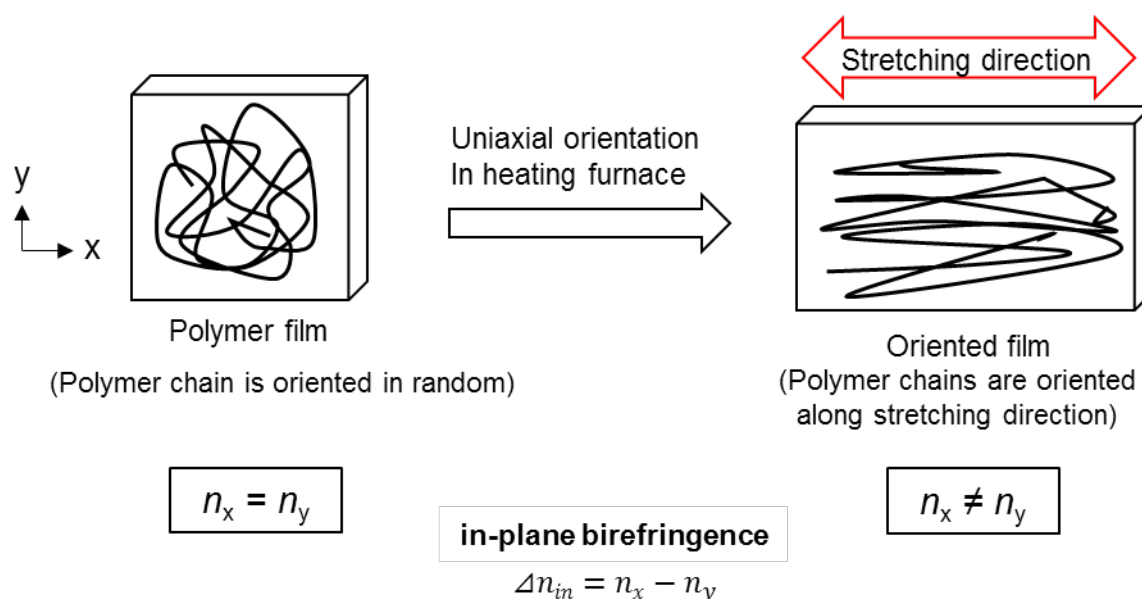


Fig. 3-11 Appearance of in-plane birefringence of polymer film by orientation.

高分子を T_g 以上の温度で延伸すると、引張応力(σ)とともに複屈折(Δn)が生じ、両者の大きさには式(3-11)に示す比例関係が成り立つ(応力光学則)。

$$\Delta n = C \cdot \sigma \quad \dots(3-11)$$

ここで C は応力光学係数とよばれ、高分子鎖の一次構造に由来する分極率異方性により決まる定数とされている。種々の多糖エステルから作製した延伸フィルムの複屈折性を比較する場合、フィルム延伸時の応力をなるべく一定にすることが望ましい。

本研究では、各種多糖エステルの DMA 測定において、貯蔵弾性率 $E' = 100 \sim 10 \text{ MPa}$ となるような温度範囲($> T_g$)で熱延伸フィルムを作製した。この際、同多糖エステル間で延伸時の応力がなるべく一定となるような温度をそれぞれ選択することで、応力値の違いによる複屈折への影響を小さくした。Table 3-4 に各 GMEs, PLEs の DMA の測定で $E' = 100, 10 \text{ MPa}$ を示す温度、選択した延伸温度、

1.5倍延伸時の応力を示した。また、Fig. 3-12に各多糖エステルのDMAサーモグラム、Fig. 3-13に熱延伸時の応力-歪み曲線を示す。Table 3-4に示す温度で延伸することにより、1.5倍延伸時の応力がGMEsでは2MPa程度、PLEsでは0.27MPa程度に揃った延伸フィルムを作製した。この値は T_g 以上の温度で延伸したCTAフィルムの応力値(14MPa, 215°C)と比べてかなり小さく[3]、各多糖エステルの応力レベルを一致させることは困難であった。GMEおよびPLEは非晶性高分子であり、熱延伸中に分子鎖の移動による配向緩和が起こるため、延伸応力が小さくなったと思われる。

Table 3-4 Preparation of oriented film.

	Temperature (°C)*		Drawing temperature (°C)	Stress at 1.5 strain (MPa)
	E' = 100MPa	E' = 10MPa		
GMAc	178	193	183	2.2
GMAcPr	166	178	166	2.2
GMPr	144	155	144	1.9
PLAc	159	169	168	0.25
PLAcPr	149	156	149	0.27
PLPr	127	133	127	0.28

* Observed by DMA measurement.

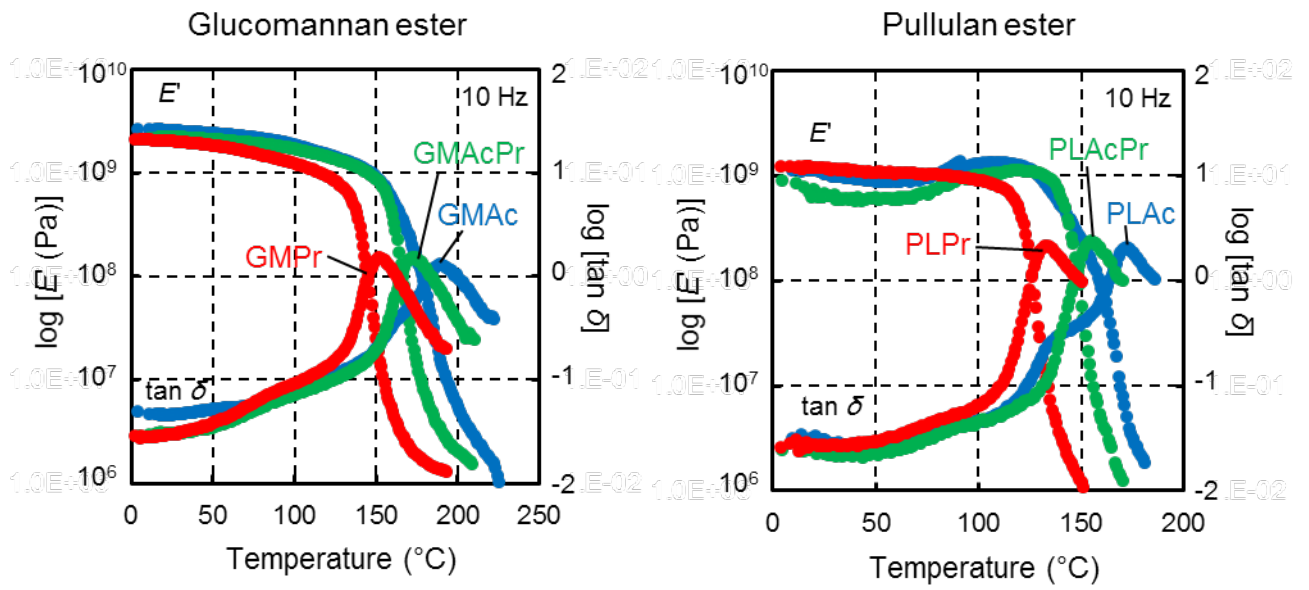


Fig. 3-12 DMA thermograms of GMEs and PLEs.

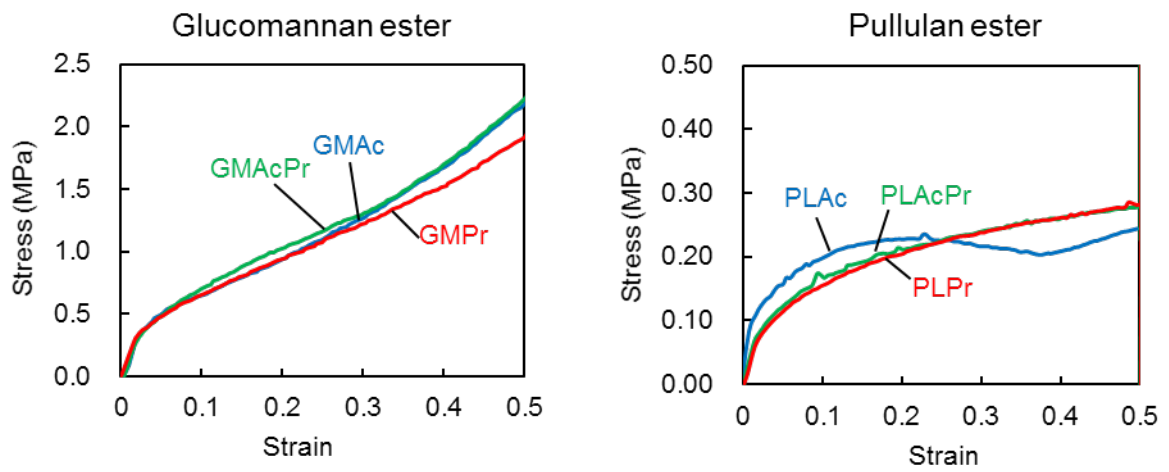


Fig. 3-13 Stress-strain curves of GMEs and PLEs films hot-drawn with a draw ratio of 1.5.

3-3-5 延伸フィルムの面内複屈折

Fig. 3-14 に、報告されている CTA および CTP の延伸フィルムの面内複屈折を示す[3, 5]。延伸条件は本研究における延伸速度、延伸倍率と同様である。延伸温度と 1.5 倍延伸時の応力は、それぞれ CTA で 215 °C、14MPa、CTP で 170 °C、4.3 MPa である。CTA ではフィルム成形時の結晶形成が早く、フィルム中の結晶が延伸時に架橋点として作用するため、延伸応力が高くなるとされている。その結果、ポリマー鎖の配向度が大きくなり、複屈折の絶対値も大きな値を示していると思われる。CTA および CTP の面内複屈折はいずれも負の値を示しており、延伸方向の屈折率($n_{//}$)が垂直方向の屈折率(n_{\perp})よりも小さいことを意味する($n_{//} < n_{\perp}$)。これは、分極率の大きいカルボニル結合が延伸方向に対して垂直に配向しているためだと考えられる。

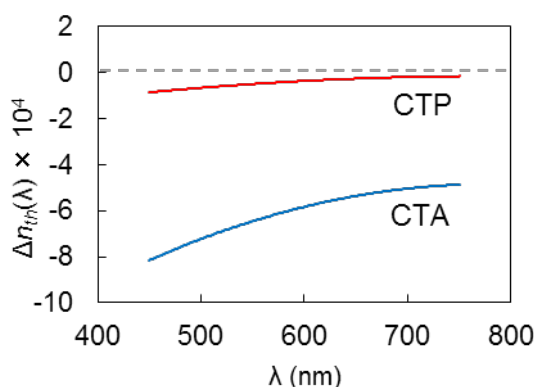


Fig. 3-14 Wavelength dispersion of in-plane birefringence for cellulose acetate (CTA) and cellulose propionate (CTP) oriented films.

Fig. 3-15 に GMEs および PLEs の延伸フィルムの面内複屈折を示した。GMEs では GMAc が正の面内複屈折、GMPr が負の面内複屈折を示し、GMAcPr はその中間の値を示した。波長分散性はセルロースエステルに近いが、エステル基の違いにより複屈折の正負が変わっているのは特異的である。特に GMAc では CTA と複屈折の符号が異なるため、構成糖の違いによる影響が考えられる。一般的に、異なる複屈折異方性を持つ構成単位が複数存在する場合、観測される複屈折値は各構成単位の複屈折値を足し合わせたものになる。例えば、CTA(アセチル置換度[DS]=2.96)およびセルロースジアセテート(CDA:DS=2.41)の配向複屈折を比較した場合、CDA に存在する水酸基が強い正の複屈折を示すため、CTA では負であった複屈折が CDA では正の複屈折にシフトすることが報告されている[4]。CTA と GMAc を比較すると、CTA はグルコース残基のみが $\beta(1\rightarrow4)$ 結合した構造をもつものに対し、GMAc ではグルコース残基とマンノース残基が $\beta(1\rightarrow4)$ 結合した共重合体になっている。グルコース残基とマンノース残基では 2 位の炭素に結合するエステル基の立体配置が異なるため、グルコース残基とは異な

る複屈折異方性を示すと考えられる。今回の結果を考慮すると、GMEにおけるアセチルマンノース残基は正の複屈折性を示す要因になっていると考えられる。しかし結晶性の違い、分子量、共重合化による分子鎖運動の違いなどの影響も考慮する必要があるため、より複雑な考察が必要である。

PLEs ではいずれも非常に小さい複屈折値が観測された。キャストフィルムでも面外複屈折が小さかったこと、熱延伸時の引張応力が小さかったことを考慮すると、PLE の分子鎖は他の多糖エステルに比べて配向緩和時間が短く、フィルム内の分子鎖の配向が小さいと考えられる。そのため、全体の複屈折も低い値を示したと思われる。PLEs 間では、Pr 成分が多いと複屈折の絶対値がわずかに大きくなっており、エステル鎖の違いによる屈折率異方性の変化が観測された。

分子鎖配向度の影響を除いて複屈折値の波長分散性(波長変化に対する複屈折値のばらつき)を考察するため、各波長での複屈折値($\Delta n_{in}(\lambda)$)を $\lambda=588\text{nm}$ の値($\Delta n_{in}(588)$)で割った規格化グラフを Fig. 3-16 に示す。PLEs は CTA、CTP と比べて複屈折値の波長分散性が小さいことから、PLEs 延伸フィルムは複屈折値だけでなく波長分散性も小さいことが分かった。

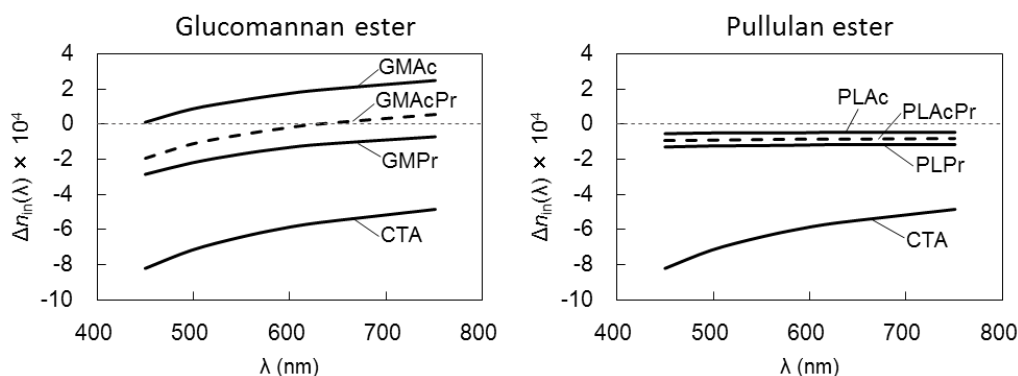


Fig. 3-15 Wavelength dispersion of in-plane birefringence for GMEs and PLEs oriented films.

* Danjo, T. *et al.* (2017) *Scientific Report*, 7, 46342.

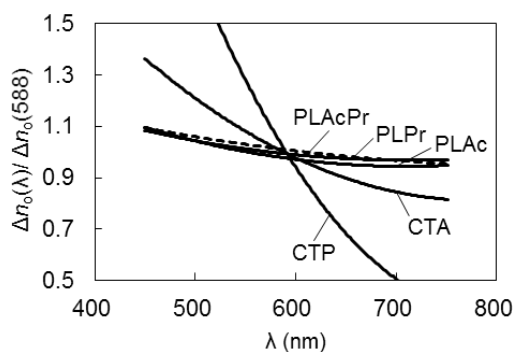


Fig. 3-16 Normalized oriented birefringence for PLE and CTA oriented films.

* Danjo, T. *et al.* (2017) *Scientific Report*, 7, 46342.

3-3-6 赤外二色比測定

作製した延伸フィルムに対し赤外二色比測定を行うことで、各多糖エステルにおける多糖主鎖の配向性を評価した。本研究では、 $880\text{-}905\text{ cm}^{-1}$ に観測されるピラノース環の骨格振動にともなう吸収バンド[13, 35] を対象とし、その赤外二色比を測定した。配向関数 F は式(3-5)に示したとおり、赤外二色比($D = A_{//} / A_{\perp}$)と関数(c)で表される。

$$F = c \cdot \frac{D-1}{D+2} \quad \dots(3-5)$$

多糖の骨格振動に由来するピークに注目する場合、 c はエステル基の種類によらず一定であると考えられる。したがって多糖分子鎖の配向性は、 $(D-1)/(D+2)$ の値の比較により簡易的に評価できる。 $(D-1)/(D+2)$ は $-1/2 \sim 1$ の間の値をとり、注目する赤外吸収モーメントが延伸方向に対して完全に平行な場合は1、完全に垂直な場合は $-1/2$ 、ランダムな場合は0となる。セルロースエステルの $880\text{-}905\text{ cm}^{-1}$ における吸収モーメントは、延伸方向に対して垂直方向に傾いている($A_{//} < A_{\perp}$)と報告されており、 $(D-1)/(D+2) < 0$ となる。

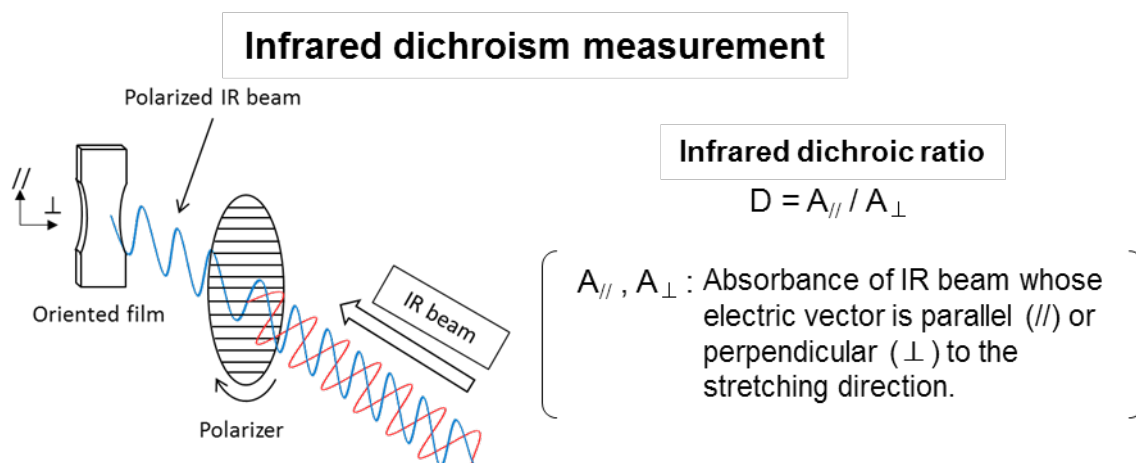


Fig. 3-17 Infrared dichroism measurement and infrared dichroic ratio.

Fig. 3-17 に赤外二色比の測定の概略図を示す。測定では、KRS-5 偏光板を用いて偏光した赤外光を、フィルム延伸方向に平行および垂直に照射し、それぞれの吸光度から二色比を算出した。

Fig. 3-18 に GMEs, PLEs の赤外二色スペクトル、Table 3-5 に赤外二色比 D および $(D-1)/(D+2)$ の値を示す。また、参考値として CTA 延伸フィルム($M_w = 1.07 \times 10^5$, 延伸温度 $215\text{ }^{\circ}\text{C}$)の赤外二色比を示す。GMEs および PLEs の二色スペクトルでは、いずれも $880 - 905\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが $A_{//} < A_{\perp}$ となり、セルロースエステルと同様の傾向を示した。したがって、ピラノース骨格振動による赤外吸収モーメントは GME および PLE でも延伸方向に対して垂直に傾いていることが

分かる。

(D-1)/(D+2)の絶対値を比較すると、PLEs は他の多糖エステルに比べて顕著に小さい値を示した。これは PL 主鎖の配向性が他の多糖エステルより低いことを示唆する。この結果は、複屈折の低さや延伸時の応力の低さから予測されたことと一致する。一方、GMEs は CTA より大きな値を示した。今回合成した GMEs が 50 万以上の高い分子量を有すること、また結晶領域を持たないため T_g 以上の温度で延伸応力がより均一に分散することなどが、GME 分子鎖の配向度上昇に寄与したと思われる。

今回の二色比の結果から、多糖主鎖構造の違いやエステル構造の違いによる延伸時の配向性への影響が示された。複屈折の発現と分子鎖配向性の関連についてより厳密な考察を行うには、分子量の違いや各多糖鎖における骨格振動吸収モーメントの方向、緩和時間などの影響を考慮する必要がある。

Table 3-5 Infrared dichroic ratio of GMEs, PLEs, and CTA.

	infrared dichroic ratio $D = A_{\parallel} / A_{\perp}$	(D-1)/(D+2)
GMAc	0.7418	-0.0942
GMAcPr	0.6707	-0.1233
GMPr	0.7446	-0.0931
PLAc	0.9560	-0.0149
PLAcPr	0.9242	-0.0259
PLPr	0.9488	-0.0174
CTA	0.8511	-0.0522

* Danjo, T. *et al.* (2017) *Scientific Report*, 7, 46342

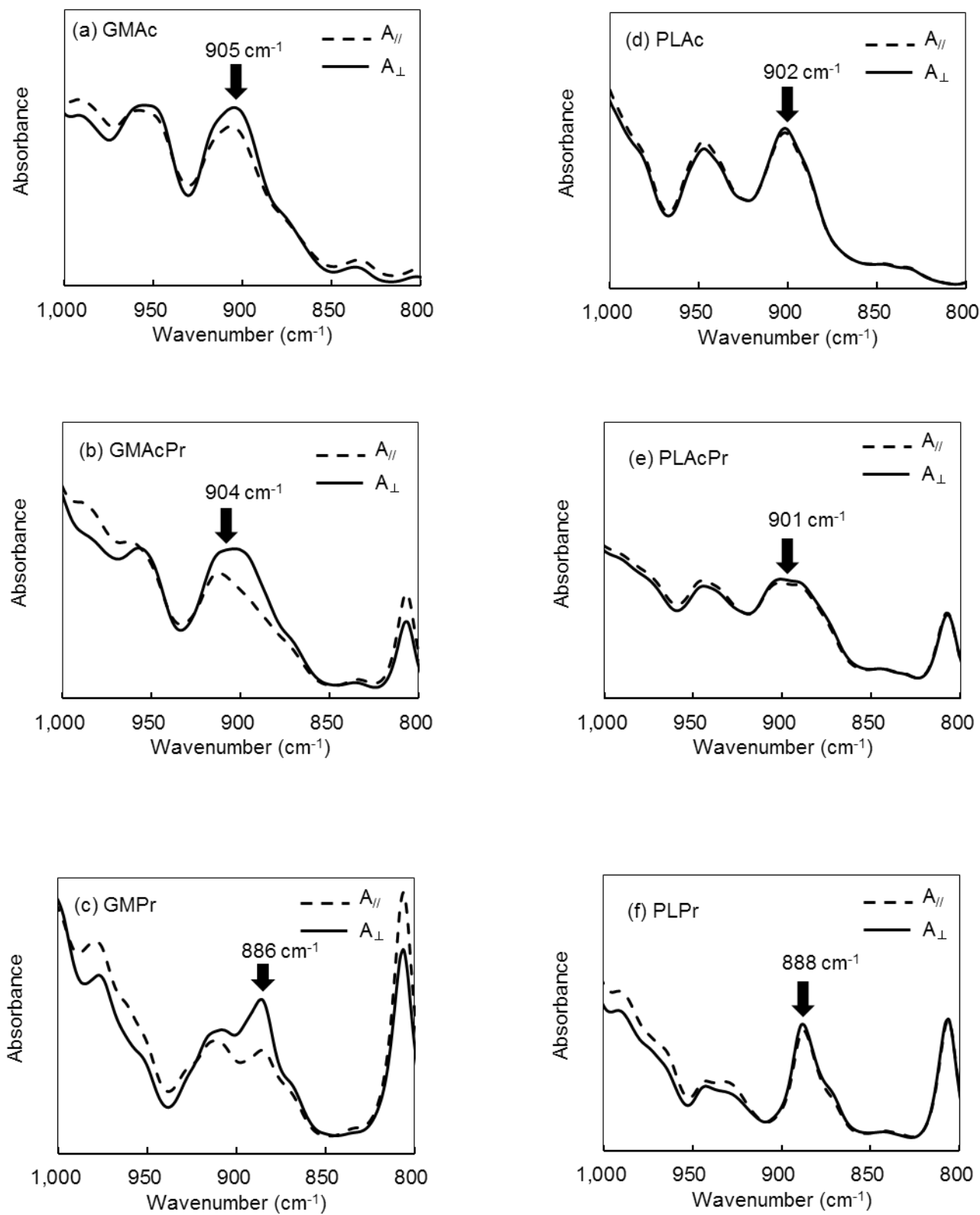


Fig. 3-18 Absorbance of polarized infrared for oriented films for (a) GMAc, (b) GMPr, (c) GMPr, (d) PLAc, (e) PLAcPr, (f) PLPr: A_{//} (dotted line); and A_⊥ (solid line).

3-4 結言

本章では、天然多糖類であるグルコマンナンおよびプルランから、グルコマンナンエステル(GME)およびプルランエステル(PLE)を合成し、その光学特性について評価した。

キャストフィルム成形時の面外複屈折は、GMEs では正の複屈折を示し、セルロースアセテート(CTA)と類似の傾向を示した。一方 PLEs で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面内複屈折では、セルロースエステル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。PLEs 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。

参考文献

- [1] 磯貝明. セルロースの科学: 朝倉書店.
- [2] 小池康博, 多加谷明広. フォトニクスポリマー: 共立出版; 2004.
- [3] 島田光星. 天然多糖高分子化合物の光学異方性とその制御. 2013 年度修士論文. 北陸先端科学技術大学院大学 2014.
- [4] Yamaguchi M, Okada K, Manaf MEA, Shiroyama Y, Iwasaki T, Okamoto K. Extraordinary Wavelength Dispersion of Orientation Birefringence for Cellulose Esters. *Macromolecules*. 2009;42:9034-40.
- [5] Shimada H, Kiyama A, Phulkerd P, Yamaguchi M. Anomalous Optical Anisotropy of Oriented Cellulose Triacetate Film. *Nihon Reoroji Gakkaishi*. 2016;45:19-24.
- [6] Saito H, Inoue T. Chain Orientation and Intrinsic Anisotropy in Birefringence-Free Polymer Blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 1987;25:1629-36.
- [7] Hahn BR, Wendorff JH. Compensation Method for Zero Birefringence in Oriented Polymers. *Polymer*. 1985;26:1619-22.
- [8] Yamaguchi M, Masuzawa K. Birefringence control for binary blends of cellulose acetate propionate and poly(vinyl acetate). *European Polymer Journal*. 2007;43:3277-82.
- [9] Koike Y, Yamazaki K, Ohkita H, Tagaya A. Zero-Birefringence Optical Polymer by Birefringent Crystal and Analysis of the Compensation Mechanism. *Macromolecular Symposia*. 2006;235:64-70.
- [10] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y. Zero-birefringence polymer by the anisotropic molecule dope method. *Appl Opt*. 2001;40:3677-83.
- [11] Tagaya A, Ohkita H, Mukoh M, Sakaguchi R, Koike Y. Compensation of the birefringence of a polymer by a birefringent crystal. *Science*. 2003;301:812-4.
- [12] Ohkita H, Tagaya A, Koike Y. Preparation of a Zero-Birefringence Polymer Doped with a Birefringent Crystal and Analysis of Its Characteristics. *Macromolecules*. 2004;37:8342-8.
- [13] Yamaguchi M, Iwasaki T, Okada K, Okamoto K. Control of optical anisotropy of cellulose esters and their blends with plasticizer. *Acta Materialia*. 2009;57:823-9.
- [14] Songsurang K, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M. Control of three-dimensional refractive indices of uniaxially-stretched cellulose triacetate with low-molecular-weight compounds. *European Polymer Journal*. 2014;59:105-12.
- [15] Abd Manaf ME, Miyagawa A, Nobukawa S, Aoki Y, Yamaguchi M. Incorporation of low-mass compound to alter the orientation birefringence in cellulose acetate propionate. *Optical Materials*. 2013;35:1443-8.
- [16] Nobukawa S, Hayashi H, Shimada H, Kiyama A, Yoshimura H, Tachikawa Y, et al. Strong Orientation Correlation and Optical Anisotropy in Blend of Cellulose Ester and

- Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131.
- [17] Nobukawa S, Shimada H, Aoki Y, Miyagawa A, Doan VA, Yoshimura H, et al. Extraordinary wavelength dispersion of birefringence in cellulose triacetate film with anisotropic nanopores. *Polymer*. 2014;55:3247-53.
- [18] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Iwata T. Syntheses and characterization of konjac glucomannan acetate and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym*. 2013;92:1827-34.
- [19] Danjo T, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses and properties of glucomannan acetate butyrate mixed esters. *Polymer Degradation and Stability*. 2014;109:373-8.
- [20] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses of glucomannan esters and their thermal and mechanical properties. *Carbohydr Polym*. 2014;101:592-9.
- [21] Enomoto-Rogers Y, Iio N, Takemura A, Iwata T. Synthesis and characterization of pullulan alkyl esters. *European Polymer Journal*. 2015;66:470-7.
- [22] Marubayashi H, Yukinaka K, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Curdlan ester derivatives: Synthesis, structure, and properties. *Carbohydrate Polymers*. 2014;103:427-33.
- [23] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Acetylation and characterization of xylan from hardwood kraft pulp. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87:170-6.
- [24] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Syntheses and characterization of xylan esters. *Polymer*. 2012;53:3885-93.
- [25] Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T. Xylan esters as bio-based nucleating agents for poly (L-lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:1064-71.
- [26] Bender H, Lehmann J, Wallenfels K. Pullulan, ein extracelluläres Glucan von *Pullularia pullulans*. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1959;36:309-16.
- [27] Leathers TD. Biotechnological production and applications of pullulan. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2003;62:468-73.
- [28] Smith F, Srivastava HC. Constitutional Studies on the Glucomannan of Konjak Flour. *Journal of the American Chemical Society*. 1959;81:1715-8.
- [29] Maeda M, Shimahara H, Sugiyama N. Studies of Mannan and Related-Compounds .5. Detailed Examination of the Branched Structure of Konjac Glucomannan. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1980;44:245-52.
- [30] Kato K, Matsuda K. Studies on the Chemical Structure of Konjac Mannan. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1969;33:1446-53.
- [31] Danjo T, Enomoto Y, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M, Iwata T. Zero birefringence films of pullulan ester derivatives. 2017;7:46342.

- [32] Morooka T, Norimoto M, Yamada T, Shiraishi N. Dielectric-Properties of Cellulose Acylates. *Journal of Applied Polymer Science*. 1984;29:3981-90.
- [33] Croll SG. The origin of residual internal stress in solvent-cast thermoplastic coatings. *Journal of Applied Polymer Science*. 1979;23:847-58.
- [34] Songsurang K, Miyagawa A, Abd Manaf ME, Phulkerd P, Nobukawa S, Yamaguchi M. Optical anisotropy in solution-cast film of cellulose triacetate. *Cellulose*. 2013;20:83-96.
- [35] Liang CY, Marchessault RH. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. II. Native celluloses in the region from 640 to 1700 cm.⁻¹. *J Polym Sci*. 1959;39:269-78.

第4章 キトサンアシル誘導体の合成と物性評価

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。3年以内に出版予定である。

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

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。3
年以内に出版予定。

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

本章の内容は、学術雑誌論文として投稿中であるため公表できない。1年以内に出版予定。

第7章 総括

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「グルコマンナン混合エステル誘導体の合成と物性評価」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。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。ソルベント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、ブチリル基が大き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。混合エステル化は置換度の調節が容易で再現性が高く、各種物性の細かい制御に有効的な手段であることが示された。

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」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およびPLEはいずれも無色透明で光透過度の高いフィルムを形成した。GMEのキャストフィルム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」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、アミド化およびジアミド化されていることが示された。キトサンは結晶性をもつことが知られているが、キトサンアシル誘導体は非晶性ポリマーであることがわかった。ガラス転移点温度(T_g)はアシル炭素数の増加とともに183-48 °Cの範囲で単調に減少し、アシル炭素数による調節が可能であった。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や汎用の非晶性ポリマー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」では、キトサンのより応用的な材料開発を目標とし、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て、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」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 of 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。

以上、本論文では様々な天然多糖類を原料として、その誘導体化によるプラスチック材料の合成と基礎物性評価を行い、新規バイオベースプラスチック材料としての応用性を検討した。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明らかになった。

今後、石油資源に頼らない持続可能な材料生産を目指すにあたって、天然多糖をはじめとしたバイオマス資源の利用は必要不可欠であり、合成されるバイオマスプラスチックは高強度・高耐熱性・高光学特性などの優れた性質が要求される。天然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、従来のセルロース系材料や石油系プラスチックにはない優れた性質を付与でき、更なる付加価値化を行うことが可能であると考えられる。一方で、バイオマスプラスチック原料の調達効率化や、生産過程における環境負荷の低減、試薬量・エネルギー量の削減など、現状では製造面での課題がまだ多い。本研究を含めた多糖ベース材料に関する知見が、さらなる新規多糖系バイオベース材料の開発と実用化への一助となることを願う。

発表論文

第2章

1. Takahiro Danjo, Yukiko Enomoto-Rogers, Akio Takemura, Tadahisa Iwata. Syntheses and properties of glucomannan acetate butyrate mixed esters, *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 373-378 (2014)

第3章

2. Takahiro Danjo, Yukiko Enomoto, Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi, Tadahisa Iwata. Zero birefringence films of pullulan ester derivatives, *Scientific Reports*, **7**:46342 (2017)

第6章

3. Takahiro Danjo, Tadahisa Iwata. Syntheses of cellulose branched ester derivatives and their properties and structure analyses, *Polymer*, **137**, 358-363 (2018)

参考論文

1. Lee Hak Yong, Takahiro Danjo, Tadahisa Iwata. Synthesis and characteristic of dextrin derivatives by heterogeneous esterification, *Journal of Polymer Research*, **24**, 11 (2017).
2. Zhai wenjia, Takahiro Danjo, Tadahisa Iwata. Synthesis and Physical Properties of Curdlan Branched Esters, *Journal of Polymer Research*, **24**, 11 (2017).

学術雑誌における解説、総説

1. 岩田忠久, 檀上隆寛, 大桃祐介, ロジャース有希子. コンニャクグルコマンナンからのプラスチック開発, 日本工業出版「プラスチックス」, 第64巻11号 P17-21 (2013)
2. ロジャース有希子, 檀上隆寛, 石井大輔, 岩田忠久. 天然多糖類および植物由来芳香族からの新規バイオベースプラスチックの開発, 日本バイオプラスチック協会「バイオプラジャーナル」No. 53 P12-17 (2014)
3. 檀上隆寛, 岩田忠久. 多糖類からの「ゼロ複屈折ポリマー」, コンバーテック2017年9月号 P62-65 (2017)

特許

1. 発明名称：グルコマンナンエステル誘導体及びその製造方法、並びにポリマー成型体
申請者：岩田忠久, ロジャース有希子, 大桃祐介, 檀上隆寛, 公開中, 公開番号：特開2013-209632

謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究活動、論文作成、学会発表、研究室の生活において数多くのご指導を賜りました、東京大学大学院農学生命科学研究科・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東京大学大学院農学生命科学研究科・磯貝明教授、竹村彰夫教授、榎本有希子准教授、斎藤幸恵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、ご助言頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科・木村聡特任准教授、東京農業大学大学院生命高分子化学研究室・石井大輔特任助教、東京工業大学物質理工学院・丸林弘典助教、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。

光学特性の測定をさせて頂く機会と多大なるご指導をいただきました北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科・山口政之教授、名古屋工業大学大学院工学研究科・信川省吾助教に心よりお礼申し上げます。また、実験にご協力いただいた北陸先端科学技術大学院大学山口研究室に所属されていた島田光星様をはじめ、同研究室の皆様にも深く感謝申し上げます。

短期留学生として受け入れてくださり、多大なご指導と貴重な経験をさせて頂きましたスウェーデン王立工科大学(KTH Royal Institute of Technology) Department of Fiber and Polymer Technology に所属される Minna Hakkarainen 教授、Karin Odelius 准教授に深く感謝致します。

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科学研究室の学生および卒業生の皆様にお礼申し上げます。

最後に、学生生活を支えてくれた家族に深く感謝致します。

2018年3月

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
檀上 隆寛