

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 吳 宇鑫

近年、地球温暖化や環境破壊など石油合成プラスチックに関する諸問題が提起され、再生可能資源であるバイオマス为原料とするバイオベースプラスチックの開発が望まれている。糖から微生物の発酵により生産されるアルダル酸は、ポリエステルやポリアミドの原料として注目されている。アルダル酸には、ガラクトール酸、酒石酸、グルカル酸、マンナール酸など多くの種類が存在する。その中でも、グルカル酸はセルロースを分解して得られたグルコースなどの単糖が酸化された糖酸であり、身近な果物・野菜類に含まれている。さらに、グルカル酸はアメリカエネルギー省が定める 12 種類のバイオマスリファイナリー基幹物質の一つであり、産業への利用が期待されている。本研究は、このグルカル酸を用いて、高性能な新規バイオベースポリマーを合成することを目的としている。

第一章の序論に引き続き、第二章ではグルカル酸アセテートの合成を行った。グルカル酸は有機溶媒に不溶で、そのままでは反応が進まない。また、水中ではラクトンになりやすく、カルボキシル基だけでなく水酸基も反応してしまう。そこで、無水酢酸と濃硫酸を用いて、グルカル酸に存在する 4 つの水酸基をアセチル化した。グルカル酸アセテートの化学構造は、一次元と二次元 NMR を用いて解析し、鎖状のグルカル酸アセテートの合成に成功したことを確認した。さらに、合成したグルカル酸アセテートは有機溶媒に溶解することもわかった。

第三章では、グルカル酸アセテートの両末端のカルボキシル基の反応性を向上させるため、塩化チオニルによりクロリド化し、次の重合反応に用いた。ジアミンとの溶液重合により得られた生成物の重量平均分子量 (M_w) は $5.9 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^3$ となり、重合が進行したことがわかった。さらに、エチレンジアミン(EA)、1,4-ブタンジアミン(BA)、1,6-ヘキサレンジアミン(HA)三種類の脂肪族ジアミンとグルカル酸アセテートクロリドとの界面重縮合を行った。全てのアミンとの界面重合において、 M_w が $14.5 \times 10^3 \sim 20.8 \times 10^3$ の高分子量化合物が生成していることが分かった。全ての生成物は両親媒性であった。EA、BA、HA との重合生成物では 119.5、139.4、141.7°C に融点と考えられる吸熱ピークが観察され、熱可塑性ポリアミドであることがわかった。

第四章では、グルカル酸アセテートと芳香環を含有する *m*-キシリレンジアミンまたは *p*-キシリレンジアミンからポリアミドの合成を行い、ラクトンを生成せずに重合反応を進行させることに成功した。得られたポリアミドはジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシドに可溶であり、クロロホルム、アセトン、メタノールと水に不溶であった。モノマーの仕込み比率および反応混合溶液の濃度を変えることにより、分子量を 3,300 から 11,500

までの間で制御することができた。熱重量分析より、これらのポリアミドは、熱的に非常に安定であることがわかった。X線回折測定より、合成したポリアミドは非晶質であるが、小角領域において明瞭な回折を示したことより、大きな周期的構造を有すると考えられた。

第五章では、グルカル酸アセテートを基軸としたグラフト共重合体および三成分共重合体の合成を試みた。まず、28%アンモニア溶液を用いて第四章で合成したポリ(グルカル酸アセテート-*m*-キシリレンジアミン)のアセチル基を除去したのち、L-ラクチドと重合させ、グラフト共重合体の合成を行った。さらに、グルカル酸アセテートクロリド、ヘキサレンジアミンおよびアジピン酸からなる三成分共重合体の合成を行った。いずれの共重合体の合成にも成功し、グルカル酸の高機能化に向けて多さく前進した。

以上、本論文では、バイオマス基幹物質の一つであるグルカル酸を出発原料とし、ポリエステルおよびポリアミドの合成、さらにはグラフト共重合体および三成分共重合体の合成手法の開発を行い、両親媒性などこれまでにない新規な性能を有するバイオベースプラスチックの合成に成功した。これら一連の結果は、持続可能な高分子材料生産に向けて非常に重要な知見であることから、審査委員一同は、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。