

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	青木 弾
論文題目	Functional Developments of Cellulose Derivatives by Heteroatomic Modification and Multicomposition （ヘテロ元素導入および異種成分複合化によるセルロース誘導体の機能開発）		
(論文内容の要旨)			
力学強度に優れる構造多糖セルロースにさらに高度な機能を付与する手法の開発は、環境調和型の高機能材料として当該木材主成分の利用範囲を拡張する上できわめて重要である。天然セルロースおよびその汎用誘導体をベースとした高分子材料の物性改善と新規機能の付与に有効な化学的手法として、多糖鎖の分子内ならびに分子間における異種成分との連結型複合化法が挙げられる。本論文では、特にセルロースエステル誘導体を主対象として、ヘテロ元素の側鎖導入ならびに異種ポリマー鎖との複合化による機能開発を試みている。論文は5章より構成されており、各章の概要は以下のとおりである。 第1章では、環境・資源問題を背景に、機能性高分子材料のベースとしてセルロースあるいはその誘導体を利用することの意義を示した上で、ヘテロ元素導入および異種成分複合化の有用性と本研究の目的について述べている。 第2章では、セルロースアセテート（CA）を出発試料として、可逆架橋機能を有するメルカプト基（SH）を側鎖末端に有するセルロースアセテート誘導体（CA-MA）を新規に合成している。また出発CAのアセチル置換度を変化させることで、水溶性あるいは非水溶性の誘導体を調製している。酸化還元処理を施すことで、CA-MAが溶液状態におけるゾル-ゲル転移ならびにフィルム状態における形状の記憶・回復機能を発現することを示している。特に不均一系（固体フィルムの液中浸漬）での酸化還元処理については、SHの状態変化を深さ方向分解ラマン分光測定によって詳細に追跡評価している。さらに架橋形成が誘導体の熱機械的特性に及ぼす影響とその可逆性について、示差走査熱量測定（DSC）および動的粘弾性測定（DMA）から定量的な評価を行っている。CA-MAが繰り返して機能発現できることを明らかにし、微量のヘテロ元素を導入することで、CA本来の繊維・フィルム材料としての特性を生かしたまま、新規機能の付与が可能であることを例示している。 第3章では、CAと異種ポリマー成分との複合化について、対成分としてCAと非相溶なポリメタクリル酸メチル（PMMA）を用いて、各種の相互侵入高分子網目（IPN）構造を有する複合材料を調製している。特にCA-MAを一成分としてメタクリル酸メチルモノマーとチオール-エン重合を行うことで、成分間に架橋点を有するIPN複合材料を調製している。各IPN複合材料における両成分の混合状態をDSCおよびDMAによって精査し、特に成分間架橋の形成が混合スケールの縮小に効果的であり、両成分が十数nm以下で混合されたIPN構造を形成していることを明らかにしている。さらに引張試験を行い、IPN構造の形成が力学物性に及ぼす影響を調査し、チオール-エン重合により得られた成分間架橋を有するIPN複合材料が、CA、PMMA、および他のIPN複合材料のすべてを大きく上回る力学物性を有することを示している。 第4章では、セルロース系材料の易燃性を低減する手段として、多くの研究例があるリン酸処理について改めて着目し、複数種のエステル側鎖を用いた多機能セルロース誘			

導体の分子設計について検討している。特に側鎖の置換部位が機能発現に及ぼす影響を明らかにするため、置換基分布の異なるセルロースプロピオネート（CP）を出発として4種類のリン酸ジエステル側鎖を有するCP誘導体を調製している。DSCおよび熱重量分析より誘導体の熱特性を評価し、リン酸エステル化CP誘導体の熱分解挙動がリン酸の導入部位によって大きく異なり、グルコピラノース2・3位のリン酸エステル化では2段階の熱分解反応が起こるのに対して、6位リン酸エステル化では2段階目の熱分解反応が抑制され、残渣重量が大きくなることを見出している。さらに熱分解中間残渣について赤外分光測定を行い、熱分解途中で化学構造に違いが生じていることを明らかにしている。リン酸によるセルロースの難燃化機構について、これまでに提案されていた熱分解経路に新たな考察を加え、2・3位リン酸エステル化と6位リン酸エステル化との間で経路が大きく異なることを説明するとともに、難燃性、熱可塑性、および好適な溶剤溶解性を併せ持つ多機能セルロース誘導体としての分子設計を例証している。

第5章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、新規設計した各セルロース誘導体の実的な応用の可能性について展望し、本論文を総括している。

注)論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 words で作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

セルロースを基盤とした材料開発において、化学的手法による各種分子修飾ならびに異種成分との複合化は、構造多糖としての既存特性の強化・改善のみならず、新規高機能の付与についても有効な方法であり、当該木材主成分の利用範囲をさらに大きく拡張し得る。本論文は、ヘテロ元素（硫黄あるいはリン）の側鎖内導入および異種ポリマー鎖との分子複合化により、セルロース誘導体をベースとした新たな環境低負荷型高分子材料を調製し、機能的多様性の拡張と物性改善について論じたものである。成果として評価すべき点は以下のとおりである。

1. メルカプト基 (SH) 末端を有するセルロースアセテート誘導体 (CA-MA) を新規に合成した。酸化還元処理により SH 末端の状態を制御することで、CA-MA がゾル-ゲル転移および形状の記憶・回復機能を発現することを示した。これらの動的応答について、核磁気共鳴、ラマン分光、および動的粘弾性測定を用いて追跡調査を行い、試料の劣化と酸化還元応答の可逆性を定量評価した。

2. セルロースアセテート (CA) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) から成る相互侵入高分子網目 (IPN) 複合材料を作製した。特に、前項 1 の CA-MA を一成分としたチオール-エン重合により、本来非相溶な両成分が十数 nm 以下のスケールでほぼ均一混合した複合材料を得ることに成功した。さらに、当該 IPN 複合材料が元の両成分の単独材料を凌駕する優れた力学性能を発現することを示した。

3. プロピオニル基の置換部位分布に違いのあるセルロースプロピオネート (CP) を出発として、種々のリン酸エステル側鎖を有する CP 誘導体を新規に合成した。示差走査熱量測定、熱重量分析、および赤外分光測定により、リン酸側鎖の難燃化効果について定量的評価を行った。難燃化の発現機構について置換部位の及ぼす影響を明らかにし、分子構造設計の最適化によって加工性に富む難燃性材料として応用可能なことを例示した。

以上のように、本論文は、ヘテロ元素の導入ならびに異種成分複合化の効果的な適用により、天然由来のセルロース誘導体をベースとした機能性材料の創製について新しい設計指針を提示したものであり、セルロース化学、天然高分子化学、および環境材料科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成 23 年 7 月 19 日、論文ならびにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) Web での即日公開を希望しない場合は、以下に公開可能とする日付を記入すること。
要旨公開可能日： 年 月 日以降