

氏 名	宗 振 剛
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 207 号
学位授与の日付	平成12年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学位論文題目	Synthesis, Structure, and Mechanical and Rheological Properties of Acylated Chitosans
審 査 委 員	(主査) 教 授 高 橋 雅 興 教 授 木 村 良 晴 教 授 伊 藤 孝

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は天然高分子のキトサン (chitosan) のアシル化により得られるアシル化キトサンの化学・固体構造について明らかにし、さらに固体および溶融状態での動的粘弾性と高次構造とを関連づけたものである。

論文は 5 章から構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、キチンおよびキトサンに関する研究およびキトサンの化学改質に関する研究背景について解説し、学問と実用性の両面からキトサンの化学改質について研究する目的と意義について明らかにしている。

第 2 章では、塩化 n-ヘキサノイル、塩化 n-デカノイルおよび塩化ラウロイルを用いたアシル化反応による、アシル化キトサンの合成 (以下、これらのアシル化キトサンを H-, D-, L-キトサンと呼ぶ) とそのキャラクタリゼーションについて述べている。元素分析、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR によりアシル化キトサンの化学構造を決定した結果、1 個のピラノース環あたり 4 置換されていることが明らかとなった。これらのアシル化キトサンは、クロロホルム、ベンゼン、ピリジン、テトラヒドロフラン等の極性有機溶媒中で高い溶解性と優れた成膜性を示した。また、動的粘弾性の温度依存性および熱分解によりアシル化キトサンには固体状態で二つの転移点があることを明らかにしている。低温側の転移点は、H-, D-, L-キトサンそれぞれに対し -10℃、-42℃と -40℃で、ガラス転移 (T_g) に対応するものと推定された。高温側の転移点は、約 88℃で、後に述べる側鎖により形成された層状構造の転移に対応することがわかった。広角 X 線回折では低角度領域 ($2\theta = 2-6^\circ$) に鋭い反射を示し、 $2\theta = 20^\circ$ 付近にはブロードなハローが観察された。この低角度側の反射から計算される面間隔が側鎖の炭素原子数の増加につれて直線的に増加し、アルキル側鎖の引き延ばされた長さと一致することより、アシル化キトサンは側鎖がからみ合った状態で層状の高次構造を有しているものと結論づけた。

第 3 章では、アシル化キトサンの動的粘弾性の周波数依存性を溶融状態の種々の温度で測定している。アシル化キトサンは溶融状態で二つのレオロジー転移を示し、これらの転移はそれぞれ急激な弾性率の低下と貯蔵弾性率の平坦部の値の低下に対応する。また、これら二つの転移温度は側鎖の長さの増加と共に低下した。弾性率の低下は層間距離の変化に関係しており、平坦部の低下は構造再配列によるものと考えられる。時間温度換算則をアシル化キトサンに適用した結果、換算則は短い側鎖のアシル化キトサンには適用されないが、最も長い側鎖のアシル化キトサン (L-キトサン) には二つの転移温度によって決定される三つの温度範囲で独立に適用できることがわかった。すでに述べた層状構造に由来する広角 X 線回折ビ

ークから計算される層間距離の温度依存性を測定した結果、二つのレオロジー転移点で層間距離の増加率が変化することがわかった。低温側の転移温度以下では層間距離はほとんど変化しないが、それ以上の温度では増加率が上昇し、高温側の転移温度に達すると増加率はわずかに低下した。

第4章では、アシル化キトサンのモルホロジーをホットステージに備えた偏光顕微鏡により観察した。溶媒を急激に除去して得られたキャストフィルムは非晶状態であったが、D-及びL-キトサンでは非晶状態のキャストフィルムを熔融状態から徐々に冷却すると規則的な結晶形態が発現した。これらの結晶ではアルキル基の長さがアシル化キトサンの形態に影響を与えており、長い側鎖のD-及びL-キトサンでは層間で、アルキル側鎖によるn-パラフィンに類似した多種結晶形態を形成することがわかった。また、熔融状態から冷却したアシル化キトサンでは広角X線回折パターンに新たな反射が現れており、これらがアルキル側鎖の結晶化によることを明らかにしている。

第5章では本論文の総括的な結論を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文では、天然に豊富に存在する多糖の一つであるキチンの脱アセチル化により得られるキトサンをアシル化し、有機溶媒に可溶とすることにより、成形加工性を賦与できることを見いだした。さらに剛直な主鎖と柔軟な側鎖からなるアシル化キトサンが、層状の高次構造を有し、熱履歴と共にその構造が変化していくことを、モルフォロジーと熱的・力学的測定により明らかにした。また、この構造変化には側鎖の結晶化が介在していることを解明した。同様な構造を有する高分子に関する研究はいくつか散見されるが、モルフォロジーの観察が主となっている。本論文では力学的測定により推定される構造と、広角X線回折測定、偏光顕微鏡による観察などのデータとを対比することにより、構造と力学的性質の間の関係を明らかにする研究手法をとっており、工業的にも学術的にも高く評価できる。

以上の結果により、本論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術及び工業的な価値があると認められた。

本論文の内容は申請者を筆頭著者とする論文にまとめられ、レフェリーシステムの確立している学会誌に2報発表され、他に1報が審査中である。

1. Zhengang Zong, Yoshiharu Kimura, Masaoki Takahashi, Hideki Yamane, Characterization of Chemical and Solid Structures of Acylated Chitosans, *Polymer*, 41, 899-906 (2000)
2. Zhengang Zong, Hideki Yamane, Masaoki Takahashi, Rika Hayashi, Yoshiharu Kimura, Daisuke Tatsumi, and Takayoshi Matsumoto, Structure and Dynamic Viscoelastic Properties of Acylated Chitosans in the Melt State, *J. Soc. Rheology, Japan*, 28, 1, 43-48 (2000)
3. Zhengang Zong, Hideki Yamane, Masaoki Takahashi, Yoshiharu Kimura, Daisuke Tatsumi, and Takayoshi Matsumoto, Layer Structure and Characteristic Morphology of Acylated Chitosans, *Polymer* (submitted)