

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 王 艶梅

### 論文題目 Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol-co-vinyl levulinate)

(ビニルアルコール - ビニルレブリン酸共重合体の調製とキャラクタリゼーション)

レブリン酸(LA)はヘキソースの酸分解により生成される主成分であり、木材セルロース成分の酸分解においてもグルコースを経由して取得することができる。近年、木質バイオマスから高収率で低価格のLAを調製方法が確立されるとともに、LA誘導体が木材廃棄物などの完全加溶媒分解法での主生成物として得られることも見出されている。従って、LAは天然更新可能な環境対応型の化合物ともいえる。さらに、LAはアルキルエステルとして食品添加物に、カルシウム塩として薬品にも使用される低毒性の化合物として認められている。また、最近になって、LAは微生物生産生分解性ポリエステルにおける吉草酸部位導入のための共基質などとして注目されてきた。しかし、生分解性を持つポリビニルアルコール(PVA)へのLAの直接導入に関しては研究がなされていない。本研究はPVAとLAを用いて、潜在的に生分解性を持つ(ビニルアルコール-ビニルレブリン酸)共重合体(VOH-VLAコポリマー)を合成する目的で均一エステル化反応を応用して、高いビニルレブリン酸置換率(VLC)を持つVOH-VLAコポリマーの調製と精製の最適条件を検討するとともに、VLCの異なるコポリマーのガラス転移温度、立体規則性などを中心とする研究を行ったものである。また本研究では、得られたコポリマーの熱安定性および動的粘弾特性などを付随的に検討されている。以下論文の構成に従い内容を概説する。

#### 1. VOH-VLAコポリマー調製の最適条件の検討

エステルホモジニアス合成にあたっては無水酸あるいは酸塩化物を使用するのが常法である。しかし、ここではフリーの酸で得られるLAをそのまま利用するために、*N,N*-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、4-ピロリジノピリジン(PP)を触媒とする方法を用いた。溶媒系として塩化リチウム(LiCl)/*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)を用い、反応温度、反応時間、DCC添加量、PP添加量、LA配合量、PVA配合量を変化させて、高いVLCを得るための最適条件を探った。

コポリマーの精製法を確立し、従来の元素分析法に代わる<sup>1</sup>H-NMRの積分法を用いる簡易なVLC決定法を考案して、各条件でのVLCを測定して最適条件を見出した。その結果、室温、反応時間48時間、PVA濃度3%(LiCl/DMAc1%溶媒中)、LA/DCC/PP配合量モル比2/1.6/0.2(対PVA水酸基等量当たり)の条件で0.95の高い置換率を有するコポリマーの合成に成功した(図.2)。この種のエステル化反応では、通常、水酸基に対して2モル以上のDCCを用いるので、上記の反応条

件は効率の良いものといえる。

## 2. コポリマーのシークエンス解析

得られたコポリマー群の組成的なシークエンス解析のために、 $^{13}\text{C}$ -NMR を定量性のある条件で測定し、組成的ダイアッド解析を行った。これに際して、スペクトル各シグナルの帰属と積分値の定量性を検討した。そして、各 VLC における LA 成分の平均長および交互性の指標であるブロックキャラクターを求めた。この結果、これらコポリマーはランダムコポリマーであることを明らかにした。また、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトル解析から組成的トリアッド解析も行い、前記ダイアッド解析の妥当性を証明した。同時に、従来仮説として提出されていた溶媒中での主鎖の再結合による Head to Head 結合形成の可能性を否定している。さらに、VLC が増加するにつれて PYA の立体障害の少ない単位から LA の置換が起きることを突き止めている。

## 3. 熱特性

### 3.1. ガラス転移温度 ( $T_g$ )

一連のコポリマーの  $T_g$  を DSC 法 (differential scanning calorimeter) により求め、VLC への依存性を検討した。これに際して、VLC 値からコポリマーの LA 置換重量分率を求める方法を考案し、半経験式である Fox 式と Gordon-Taylor 式への相関性を検討した。その結果、コポリマーの  $T_g$  挙動は Fox 式よりは Gordon-Taylor 式に高い相関で従うことを確認している。この結果を受けて、Gordon-Taylor 式を外挿して VLC が 100% である完全 LA 置換体の  $T_g$  は 275.3K となることを導き出している。

### 3.2. 熱安定性

TG(Thermogravimetry)によりコポリマーの熱安定性を DMA(dynamic mechanical analysis)により VLC が動的粘断特性に及ぼす影響を検討した結果、コポリマーは PVA より高い熱安定性を示すことを明らかにした。また、このコポリマーは熱分解過程に架橋する可能性を見だし、検証を行っている。分解途中のコポリマーの溶解性試験から架橋の可能性を、さらに、分解物の IR(赤外吸収)スペクトルからはカルボキシル基の生成が認められたことから、主鎖に生成したカルボニキシル基と主鎖中の水酸基の反応による架橋の形成を想定している。

## 4. コポリマーの溶解性の検討

様々な溶媒を用いて、コポリマーの VLC に対する溶性の相違を検討した結果、ケトン類やアルコール類の溶媒種の相違が溶解性に大きく作用することを突き止めた。そして、この溶解性の差を利用すれば、上述合成法で得られるコポリマーより狭い VLC 分布を持つコポリマーが分別できることを確認した。

この他に、申請者はポリエステル類との相溶性等についても検討している。

以上、本論文は農林産廃棄物中のヘキソースを原料として得られるレブリン酸の有効利用に関して、生分解性の可能性を持つポリマーを合成しその特徴を明らかにしたものであり、その合成法および組成分析法などについては以後の参考となる資料を多大に提供している。これらのことから審査委員一同は本論文をもって博士(農学)を授与するに価値あるものと認めた。