

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

ノリン・グレース・ヴィラフエルト・ファンダドール

申請者氏名 Noreen Grace Villafuerte Fundador

木材はセルロース、リグニン、ヘミセルロースから構成され、セルロースは繊維やフィルムなど古くから化学工業製品として広く利用されています。また、リグニンについては、固形燃料を中心としたエネルギー源としての利用が検討されています。しかし、ヘミセルロースに関しては、これまでほとんど利用されてきませんでした。本研究は、ヘミセルロースの中で最も多く存在するキシランに着目し、化学合成法によるプラスチック材料化を目的としています。さらに、現在最も研究開発が進んでいるバイオマスプラスチックの一つであるポリ乳酸に少量添加し、その結晶化速度を大幅に改善するための結晶核剤としての応用について検討した論文です。

第1章の序論に引き続き、第2章では、2種類の化学合成法（均一反応法と不均一反応法）を用いて、最も置換基の長さが短いアセチル基を用いて、反応条件の検討を行いました。合成したキシランアセチルの化学構造、分子量、置換基分布、熱的性質、機械的強度、溶解性を、核磁気共鳴スペクトル (NMR)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)、示差走査熱量計 (DSC)、引張試験、溶解試験により解析しました。その結果、均一反応の方が不均一反応より、分子量が高いことがわかりました。さらに、反応条件により分子量、置換度、置換基分布、溶媒への溶解度を制御可能であることがわかりました。

第3章では、様々な長さを有するキシランエステル誘導体を合成し、それらの構造と物性を詳細に解析しました。均一反応法により、アセチル基 (C2) からラウリル基 (C12) までのエステル誘導体の化学合成に成功し、NMRにより置換度は100%であることを確認しました。キシランエステルの熱分解温度を解析したところ、キシランに対し、熱分解温度は70度以上高くなることがわかりました。溶剤キャスト法によりフィルムを作製したところ、非常に透明性の高いフィルムが得られることがわかりました。引張試験の結果、置換基の長さにより、硬くて強いフィルムから、柔らかくて弾性に富むフィルムまで、様々な物性を有するフィルムを作製することに成功しました。これらの物性は、ポリエチレンやポリプロピレンに匹敵することがわかり、キシランから有用なプラスチックを合成できることがわかりました。X線により構造解析を行ったところ、キシランエステル誘導体は結晶性を有しておらず、ポリスチレンのような、非晶質のプラスチックであることがわかりました。さらに、キシランエステル誘導体から、直径がナノオーダーの極細繊維を加工することに成功し、マスクや不織布などの高機能性繊維材料に応用可能であることが示唆されました。

第4と第5章では、第3章で合成した一連のキシランエステル誘導体をバイオマスプラスチックの一つであるポリ乳酸に少量添加し、結晶核剤としての有用性について検討を行いました。ポリ乳酸は、トウモロコシやサトウキビから乳酸発酵により生合成され、現在、バイオマスプラスチックの中で最も利用が検討されています。しかし、ポリプロピレンなどの汎用樹脂に比べ、成形加工速度（結晶化速度）が遅いこと、熱的安定性が低いことなどが大きな課題で、今のところその利用は限られています。今回、ポリ乳酸に、キシランエステル誘導体を1%添加したところ、ポリ乳酸単体では結晶化に約2分が必要であるのに対し、キシランエステル誘導体を添加すると、ポリプロピレン並みの30秒以下へと劇的に結晶化速度が増加することがわかりました。この結果は、添加量を0.1%にまで減らしても有効であることもわかりました。また、成形したフィルムは非常に高い透明性を有しているだけでなく、熱安定性にも非常に優れていることを見出しました。この原因を偏光顕微鏡で解明を試みたところ、フィルム中に発生する球晶と呼ばれる高分子結晶の大きさが、キシランエステル誘導体を添加すると劇的に小さくなっていることがわかりました。

以上のように、本研究は木材成分の中の未利用成分であるキシランをエステル誘導体化によりプラスチック材料へと変換することに成功すると共に、バイオマスプラスチックであるポリ乳酸への結晶核剤としての有用性を見出したもので、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文に値するとの結論に達しました。