

(東農大生命) ○石井大輔、(東大院農) 清水尊仁、榎本有希子、岩田忠久

【緒言】セルロースは未置換の状態では熱可塑性を持たず溶剤可溶性に乏しいため、アセチル化に代表される誘導体化により、熱可塑性の付与や溶剤可溶性の改善が行われてきた。一方、フェルラ酸は農産副生物である米ぬかピッチから抽出可能な、抗菌性や抗酸化性を有する芳香族ヒドロキシ酸である。本研究ではフェルラ酸残基のセルロース側鎖への導入による抗菌性セルロース材料の開発を目指し、その方法としてセルロースの酢酸・フェルラ酸混合エステル化によるアセチル化フェルラ酸・酢酸セルロース (AcFACAc) の合成を試みた。

【実験】原料のセルロースは脱脂綿を用い、フェルラ酸は和光純薬工業株式会社より購入した。AcFACAc の合成は、アセチル化フェルラ酸(AcFA)とセルロースのトリフルオロ酢酸無水物中における不均一条件エステル化と、それに続くセルロース残存水酸基のアセチル化により行った。得られたAcFACAc に関して、GPC (ポリスチレン標準) による分子量測定、 $^1\text{H NMR}$  によるアセチル基置換度 ( $\text{DS}_{\text{Ac}}$ ) とアセチル化フェルロイル基置換度 ( $\text{DS}_{\text{AcFA}}$ ) の算出、熱重量分析(TGA)、示差走査熱量測定 (DSC)、ホットステージ付偏光顕微鏡による熱物性評価、クロロホルムを用いた溶剤キャストフィルムの引張試験による力学特性の評価を行った。

【結果】AcFACAc の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルを Fig. 1 に示す。また AcFACAc の DS、分子量およびガラス転移点 ( $T_g$ ) を Table 1 に示す。AcFACAc において観測されたピークは全て糖残基および置換基であるアセチル基ないしアセチル化フェルロイル基に帰属され、 $\text{DS}_{\text{AcFA}}$  は 0.5-1.7、 $\text{DS}_{\text{Ac}}$  は 1.3-2.5 と求められ、アセチル基ないしアセチル化フェルロイル基で完全置換されていることがわかった。AcFACAc の

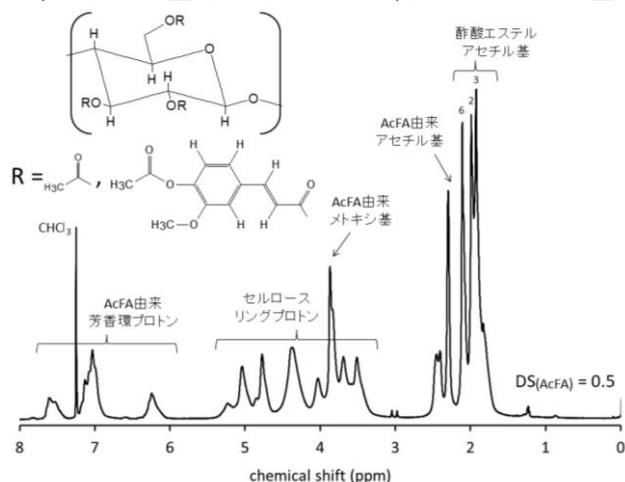


Fig. 1  $^1\text{H NMR}$  spectrum (in  $\text{TFA-d}$ ) of cellulose acetate acetylferulate (AcFACAc).

Table 1. Degree of substitution (DS), molecular weight ( $M_w$ ,  $M_n$ ) and  $T_g$  of AcFACAc.

サンプル	$\text{DS}_{(\text{AcFA})}$	$\text{DS}_{(\text{Ac})}$	$M_w$ ( $\times 10^5$ )	$M_w/M_n$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
アセチル化フェルラ酸	0.5	2.5	8.36	2.6	165
・酢酸セルロース	0.6	2.4	1.70	2.2	167
(AcFACAc)	1.4	1.6	8.14	2.8	166
	1.7	1.3	8.29	3.5	160

分子量は  $\text{DS}_{\text{AcFA}} = 0.6$  のものを除き重量平均 ( $M_w$ ) で 80 万以上と高い値であった。熱物性に関しても  $T_g$  が  $160^{\circ}\text{C}$  というエンジニアリングプラスチックに匹敵する高い値を示した。AcFACAc はクロロホルム可溶であり、透明性の高い溶剤キャストフィルムを作製できた (Fig. 2)。引張試験の結果、引張強度は 45 ~ 60 MPa、破断伸びは 10 ~ 20% であったことから、AcFACAc のキャストフィルムは硬く剛直であることがわかった。

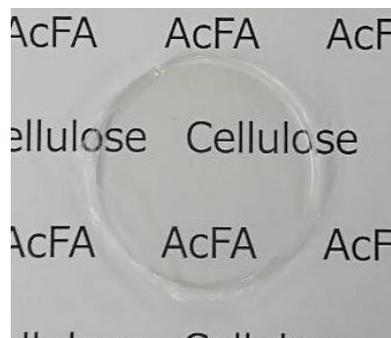


Fig. 2 Solvent-cast film of cellulose acetate acetylferulate (AcFACAc).

Synthesis and Properties of Ferulic acid-containing Cellulose Derivatives, Daisuke ISHII, Takanori Shimizu, Yukiko, ENOMOTO, and Tadahisa IWATA: Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo (1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan, Tel: 03-5841-5266, Fax: 03-5841-1304, E-mail: atiwata@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp)