

論文の内容の要旨

氏名：山 下 博

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：異なるメチレン化による反応性脂肪族ポリエステルの合成とその官能基化に関する研究

1950年代以降、ポリスチレンやフェノール樹脂、アクリル樹脂などの高分子材料の工業化によって、プラスチック製品が普及し、現在では、生活に欠かせない材料となった。しかし、近年ではプラスチックの大量生産、大量消費によって、ごみ処理場の圧迫や不法投棄などによる環境汚染が深刻な問題となっている。特に、海に流出した海洋ごみは、海岸を汚染するだけでなく、プラスチックごみをエサと勘違いしてしまうことによる、海洋生物の誤飲・誤食や、体に絡まることで死亡する事例が急増している。また、プラスチックごみは波や紫外線などによって5mm以下に細かく分解されたマイクロプラスチックになると、有害な化学物質が吸着されやすくなり、食物連鎖による生態濃縮が問題となっている。これらの解決策として、注目されているのが生分解性高分子である。

生分解性高分子とは、高分子鎖が酸や塩基、微生物などによって加水分解され、最終的には水と二酸化炭素にまで分解される高分子である。脂肪族ポリエステルであるポリカプロラクトン(PCL)やポリ乳酸(PLA)は、 ϵ -カプロラクトン(CL)やラクチドを開環重合することで得られ、生体適合性や主鎖中のエステル基の加水分解による生分解性を示し、農業用マルチフィルムや外科用縫合糸として利用されている。しかし、PCLやPLA単体では耐熱性や力学物性に劣るといった問題点があり、物性向上のための改質が重要となる。主な改質方法として、異種高分子との共重合やフィラーなどと複合化させる方法がある。これらの改質方法で重要となるのが異種高分子を導入するための反応点や、フィラーと相互作用させるための官能基の導入である。PCLに官能基を導入する方法としては、官能基化ラクトンモノマーを合成し、CLと共重合する方法がよく知られているが、多段階の反応と煩雑な精製が必要となるため、より簡便な官能基化の手法が求められている。

本論文では、生分解性高分子の簡便な官能基化手法の開発を目標とし、ジメチルチタノセンを用いたメチレン化反応によって、脂肪族ポリエステルに直接メチレン基を導入する手法を開発し、チオール-エン反応によって種々の官能基を導入した。また、直接メチレン化反応によって得られたメチレン化PCLと、メチレン化ラクトンモノマーとCLとの共重合によってメチレン基を導入したメチレン化PCL共重合体との比較を行った。さらに、PCLの官能基化による物性への影響を調査し、新規官能基化手法の評価を行った。

本論文は序論および総括を含む6章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章 序論

本章では、研究背景および問題点を明らかとし、本研究の目的とその意義について示した。

第2章 ポリカプロラクトンの直接メチレン化反応

本章では、官能基化ラクトンモノマーを用いた官能基化とは異なるアプローチとして、ジメチルチタノセンを用いたPCLの直接メチレン化反応について述べた。ジメチルチタノセンは、カルボニル基をメチレン基に変換する化合物として知られており、ジメチルチタノセンをPCLに反応させることで、官能基化ラクトンモノマーを使用せず、簡便にPCLにメチレン基を導入する手法を検討し、メチレン化PCLの熱物性について調査した。

ジメチルチタノセンを用いたPCLの直接メチレン化における最適な反応条件を検討した。反応時間を24時間として種々の反応温度で直接メチレン化を行った結果、各条件ともに生成物の一部または全てが不溶化した。これは、反応時間が長いことでメチレン基同士の架橋による不溶化や、分子鎖の切断による分子量の低下が起こったと考えられる。反応温度を120℃、反応時間が1時間の条件では、分子量の低下や生成物の不溶化は見られなかった。また、ジメチルチタノセン添加量の増加に伴って、メチレン化率の増加が見られたことから、メチレン化率の制御が可能であった。以上の結果から、ジメチルチタノセンを用いたPCLの直接メチレン化反応における最適な反応条件は、高温(120℃)かつ短時間(1時間)反応させることで、分子量の低下や不溶化などの副反応を起こさずにPCLのカルボニル基をメチレン基に変換できることを見いだした。

得られたメチレン化 PCL の示差走査熱量測定(DSC)を行い、結晶融解温度(T_m)および結晶融解エンタルピー(ΔH_m)への影響を調査した。原料 PCL の T_m は 56-58 °C であるのに対して、メチレン化 PCL のメチレン化率が高くなるにつれて T_m は低下した。また、原料 PCL の ΔH_m が 60-70mJ/mg なのに対して、メチレン化 PCL のメチレン化率が高くなるにつれて ΔH_m が減少した。これは、カルボニル基が部分的にメチレン基に変換されたことで、PCL の結晶化が阻害されたためであると考えられる。

第3章 チオール-エン反応によるメチレン化ポリカプロラク톤の官能基化と得られたポリマーの諸物性

本章では、第2章で得られたメチレン化 PCL に種々の官能基を有するチオール化合物を付加させることで、PCL に種々の官能基を導入する手法を検討し、得られた官能基化 PCL の諸物性を調査した。

チオール化合物には、カルボキシ基を有するチオグリコール酸、アミノ基を有する 2-アミノエタンチオール塩酸塩、水酸基を有する 2-メルカプトエタノールを用いた。これらのチオール化合物とメチレン化 PCL にラジカル開始剤を反応させ、チオール-エン反応を行うことで PCL に種々の官能基を付加させた官能基化 PCL (PCL-S-COOH, PCL-S-NH₂ · HCl および PCL-S-OH) を合成した。

種々の官能基化 PCL の T_m および ΔH_m を DSC によって調査した。PCL-S-COOH, PCL-S-NH₂ · HCl および PCL-S-OH の官能基化 PCL において、 T_m が約 10 °C 上昇し、 ΔH_m は原料の PCL と同程度まで増加した。これは、結晶化を阻害していたメチレン基の消失や、導入した官能基同士の相互作用によって結晶化が促進されたためであると考えられる。

第4章 化学修飾ラクトンモノマーの重合による官能基化ポリカプロラク톤の合成とその物性

本章では、 γ -ブチロラクトン(BL)および CL にメチレン基を導入したメチレン化 BL(α -MBL)およびメチレン化 CL(α -MCL)を合成した。また、CL と共重合させることで PCL へのメチレン基の導入を行い、メチレン基を導入した PCL と直接メチレン化 PCL の比較を行った。

α -MBL または α -MCL と CL を共重合することでメチレン基を導入した P(CL-MBL)および P(CL-MCL)共重合体を合成した。 α -MBL は開環しにくく、メチレン基同士の重合によって α -MBL のホモポリマーが生成してしまい、メチレン基の導入は困難であった。P(CL-MCL)においては、 α -MBL と比べて容易に開環し、CL と共重合することが可能であった。また、P(CL-MCL)は、第3章と同様にチオール-エン反応を用いて種々の官能基を付加させることが可能であった。

P(CL-MCL)の DSC において、第2章の直接メチレン化 PCL と同様に、メチレン化率の増加に伴って T_m の低下および ΔH_m の減少が見られた。また、チオール-エン反応を用いて官能基化した P(CL-MCL)-S-COOH, P(CL-MCL)-S-NH₂ · HCl および P(CL-MCL)-S-OH の DSC においては、第3章の官能基化 PCL とは異なり、 T_m の上昇および ΔH_m の増加は見られず、吸熱ピークが P(CL-MCL)と同程度と低温度側の 2 か所に出現した。これは、エステル基の隣接部分に官能基が導入された部分と、官能基が隣接していないエステル基部分で、結晶性が異なるためであると考えられる。

第5章 ポリ乳酸の直接メチレン化反応

本章では、PCL の直接メチレン化反応の応用として、シクロデブシペプチドのような異種成分との共重合による官能基化しか報告例がない PLA に、直接メチレン化反応を行い、得られたメチレン化 PLA の諸物性を調査した。反応条件は 2 章の PCL の直接メチレン化反応と同様に行うことで、ポリ L-乳酸(PLLA)のメチレン化が副反応を起こさずに行えることを見いだした。メチレン化 PLLA の DSC において、メチレン化率の増加に伴って T_m およびガラス転移温度(T_g)の低下および ΔH_m の減少が観測され、メチレン化率が約 35%のメチレン化 PLLA では、結晶融解ピークが現れず、 T_g のみが出現した。このことから、ジメチルチタノセンを用いた直接メチレン化反応によって、異種成分を加えることなく、PLA 単体にメチレン基を導入することが可能であった。これは、今までにない新しい PLA の官能基化手法として極めて有用であると考えられる。

第6章 総括

本章では、1 章から 5 章で明らかにしたことをまとめ、本論文の総括とした。ジメチルチタノセンを用いた PCL および PLA のメチレン化反応は、一般的な官能基化の手法である官能基化ラクトンモノマーなどを用いた官能基化とは異なり、より簡便にメチレン基を導入することができ、最適な反応条件においては、副反応を抑えることが可能であった。また、導入したメチレン基は、チオール-エン反応によって、様々な官能基の導入が可能であった。この直接メチレン化およびチオール-エン反応による官能基の導入方法は、PCL や PLA だけでなく、様々なポリエステルに応用できる可能性があり、高分子材料の新たな官能基化手法として大いに期待できる。