

論文審査の結果の要旨

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合成とその官能基化に関する研究

審査委員：（主査） 教授 青 柳 隆 夫

（副査） 教授 清 水 繁 准教授 伊 掛 浩 輝

近年、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、海洋汚染は深刻であり、海岸を汚染するだけでなく、海洋生物がプラスチックごみをエサと勘違いしたり、体に絡まって死亡する事例などが多発している。また、プラスチックごみは波や紫外線などによって 5 mm 以下に細かく分解されたマイクロプラスチックになることで、有害な化学物質を吸着し、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、生分解性高分子が注目されている。

生分解性高分子とは、高分子鎖が環境中で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材料である。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)は主鎖中のエステル基が加水分解されるため、生分解性や生体適合性を有し、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、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が、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。本研究では、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脂肪族ポリエステルの直接メチレン化によって、高分子鎖に直接メチレン基を導入する手法を検討している。また、直接メチレン化反応とは異なる方法として、ラクトンモノマーにメチレン基を導入した官能基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する方法についても検討している。また、PCL の官能基化による物性や構造への影響を調査し、新規官能基化手法の評価を行っている。

本論文は序論および結論を含む 6 章から構成されており、以下に本研究成果の概要から各章ごとに審査の結果について述べる。

第 1 章「序論」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が明確に述べられている。

第 2 章「ポリカプロラクトンの直接メチレン化反応」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ポリマーの直接メチレン化反応について述べている。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いる。そこで、ジメチルチタノセンを PCL に反応させることで、直接メチレン基を導入する手法を検討し、得られたメチレン化 PCL の熱物性を調査している。反応温度が 60, 80, 120 °C、反応時間を 24 時間として直接メチレン化を行った結果、120°C の条件では、生成物が不溶化し、60 および 80 °C の条件では、生成物の一部が不溶化することを確認している。これは、反応時間が長いことでメチレン基同士による架橋や分子鎖の切断によって、分子量の低下や生成物の不溶化が起こったと考えられている。反応温度を 120 °C、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ず、ジメチルチタノセンの添加量を変化させることにより、メチレン化率の制御が可能としている。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としては、高温(120 °C)かつ短時間(1 時間) 反応させることが好適であり、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ている。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)への影響を調査している。メチレン化によって、原料 PCL の T_m , ΔH_m

と比較して T_m は低温側にシフトし、 ΔH_m は低下することを明らかにしている。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と考えている。

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トンの官能基化と得られたポリマーの諸物性」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反応させることで、PCL連鎖中に簡便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結果について述べている。チオール化合物として、カルボキシル基を有するチオグリコール酸、1級アミノ基を有する2-アミノエタンチオール塩酸塩および水酸基を有するメルカプトエタノールを用い、メチレン化PCLにチオール-エン付加反応を行うことでPCLに種々の官能基を導入している。ここで、官能基化PCLは以下、PCL-S-COOH、PCL-S-NH₂・HCl および PCL-S-OH と略記した。

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℃上昇し、 ΔH_m は原料のPCLと同程度まで増加しており、これは、結晶化を阻害していたメチレン基の消失および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と考えている。

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トンの合成とその物性」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(MCL)を合成し、CLと共重合させることでPCLにメチレン基を導入する方法を検討し、直接メチレン化PCLと比較することで、双方の特徴を明らかにしている。MBLまたはMCLとCLを共重合することでメチレン基を導入したCL共重合体であるP(CL-MBL)およびP(CL-MCL)の合成を試みている。P(CL-MBL)は α -MBLが開環しにくいために重合は比較的困難であったが、P(CL-MCL)においては、 α -MBLと比較して容易に開環し、CLと共重合することが可能であることを見出している。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導入することが可能であることを確認している。

P(CL-MCL)のDSC曲線においてはメチレン化率の増加に伴って T_m の低下および ΔH_m の減少が確認されたが、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か所に出現することを見出している。これは、エステル基の隣接部分に官能基が導入され、結晶化が阻害された部分と通常のPCL部分が存在するためであると考えている。

第5章「ポリ乳酸の直接メチレン化反応」では、原料となるラクチドの官能基化が困難であることから、PLAの直接メチレン化の有用性を検討している。PCLの反応条件を適用し、得られたメチレン化PLAの諸物性を調査した結果、PCLの直接メチレン化と同様の条件でPLLAにおいてもメチレン化することが可能であり、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 の減少が観測されている。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単体にメチレン基を導入することが可能であり、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」では、第1章から第5章で明らかにしたことをまとめ、本論文を総括している。

本論文では、生分解性脂肪族ポリエステルに対して、直接メチレン化を経由した、極めて簡便な官能基導入法を見出している。これまで知られている類似構造を有する材料への適用も可能である。メチレン基を利用して高強度化、異種材料との複合化、または導入したカルボキシル基、アミノ基や水酸基を利用して生理活性分子の固定化など、生分解性を生かした環境系材料、生体材料への応用展開が大いに期待できる。

これらを見出した本論文の提出者は、自立して研究活動を行い、または他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士(工学)の学位を授与されるのに値するものと認められる。

以上

平成30年2月15日