

氏名	辻 本 敬
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2475号
学位授与の日付	平成17年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Development of New Functional Polymers from Renewable Natural Oils (再生可能な天然油脂を用いる新規機能性高分子材料の創製)
論文調査委員	(主査) 教授 小林 四郎 教授 木村 俊作 教授 瀧川 敏算

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は再生可能資源である天然油脂を出発物質とし、新規環境調和型機能性高分子材料の開発のための効率的な重合系の確立、重合挙動の解明、機能評価および新手法の開拓を目的として行った研究結果をまとめたものであり、序論と1章から7章及び結言から構成される。

序論においては、これまでの高分子材料分野の特徴とその問題点、及び天然油脂の工業的利用に関する可能性について及している。さらに生体触媒を用いるこれまでの合成プロセスに関する背景についても述べている。

第1章では、長鎖不飽和脂肪酸の存在下、リパーゼ触媒を用いてセバシン酸ジビニルとグリセロールの重合を行い、側鎖に不飽和基を有する新規硬化性ポリエステルを開発を行った。生成ポリマーの収率や分子量、不飽和基の導入率は、反応条件により制御可能であることを見出した。これらの反応性ポリエステルは加熱処理により容易に硬化し、光沢性に優れた架橋塗膜を与えた。また、本硬化膜は良好な生分解性を示した。

第2章では天然油脂を基盤とする高性能高分子材料の創出を目指し、エポキシ化油脂と無機化合物とのナノコンポジット化により生分解性ハイブリッド材料「グリーンナノコンポジット」を開発した。本ナノコンポジットは透明性や光沢性に優れ、油脂単独硬化物と比較し、高い弾力性を保持しながら機械的強度や熱安定性が著しく向上した。また、BOD測定により本ナノコンポジットが良好な生分解性を示すことも確認した。

第3章では無機成分にシルセスキオキサンを選択しグリーンナノコンポジットの合成を行った。TEM観察や動的粘弾性測定より有機成分と無機成分が良好に分散していることを確認した。また、POSSのエポキシ基数によりハイブリッドの物性が調節可能であることを見出した。

第4章では人工漆の開発の検討を行った。化学合成の困難なウルシオール類似体を植物油由来の不飽和脂肪酸から設計・合成・重合し、その硬化挙動を検討した。モノマーであるウルシオール類似体はリパーゼ触媒の位置選択性を利用し、*p*-ヒドロキシフェニルエタノールと不飽和脂肪酸の反応により合成した。この類似体を酸化還元酵素であるペルオキシダーゼやそのモデル錯体を触媒に用いて重合すると不飽和脂肪酸由来の不飽和基は反応には関与せず、芳香環同士が選択的に結合した可溶性ポリフェノールを得た。また、ここで得られた塗膜は天然の漆で生じるかぶれも起こらないという利点を有している。

第5章ではアマニ油、魚油の還元アルコールを導入したナフトール誘導体を合成し、鉄サレン錯体を用いて酸化重合を行った。本ナフトール誘導体も前章で合成したフェノール誘導体(ウルシオール類似体)と同様に官能基選択的にナフトール部位のみで重合は進行し、側鎖に不飽和基を有するポリナフトールを得た。さらに本ポリマーから得られた硬化塗膜は硬度が非常に高くなることを見出した。

第6章では自然界に存在するフェノール脂質の硬化による新規環境調和型塗料の開発を検討した。由来の異なる2種類のラッカーゼを用いて反応を行ったところ、いずれの場合もウルシオール(中国産)とラッコール(ベトナム産)では硬化が

進行し光沢のある塗膜を得たが、チチオール（ミャンマー産）では十分な強度を有する塗膜にはならなかった。また、FT-IR と動的粘弾性測定により硬化挙動の検討を行ったところ、これらの塗膜は天然の漆塗膜と同様のメカニズムで進行していることを確認した。

第7章では親水部に糖鎖、疎水部に植物油由来の長鎖不飽和基を有する硬化性両親媒性分子を合成し、その自己集積能の検討を行った。本両親媒性分子は容易に自己集積が起こり、ファイバー状超分子集合体が形成することを確認した。また、水中で本ファイバーをリポオキシダーゼ酵素により処理したところ、不飽和基の硬化が進行し、形態変化せずに不溶化した。結言では本研究で得られた成果について要約されており、本研究の意義と将来性が論じられている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は再生可能資源を利用した高分子材料の合成に関する研究の一環として、天然油脂を用い、様々な新規硬化性高分子材料の合成とその応用について検討した研究結果をまとめたものである。

本論文により得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) リパーゼ触媒を用い、不飽和脂肪酸存在下にグリセロールとジビニルエステルの重合を行い効率的な重合系を確立するとともに、一段階反応による不飽和基の導入を行った。また、得られた不飽和基含有ポリエステルは空気酸化により容易に硬化することを確認した。
- (2) エポキシ化油脂と反応性基含有シランカップリング剤を共重合することにより油脂マトリックス中にナノレベルの無機ドメインが分散したグリーンナノコンポジットの合成を行った。さらに本ナノコンポジットが高い生分解性を示すことも確認した。
- (3) エポキシ基含有シルセスキオキサン存在下にエポキシ化油脂の硬化を行うことにより新規グリーンナノコンポジットの開発を行った。ナノコンポジットの物性はシルセスキオキサンの構造や官能基数に大きく依存することを見出した。
- (4) 漆の硬化成分であるウルシオールの類似体を設計・合成・重合し、人工漆の開発を行った。得られた硬化塗膜は天然の漆塗膜と同等の膜物性を有することを確認した。
- (5) ウルシオール類似体の芳香環骨格にナフトールを導入することにより、膜物性の著しい向上や硬化時間の短縮が達成されることを見出した。
- (6) タンパク質加水分解物存在下にラッカーゼを触媒として用い天然フェノール脂質であるウルシオール、ラッコール、チチオールの酵素硬化を行った。また、硬化挙動がアルキル基の位置に大きく依存することを見出した。
- (7) 新規両親媒性分子を設計・合成し、自己集積能を検討した。さらにリポオキシダーゼ触媒により形態変化せずにマイクロファイバーの硬化を行った。

以上、本論文は再生可能資源を用いた機能性高分子材料の合成を目標とし、具体的な合成方法を示しつつ、その重合挙動の解明、機能評価および新手法の開拓を行ったものである。ここで示された新規高分子材料のみに限定されず、今後様々なグリーンポリマーの利用に適用可能であり、今後の環境調和型材料開発の方向性を示すものとして期待され、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。