

氏名	寺本好邦
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	農博第1410号
学位授与の日付	平成16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	農学研究科森林科学専攻
学位論文題目	Structural Designing and Functionalization of Biodegradable Cellulosic Graft Copolymers (生分解性セルロース系グラフト共重合体の構造設計と機能化)
論文調査委員	(主査) 教授 西尾嘉之 教授 中坪文明 教授 松本孝芳

論文内容の要旨

セルロース系多糖類の物性改変と機能化を図る上で、グラフト共重合は有用な分子複合法の一つである。本論文では、セルロースアセテート(CA)の残存水酸基を開始点としたポリヒドロキシアルカノエート(PHA)のグラフト共重合体(CA-g-PHA)を対象とし、生分解速度や分解領域の制御が可能な新しい環境適合型材料の化学的設計を試みており、同時にセルロース系グラフト共重合体の構造と物性の相関を体系的に究明することも目的の一つに据えている。合計5種類のCA-g-PHAの調製を試み、それらの構造と物性の相関を精査し、特にCA-g-ポリ(L-ラクチド)(PLLA)について、分子構造と熱処理により誘起される高次構造を詳細に検討すると共に、それらが酵素分解挙動に与える効果を分離評価している。論文は6章より構成されており、内容は以下の通りである。

第1章では、環境適合型材料としての生分解性ポリマーの位置づけとバイオマス素材の有効利用の重要性を示した上で、バイオマス素材の複合化による生分解性ポリマーの機能化法およびその一手法としてのセルロース系グラフト共重合の意義と目的について述べている。

第2章では、アセチル置換度(DS)が2.15のCAを幹鎖に用いて、乳酸の重合とジメチルスルホキシド中あるいは塊状でのL-ラクチド開環重合の合わせて3通りのグラフト共重合を使い分けて、幅広い共重合組成に渡るCA-g-ポリ乳酸(PLA)の作り分けを達成している。次いで、示差走査熱量測定(DSC)により、得られた全てのグラフト共重合体が単一のガラス転移点(T_g)を有すること、モル置換度(MS)の増加につれて T_g が出発CAの202℃から急激に低下し、MS \approx 8でPLAのそれ(約60℃)に達すること、および、MS \geq 14になると共重合体は枝鎖PLAに由来する結晶相を発現しうることを明らかにしている。さらに、共重合体を熱プレスして調製したフィルム試片の引張試験を行い、PLA含有率の増加に伴う特徴的な延伸性の変化を見出すと共に、共重合体の機械的性質を T_g の組成依存性ならびに枝鎖成分の誘起結晶化と関連づけて説明している。

第3章では、CAの残存水酸基を開始点とした(R,S)- β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、および ϵ -カプロラクトンの開環グラフト共重合により、幅広い組成を有する種々のCA-g-PHAの合成に成功している。また、出発CAのアセチルDSを1.75-2.98の範囲で変化させることによりグラフト共重合体の分子内枝密度の制御を行っている。得られたCA-g-PHAのDSC熱分析を行い、それらの熱転移挙動に対する共重合組成、枝密度、および幹/枝鎖の剛直/屈曲性の各影響を、ポリマー混合系あるいは楕形ポリマーについて提案されている半経験則と比較しつつ体系的に論じている。

第4章では、CA-g-ポリL-ラクチド(PLLA)の熱処理に伴う高次構造の発達を明らかにするために、等温下での非晶構造緩和ならびに結晶化の速度論的解析を行っている。 T_g 以下あるいはその近傍温度で熱処理したMS=4.7および22の共重合体について、緩和エンタルピーの経時変化をKohlrausch-Williams-Watts式を用いて解析し、平均緩和時間および緩和時間分布がホモPLLAと比較してそれぞれ増大および狭小化すること、また、その度合いがMSの小さい場合に顕著であることを明らかにしている。一方、枝鎖の結晶化が可能なMS=22-77の共重合体について、 T_g 以上での長時間熱処理により

偏光顕微鏡下で消光リングを示す球晶構造が形成されることを見出している。さらに、結晶性/非晶性ポリマー対から成る二成分相溶系に拡張された結晶化速度式を適用して共重合体の球晶成長過程を定量解析し、PLLA鎖の連結担体であるCAが前者の熔融結晶化を遅延させる希釈剤として働くことを明確にしている。

第5章では、前章にて特性化したCA-g-PLLAの2組成体(MS=4.7および22)のフィルム試料について、PLLA分解酵素 Proteinase K を用いた酵素加水分解実験を行っている。酵素加水分解速度は共重合組成ならびに試料の熱履歴に強く依存し、特に、熱処理によって誘起される非晶体積緩和と結晶化が分解挙動を制御する重要因子となることを明らかにしている。原子間力顕微鏡観察から、分解過程のフィルム試料の表面に高さ数百nm、幅数 μm の多数の突起が形成されることを見出すと共に、グラフト鎖のラクチル基が選択的に脱離することを表面多重反射赤外スペクトル分析によって証明している。さらに、酵素分解試験後の試料が虹色を呈することを発見し、この呈色が試料表面の微細突起間に入射した光の干渉効果に基づく構造色であると説明している。以上の結果は、共重合組成および熱処理によるセルロース系複合材料の分解速度制御を例示したのみならず、バルク試料の微細切削による大表面積化と光学機能発現につながる“時空間制御分解”という新たな材料設計のコンセプトを提起するものである。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、セルロース系グラフト共重合体研究の今後の展望について述べ、本論文を総括している。

論文審査の結果の要旨

グラフト共重合は木材バルクの表面改質を含め木質系素材に広く適用されてきた材料複合法の一つであるが、共重合体の分子構造ならびに分子凝集構造と物性との相関を精査・体系化した研究例はこれまで意外に乏しかった。本論文は、幹・枝鎖のいずれもが生分解性を有しているセルロースアセテート-graft-ポリヒドロキシアルカノエート(CA-g-PHA)を調製し、本セルロース系グラフト共重合体の構造と特性を系統的に調査した上で、生分解速度や分解領域の制御が可能な新しい環境適合型材料の化学的設計法を論じたものである。成果として評価できる点は以下の通りである。

1. 幅広い組成に渡るCA-g-PHAの合成法の確立

CAの残存水酸基を開始点としたヒドロキシ酸の重縮合あるいは環状エステルの開環重合を多数検討し、重合様式、重合系、およびアセチル置換度を適宜選択することによって、幅広い化学組成に渡るCA-g-PHAを作り分けることに成功している。

2. CA-g-PHAの熱転移挙動の精査と分子構造パラメーターによる体系化

CA-g-PHAの特に熱転移挙動に対する共重合組成、枝密度、および幹/枝鎖の剛直/屈曲性の各影響を、櫛形ポリマーあるいはポリマー混合系について提案されている半経験則を援用して、体系的に既述することに成功している。

3. 熱処理による分子凝集構造の発達過程を明確化

特にCA-g-ポリ(L-ラクチド)(PLLA)について、等温下での非晶構造緩和ならびに結晶化の速度論的解析を行い、エンタルピー・体積緩和や球晶の消光多重環形成などの多様な高次構造の発達に及ぼすグラフト鎖のanchoring効果と、幹鎖の半剛直性連結担体としての効果を明確にしている。

4. 時空間制御分解が可能な高機能材料としての有用性を例証

上記各項目における知見をもとに熱処理を施したCA-g-PLLAフィルムの酵素加水分解試験を行い、共重合組成と高次構造の変化による分解速度の制御、および成分選択分解による試料表面の微細切削と構造色発現を達成し、“時空間制御分解”が可能な高機能材料としての有用性を例証している。

以上のように、本論文は、セルロース系グラフト共重合体の分子・高次構造設計と機能化に関して多くの基礎的な知見を得るとともに、生分解性材料としての応用展開についても新しい指針を提示したものであり、バイオマス複合材料化学、セルロース科学、天然高分子化学、および環境材料学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成16年2月13日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。