

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	久住亮介
論文題目	Studies on Molecular Aggregation Structure and Enzymatic Degradation Behavior of Cellulose Ester-Based Graft Copolymers (セルロースエステルを幹鎖とするグラフト共重合体の分子凝集構造と酵素分解挙動に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
セルロースアセテート(CA)に代表されるセルロースエステル誘導体(CE)は、繊維・フィルム形体での日用品だけでなく医薬・医用材料、農業・園芸用途を含む幅広い分野への応用展開が期待されている。CEのさらなる物性改善と新機能開拓に有効な手法として、他ポリマーとのブレンドやグラフト共重合による分子複合法が挙げられる。本論文では、特にCEを幹鎖とするグラフト共重合体について分子凝集構造を精査するとともに、生分解特性の制御を試みている。本論文は6章より構成されており、各章の概要は以下の通りである。 第1章では、CEを異種ポリマー素材と複合化し有効利用することの意義を示した上で、ポリマーブレンド法とグラフト共重合法の有用性と本研究の目的について述べている。 第2章では、アシル基の炭素数が4および5のセルロースブチレート(CB)およびバリレート(CV)を中心として種々のCEを取りそろえ、脂肪族ポリエステルであるポリ(ϵ-カプロラクトン)(PCL)とのブレンド体の相溶性を熱分析により判定している。特にCBではアシル置換度(DS)が1.85以上でPCLと良好な相溶ブレンド体を形成し得ることを明確にし、CE上のアシル基とPCLの繰り返しユニットの化学構造上の類似性（アフィニティ効果）がCE/PCLブレンド系における相溶化への駆動力となることを提案している。さらに熔融状態からのPCL成分の等温結晶化実験により、相溶なCBおよびCV成分がPCLの結晶化を遅延させる非晶希釈剤として作用することも明らかにしている。 第3章では、PCLをグラフト鎖とし、PCLと非相溶なCAあるいは相溶なCBを幹鎖とするグラフト共重合体(CA-<i>g</i>-PCLおよびCB-<i>g</i>-PCL)を幅広い組成にわたって調製している。次いで、熔融状態からの枝鎖PCLの等温結晶化挙動の調査を行って枝鎖PCLの結晶化を阻害する幹鎖CEへの拘束効果を明確にし、特にその効果は幹鎖/枝鎖が本来非相溶なCA-<i>g</i>-PCLにおいて顕著であることを見出している。他方、PCL成分が独立したドメインを形成しやすいDS=2.98のCA-<i>g</i>-PCL以外のグラフト体において、偏光顕微鏡下で消光リングを有する球晶が発現することも明確にしている。 第4章では、CA-<i>g</i>-PCLおよびCB-<i>g</i>-PCLの緩和挙動を幅広い組成にわたって詳細に調査し、分子構造パラメーターと分子運動性および相構造との相関について議論している。まず、両グラフト系の動的粘弾性測定により、グラフト体の構造ユニットの運動に由来する緩和過程を明瞭に検出した上で、いずれのグラフト系においても柔軟なPCLグラフト鎖の導入により系全体としての分子運動性が上昇することを証明している。次いで、各緩和過程が検出された温度域を中心に誘電分散解析を行い、CA-<i>g</i>-PCL系では幹鎖CAー枝鎖PCL間のセグメント運動における協調性が低い			

のに対して、CB-*g*-PCL系ではCB/PCLペアの良相溶性を反映してより協調的なセグメント運動が起こりうることを明らかにしている。また、固体¹³C NMR測定による緩和時間測定から、幹鎖CB上のブチリル基と枝鎖PCLの繰り返しユニットの構造上のアフィニティ効果によって結晶化後もブチリル基がPCLと近接して存在し、PCLラメラ晶内へとトラップされている可能性が高いことを説明している。

第5章では、フィルム状に加工した上記の両グラフト系について、酵素加水分解挙動を*Pseudomonas*属由来のリパーゼを用いて評価している。いずれのグラフト系においても幹鎖CEによるPCL成分への酵素攻撃の阻害効果が観られることを示し、特にその効果はPCLと良相溶なCBを幹鎖とした場合に顕著となることを明らかにしている。分解後のフィルム表面を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察し、試料表面付近におけるPCL成分の選択的分解により残存物が微細な凹凸構造を形成することを明確にするとともに、分解による掘削の程度は分解前の共重合組成を適宜選択することで幅広く制御できることを実証している。特に、構成成分が独立ドメインを形成しやすいDS=2.98のCA-*g*-PCLでは位相モードのAFM下で約40nm幅のCAドメインが観察され、その不均一スケールは未分解試料に対する固体¹³C NMRによる緩和時間測定の結果と整合することを見出している。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、セルロースグラフト共重合体の今後の機能展開について述べ、本論文を総括している。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

セルロースエステル誘導体(CE)の物性と機能の向上を図る上でグラフト共重合は有効な分子複合法の一つであり、特に脂肪族ポリエステルをグラフト化の対成分として選択すれば制御分解型のポリマー材料を設計することが可能となる。本論文は、アシル基の炭素数(N)が異なるCEとポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)のブレンド相溶性を系統的に精査した上で、幹鎖と枝鎖の相溶性の有無が異なるグラフト共重合体(CE- g -PCL)を調製して分子凝集構造と酵素分解挙動を解析評価し、分解速度のみならず分解後の残存モルフォロジーの精密制御が可能な新しい生分解性プラスチック材料の設計指針について論じたものである。成果として評価できる点は以下の通りである。

1. CEとPCLのブレンド相溶性を熱分析により判定し、 N およびアシル置換度を変数とする相溶マップとして整理しえた。また、熔融状態からの等温結晶化実験により、PCLと相溶なセルロースブチレート(CB)およびバリレート成分が、PCLの結晶化を遅延させる非晶希釈剤として作用することを明らかにした。
2. PCLと非相溶なセルロースアセテート(CA)および相溶なCBを幹鎖としたグラフト共重合体の二系(CA- g -PCLおよびCB- g -PCL)について等温結晶化実験を行い、枝鎖PCLの結晶化に与えるCE幹鎖への拘束効果を明確にした。
3. 前項2のCE- g -PCL二系について、動的粘弾性解析、誘電分散スペクトロスコピー、および固体高分解能NMR法を適用して両グラフト系の緩和挙動を詳細に追跡し、両グラフト体の分子運動性と相構造の特徴を幹鎖―枝鎖間の相溶性の良否に関連づけて明確化することに成功した。
4. フィルム状に成形したCA- g -PCLおよびCB- g -PCLの二系を酵素加水分解実験に供し、重量損失率の算出、 ^1H NMR による化学組成変化の追跡、および原子間力顕微鏡を用いた表面モルフォロジーの観察を行って、分子構造パラメーターの選択による分解挙動の精密制御を達成した。

以上のように、本論文は、天然由来のセルロース有機酸エステルを幹鎖としたグラフト共重合体の分子凝集構造および酵素分解特性の制御に関して多くの基礎的な知見を得るとともに、機能性セルロース材料の新しい設計指針を提示したものであり、セルロース化学、天然高分子化学、および環境材料科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22年2月17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。

注)Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公開可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降