

Title	STUDIES ON SYNTHESSES AND BIODEGRADATION OF ALIPHATIC COPOLYESTERS
Author(s)	中山, 敦好
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46981
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	なか やま あつ よし 中 山 敦 好
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 20565 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	STUDIES ON SYNTHESIS AND BIODEGRADATION OF ALIPHATIC COPOLYESTERS (脂肪族コポリエステル類の合成とその生分解に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 宮田 幹二 (副査) 教授 金谷 茂則 教授 福住 俊一 教授 横山 正明 教授 高井 義造 教授 伊東 一良

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環境適合型材料として期待されている生分解性プラスチックとしての脂肪族ポリエステル類を中心に新規生分解性ポリマーの開発、及びそれらの生分解性の評価に関する研究である。緒言、第一章～第五章および総括より構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的について述べられた。

第一章では、長いメチレン鎖を持つポリエステルの合成、NMR による構造解析、生分解性について論じられた。生分解性の評価法として酵素分解試験の有効性について述べられ、ポリマー鎖中のエステル結合の分率、試験片の形状が生分解性に影響を及ぼす因子として重要であることが示され、分解生成物としてポリマーの構成単位であるヒドロキシカプロン酸が検出され、分解が加水分解であることが確認された。また、実環境試験として土壌中への埋設試験から分子量の減少も確認された。

第二章では乳酸をポリマー鎖の構成単位に含むコポリエステルの合成とその物性、生分解性について論じられた。コポリエステルは L-ラクチドと四～七員環のラクトンとの共重合により、構造的に、組成的に系統だって合成され、生分解性への影響について解析された。その結果、共重合組成が重要な因子であることが示された。また、適度な柔軟性と強度を合わせ持つ実用的な乳酸系コポリエステルも見いだされ、生体吸収性材料としての応用の可能性について言及された。

第三章ではオキシラン類とラクトン類との共重合によるコポリエステルエーテルの合成とその生分解性について論じられた。オキシエチレン鎖の導入による親水性の向上に起因する生分解性の促進効果とエステル結合含率の低下による抑制効果という相反する因子によってコポリマーの組成に生分解性の極大値があることが示された。置換基の導入による生分解性抑制の効果についても言及された。

第四章では主鎖にアミド結合を含むコポリマーの合成と物性、生分解性について論じられた。主鎖への少量のアミド結合の導入は生分解性を促進する効果があるが過度の導入は生分解性を大きく抑制することが明らかにされた。また、繰り返し単位中のメチレン鎖長も分解性に影響することが示された。酵素分解性、活性汚泥分解性、海水中的の分解性との間の相関性についても示された。活性汚泥分解試験結果から、最終分解生成物は二酸化炭素であり、水溶性の中間生成物はほとんど検出されないことから環境蓄積性が低いことも示された。

第五章では重合性に乏しい γ -ブチロラク톤をモノマーとして検討し、エステル交換反応に活性化開始剤を用いる

ことにより back biting を抑制し、様々の γ -ブチロラク톤のコポリマーを合成できることが示された。その NMR 解析から、得られたポリマーがランダムコポリマーであることが確認された。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、近年環境適合型材料として期待されている生分解性プラスチックの研究の一つで、脂肪族ポリエステル類を中心に新規生分解性ポリマーの開発およびそれらの生分解性の評価を目的としている。本研究では系統的に合成されたポリマーの生分解性が、化学構造と密接な関係のあることが明らかにされ、この知見は新規ポリマーの設計指針として利用されている。本論分の主な成果を次に要約する。

(1)長いメチレン鎖を持つポリエステルを合成し、NMR 法により詳細な構造解析を行っている。生分解性の評価法として、酵素分解試験の有効性を明らかにし、ポリマー鎖中のエステル結合の分率および試験片の形状が生分解性に影響することを明確にしている。

(2)乳酸ベースのコポリエステルを系統的に合成し、化学構造と物性および生分解性との関係を合理的に解釈することに成功している。この解釈に基づき、優れた物性を持つ乳酸系コポリエステルの組成を明らかにしている。

(3)主鎖にエーテル結合あるいはアミド結合を含むコポリマーを合成し、化学構造と生分解性との関係を明確にしている。主鎖へのアミド結合の導入は、少量の場合生分解性を促進する効果があるが、限度以上の場合生分解性を大きく抑制することが明らかになっている。また、酵素分解性、活性汚泥分解性、海水中での分解性がある程度の相関を持つことが初めて示唆されている。

(4)従来重合活性が低いとされている、 γ -ブチロラク톤を原料とした生分解性プラスチックの合成を行い、30%程度の γ -ブチロラク톤ユニットを含むコポリマーを合成することに成功している。

以上のように本論文は、多岐にわたる脂肪族コポリエステル類の合成とその生分解性を系統的に研究し、ポリマーの化学構造と生分解性との相関について得られた多くの新しい知見をまとめたもので、環境適合型生分解性プラスチックの発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。