The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Syntheses, Properties, and Biodegradation of Aliphatic Polyamides
Author(s)	川﨑, 典起
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55962
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　川 﨑　典 起　　）	
論文題名	Syntheses, Properties, and Biodegradation of Aliphatic Polyamides (脂肪族ポリアミド類の合成、物性、生分解性に関する研究)

論文内容の要旨

本論文は、炭素数が３個、４個、６個の脂肪族ポリアミド類から構成される高分子の合成、物性、生分解性に関する研究成果をまとめたものである。本論文では、ポリアミドのアミド結合に由来する特徴を活かせる２つの視点(アミド結合とエステル結合の組み合わせの利用、アミド結合のみの利用)から研究を行なった。前者は、ポリアミド３あるいはポリアミド６のアミド結合をポリエステルに導入したコポリエステルアミド(第１，２章)、後者は、アミド結合のみのポリアミド４(第３，４，５章)を対象とした。その内容を要約すると以下のようになる。

第１章では、ポリアミド６のモノマーであるε-カプロラクタム(CLM)とL-乳酸(LLA)とを使用して、金属粉(鉄、スズ、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、銅)の存在下、CLMの開環重合、そのCLMが開環して生成するε-アミノカプロン酸とLLAとの縮合重合とを組み合わせた重合反応を行ない、新規コポリエステルアミド: ポリ[L-乳酸-*co*-(ε-カプロラクタム)]を合成した。開環重合/縮合重合の反応は、金属粉があることにより分子量が若干向上し、鉄、スズ、銅を使用した場合、収率が良く、仕込み比と組成比とがほぼ一致した。縮合重合での脱水を促進させるため、デカリンを使用して共沸させることにより水を除去させる手法では、さらに分子量が向上した。標準活性汚泥による生分解性を調べた結果、比較的分子量の高い試料の場合、CLM含率の低い試料がより生分解されやすく、分子量の低い試料の場合、分解初期の段階はCLM含率の低い順序で生分解されやすい傾向があるが、最終的には全ての試料が生分解され、イオンクロマトグラフィーによりコポリエステルアミドの窒素は硝酸イオンに代謝されることを確認した。生分解率とポリマー組成との関係は、CLM含率が30-70 mol%の範囲で生分解率60-65%の幅広いピークを持つ曲線を示した。このコポリエステルアミドは、ポリ乳酸やポリ(ε-カプロラクタム): ナイロン６に対してブレンドし、生分解性促進剤、可塑剤への応用が考えられる。

第２章では、ポリアミド３のモノマーであるアクリルアミド(AA)とε-カプロラクトン(CLN)とを使用し、*n*-ブチルリチウム、水素化カルシウム等を開始剤として、AAの水素移動重合とCLNの開環重合とを組み合わせた重合反応を行ない、ポリ[アクリルアミド-*co*-(ε-カプロラクトン)]を合成した。開始剤として*n*-ブチルリチウムを使用した場合、収率は高くならず、モノマーの仕込み比に関わらず、CLN含率の高い共重合体となった。開始剤として水素化カルシウムを使用した場合、収率は高くなり、組成比と仕込み比とは比例関係となった。AA、CLNの単独重合の様子から、AAが初めに反応した後、重合が進行することを確認し、反応機構を推定した。単純加水分解性試験では、蒸留水(37℃)の場合、加水分解されにくく、高温の蒸留水(オートクレーブ125℃)の場合、加水分解され、0.1N塩酸(オートクレーブ125℃)にするとさらに加水分解されやすくなった。CLNホモポリマーの場合、いずれの条件でも加水分解されず、AA含率が高くなるにつれて加水分解性が高くなることが明らかとなった。酵素加水分解性試験では、AA含率が5-30 mol%の共重合体では分解率が35-50%と高くなった。標準活性汚泥による生分解性試験では、AA含率が27 mol%付近で分解率は45%で最も分解され、両試験の分解率とポリマー組成比との関係は類似の傾向が認められた。

第３章では、ポリアミド４のモノマーである２-ピロリドン、塩基性触媒としてナトリウム、開始剤としてカルボン酸塩化物を使用して、アニオン開環重合を行なった。２-ピロリドンの重合系では、開

始剤がポリアミド４の高分子鎖に組み込まれる重合機構の特徴があり、この機構(活性化モノマー機構)を利用し､開始剤としてモノカルボン酸からトリカルボン酸やテトラカルボン酸の塩化物を使用して、線状、３分岐型、４分岐型のポリアミド４を合成した。線状から４分岐型のポリアミド４まで合成条件(塩基性触媒濃度、開始剤濃度)の検討を行なった結果、トリカルボン酸やテトラカルボン酸の塩化物では、開始剤濃度が高くなるとゲルが生成するため、３分岐型ポリアミド４の場合、開始剤濃度が0.75-3.0 mol%が適当であった。合成条件の検討から得られた各種ポリアミド４の物性(融点、引張強度)を調べた結果、融点については、高分子鎖の分岐構造よりも分子量に大きく依存し、低分子量側では分子量に対して正の依存性を示し、高分子量側(*Mw* 40000以上)では一定値(265℃)に近づくことを明らかにした。引張強度については、同程度の分子量では線状型よりも分岐型のポリアミド４が高くなること、破断伸度については、明確な傾向が認められないことが判明した。また、分岐型ポリアミド４は線状ポリアミド４と同様に標準活性汚泥により生分解され、アミド基の窒素は微生物により硝酸イオンに代謝されることを確認した。

第４章では、ポリアミド４のモノマーである２-ピロリドン重合系の特徴(開始剤構造の高分子鎖への組み込み、室温付近で重合可能)を利用し、熱的に不安定な官能基(アゾ基)を持つカルボン酸塩化物を開始剤とし、アゾ基含有ポリアミド４を合成した。合成条件(塩基性触媒濃度、開始剤濃度)の検討を行ない、開始剤濃度により分子量の制御が可能であることが示された。このアゾ基含有ポリアミド４は60℃以上に加熱するとラジカルを生成し、各種ビニルモノマー(スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン)に対するラジカル重合開始活性を持ち、高分子重合開始剤となることが明らかになった。ビニルモノマーによる重合挙動の相違は、連鎖移動定数や停止反応速度の相違によると推測した。また、ビニルモノマーとしてスチレンを使用した場合について、生成した高分子のキャラクタリゼーション(DSC、FT-IR、^{1}HNMR)を行ない、ポリアミド４-*block*-ポリスチレンであることを確認した。

第５章では、各種ビニルモノマーの重合開始活性を確認できたアゾ基含有ポリアミド４高分子重合開始剤を使用し、ビニルモノマーとして酢酸ビニルのラジカル重合を試みた。重合生成物のキャラクタリゼーション(GPC、^{1}HNMR、DSC)からポリアミド４-*block*-ポリ酢酸ビニルの生成を確認した。酢酸ビニルの仕込み量により、ブロック共重合体の分子量、組成が制御可能であること、融点や融解エンタルピーはポリアミド４のブロック部分の組成比に依存すること、引張強度はポリアミド４のブロック部分の影響、破断伸度はポリ酢酸ビニルのブロック部分の影響を受けること、ポリアミド４とポリ酢酸ビニルとの組成比を変えることにより活性汚泥による生分解性が制御できること、を明らかにした。また、レーザー顕微鏡の観察よりポリアミド４-*block*-ポリ酢酸ビニルの薄膜はミクロ相分離していることを推測した。

本論文では、生分解性プラスチック分野におけるアミド結合の有用性について研究した。ポリアミド３あるいはポリアミド６ユニットの活用では、それらユニットの低い生分解性にも関わらず、その生分解性制御について明らかにした。ポリアミド４ユニットの活用では、新規生分解性プラスチックの可能性を示した。本研究で開発した脂肪族ポリアミド類は、制御可能な生分解性、特徴のある物性や機能性を持ち、この分野における新材料としての展開が期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　川﨑　典起　）			
論文審査担当者		(職)	氏　名
	主 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	井上　豪
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	町田　憲一
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、脂肪族ポリアミド類の合成、物性、生分解性に関する研究成果をまとめたものであり、その内容を要約すると以下のようになる。

第１章では、ポリアミド６のモノマーであるε-カプロラクタム(CLM)とL-乳酸(LLA)とを使用して、CLMの開環重合、そのCLMが開環して生成するε-アミノカプロン酸とLLAとの縮合重合とを組み合わせた重合反応を行ない、新規コポリエステルアミド: ポリ[L-乳酸-*co*-(ε-カプロラクタム)]を合成している。重合機構の推測をもとに金属粉の使用と共沸による水分除去の手法で分子量の向上を達成している。各コポリエステルアミドの活性汚泥分解性についてポリマーの分子量、組成、結晶性、溶解性の点から考察している。

第２章では、ポリアミド３のモノマーであるアクリルアミド(AA)とε-カプロラクトン(CLN)とを使用して、AAの水素移動重合とCLNの開環重合とを組み合わせた重合反応を行ない、ポリ[アクリルアミド-*co*-(ε-カプロラクトン)]を合成している。各種開始剤の中で水素化カルシウムを使用した場合、組成比の制御が可能であることを明らかにしている。また、^{1}HNMRやAA、CLNの単独重合の様子から重合機構について考察している。CLNホモポリマーをコポリエステルアミドとすることにより加水分解性の付与を達成した。酵素加水分解性、活性汚泥分解性について分解率と組成との関係を明らかにし、分解物の^{1}HNMRより分解機構について考察している。

第３章では、ポリアミド４のモノマーである２-ピロリドンと開始剤としてカルボン酸塩化物を使用して、開始剤が高分子鎖に組み込まれる重合機構(活性化モノマー機構)の特徴を利用し、線状、３分岐型、４分岐型等の各種ポリアミド４を合成している。合成条件の検討により一定範囲で分子量の制御が可能であることを見出している。各種ポリアミド４の融点は、分岐構造よりも分子量に大きく依存し、低分子量では分子量に対して正の依存性を示し、高分子量(Mw 40000以上)では一定値(265℃)に近づくことを明らかにしている。引張強度は、同程度の分子量では線状よりも分岐型のポリアミド４が高くなることを見出し、分岐構造の導入による強靭化を達成している。また、活性汚泥により二酸化炭素、硝酸イオンに代謝され、炭素、窒素をもとに評価した生分解率について考察している。

第４章では、重合系の特徴(開始剤構造の高分子鎖への組み込み、室温付近で重合可能)を利用し、熱的に不安定な官能基(アゾ基)を持つカルボン酸塩化物を開始剤とし、アゾ基含有ポリアミド４の開発に成功している。合成条件

（塩基性触媒濃度、開始剤濃度）の検討を行ない、開始剤濃度により分子量の制御が可能であることを見出している。アゾ基含有ポリアミド４の各種ビニルモノマーに対するラジカル重合開始活性を明らかにし、生成量の相違を連鎖移動定数から考察している。また、スチレンモノマーの重合によるポリアミド４-*block*-ポリスチレンの生成について考察している。

第５章では、アゾ基含有ポリアミド４重合開始剤を使用し、酢酸ビニルのラジカル重合を詳細に行ない、ポリアミド４-*block*-ポリ酢酸ビニルの合成に成功している。合成条件の検討を詳細に行ない、ブロック共重合体の分子量、組成が制御可能であることを見出している。ポリマー組成と融点、融解エンタルピー、引張強度、破断伸度、活性汚泥による生分解性との関係について詳細に調べ、これらの性質の組成による制御の可能性を明らかにしている。また、キャストフィルムの表面形態についてミクロ相分離の観点から考察している。

以上のように、本論文は、脂肪族ポリアミド類の合成を行い、その物性、生分解性の評価を行なっている。ポリアミド６あるいはポリアミド３ユニットを含むコポリエステルアミドでは、アミド結合の量により生分解性の制御に成功している。アミド結合のみのポリアミド４では、生分解性を明らかにし、重合機構を活用した物性の向上や機能性の付与に成功している。これらの結果は、脂肪族ポリアミド類を生分解性プラスチックとして利用する面で重要な知見を与えている。また、脂肪族ポリエステルが大部分を占める生分解性プラスチックの分野において新たな材料分野の可能性を提示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。

様式 9

学力確認の結果の要旨及び担当者

学位申請者氏名（　　川﨑　典起　　）			
学力確認の担当者		職　名	氏　　名
	主 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	井上　豪
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	町田　憲一
	副 査	教授	古澤　孝弘

学力確認の結果の要旨

学位申請者　川﨑典起は、平成 3 年 3 月京都大学工学部石油化学科卒業、平成 5 年 3 月同大学院工学研究科分子工学専攻前期課程を修了後、同年 4 月通商産業省大阪工業技術試験所に入所し、有機機能材料部の研究員として配属され、組織改編により平成 27 年 4 月国立研究開発法人産業技術総合研究所主任研究員となり現在に至っている。

この間、ケミカルリサイクル型高分子の研究、ゴム及びプラスチック廃棄物の微生物処理技術の開発、高分子鎖中に特殊構造を有する生分解性ポリアミドの開発、生物由来原料を用いる化学製品・製造技術等に関する研究に従事し、49 編（うち英文 24 編）の論文を国内外に発表するとともに、学協会で多数の講演を行っている。

以上の学歴並びに研究歴を考慮し、本学学位規程第１１条の規定により学位論文に関連のある専門科目及び外国語について試問を行い、本学大学院工学研究科博士課程を修了した者と同等以上の学力を有することを確認した。