



Title	DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTALLY COMPATIBLE MATERIALS DERIVED FROM BIO-BASED COUMARIC ACID DERIVATIVES
Author(s)	Hang, Thi Tran
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58403
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	ハン ティ、チャン Hang Thi Tran
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24806 号
学位授与年月日	平成23年3月25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	DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTALLY COMPATIBLE MATERIALS DERIVED FROM BIO-BASED COUMARIC ACID DERIVATIVES (植物由来のクマル酸誘導体を用いた環境適合性材料の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 明石 満 (副査) 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 関 修平 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

論文内容の要旨

本学位論文は、環境問題の解決に貢献することを目的に、植物由来のクマル酸誘導体を用いて、液晶性や高い熱・機械的特性、成形性、生分解性を有し、非毒性の環境適応型新規機能性高分子の合成を行った。

第1章：クマル酸誘導体ホモポリマーの特性と分子構造との相関

クマル酸は誘導体としては4-ヒドロキシ桂皮酸(4HCA)や3-ヒドロキシ桂皮酸や3,4-ジヒドロキシ桂皮酸(DHCA)、3-メトキシ-4-ヒドロキシ桂皮酸などが知られている。これらのモノマーからホモポリマーを熱重縮合法により合成し、その分子構造と液晶性や溶解性、細胞接着性等の特性の相関性を明らかにした。

第2章：クマル酸誘導体からなる環境適合性液晶高分子の合成と特性の検討

4HCAと胆汁酸類(リトコール酸(LCA)とコール酸(CA))やDHCAからなる共重合体を熱重縮合法により合成した。これらのモノマーを導入しても、ポリ4HCAの液晶性を維持したまま、溶解性、成形性、機械的特性、細胞接着性等を改善できた。更に、分岐型4HC/CA共重合体は液晶紡糸が可能で、その繊維上で細胞を培養すると細胞が繊維軸に平行に伸展し、配向することが観察された。この結果より植物由来の液晶性高分岐型高分子を用いることで、配向した組織や器官を作製できる可能性を示しており、次世代の組織工学に大きく貢献できる可能性を示している。DHCA/4HCA共重合体においては、高分岐型ポリエステルであり、圧縮成形やキャストフィルム作製の作製、液晶紡糸が可能で、高い成形加工性を示した。興味深いことに、この共重合体は一般的なエンジニアリングプラスチックに匹敵する熱・機械的特性(100℃以上の軟化温度、200℃以上の融点、25-63 MPaの強度と7.6-16 GPaのヤング率)を有した。更に、加水分解するだけでなく、土壌中における分解、つまり生分解性を有することが確認された。UV照射により、強度は更に向上し、分解速度は促進された。

第3章：脂肪族ポリマーの末端へのクマル酸誘導体の導入による熱安定性の向上

様々な脂肪族ポリエステルやポリエーテルの末端にクマル酸誘導体を修飾することに成功した。この修飾により、ポリマーの熱分解温度を100℃以上向上し、熱分解中の発生ガス量を20倍抑制した。更に、脂肪族系化合物より芳香族系化合物の方がポリ乳酸(PLLA)の耐熱性の向上効果が高いことを示した。この熱安定性の向上はク

マル酸誘導体の修飾により、スズの除去や末端の解重合を起す水酸基の保護、クマル酸誘導体の π - π スタッキングの効果であることを明らかにした。更に、3,4-ジアセトキシ桂皮酸 (DACA) を修飾した PLLA の熱重縮合法により分岐型ポリエステル合成に成功し、市販 PLLA より高い熱・機械的特性を有した。このポリエステルは分解性を有し、UV 照射により分解が促進され、制御可能であった。

第4章：ポリ乳酸の末端へのクマル酸誘導体の修飾による光応答性ナノ粒子の作製と粒径の制御

PLLA の末端に修飾した光反応性 DACA からなる新規光応答性ナノ粒子の調製が可能であり、その粒径は 100-300 nm であった。ポリマーの濃度や混合溶媒の割合、ポリマーの導入率と UV 照射などの様々な条件により粒径が制御できた。更に、これらの粒子は分解性を示し、80 % 重量減少しても粒径は維持され、粒子の内部から分解することが分かった。

本研究で開発したクマル酸誘導体からなる重合体は、医療や環境適合性材料など幅広い分野への応用が可能であると考えられ、従来の石油由来高分子材料の代替として、環境破壊、資源枯渇等の問題解決に大きく寄与するものと期待できる。

論文審査の結果の要旨

現在、深刻な環境問題を解決するために、有力な方法の一つがポリ乳酸やポリヒドロキシアルカノエートに代表される植物由来の化合物からなる環境循環型高分子の利用である。しかし、これらは熱・機械的特性が低いため、応用分野が限られている。これまでに、ポリ乳酸の特性を向上させるために、セルロース繊維などの剛直な高分子とのハイブリッドやステレオコンプレックス形成などが報告している。しかし、分解温度やガラス転移温度の改善には至っていない。従って、耐熱性の改善のためには本質的に分子構造を変える必要があると考えられる。一般的に、耐熱性を向上させるためには、芳香環などの剛直な成分を導入する方法がとられるが、芳香環は環境に蓄積しやすく、毒性の高いイメージが強い。しかしながら、植物の細胞壁には芳香族類の代謝産物が多く含まれており、特に芳香族密度が高いリグニンの潜在力は高いと考えられている。しかしながら、リグニンの単独の利用は吸水性や溶解性、加工性に乏しく、材料として利用するには困難である。そこで、本論文はリグニンの代謝産物や生合成経路前駆体で、あらゆる植物に含まれるクマル酸誘導体を用いて、環境適合性高分子を合成し、液晶性や熱的特性、機械的特性、成形性、分解性、細胞接着性等について検討することを目的としたので、主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) クマル酸誘導体としては 4-ヒドロキシ桂皮酸 (4HCA) や 3-ヒドロキシ桂皮酸や 3,4-ジヒドロキシ桂皮酸 (DHCA)、3-メトキシ-4-ヒドロキシ桂皮酸などが知られている。これらのモノマーからホモポリマーを熱重縮合法により合成し、その分子構造と液晶性や溶解性、細胞接着性等の特性の相関性を明らかにしている。

(2) P4HCA は液晶性を有したが、溶解性や成形性に乏しいため、これらを解決するために胆汁酸類 (リトコール酸 (LCA) とコール酸 (CA)) または DHCA と共重合し、その結果、P4HCA の液晶性を維持したまま、溶解性、成形性、機械的特性や細胞接着性等を改善できた。更に、分岐型 4HC/CA 共重合体は液晶紡糸が可能で、その繊維上で細胞を培養すると細胞が繊維軸に平行に伸展し、配向した。この結果より、植物由来の液晶性分岐型高分子を用いることで、配向した組織や器官を作製できる可能性を示しており、次世代の組織工学に大きく貢献できる可能性を示している。DHCA/4HCA 共重合体においては、高分岐型ポリエステルであり、圧縮成形やキャストフィルムの作製、液晶紡糸が可能で、高い成形加工性を示した。興味深いことに、この共重合体は一般的なエンジニアリングプラスチックに匹敵する熱・機械的特性 (100 °C 以上の軟化温度、200 °C 以上の融点、25-63 MPa の強度と 7.6-16 GPa のヤング率) を有した。更に、加水分解するだけでなく、土壌中における分解、つまり生分解性を有した。UV 照射により、強度は更に向上し、分解速度は促進された。

(3) 様々な脂肪族ポリエステルやポリエーテルの末端にクマル酸誘導体を修飾できた。この修飾により、ポリマーの熱分解温度を 100 °C 以上向上し、熱分解中の発生ガス量を 20 倍抑制できた。更に、脂肪族系化合物より芳香族系化合物の方がポリ乳酸 (PLLA) の耐熱性の向上効果が高いことを示した。この熱安定性の向上はクマル酸誘導体の修飾により、スズの除去や水酸基の保護、クマル酸誘導体の π - π スタッキングの効果であることを明らかにした。一方、3,4-

ジアセトキシ桂皮酸 (DACA) を修飾した PLLA の熱重縮合法により分岐型ポリエステルの合成に成功し、市販 PLLA より高い熱・機械的特性を有した。このポリエステルは分解性を有し、UV 照射により分解を制御できた。

(4) PLLA の末端に修飾した DACA からなる新規光応答性ナノ粒子を調製でき、その粒径は 100-300 nm であった。ポリマーの濃度や混合溶媒の割合、ポリマーの導入率と UV 照射などの様々な条件により粒径が制御できた。更に、これらの粒子は分解性を示し、80 % 重量減少しても粒径は維持され、粒子の内部から分解することを明らかにした。

以上のように、本論文はクマル酸誘導体からなる重合体は医療や環境適合性材料など幅広い分野への応用が可能であると考えられ、従来の石油由来高分子材料の代替として、環境破壊、資源枯渇等の問題解決に多大な貢献をなすものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。