

学 位 論 文 題 名

Studies on the Functions of Biopolymer- Anchored Synthetic Polymer

(生体高分子をアンカリングした合成ポリマーの機能に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年は地球環境に優しい天然素材あるいは生体適合性が高く微生物により容易に分解出来る素材の必要性が益々高まっている。高分子化合物は合成・天然型を問わず実生活と密接に関連し数多く使われている。しかし、合成ポリマーであるプラスチック類は世界中で年間1億トン以上生産され、発生されるゴミは莫大な量である。廃プラスチックの処理には焼却あるいは埋立法が行われているが、前者の場合は焼却炉でのダイオキシンの発生問題や、後者の場合も自然環境の中で分解されないため半永久的にとどまり蓄積して様々な環境問題を引き起こしている。天然高分子はその機能性や耐久性等の問題を克服することにより、これらの問題を解決できる素材として応用されることが期待されている。

ポリマーは、自然環境下で安定であるか、自然環境を損わずに消失又は資源としてリサイクルを考える場合、全くあるいは高度に生分解性でしかも、分解物を含めて低毒性である事が理想である。本研究では生分解性のない既存のプラスチックに生分解性の高い天然高分子誘導体を埋め込みハイブリッド型機能素材の開発を目指した。この様な新素材は、その機能発現後自然環境下で天然高分子のみをすみやかに加水分解脱離し、残った合成高分子をリサイクルする様なモデルとなりうる。この考えを実現する方法はグラフト重合やペンダント化等いくつか考えれるが、本研究では、これらの中から親水性合成高分子の表面に機能化天然高分子化合物を物理的に埋め込んで固定する新しいタイプのハイブリッド型複合体の構築を目的とした。

天然高分子としては微生物や酵素作用により容易に分解されるキチン誘導体を用いた。キチンは金属イオンとの結合性が全くないが、キチンを脱アセチル化したキトサンは遷移金属イオンに高い吸着能を持っている。この様なキトサンのユニークな性質に着目して、さらに、イオン交換能の高い、カルボキシル基や硫酸基を有する3,6-O-sulfate-N-(*o*-carboxybenzoyl)-キトサン(SCB-キトサン)を初めとする数種の新規な硫酸化キトサン誘導体を合成した。しかし、これら硫酸化キトサン誘導体は非常に高い水溶性のため再利用が不可能である。そこで、これまでほとんど試みられていないアンカリング法を用いて硫酸化キトサン誘導体の固定化を検討した。固定化剤としては金属イオンが吸着しないポリアクリルアミドを選び、この硫酸化キトサン固定化ゲルの金属イオン吸着特性を調べることでアンカリング効果とゲル特性を評価した。

初めに、硫酸化度が違うSCB-キトサンや置換位置の異なった、硫酸化キトサン誘導体の金属イオン混合溶液中で吸着能を比較したところ、SCB-キトサンは置換度が高いほど金属吸着能が向上し、硫酸基1モル当たり金属イオン吸着量0.220モルであり、調べた硫酸化キトサン誘導体の中で最も高い吸着能を持っていることが判明した。また、SCB-キトサンはマグネシウムイオンに高い選択性を示すことが分かった。

次に、アクリルアミドと架橋剤であるN,N'-メチレンビス(アクリルアミド)を用いてSCB-キトサンの固定化を検討した。まず、アクリルアミド濃度10%から50%の間で、SCB-キトサンの固定化量に対して架橋剤濃度の依存性を検討したところ、架橋剤の濃度は5%の時に最も高い固定化

率が示された。これは、架橋剤の濃度5%以上ではアクリルアミドと架橋剤の架橋バランスが崩れ、編み目の大きいゲルネットワークを形成することによると推定した。続いて、SCB-キトサンの固定化率のアクリルアミド濃度依存性を調べた。その結果アクリルアミド濃度は高いほど固定化率が高くアクリルアミド濃度50%、架橋剤濃度5%のゲルは最も高いSCB-キトサンの固定化能を有することが分かった。

さらに、SCB-キトサン濃度は3%-30%の範囲でゲルに固定化出来、SCB-キトサンの濃度が高いゲルが固定化率も高いことが明らかになった。これは、SCB-キトサンの量が増えることによりゲルネットワークの密度が高くなり固定化される量も多くなると推定した。そこで、上述したアクリルアミド濃度50%、架橋剤5%、硫酸基の置換度1.8のSCB-キトサンを25%で混合して調製したゲルを用い金属イオンの吸着能や吸着特性を調べた。このゲルを45回繰り返し洗浄した後、カラムに積み、塩酸とナトリウムイオンを用いクロマトグラフィーによる30回繰り返しイオン交換能の耐久性を評価した結果、イオン交換能は一定であることから耐久性の優れたゲルであることが明らかになった。

続いて、金属イオン混合溶液でゲルの金属イオン吸着特性を調べ結果、ゲルにはイオン半径の大きいバリウムイオンが高い選択性で吸着出来ることが分かった。また、この50%のゲルの硫酸基1モルあたりに0.200モルの金属イオンが吸着され、SCB-キトサンのイオン交換能はSCB-キトサンの90%に達した。さらに、ゲルの酸・アルカリ滴定を行った結果、滴定曲線はSCB-キトサンやゲルだけの場合と比べ、pH7以下では形の違いが認められないがpH7以上では明確な滴定終点が見られなかった。これはゲルの中に埋没されているカルボキシル基を中和するために、ゲルネットワークの中まで水酸化ナトリウムの浸透速度が遅いからだと示唆される。以上の結果からSCB-キトサン分子全長の約10%はゲル中に埋没され、ゲルの表面に多くのSCB-キトサンが存在していると考えられる。

この様に機能性天然高分子をポリアクリルアミドにアンカリングさせることにより、効率の良い金属イオン吸着能を保持しながらかつ高い選択性等新しい特性を付与出来る事が判明した。さらに、アンカリング法で作られた樹脂は官能基を持つ分子がゲルの表面に存在しているため自然界で容易に分解出来ると期待している。以上、アンカリングという非常に単純な手法で水溶性高分子をゲル上に固定化出来、機能性を持ったハイブリッドゲルが調製出来ることが示唆された。本研究では金属イオン吸着能を有するSCB-キトサンの固定化について調べたが、様々な水溶性ポリマーへも応用可能で新しいリサイクル可能な高分子材料開発の道を拓くものと考えている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 戸 倉 清 一

副 査 教 授 西 則 雄

副 査 教 授 長谷部 清

副 査 助教授 覚 知 豊 次

学 位 論 文 題 名

Studies on the Functions of Biopolymer- Anchored Synthetic Polymer

(生体高分子をアンカリングした合成ポリマーの機能に関する研究)

申請者は、近年地球環境に優しい天然素材あるいは生体適合性が高く微生物により容易に分解出来る素材の必要性が益々高まっていることに注目してこの研究を始めた。

ポリマーは、自然環境下で安定であるか、自然環境を損わずに消失又は資源としてリサイクルを考える場合、全くあるいは高度に生分解性でしかも、分解物を含めて低毒性である事が理想である。本研究では生分解性のない既存のプラスチックに生分解性の高い天然高分子誘導体を埋め込みハイブリッド型機能素材の開発を目指した。このような新素材は、その機能発現後自然環境下で天然高分子のみをすみやかに加水分解脱離し、残った合成高分子をリサイクルする様なモデルとなりうる。この考えを実現する方法はグラフト重合やペンダント化等いくつか考えれるが、本研究では、これらの中から親水性合成高分子の表面に機能化天然高分子化合物を物理的に埋め込んで固定する新しいタイプのハイブリッド型複合体の構築を目的とした。

天然高分子としては微生物や酵素作用により容易に分解されるキチン誘導体を用いた。キチンは金属イオンとの結合性が全くないが、キチンを脱アセチル化したキトサンは遷移金属イオンに高い吸着能を持っている。このようなキトサンのユニークな性質に着目して、さらに、イオン交換能の高い、カルボキシル基や硫酸基を有する3,6-O-sulfate-N-(*o*-carboxybenzoyl)-キトサン (SCB-キトサン) を初めとする数種の新規な硫酸化キトサン誘導体を合成した。しかし、これら硫酸化キトサン誘導体は非常に高い水溶性のため再利用が不可能である。そこで、これまでほとんど試みられていないアンカリング法を用いて硫酸化キトサン誘導体の固定化を検討した。固定化剤としては金属イオンが吸着しないポリアクリルアミドを選び、この硫酸化キトサン固定化ゲルの金属イオン吸着特性を調べるによりアンカリング効果とゲル特性を評価した。

まず、硫酸化度が違うSCB-キトサンや置換位置の異なった、硫酸化キトサン誘導体の金属イオン混合溶液中で吸着能を比較したところ、SCB-キトサンは置換度が高いほど金属吸着能が向上し、硫酸基1モル当たりに金属イオン吸着量0.220モルであり、調べた硫酸化キトサン誘導体の中で最も高い吸着能を持っていることが判明した。また、SCB-キトサンはマグネシウムイオンに高い選択性を示すことを明らかにした。

次いで、アクリルアミドと架橋剤である*N,N'*-メチレンビス (アクリルアミド) を用いてSCB-キトサンの固定化を検討した。まず、アクリルアミド濃度10%から50%の間で、SCB-キトサンの固定化量に対

して架橋剤濃度の依存性を検討したところ、架橋剤の濃度は5%の時に最も高い固定化率が示された。これは、架橋剤の濃度5%以上ではアクリルアミドと架橋剤の架橋バランスが崩れ、編み目の大きいゲルネットワークを形成することによると推定した。続いて、SCB-キトサンの固定化率のアクリルアミド濃度依存性を調べた。その結果アクリルアミド濃度は高いほど固定化率が高くアクリルアミド濃度50%、架橋剤濃度5%のゲルは最も高いSCB-キトサンの固定化能を有することを示した。

さらに、SCB-キトサン濃度は3%-30%の範囲でゲルに固定化出来、SCB-キトサンの濃度が高いゲルが固定化率も高いことが明らかになった。これは、SCB-キトサンの量が増えることによりゲルネットワークの密度が高くなり固定化される量も多くなると推定した。そこで、上述したアクリルアミド濃度50%、架橋剤5%、硫酸基の置換度1.8のSCB-キトサンを25%で混合して調製したゲルを用い金属イオンの吸着能や吸着特性を調べている。このゲルを45回繰り返し洗浄した後、カラムに積み、塩酸とナトリウムイオンを用いクロマトグラフィーによる30回繰り返しイオン交換能の耐久性を評価した結果、イオン交換能は一定であることから耐久性の優れたゲルであることが明らかになった。

続いて、金属イオン混合溶液でゲルの金属イオン吸着特性を調べ結果、ゲルにはイオン半径の大きいバリウムイオンが高い選択性で吸着出来ることが分かった。また、この50%のゲルの硫酸基1モル当たり0.200モルの金属イオンが吸着され、SCB-キトサンゲルのイオン交換能はSCB-キトサンの90%に達した。さらに、ゲルの酸・アルカリ滴定を行った結果、滴定曲線はSCB-キトサンやゲルだけの場合と比べ、pH 7以下では形の違いが認められないがpH 7以上では明確な滴定終点が見られなかった。これはゲルの中に埋没されているカルボキシル基を中和するために、ゲルネットワークの中まで水酸化ナトリウムの浸透速度が遅いからだと言われる。以上の結果からSCB-キトサン分子全長の約10%はゲル中に埋没され、ゲルの表面に多くのSCB-キトサンが露出していることを確かめている。

この様に機能性天然高分子をポリアクリルアミドにアンカリングさせることにより、効率の良い金属イオン吸着能を保持しながらかつ高い選択性等新しい特性を付与出来る事が判明した。さらに、アンカリング法で作られた樹脂は官能基を持つ分子がゲルの表面に存在しているため自然界で容易に分解出来ると期待している。以上、アンカリングという非常に単純な手法で水溶性高分子をゲル上に固定化出来、機能性を持ったハイブリッドゲルが調製出来ることが示唆された。本研究では金属イオン吸着能を有するSCB-キトサンの固定化について調べたが、様々な水溶性ポリマーへも応用可能で新しいリサイクル可能な高分子材料開発の道を拓くものと考えている。

よって審査員一同は、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるにふさわしい資格を有するものと判定した。