

Synthesis and Characterization of Poly Aspartic Acid and its Derivatives as Biodegradable Materials

（ポリアスパラギン酸とその誘導体の合成と生分解性）

学位論文内容の要旨

地球に優しい技術の必要性が重要視され、その要求に対応する様々な素材や製造法等が開発され、実用化されつつある。ポリマーの分野においても様々な研究が行われ、水に不溶なポリマーについてはサーマルリサイクルやマテリアルリサイクル等が検討され、また、生分解性ポリマーへの転換も試みられている。一方、水溶性ポリマーは香粧品、水処理剤、洗浄剤として広く使用されているが、使用後に回収するのが一般的に困難である。従って、生分解性を有しないポリアクリル酸等のような水溶性ポリマーは下水や河川を通じて地球環境下、広範囲に拡散、蓄積されていくことが懸念されている。

酸性アミノ酸であるアスパラギン酸やグルタミン酸のポリマーは分子中にカルボン酸基を有するため、生分解性を有するポリカルボン酸としてポリアクリル酸等の代替となりうる可能性がある。しかし、グルタミン酸の加熱脱水反応を行うと環化単量体のみが生成し、また、アスパラギン酸の加熱や触媒による塊状重縮合ではポリマーの構造や分子量を制御することが困難である。本論文はポリアスパラギン酸やその共重合体の簡便な合成法の確立、ポリマーの構造と生分解性との相関性の解明、および、アスパラギン酸を主成分とした生分解性機能材料への応用を目的とした。

本論文は6章から成り、第1章は序論で、本研究の背景および目的について記した。

第2章では、L-アスパラギン酸からポリアスパラギン酸への中間体であるポリスクシンイミドの合成において、種々の触媒や溶媒などの条件を変化させた重縮合の結果を記した。ここで、高分子量のポリスクシンイミドが触媒量のリン酸とメシチレンとスルホランに代表される2種類の溶媒の混合系を用いることにより効率的に合成できることを明らかにした。さらに、得られたポリスクシンイミドはアルカリ加水分解により容易にポリアスパラギン酸へと変換され、ポリマー中のアスパラギン酸の α および β -アミド結合の比は約3:7であった。また、ポリスクシンイミドを酸触媒によりアスパラギン酸モノマーへと加水分解して光学活性を検討した結果、アスパラギン酸はほぼラセミ体であることが確認された。

第3章では、熱および酸触媒重縮合で合成したポリスクシンイミドの構造解析の結果を記した。そこではポリマー主鎖中の開環構造や分岐構造の解明と3種の末端構造を同定した。ポリスクシンイミドの加水分解により得られるポリアスパラギン酸の生分解性は活性汚泥を

用いて評価した。その結果、熱重縮合よりも酸触媒重縮合に由来したポリアスパラギン酸の方が高い生分解性を示すことを見出した。さらに、ポリアスパラギン酸の生分解性はポリマーのD、L-性や α 、 β -アミド結合の違いよりもポリマーの末端構造に影響されることが明らかにした。

第4章では、ポリアスパラギン酸の応用として高吸水性ゲルを取り上げ、 γ 線によるポリアスパラギン酸ゲルの調製について検討した結果、ゲル体の得るための諸条件を明らかにした。また、得られたゲル体は生分解性を有すると共に自重量の約3000倍の水を吸水し、人工尿に対しても高い吸水性を示すことも明らかにした。

第5章では、第2章で確立した合成法の展開として、L-アスパラギン酸と種々のアミノカルボン酸との重縮合によるポリイミド-アミドの合成とその共重合体の熱的挙動を明らかにした。さらに、ポリイミド-アミドを加水分解して得られたアスパラギン酸共重合体の生分解性を有する洗剤用ビルダーへの応用をカルシウムイオンキレート能より評価した結果、6-アミノカブロン酸をモノマーとした共重合体が比較的高いカルシウムイオンキレート能を示し、また、高い生分解性を有することを明らかにした。

第6章は本論文の総括であり、各章において得られた重要な結果を簡潔にまとめた。

本論文はポリアスパラギン酸とその共重合体の簡便な合成法を確立し、生分解性を有する高吸水性ゲルなどへの応用の可能性を示した。今後、これらの研究結果に基づき、ポリアスパラギン酸が生分解性を有する機能性高分子として様々な用途での展開、さらには地球環境に優しい材料としてより一層の展開が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	西	則 雄
副 査	教 授	戸 倉	清 一
副 査	教 授	横 田	和 明 (工学研究科)
副 査	助教授	覚 知	豊 次
副 査	助教授	坂 入	信 夫

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Characterization of Poly Aspartic Acid and its Derivatives as Biodegradable Materials

(ポリアスパラギン酸とその誘導体の合成と生分解性)

地球に優しい技術の必要性が重要視され、その要求に対応する様々な素材や製造法等が開発され、実用化されつつある。高分子の分野においても様々な研究が行われ、水に不溶な高分子についてはサーマルリサイクルやマテリアリサイクル等が検討され、また、生分解性高分子への転換も試みられている。一方、水溶性高分子は香粧品、水処理剤、洗浄剤として広く使用されているが、使用後に回収するのが一般的に困難である。従って、生分解性を有しないポリアクリル酸等のような水溶性高分子は下水や河川を通じて地球環境下、広範囲に拡散、蓄積されていくことが懸念されている。

酸性アミノ酸であるアスパラギン酸やグルタミン酸のポリマーは分子中にカルボン酸基を有するため、生分解性を有するポリカルボン酸としてポリアクリル酸等の代替となりうる可能性がある。しかし、グルタミン酸の加熱脱水反応を行うと環化単量体のみが生成し、また、アスパラギン酸の加熱や触媒による塊状重縮合ではポリマーの構造や分子量を制御することが困難である。本論文はポリアスパラギン酸やその共重合体の簡便な合成法の確立、ポリマーの構造と生分解性との相関性の解明、および、アスパラギン酸を主成分とした生分解性機能材料への応用を目的とするものである。

本論文は6章から成り、第1章は序論で、本研究の背景および目的について記している。

第2章では、L-アスパラギン酸からポリアスパラギン酸への中間体であるポリスクシンイミドの合成において、種々の触媒や溶媒などの条件を変化させ

た重縮合の結果を述べている。ここで、高分子量のポリスクシンイミドが触媒量のリン酸とメシチレンとスルホランに代表される2種類の溶媒の混合系を用いることにより効率的に合成できることが明らかにされた。さらに、得られたポリスクシンイミドはアルカリ加水分解により容易にポリアスパラギン酸へと変換され、ポリマー中のアスパラギン酸の α および β -アミド結合の比が約3:7であることが明らかにされた。また、ポリスクシンイミドを酸触媒によりアスパラギン酸モノマーへと加水分解して光学活性を検討した結果、アスパラギン酸はほぼラセミ体であることが確認されていた。

第3章では、熱および酸触媒重縮合で合成したポリスクシンイミドの構造解析の結果を記している。そこではポリマー主鎖中の開環構造や分岐構造の解明と3種の末端構造が同定されていた。ポリスクシンイミドの加水分解により得られるポリアスパラギン酸の生分解性は活性汚泥を用いて評価し、その結果、熱重縮合よりも酸触媒重縮合に由来したポリアスパラギン酸の方が高い生分解性を示すことが見出されていた。さらに、ポリアスパラギン酸の生分解性はポリマーのD、L-性や α 、 β -アミド結合の違いよりもポリマーの末端構造に影響されることが明らかにされた。

第4章では、ポリアスパラギン酸の応用として高吸水性ゲルを取り上げ、 γ 線によるポリアスパラギン酸ゲルの調製について検討した結果、ゲル体を得るための諸条件が明らかにされた。また、得られたゲル体は生分解性を有すると共に自重量の約3000倍の水を吸水し、人工尿に対しても高い吸水性を示すことも明らかにされた。

第5章では、第2章で確立した合成法の展開として、L-アスパラギン酸と種々のアミノカルボン酸との重縮合によるポリイミド-アミドの合成とその共重合体の熱的挙動が明らかにされた。さらに、ポリイミド-アミドを加水分解して得られたアスパラギン酸共重合体の生分解性を有する洗剤用ビルダーへの応用をカルシウムイオンキレート能より評価した結果、6-アミノカプロン酸をコモノマーとした共重合体が比較的高いカルシウムイオンキレート能を示し、また、高い生分解性を有することが明らかにされた。

第6章は本論文の総括であり、各章において得られた重要な結果を簡潔にまとめている。

本論文はポリアスパラギン酸とその共重合体の簡便な合成法を確立し、生分解性を有する高吸水性ゲルなどへの応用の可能性を示した。今後、これらの研究結果に基づき、ポリアスパラギン酸が生分解性を有する機能性高分子として様々な用途での展開、さらには地球環境に優しい材料として人類の生活に寄与する可能性がある。

審査員一同はこれらの成果を高く評価し、申請者が博士(地球環境科学)の学位を授与される資格を有するものと判定した。