

学 位 論 文 題 名

Molecular design and synthesis of poly (aspartic acid) and its derivatives

(ポリアスパラギン酸とその誘導体の分子設計及び合成)

学位論文内容の要旨

石油化学の発展と共に高性能と長期安定性を求めて開発され生産されてきた高分子材料の多くは、自然界の中で分解されないために近年、地球環境への悪影響が指摘されており、その対策として、高分子材料のリサイクルと自然界の物質循環に組み込まれる生分解性ポリマーの利用等の技術開発が進められている。しかし、水溶性の高分子化合物においては、一般に焼却、回収、再利用といった処理が困難であり、自然界に広く拡散、蓄積されてしまうことから、今後開発される水溶性高分子化合物は、生分解性を有していることが不可欠となると考えられる。一般に水溶性高分子材料としては、ポリアクリル酸誘導体及びポリアクリルアミド誘導体を使用されているが、これらの材料は優れたスケール防止能および分散能を有している反面、一般に生分解性がないため、これらを代替する材料の開発が望まれている。

本研究では、タンパク質と同様のペプチド結合を有するポリカルボン酸であるポリアスパラギン酸及びその変性体に着目し、その化学合成手法の開発及び機能評価することを目的とした。本論文では、上記背景に基づき、L-アスパラギン酸をモノマーとして用いるポリアスパラギン酸中間体のポリスクシンイミド及びポリスクシンイミド共重合体の効率的かつ実用的な合成方法及び重合制御方法、ポリアスパラギン酸変性体の合成及びその機能評価について述べた。

本論文は、6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景及び目的について述べた。

第2章では、L-アスパラギン酸をモノマーとして用い、ポリアスパラギン酸の中間体であるポリスクシンイミドの工業的合成法手法として触媒を用いた固相重縮合法を検討し、高収率で分岐の少ない直鎖状ポリマーが得られることを見い出した。さらにポリスクシンイミドは、アルカリ性条件下で容易に加水分解されポリアスパラギン酸を与え、その生分解性及びカルシウムイオンキレート能は、無触媒での熱重合により得られたポリマーと比較して高いことが明らかとなった。

第3章では、第2章で記述した新規合成法により得られるポリスクシンイミドと各種

官能基を有する 1 級アミンとを反応させることにより、部分的に官能基を導入した変性ポリスクシンイミドが効率良く得られることを見出した。さらに加水分解することにより得られる変性ポリアスパラギン酸の分散剤、キレート剤及びスケール防止剤としての機能評価を行い、変性剤種、変性剤含量の影響について述べた。

第 4 章では、L-アスパラギン酸の重合において環状酸無水物を添加して反応を行うと分子量を制御できることを見出した。さらに、得られたポリマーのジカルボン酸末端へのビニル重合性基の導入によるマクロモノマーの合成を行い、ラジカル重合することで架橋反応が進行することを明らかにした。また、得られた架橋体の吸水性ポリマーへの応用を検討した。

第 5 章では、アスパラギン酸と芳香族アミノカルボン酸を酸触媒の存在下、共重合を行うと効率良くポリスクシンイミド-アミドが得られることを明らかにした。さらに、得られたポリマーの熱的性質について検討を行い、ホモポリマーで見られなかった融点を示すことを見出し、新しいエンジニアリングプラスチックとしての可能性が得られたことを述べた。

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。

本論文で述べたポリアスパラギン酸及びその変性体は、生分解性機能性高分子として有用であり、その合成については工業化できる可能性が見い出され、機能性についてはホモポリマーを変性することで実用化の可能性を示した。本研究結果に基づき、今後環境に優しい素材として、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 横 田 和 明

副 査 教 授 木 下 晋 一

副 査 教 授 徳 田 昌 生

副 査 助 教 授 覚 知 豊 次 (大学院地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Molecular design and synthesis of poly (aspartic acid) and its derivatives

(ポリアスパラギン酸とその誘導体の分子設計及び合成)

長期間安定性な高分子材料は地球環境への負荷が指摘されるようになり、自然界の物質循環に組み込まれる生分解性ポリマーの開発と利用が求められている。特に、水溶性の高分子化合物は、自然界にひろく分散し、蓄積されるので、今後、生分解性を付与することが必須となる。

本論文は、タンパク質と同様なペプチド結合で連鎖を形成するポリカルボン酸であるポリアスパラギン酸とその誘導体に着目し、それらの化学合成と機能評価を目的として、L-アスパラギン酸をモノマーに用いるポリアスパラギン酸中間体のポリスクシンイミド及び共重合体の実用的合成法と機能評価法についての研究の結果をまとめたものである。その主要な成果は、次の点に要約される。

1) L-アスパラギン酸をモノマーに用いる、ポリアスパラギン酸の中間体であるポリスクシンイミドの工業的合成法として、触媒による固相重合法を検討し、高収率で分岐の少ない直鎖状ポリマーが得られることを見出した。さらに、ポリスクシンイミドがアルカリ性の条件で容易に加水分解を受けてポリアスパラギン酸に変換し、その生分解性とカルシウムイオンキレート能が無触媒での熱重合によるポリマーより高いことを明かにした。

2) 触媒による固相重合を経る新規合成法で得られたポリスクシンイミドを

各種官能基を有する 1 級アミンと反応させると、部分的に官能基を導入した変性ポリスクシンイミドが効率良く得られることを見出した。さらに、これらを加水分解して得られる変性ポリアスパラギン酸の分散剤、キレート剤、スケール防止剤としての機能評価を行い、これらの性能に対する変性剤の種類と含有量の影響を明らかにした。

3) L-アスパラギン酸の重合における分子量調節法として、環状酸無水物の添加が有効なことを見出した。得られたポリマーのジカルボン酸末端への重合性ビニル基の導入によるマクロマーの合成とそのラジカル重合による架橋ポリマーの合成、さらに、吸水性ポリマーへの応用へと展開した。

4) アスパラギン酸を酸触媒存在下に芳香族アミノカルボン酸と共重合し、ポリスクシンイミド-アミドが効率良く合成できることを見出した。さらに、得られたコポリマーがホモポリマーとは異なる熱的性質から新たなエンジニアリングプラスチックとしての可能性を有することを明らかにした。

これを要するに、著者は L-アスパラギン酸の新たな重合方法を開発し、構造的に乱れのない鎖状ポリスクシンイミドの合成に成功して、これを基にして水溶性ポリアスパラギン酸およびその誘導体へと展開したものであり、高分子合成および高分子工業に関して有益な知見を得ており、高分子化学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。