

氏 名	ひき しげひろ 比 木 茂 寛
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 256 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 13 年 11 月 26 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	Synthesis and properties of new biodegradable aliphatic polyesters based on poly(3-hydroxybutyrate) (主査)
審 査 委 員	教 授 木村良晴 教 授 黒田裕久 教 授 堤 直人

論文内容の要旨

生分解性プラスチックは、生体の作用により分解されて無害化されるため、廃棄物による環境汚染の低減化に寄与できるとしてその開発が急がれている。現在、開発の中心となっているのは、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸 (PHB)、ポリ(コハク酸ブチレン)という 3 種の脂肪族ポリエステルである。この内、PHB は、水素細菌を利用した発酵により合成されているが、加工性に乏しく用途展開が困難を極めている。一方、PHB の化学合成も飛躍的に進歩し、特にラセミの [RS]- β -ブチロラクトン (β BL) の重合により得られるラセミの [RS]-PHB は生合成される [R]-PHB とは異なり、弾性体の性状が強く、エラストマーとしての利用が期待されている。また、PHB の化学修飾を目的として、他の ω -ヒドロキシ酸単位を導入する検討が続けられているが、微生物合成では、修飾の範囲に限りがあり、共重合を中心とした化学合成法の適用が望まれてきた。しかしながら、 β BL の重合は容易ではなく、PHB の化学修飾に関する研究はほとんどが進まない状態にあった。本研究では、ラセミの [RS]- β BL および光学活性の [R]- β BL モノマーの開環共重合を中心に、新規な PHB ブロックコポリマーおよび誘導体を合成することを検討した。そして、得られた新規ポリマーの性質を評価し、生分解性材料としての応用の可能性を探るとともに、PHB の溶融紡糸についても検討を加え、PHB の加工性の改善と応用に対する指針を示した。本論文の内容は、研究の位置づけを述べた序章と、4 章からなる。

第 1 章では、ラセミの [RS]-PHB に結晶性のポリ-L-乳酸 (PLLA) 単位を導入した ABA 型ブロック共重合体 (PLLA-[RS]-PHB-PLLA) を合成し、生分解性の熱可塑性エラストマーとして開発することを検討した。この共重合体では、PLLA ブロックの結晶化による安定な物理架橋が生ずる。まず、1,4-ブタンジオールの存在下にジスタノキサン系のスズ触媒を用いて [RS]- β BL の開環重合を行い、両末端に水酸基を有するテレケリック [RS]-PHB を高収率で得た。そして、その両末端から L-ラクチドを開環重合させることにより目的の A-B-A 型トリブロック共重合体を合成できることを示した。生成物の熱分析、力学的解析から、この共重合体が相分離構造に基づくゴム弾性を有することを検証し、この方法が [RS]-PHB の力学的特性の改善に有効であることを確認した。

第 2 章では、3-ヒドロキシ酪酸とグリコール酸単位から成る新規 7 員環状ジエステルモノマー 4-[R]- methyl-1,5-dioxepane-2,6-dione ([R]-MDP) を合成し、[R]- および [RS]- β BL との共重

合を検討し、グリコール酸単位の導入された新規 PHB 誘導体の合成に初めて成功した。この誘導体は、従来の発酵合成や β BL とグリコリドとの開環共重合では得られないものであり、[R]-MDP のモノマー設計ならびにその反応設計に基づいて初めて合成が可能となった。また、[R]-MDP の開環共重合性を明らかにするとともに他のモノマーとの共重合についても検討を加えた。

第3章では、L-リンゴ酸とグリコール酸単位からなる環状ジエステルモノマー 3-[(benzylloxycarbonyl)-methyl-1,4-dioxane-2,5-dione] (BMD) と [RS]- β BL との共重合を行い、リンゴ酸単位の導入された新規[RS]-PHB の開発を行った。得られてくるポリマーは側鎖のカルボキシル基に由来する機能性を有する。ここでは、[RS]-PHB の化学架橋による物性改良への可能性を示すため、1,4-ジブロモブタンを用いた高分子反応を検討した。

第4章では、発酵合成により得られた[R]-PHB の溶融紡糸を試み、延伸可能な PHB 単独繊維を得ることに初めて成功した。紡糸直後の繊維を 110°C で延伸すると、延伸倍率は 6 倍にまで達し、200-300 MPa の強度を有する繊維が得られる。得られた PHB 繊維は、通常の 2/1 ヘリックス分子鎖に基づく斜方晶だけでなく、分子鎖がジグザグ構造をとったとき形成される擬似六方晶をも有することが明らかとなった。

以上のように、PHB の合成と加工に至る広い分野で優れた研究を行い、新しい学術的な知見を得るとともに、PHB の分子・材料設計、工業的応用展開に対する新しい指針を示した内容となっている。

論文審査の結果の要旨

本研究は生分解性高分子として長年研究されてきたポリヒドロキシ酪酸 (PHB) の化学的改質と加工法に関するものである。PHB およびその誘導体は微生物を用いた生合成により生産されてきたが、生体材料として利用できる高純度の PHB、種々の官能基を含む機能性の PHB、エラストマーとして期待されるラセミ PHB などの合成には、 β -ブチロラクトン (β BL) の開環重合を用いた化学合成法の適用が望まれてきた。しかしながら、この開環重合法により高分子量の PHB を合成できる研究者は世界的に非常に少数であり、申請者はその貴重な一人として、 β BL の共重合手法を開発しながら PHB の化学改質に取り組んだ。そして、ラセミの[RS]-PHB に結晶性のポリ-L-乳酸 (PLLA) を導入した PLLA-[RS]-PHB-PLLA ブロック共重合体を合成し、生分解性の熱可塑性エラストマーの開発に成功した。また、3-ヒドロキシ酪酸とグリコール酸単位からなる新規環状モノマーを合成し、[R]- および [RS]- β BL と共に重合を行い、グリコール酸単位の導入された PHB 誘導体の合成に初めて成功した。また、この開環共重合の手法を、側鎖にカルボキシル基を有する PHB 誘導体の合成にも応用した。さらに、[R]-PHB の溶融紡糸により PHB 単独繊維を得ることに初めて成功した。このように、申請者は PHB 誘導体の開発を中心に PHB の分子・材料設計に新しい学術的な知見を得るとともに、その工業的応用についても新しい指針を提示するに至った。

本論文の内容は、次の 4 報にまとめられている。このうち申請者を筆頭著者とする論文は 3 報である。以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。

公表論文 :

- (1) Synthesis and characterization of hydroxy-terminated [RS]-poly(3-hydroxybutyrate) and

its utilization to block copolymerization with L-lactide to obtain a biodegradable thermoplastic elastomer. S. Hiki, M. Miyamoto, and Y. Kimura, *Polymer*, **41**(20), 7369-7379 (2000).

- (2) Poly([R]-3-hydroxybutyrate-*co*-glycolate): A novel PHB derivative chemically synthesized by copolymerization of a new cyclic diester monomer [R]-4-methyl-1,5-dioxepane-2,6-dione. S. Hiki, R. Urakawa, I. Taniguchi, M. Miyamoto, and Y. Kimura, *Macromolecules*, in print.
- (3) Synthesis and characterization of a novel *rac*-PHB derivative containing α -malate units. S. Hiki, I. Taniguchi, M. Miyamoto, and Y. Kimura, *Sen'i Gakkaishi*, **57**(6), 191-197 (2001).
- (4) Mechanical properties and higher order structure of bacterial homo poly(3-hydroxybutyrate) melt spun fibers. H. Yamane, K. Terao, S. Hiki, and Y. Kimura, *Polymer*, **42**(7), 3241-3248 (2001).