

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成 14 年度博士課程 入学

氏 名： 王 艶梅

指導教員名： 小野 拓邦

論文題目 Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol-co-vinyl levulinate)
(ビニルアルコール-ビニルレブリン酸共重合体
の調製とキャラクタリゼーション)

レブリン酸 (LA) はヘキソースの酸分解により生成される主成分である。それ故、木材セルロース成分の酸分解においてグルコースを経由して取得することもできる。近年、木質バイオマスから高収率で低価格の LA の調製方法が確立されている。また、我々は LA 誘導体が木材廃棄物などの完全加溶媒分解法での主生成物として得られることを見出している。従って、LA は天然更新可能な環境対応型の化合物といえる。その上、LA はアルキルエステルとして食品添加物にも使用され低毒性の化合物と認められている。また、最近になって、LA は微生物生産生分解性ポリエステルにおける吉草酸部位導入のための共基質などとして注目されてきた。しかし、生分解性を持つポリビニルアルコール (PVA) への LA の直接導入に関しては研究がなされていない。そこで、我々は PVA と LA を用いて、潜在的に生分解性を持つビニルアルコール-ビニルレブリン酸共重合体 (VOH-VLA コポリマー) の合成に関してホモジニアスエステル化反応の研究に着手した。本研究では、高いビニルレブリン酸置換率 (VLC) を持つ VOH-VLA コポリマーの調製と精製の最適条件を検討するとともに、VLC の異なるコポリマーのガラス転移温度、立体規則性などを中心とする研究を行った。また、得られたコポリマーの熱安定性および動的粘弾特性などを付带的に検討した。以下論文の構成に従い内容を概説する。

1. VOH-VLA コポリマー調製の最適条件の検討

エステルのホモジニアス合成にあたっては無水酸あるいは酸塩化物を使用するのが常法である。しかし、ここではフリーの酸で得られる LA をそのまま利用するために、*N,N*-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、4-ピロリジノピリジン (PP) を触媒とする方法を用いた。溶媒系として塩化リチウム (LiCl) / *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) を用い、反応温度、反応時間、DCC 添加量、PP 添加量、LA 配合量、PVA 配合量を変化させて、高い VLC を得るための最適条件を探った。

コポリマーの精製法を確立し、従来の元素分析法に代わる¹H-NMRの積分法を用いる簡易なVLC決定法を考案して、各条件でのVLCを測定して最適条件を見出した。その結果、室温、反応時間 48 時間、PVA濃度 3% (LiCl/DMAc1%溶媒中)、LA/DCC/PP配合量モル比 2/1.6/0.2 (対PVA水酸基等量当たり)の条件で0.95の高い置換率を有するコポリマーの合成に成功した。この種のエステル化反応では、通常、水酸基に対して 2 モル以上のDCCを用いるので、上記の反応条件は効率の良いものといえた。

2. コポリマーの溶解性の検討

様々な溶媒を用いて、コポリマーの VLC に対する溶解性の相違を検討した結果、ケトン類やアルコール類の溶媒種の相違が溶解性に大きく作用することを突き止めた。そして、この溶解性の差を利用すれば、上述合成法で得られるコポリマーより狭い VLC 分布を持つコポリマーが分別できることを確認した。

3. コポリマーのシーケンス解析

得られたコポリマー群の組成的なシーケンス解析を行った。¹³C-NMRを定量性のある条件で測定し、組成的ダイアッド解析を行った。これに際して、スペクトル各シグナルの帰属と積分値の定量性を検討した。そして、各VLCにおけるLA成分の平均長および交互性の指標であるブロックキャラクターを求めた。この結果、これらコポリマーはランダムコポリマーであることを指摘した。また、¹H-NMRスペクトル解析から組成的トリアッド解析も行い、前記ダイアッド解析の妥当性を証明した。同時に、従来仮説として提出されていた溶媒中での主鎖の再結合による Head to Head 結合形成の可能性を否定した。さらに、VLCが増加するにつれてPVAの立体障害の少ない単位からLAの置換が起きることを突き止めた。

4. ガラス転移温度 (Tg)

一連のコポリマーの Tg を DSC 法 (differential scanning calorimeter) により求め、VLC への依存性を検討した。これに際して、VLC 値からコポリマーの LA 置換重量分率を求める方法を考案し、半経験式である Fox 式と Gordon-Taylor 式への相関性を検討した。その結果、コポリマーの Tg 挙動は Fox 式よりは Gordon-Taylor 式に高い相関で従うことが判明した。この結果を受けて、Gordon-Taylor 式を外挿して VLC が 100%である完全 LA 置換体の Tg は 275.3K となることを導き出した。

5. VOH-VLA コポリマーの物性解析

TG(Thermogravimetry)によりコポリマーの熱安定性を DMA(dynamic mechanical analysis)

により VLC が動的粘弾特性に及ぼす影響を検討した。

コポリマーは PVA より高い熱安定性を示すことが判明した。また、このコポリマーは熱分解過程に架橋する可能性を認めた。分解途中のコポリマーの溶解性試験では架橋が起きることが示唆された。さらに、分解物の IR (赤外吸収) スペクトルからはカルボキシル基の生成が起きていることが判明した。これらの結果を踏まえて、主鎖に生成したカルボキシル基と主鎖中の水酸基の反応による架橋の形成を想定した。

DMA 分析から、このコポリマーの貯蔵弾性率 (E') は PVA より低く、VLC の増加に伴い低下の傾向が顕著になることを認めた。このことは、多くの水素結合を持つ結晶性ポリマーである PVA の水酸基が LA で置換されることにより、その水素結合性が弱められることによると考えられた。 $\tan\delta(E'/E'')$ では、VLC の低いものに 2 個の分散が見られるが、高くなるにつれてこれらの分散は一体化した。低い VLC での 2 個の分散の理由については、結晶融解あるいは副分散存在の可能性が考えられるが、DSC で結晶融解のピークが認められなかったことから副分散の可能性を視野に入れている。

6. VOH-VLA コポリマーと PHBV および酢酸セルロースブレンドの相溶性

コポリマーの実用面での予備実験として、微生物生産ポリエステルである PHBV8 と PHBV12 (いずれも吉草酸変性) および酢酸セルロースを対象に VLC 値が 0.58、0.69、0.91 の三種類のコポリマーを用いてポリマーブレンドを調整した。DSC 分析では、殆ど全ての系においてそれぞれのポリマーとこのコポリマーの T_g が検出された。また、PHBV の T_m は変化しなかった。従って、コポリマーは全ての系において非相溶であると判明した。もし、比較的低い T_g を持つコポリマーが高い T_g を持つポリマーと相溶すれば、耐衝撃性や賦形性の改良に繋がると考えられる。ソリュビリティパラメーターの検討などから相溶性の良いポリマーを選択すれば、その特性改良を目指すことができるであろう。

8. 総括

環境対応型の化合物である LA の応用に関して、生分解性を持つ水溶性の PVA のエステル置換体を DCC/PP を触媒とした LiCl/DMAc 溶媒系による均一エステル化反応を検討した。反応温度、反応時間、DCC 添加量、PP 添加量、LA 配合量、PVA 配合量を変化させて検討した結果、VLC 値が 0.95 に達する効率の良い反応条件を見出した。

これらコポリマーの溶解性は VLC に依存し、溶媒分離により VLC 値の幅が狭いコポリマーを精製できることができた。

得られたコポリマー群の T_g の VLC 依存性は Fox 式よりは Gordon-Taylor 式に良く当てはまるものであった。そして、Gordon-Taylor 式より外挿した 100%LA 置換体の T_g は 275.3K

となることを導き出した。

^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRを用いて得られた組成的シーケンスのダイアッド、トライアッド解析から、コポリマーはランダム共重合体であること、溶媒中での結合の再配位による Head to Head 結合形成の仮説は否定されることが判明した。さらに、LAはPVAの立体障害の少ない単位を攻撃しやすいことを証明した。

また、熱物性の検討から、コポリマーは熱分解により架橋することを確認した。さらに、粘弾性測定の結果から同測定温度においてPVAに比べて低い貯蔵弾性率(E')を示すことが確認された。これは、PVAよりも柔らかなポリマーが精製していることを示唆している。 $\text{Tan}\delta(E'/E'')$ の検討では、低VLC値のものは副分散らしきものを持つが、高いVLC値のものでは単一の分散を持つことが明らかになった。副分散存在の理由については今後の検討を要する。

コポリマーの実用上の応用として、酢酸セルロースおよび微生物生産ポリエステルとのブレンドを試みたがいずれも非相溶であった。比較的低い T_g を持つコポリマーが高い T_g を持つポリマーと相溶すれば、耐衝撃性や賦形性の改良に繋がると考えられる。ソリュビリティパラメーターの検討などから相溶性の良いポリマーを選択して、その特性改良を目指すことが今後に残されている。