

環境低負荷型バイオベースポリマーの
創成に関する研究

平成 23 年度

村上 小枝子

主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	村上 小枝子
主 論 文 題 目 :				
環境低負荷型バイオベースポリマーの創成に関する研究				
(内容の要旨)				
<p>地球規模で様々な環境問題が発生するなかで、原料から廃棄に至る製造プロセス全体の環境負荷を出来る限り小さくする、グリーンケミストリーが提唱されている。ポリマー材料においても、グリーンケミストリーに基づいた技術開発やプロセス設計が求められ、再生可能資源 (バイオマス) とバイオプロセスを利用した環境低負荷型ポリマーやリサイクル手法の開発が行われている。本研究では、ポリマー原料をバイオマスから得られるものに求め、分子設計を行うことにより、高機能を有する環境低負荷型ポリマーを創成することを目的とした。また、得られたポリマーについて、生分解によるバイオリサイクルあるいは酵素触媒によるケミカルリサイクルの可能性を評価するため、生分解性および酵素分解性について検討を行った。</p> <p>第1章は序論であり、本論文の背景となるグリーンケミストリーに基づいた環境低負荷型バイオベースポリマーについて紹介した。</p> <p>第2章では、生分解性を有する微生物産生ポリ(γ-グルタミン酸) (PGA) をジメチルスルホキシド (DMSO) 中、水溶性カルボジイミド存在下、種々の糖で架橋し、新規バイオベースヒドロゲルを合成した。合成したPGAゲルのうち、グルコースで架橋したゲルが、3000 g/g と最も高い吸水率を示した。得られたゲルは、天然の生分解性化合物のみから成ることから、生分解性を有し、環境分野などへの応用が期待される。</p> <p>第3章では、水溶媒中でのアミド結合形成反応に着目し、DMSOなどの有機溶媒よりも環境低負荷な水溶媒中、L-リジンでPGAを架橋し、生分解性バイオベースヒドロゲルを合成した。縮合剤として4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルフォリン塩酸塩 (DMT-MM) を使用した場合に、高収率でゲルが生成した。得られたPGAゲルは、吸水率300~2100 g/gを有し、また、BOD法による生分解度は60%と易分解性であった。</p> <p>第4章では、酵素触媒重合により得られたオリゴ(テトラメチレンカーボネート) ジオールをヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) で重合し、酵素分解可能な結合部位を有するポリウレタン (PTeCU) を合成した。PTeCUは酵素により分解され、再重合可能な環状オリゴマーが生成した。</p> <p>第5章では、加水分解性および酵素分解性の制御を目的として乳酸オリゴマー含有バイオベースポリウレタンを合成した。また、化学修飾可能な水酸基を有するリンゴ酸共重合体をHDIで重合し、リンゴ酸共重合体含有バイオベースポリウレタンを合成した。得られたポリウレタンは、アニソール中で酵素により分解され、再重合可能な環状オリゴマーを生成することを明らかにした。</p> <p>第6章では、本研究を総括し、今後の展望について述べた。</p>				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Fundamental Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name MURAKAMI, Saeko
<p>Title</p> <p style="padding-left: 40px;">Studies on the environmentally benign bio-based polymers</p>		
<p>Abstract</p> <p>In recent years, in order to reduce the environmental load by polymeric materials, many research studies in the field of polymer science have been energetically made, such as the biodegradable and chemically recyclable plastics, the use of renewable resources, and the application of environmentally benign catalysts, such as enzymes.</p> <p>This report focuses on the design and synthesis of the environmentally benign bio-based polymers with high functionality by use of bio-based materials.</p> <p>In Chapter 1, the environmentally benign polymers based on green chemistry were explained as the introduction of this thesis.</p> <p>In Chapter 2, novel bio-based hydrogels were prepared by crosslinking of microbial poly(γ-glutamic acid) (PGA) with saccharides in the presence of water-soluble carbodiimide in dimethyl sulfoxide. The PGA gel cross-linked by glucose showed the highest water absorption of 3000 g/g.</p> <p>In Chapter 3, bio-based biodegradable hydrogels were prepared by crosslinking of PGA with L-lysine by amide linkage in aqueous solution as the environmentally benign solvent. The PGA gels were prepared in high yields in the presence of 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride (DMT-MM). The water absorption of the gels ranged from 300 to 2100 g/g. Biochemical oxygen demand-biodegradability of the gel reached 60% which is the criterion of ready biodegradability.</p> <p>In Chapter 4, a novel enzymatically cleavable poly(tetramethylene carbonate-urethane) (PTeCU) was prepared by combining the biodegradable oligo(tetramethylene carbonate) diol [oligo(TeC) diol] with urethane linkages using hexamethylene diisocyanate (HDI). PTeCU was degraded at the carbonate linkages by lipase to produce cyclic oligomers which can be re-polymerized.</p> <p>In Chapter 5, a novel bio-based polyurethane was prepared by combining the oligolactide diol and oligo(TeC) diol with HDI for the purpose of the control of the hydrolyzability and biodegradability. And also a bio-based polyurethane having hydroxyl functions was prepared by combining the polyol containing malic acid moiety and HDI. The obtained polyurethanes were degraded by lipase to produce cyclic oligomers.</p> <p>In Chapter 6, the conclusions for this thesis were shown.</p>		