

環境・生命工学専攻	学籍番号	039402
申請者氏名	Swapan Kumar Saha	

指導教員氏名	辻 秀人
--------	------

論文要旨(博士)

論文題目	Hydrolytic Degradation of L-lactide Homo- and Copolymers (L-ラクチドのホモポリマーおよび共重合体の加水分解)
------	---

本研究では、L-ラクチドのホモポリマーおよび共重合体フィルムの加水分解挙動を検討した。加水分解は、37°Cにおいてリン酸緩衝液、アルカリ溶液およびプロテナーゼ K を含んだトリス緩衝液を用いて行った。また、フィルムの分解挙動は、重量測定、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC)、示差走査熱量測定計 (DSC)、X線解析、力学的特性、偏光顕微鏡、および走査型電子顕微鏡により評価した。

第2章では、非晶化処理をしたポリ (L-ラクチド) (PLLA) [数平均分子量 (M_n) = 4.09×10^5 g mol⁻¹, D-ラクチド含率 (X_D) = 0%] (PLLA1)、PLLA [M_n = 1.22×10^5 g mol⁻¹, X_D = 1.2%] (PLLA2)、PLLA [M_n = 8.07×10^4 g mol⁻¹, X_D = 0.2%] (PLLA3) を用いてリン酸緩衝液内の加水分解に与える分子量の影響や少量の D-ラクチド単位の影響を検討した。0-32 週間において、PLLA フィルムの加水分解速度定数 (k) は X_D が上昇すると増加したが、 M_n 依存性は認められなかった。32-60 週間においては、 k は M_n および X_D に依存しなくなった。

第3章では、非晶化処理をした PLLA、ポリ (L-ラクチド-グリコリド) [P(LLA-GA)](81/19)、およびポリ (L-ラクチド-D-ラクチド) [P(LLA-DLA)](77/23) におけるリン酸緩衝液内の加水分解挙動を検討した。その結果、加水分解速度は、P(LLA-GA) > P(LLA-DLA) > PLLA の順であった。PLLA および L-ラクチド (LLA) 共重合体の k は、吸水率、初期ガラス転移温度、および L-ラクチド単位の連続長に依存した。また、P(LLA-GA) フィルムは 20 週間の加水分解中に結晶化したが、PLLA および P(LLA-DLA) に関しては結晶化は認められなかった。

第4章では、非晶化処理をしたポリ (L-ラクチド-ε-カプロラクトン) [P(LLA-CL)] を用いて、リン酸緩衝液内での加水分解挙動に与える結晶化の影響、および加水分解および乾燥状態での貯蔵における物理的特性に与える結晶化の影響について検討した。最初の 2 週間において、加水分解した P(LLA-CL)[P(LLA-CL)-H]、および貯蔵した P(LLA-CL)[P(LLA-CL)-S] フィルムにおける連続した L-ラクチド単位の初期結晶化はほぼ完了した。また、水の存在下では結晶化が促進された。P(LLA-CL)-H および P(LLA-CL)-S フィルムの結晶化度の増加は最初の 2 週間でみられたが、それ以降になると結晶化速度が低下した。4 週間以内において、結晶厚の増大により P(LLA-CL)-H フィルムの融点が上昇し、4 週間以降では、P(LLA-CL)-H フィルムの結晶領域が加水分解されたために、融点が低下した。これに対し、P(LLA-CL)-S フィルムの融点は変化しなかった。

第5章では、二軸延伸および脱延伸した (溶融-結晶化) PLLA フィルムの、プロテナーゼ K を含んだトリス緩衝液、アルカリ溶液およびリン酸緩衝液における加水分解挙動を検討した。二軸延伸した PLLA フィルムのプロテナーゼ K による酵素的加水分解速度は、脱延伸した PLLA フィルムよりも結晶化度が低いにも拘わらず、脱延伸した PLLA フィルムよりも低くなった。この結果はプロテナーゼ K による加水分解において、結晶化度の影響より、二軸延伸による影響が強いことを示している。PLLA フィルムのアルカリ加水分解と自己触媒的加水分解における二軸延伸の影響は、今回の研究の期間では認められなかったが、二軸延伸よりも結晶化度が、PLLA フィルムのアルカリ加水分解と自己触媒的加水分解の速度を決定すると考えられる。プロテナーゼ K を用いた加水分解の場合、非晶領域内の分子鎖の選択的切断と除去により、形成された残存結晶領域の蓄積は、脱延伸した PLLA フィルムでは観察されたが、二軸延伸した PLLA フィルムでは、表面から残存結晶領域が放出されたため、観察されなかった。