

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 詹 侃

「Antioxidant and adhesive properties of bio-inspired gallol polymers (ガロール基をもつ生体模倣高分子の抗酸化性と接着性評価)」と題した本論文では、生体の優れた機能と分子構造の相関に学び、生体を超える新規な機能性高分子材料を合成化学の立場から分子設計し、創成することを目的としている。具体的には植物性ポリフェノールの化学構造を模倣した新規ポリマーの合成方法開発と機能評価に関して述べている。本論文は以下の四章から構成されている。

第一章では、本研究の背景を概説し、本論文の目的を述べている。ポリフェノールは植物の葉、茎、樹皮、果皮、種子などに多く含まれているバイオマス由来の化合物であり、抗酸化作用、抗菌作用、高接着性といった優れた機能を持つ。植物性ポリフェノールにはガロール基が多く含まれており、その化学構造と機能の相関からヒントを得たポリフェノール模倣高分子（ポリビニルガロール、PVGal）を合成することを目的としている。さらに PVGal の抗酸化活性や接着能を評価し、機能性材料として応用展開することを目指している。

第二章では、PVGal の合成法とその抗酸化活性に関して述べている。この章では、可逆的付加開裂連鎖移動重合の条件を検討することによって、リビング重合を達成し、広範囲の分子量かつ狭い分子量分布を有する PVGal の合成に成功している。新たに合成された PVGal は、ガロール基の被酸化性により、ポリビニルカテコール (PVCat) や一部の天然のポリフェノールよりも高い抗酸化活性をもつことが、ラジカル消去能力測定から明らかにされている。また、水晶マイクロバランス測定により、PVGal の吸着量は、二酸化ケイ素、金、ニッケル、アルミニウム表面に対して他のフェノール系ポリマーや天然のポリフェノールのそれよりも高いことが示されている。このことから、PVGal が高い水中接着能をもつことが示唆された。

第三章では、PVGal 共重合体の合成手法の開発と水中接着能評価に関して述べられている。PVGal ホモポリマーは室温においてガラス状態であり、接着剤として使用するには力学的に脆いため、ガラス転移温度を下げる目的でブチルアクリレートとの共重合体[P(VGal-co-BA)]が合成された。はじめは第二章の合成法と同じく、フェノール性ヒドロキシ基の保護基としてメトキシ基が用いられたのであるが、三臭化ホウ素を用いる脱保護反応の過程でブチルアクリレー

トのエステル結合が切断されてしまった。そこで、より温和な条件で脱保護が可能な保護基を用いることが必要となり、保護基の探索が行われている。最終的にメトキシメチル基を保護基として用いることで目的の P(VGal-co-BA)の合成が達成されている。次に P(VGal-co-BA)の空気、水、海水、およびリン酸緩衝液中における接着強度が重ねせん断接着試験によって評価されている。またフェノール性モノマーとブチルアクリレートとのモル比を 18~41%の範囲で変えた様々な共重合体が合成され、これらの接着強度も重ねせん断接着試験によって評価されている。全ての条件において P(VGal-co-BA)の接着強度がカテコール基、やフェノール基を有する類似共重合体の結合強度を上回った。この高い結合力は界面相互作用および凝集相互作用の二つの寄与の面から考察されている。界面相互作用はいずれのフェノール性高分子でも同等であったが、P(VGal-co-BA)の凝集相互作用は明らかに他のフェノール性高分子を上回っていた。これは、ガロール基の酸化により強固な架橋構造が形成されたためであると考察されている。また、接着時に浸漬する溶液のイオン強度が高いほど、接着強度も大きくなるという特異な現象が P(VGal-co-BA)においてのみ見出された。特にイオン強度の高い海水中においては、P(VGal-co-BA)は市販のイソシアナート系水中接着剤を凌ぐ高い接着強度を示した。加えて、P(VGal-co-BA)は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、アルミニウム、およびブタの皮膚を含む多くの基材を接着させることができ、被着物の選択において汎用性が高いことが述べられている。以上の結果より、P(VGal-co-BA)は高塩濃度、湿潤環境下で使用する海水中接着剤や医療用接着剤として特に有望であると述べられている。

第四章では、それまでの結果をまとめ、今後の展開の可能性について述べられている。

上記のように、本論文ではガロール基に注目して、植物性ポリフェノールを模倣するポリマーを合成し、それらのポリマーがガロール基の高い被酸化特性により優れた機能を発現することを明らかにした。特に高いイオン強度をもつ溶液中で市販の水中接着剤を凌ぐ接着力を示すため、生体内や海水中で使用可能な接着剤として有望である。本研究の新規性・独創性は高く、工業的にも有用な結果が得られた。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。