氏　　　　名	単　錦宇
授与した学位	博　士
専攻分野の名称	工　学
学位授与番号	博甲第３０４３号
学位授与の日付	平成１７年　９月３０日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 （学位規則第４条第１項該当）
学位論文の題目	ペルオキシダーゼを利用した酵素重合及びポリマー微粒子の調製
論文審査委員	教授　北村　吉朗　　教授　吉澤　秀和　　教授　中西　一弘

学位論文内容の要旨

酵素重合は80年代以降新たなポリマー合成手法として注目されている。本研究では西洋わさびから抽出したペルオキシダーゼ（HRP）を利用し、エネルギー消費と環境負荷の低減化を目指した重合及びポリマー微粒子の調製を行った。このHRPを用い、過酸化水素（H_2O_2）を酸化剤とし、phenylenediamine、aminophenolなど2つの官能基をもつアニリン、フェノール類誘導体の重合挙動を検討し、フェノール誘導体のｐ-ヒドロキシけい皮酸をモノマーとし、分散重合により反応性ポリフェノール微粒子を調製した。

HRP、β-ジケトン（代表として、アセチルアセトンAcac）、及び微量のH_2O_2を開始剤とし、室温でビニル類モノマーのラジカル重合が進行できる。しかし、HRP/H_2O_2/Acacは水溶性の開始剤で、油溶性モノマーの重合は困難であるため、応用範囲が限られている。そこで、本研究では、乳化重合法を利用し油溶性のスチレンの酵素重合を行った結果、重合率がほぼ100%で、平均分子量約10^5 ~ 10^6 のナノ粒子を得た。得られたコロイドは室温下一年以上安定で、メタノールや食塩水の添加によりナノ粒子を分離できる。この開始剤の最適比を検討した結果、スチレン12 mmol、SDS 1%、水11 gの系に対し、HRP：H_2O_2：Acac＝100 × 1818 units/L：(10.9 mM：5.45 ~ 10 mM) n (n = 1 ~ 4）の濃度比でよい重合結果が得られることが分かった。さらにHRP 20 mg x 100 units、Acac 0.12 mmol、H_2O_2 0.09 mmolのの比率を一定にし、開始剤濃度をかなり低下させても、よい重合結果を得た。モノマー量基準で、酵素量が溶液重合の約1/40であり、経済的なプロセスとなることが期待できる。得られたポリスチレンは、通常の水溶性開始剤過硫酸カリウム（KPS）を用いた場合はイオン性末端基を持つのに対し、本研究では非イオン性のジケトン末端基が付くことになった。この特性は機能性コロイドの調製に極めて有用と考えられる。

論文審査結果の要旨

酵素重合は近年新たなポリマー合成法として注目されている。本研究は，西洋わさびから抽出したペルオキシターゼ（ＨＲＰ）を用いた酵素重合法を利用して，エネルギー消費と環境負荷の低減化を目指して，新たなポリマー微粒子の調製方法の開発を試みた結果をまとめたものである。すなわち，ＨＲＰを用いて，過酸化水素を酸化剤として phenylenediamine, aminophenol など2つの官能基を持つアニリン，フェノール類誘導体の重合の動力学を検討し，フェノール誘導体のp-ヒドロキシけい皮酸をモノマーとして，分散重合により反応性ポリフェノール微粒子を調製した。さらにこれらの知見を基にナノサイズの高分子微粒子調製法の開発を試みている。

HRP，アセチルアセトン(Acac)，過酸化水素（H_2O_2）を，油溶性モノマーの重合開始剤として利用するために，乳化重合を利用してスチレンの酵素重合により，分子量数十万から百万程度の粒子を得ているが，この粒子は室温で1年以上安定で，メタノールや食塩水で分離精製できることを明らかにしている。また調製方法の検討を行い，開始剤のHRP/ H_2O_2/Acacの最適比や，酵素濃度の影響などを検討し，エマルション分散体の新規製造技術として有用なことを論じている。

以上のように，酵素重合を利用した分散重合により，環境負荷の極めて小さい，新規な高分子微粒子の調製方法を論じたもので，微粒子製造技術として今後の発展が期待できるものである。よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。