

氏名	ひょん じょんよぶ 玄 定燁
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第776号
学位授与の日付	平成27年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	New Material Design of Polylactides by Controlled Stereocomplexation and Hybridization (制御されたステレオコンプレックスおよびハイブリッド形成によるポリ乳酸の新規材料設計)
審査委員	(主査)教授 山根秀樹 教授 櫻井伸一 教授 小原仁実 京都工芸繊維大学繊維科学センター特任研究員 木村良晴

論文内容の要旨

ポリ乳酸(PLA)は石油由来材料に匹敵する物性を示すバイオベースポリマーである。PLAには乳酸単位の光学異性に基づく二つの鏡像異性体、ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)があるが、いずれも180°Cの付近に融解温度(T_m)を示す結晶性ポリマーである。また、PLLAとPDLAを1:1の質量比で混合すると230°C付近に T_m を示すステレオコンプレックス(sc)が形成される。このステレオコンプレックス型PLA(sc-PLA)に対して多くの研究がなされているが、高分子量のPLLAとPDLAを混合するとsc結晶と共にホモキラル(hc)結晶が形成され、sc-PLAの性能を低下させやすいという問題がある。一方、PLAの高性能・高機能化を図るには、ポリマーブレンド、共重合など種々の化学変成が必要となる。特にナノレベルでの構造制御が重要であり、無機構造単位を導入したハイブリッド化はその有力な手段として期待されている。本研究ではステレオコンプレックス化およびハイブリッド化を応用したPLAの高性能化を目的とした。すなわち、PLAの分子末端にアルコキシシリル基を導入して、その末端加水分解重合反応による多分岐構造ポリマーを形成させて、ハイブリッド化によるPLAの機能化を検討するとともに、末端シリル化PDLAをPLLAに混合し、ハイブリッド化とsc形成に伴う競争的な構造形成に検討を加えた。この末端シリル化PLAからは多様な多分岐構造ポリマーが形成されるため、PLAポリマーマトリックス中で、特異なモルホロジーが形成される。一方、PLAのsc形成を高度なレベルで制御することを目的に、PLLAとPDLAのブロック鎖からなるステレオブロック型ポリ乳酸(sb-PLA)を用いた構造形成についても検討を加えた。sb-PLAは優先的なsc形成が可能であり、その繊維化プロセスにおけるsc化を追求することで、分子配列に伴う結晶化過程が明らかとなった。

本論文は研究の位置づけを述べた序章と4章からなり、各章の要旨は次の通りである。

第1章 末端トリメトキシシリル化ポリ乳酸から誘導される新たな分岐型高分子の合成とそれを用いたポリ(L-乳酸)の改質

トリメトキシシリル末端基を有するPLA(mSi-PLA)を合成しその加水分解重合によって、分

岐型の PLA (mH-PLA) の合成を行った。そして、溶液キャスト法により mSi-PLA と mH-PLA を含む混合 PLLA フィルムを作製し、その構造・特性を明らかにした。特に、mSi-PDLA (D 体の mSi-PLA) を PLLA に対して 10 wt% 混合したフィルムでは、hc 結晶が妨げられて sc 結晶が優先的に形成され、 T_m も 30°C 上昇することを見出した。

第 2 章 ポリ(L-乳酸)と末端トリエトキシシリル化ポリ(D-乳酸)混合系におけるハイブリッド化とステレオコンプレックス化の競争反応による構造形成

末端トリエトキシシリル化 PDLA (eSi-PDLA) を合成し、その酸加水分解重合速度が前述の mSi-PDLA より遅いことを明らかにした。そして、eSi-PDLA (5~25 wt-%) を添加した PLLA フィルムを作製し、その混合モルホロジーを検討した。eSi-PDLA 添加系は対応する低分子量の PDLA 添加系に近い分散相を示し、mSi-PDLA 添加系とは全く異なるモルホロジーを形成することが認められた。そして、その違いは、競争的な sc 形成と末端シリル基の加水分解重合の速度の違いにより説明できることを示した。

第 3 章 3-アミノプロピルトリアルコキシシラン化合物を開始剤に用いた末端シリル化ポリ(D-乳酸)の一段階合成

第 1、2 章で用いた末端シリル化 PDLA はヒドロシリル化反応を用いて合成したため、合成経路が長くて収率もやや低くなるという欠点があった。本章では、三種の 3-アミノプロピルトリアルコキシシランを用いて、低温で D-ラクチドの開環重合を行い、一段階で目的物を得ることに成功した。特に、3-アミノプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを用いた重合では、末端間の連鎖移動反応が発生しにくくなるため、生成物の構造制御がしやすいだけでなく、重合後に鎖延長反応を行うことにより、両末端シリル化 PLDA の合成が容易にできるという特長が示された。

第 4 章 ステレオブロック型ポリ乳酸の熔融紡糸によるステレオコンプレックス型ポリ乳酸繊維の作製：ステレオコンプレックス結晶相およびその先駆相の形成

相補的な組成を有する 2 種のステレオジブロック型ポリ乳酸、di-sb-PLA (PLLA/PDLA=80/20) と di-sb-PLA (PLLA/PDLA= 20/80)、を 1 : 1 で混合し、熔融紡糸法によりステレオブロック型ポリ乳酸 (sb-PLA) の繊維を得た。得られた未延伸繊維を常法により延伸後、熱処理を行なうことにより、高強度・高耐熱性のステレオコンプレックス繊維を得ることに成功した。繊維の構造変化を詳細に追跡した結果、PLA のステレオコンプレックス前駆体の出現を介した結晶化挙動が明らかとなっただけでなく、熱処理温度の上昇に伴って sc 結晶ラメラが成長していく過程の解明にも重要な知見を得た。

論文審査の結果の要旨

申請者は、バイオベースポリマーとして開発されているポリ乳酸素材の高性能化を目的に、シロキサン単位の PLA 末端導入によるハイブリッド化ならびに PLLA/PDLA のステレオコンプレックス化を利用した新たな構造形成と物性制御について検討を加えた。その第 1 のアプローチは、末端にトリアルコキシシリル基を有するポリ乳酸 (Si-PLA) の合成と加水分解重合によるハイパーコンジュゲート型ポリ乳酸ハイブリッドの形成である。そして、D 体の Si-PDLA を PLLA に添加する

ことにより、PLLA の hc 結晶を抑制しながら sc 結晶を優先的に形成できること、また、トリアルコキシシリル基を変えることによって加水分解重合速度を PLLA マトリックスとの sc 結晶化速度と競争的に制御することができ、それによりフィルムのブレンドモルホロジーに大きな違いが生ずることを示した。さらに、スケールアップの可能な Si-PDLA の One-pot 合成法の開拓にも成功した。今後、Si-PLA を PLLA の改質剤として実用化することが期待できる。第 2 のアプローチとして、相補的な組成を有する二つのステレオブロック型ポリ乳酸、di-sb-PLA (80/20)/di-sb-PLA (20/80)、の混合熔融紡糸を行い、得られた未延伸繊維を延伸熱処理することにより、高い sc 結晶化度を有するステレオブロック型ポリ乳酸繊維を得ることに成功した。また、延伸繊維において、分子配向したスメクチック相状の sc 前駆体の形成を確認し、非晶から sc 結晶が形成される詳細な機構を明らかにした。このステレオブロック型繊維は高性能な耐熱性ポリ乳酸繊維として実用化が期待される。これらの成果は、再生可能資源から高性能バイオベースマテリアルを提供する技術基盤の確立に寄与するものである。

本博士論文の内容は、申請者を筆頭著者とする次の論文に掲載（2 報）されるか、投稿中（1 報）もしくは準備中（1 報）である。

公表論文

- 1) J. Hyun, C. W. Lee, Y. Kimura: Synthesis of Novel Hyper-Branched Polymers From Trimethoxysilyl-Terminated Poly lactides and Their Utilization for Modification of Poly(L-lactide) Materials. *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, *300*, 650-660.
- 2) J. Hyun, Y. Kimura, H. Yamane: Competitive Effects of Stereocomplexation and Hyper-Conjugation of Triethoxysilyl-Terminated Poly(D-lactide)s in Poly(L-lactide) Matrices. *Macromol. Mater. Eng.* DOI: 10.1002/mame.201500157.
- 3) J. Hyun, Y. Kimura: Facile synthesis of mono- and bis-silyl-terminated poly(d-lactide)s based on one-step ring-opening polymerization of d-lactide initiated with 3-aminopropylsilane derivatives. Submitted to *eXPRESS Polymer Letters*.

J. Hyun, J. C. Lee, S. Sasaki, Y. Kimura, H. Yamane: Microstructure and Properties of Melt-Spun Fibers of Stereoblock-Type Poly lactides: Macromolecular Ordering in the Transition Process from a Precursory Phase to a Stereocomplex Crystal Phase. To be submitted to *Macromolecules*.