

氏名	えすらー もはめつど えるもたせむ いぶらひむ えるこだりー ESRAA MOHAMED ELMOATASEM IBRAHIM ELKHODARY
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第858号
学位授与の日付	平成29年9月25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	Approaches to the thermally stable poly(lactide)s with stereocomplex as a unique crystalline component (ポリ乳酸ステレオコンプレックス形成に及ぼす成分ポリマーの分子量と混合条件の影響および耐熱性ポリ乳酸二軸延伸フィルムの構造物性)
審査委員	(主査)教授 山根秀樹 教授 小原仁実 教授 浦川 宏

論文内容の要旨

ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)の等量混合物に各成分ポリマーの融点より約 50°C高温に融点を持つステレオコンプレックス結晶(sc)が形成されることが知られている。このsc形成の程度は、混合方法・条件、PLLAとPDLAの光学純度や分子量、および混合比に依存し、高分子量のPLLAとPDLAとを単純に混合すると、PLLAあるいはPDLAの単独結晶(hc)およびscの両者が形成され、十分な耐熱性を示さないことが知られている。本研究ではこれらの要因の内、成分PLLAとPDLAの分子量の影響および混合条件の影響について検討した。さらに最適条件で調製したPLLA/PDLAブレンドをフィルム化し、二軸延伸および熱処理条件とフィルムの熱的性質、力学的性質との関係について調査した。

まず、General Introductionには本研究の背景、研究目的及び本研究の位置づけについて述べた。

第1章では、種々の分子量を有するPLLAおよびPDLAを合成し、PLLA単独およびPLLA/PDLAブレンドの熱的性質および結晶化挙動に対する分子量の影響について調べた。その結果、PLLAのTgおよびTmについては一般の結晶性高分子について知られている分子量の影響が観察された。PLLA/PDLAブレンドでも低分子量領域ではscのみが形成され、TgおよびTmに同様な分子量依存性が観察されたが、高分子量になるとhcとscの両者が形成されることが熱分析(DSC)と広角X線回折(WAXD)により確認された。また、ブレンドのTgは同じ分子量のPLLAのTgよりやや低いが、scとhcの両者が形成される分子量ではPLLA単独と同じ温度にTgが観察された。このことは、scのみが形成されるブレンドとscおよびhcの両者が形成されるブレンドでは、非晶状態ですでに異なった構造を持つ可能性が示唆された。また、PLLAは分子量が2,500以下では結晶化が起きないのに対し、ブレンドでは約1,000の分子量でもscの結晶化が起きることがわかった。PLLAおよびPLLA/PDLAブレンドを熱処理した結果、PLLA/PDLAのscラメラはPLLAのhcラメラより薄いことが確認されたが、scとhcの両者が形成される場合にはPLLA

のラメラとほぼ同じ厚みを有することがわかった。

第2章では、ミルタイプ（石臼状）の混練機を用いた高分子量 PLLA と PDLA の混合条件とブレンドの sc 発現挙動について調べるとともに、sc のみを形成するブレンドの得られる条件を探索した。その結果、PLLA 単独の hc の融点以上、ブレンドの sc の融点以下である 200～210℃で高い速度で混合した場合に sc の形成が促進されることがわかった。さらに得られたブレンドを高温度で再混練すると、PLLA と PDLA との間のエステル交換反応によりブロック共重合体が生成することを NMR により確認し、これが sc 形成の核剤および PLLA と PDLA 間の相溶化剤として働くことを示唆した。

第3章では、第2章で決定された最適混練条件で調製した PLLA/PDLA ブレンドを圧縮成型によりフィルム化し、二軸延伸と熱処理を施した。二軸延伸フィルムはブロードな WAXD パターンを示したが、熱処理により速やかに二軸配向した sc に変化することがわかった。フィルムの力学的性質は、延伸により向上するが、熱処理によりさらに向上することがわかった。PLLA/PDLA フィルムは同じ分子量の PLLA よりはるかに優れた耐熱性を示すことが確認された。

General Conclusion には本研究の総括を述べた。

論文審査の結果の要旨

ポリ乳酸の二つの光学異性体であるポリ(L-乳酸) (PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)とのブレンドに高融点のステレオコンプレックス (sc) が形成されることが知られているが、低分子量の PLLA と PDLA とのブレンドでは sc のみが形成されるが、高分子量試料では各成分単体の結晶(hc)と sc との両者が形成されることが知られている。申請者は種々の分子量を有する PLLA と PDLA を合成し、種々の熱的性質及び高次構造形成に与える分子量の影響を調べるとともに、sc のみを発現する高分子量 PLLA と PDLA のブレンド条件の探索、さらには最適条件で調製した PLLA/PDLA ブレンドのフィルム化条件と構造物性との関係について詳細に調べている。

本論文は、ポリ乳酸の二種類の光学異性体であるポリ(L-乳酸) (PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)とのブレンドに形成される高次構造に対する分子量の影響を明らかにするとともに、これまで sc 形成による耐熱性向上が困難であるとされてきた高重合度 PLLA と PDLA の混合条件の探索と成形加工物の構造物性解析を行っており、高性能ポリ乳酸系材料の成形加工条件決定の指針として重要であるのみならず、耐熱性ポリ乳酸製品の製造を現実的なものとしていることより、学術的および工業的価値が極めて高い。

以上の結果により、本論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術的および工業的な価値があると認められた。

本論文の内容は、レフェリーシステムの確立している学会誌に2報発表されており、内1報は申請者が筆頭著者である。

1. Effect of the Melt Mixing Condition on the Physical Property of poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) blends, Esraa El-Khodary, Yoko Fukui, Masaki Yamamoto and Hideki Yamane, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press

2. Physical Properties of Stereocomplex Type Poly(lactic acid) Biaxially Drawn Films, Yoko Fukui, Esraa El-Khodary, Masaki Yamamoto and Hideki Yamane, *Journal of Fiber Science and Technology*, **73**(7), 143-149 (2017)