

氏名	よはねす ういんどう ういでいあんと YOHANES WINDU WIDHIANTO
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第859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	New material design of multi-stereo block poly(lactic acid)s by controlling the block length and the total molecular weight (ブロック長と分子量を制御したマルチステレオブロックポリ乳酸の合成とその物性)
審査委員	(主査)教授 山根秀樹 教授 櫻井伸一 准教授 青木隆史

論文内容の要旨

ポリ乳酸はデンプンやショ糖などの糖類を原料とした乳酸発酵により得られる乳酸をモノマーとする脂肪族ポリエステルであり、最も実用化が進んでいるバイオベースポリマーである。加熱成形により優れた力学的性質を有する繊維、フィルム、射出成型品などに加工することが出来る。しかしながら、テキスタイル用繊維としての十分な耐熱性を持たないため、これが多方面への適用を阻んできた。一方、乳酸の二種類の光学異性体である L-乳酸 (LA) および D-乳酸 (DA) のそれぞれをモノマーとするポリ(L-乳酸) (PLLA) とポリ(D-乳酸) (PDLA) の等量混合物に高融点のステレオコンプレックス (sc) が発現することが知られており、この sc を利用することによりポリ乳酸の耐熱性が著しく向上するものと期待されるが、単純な PLLA と PDLA の混合では各成分単独の低融点結晶 (hc) も同時に形成され、十分な耐熱性が発揮されないことが報告されている。近年、LA 鎖と DA 鎖が結合したステレオブロックポリ乳酸 (sb-PLA) の合成がなされており、LA 鎖と DA 鎖が結合しているため、hc を形成することなく sc のみを発現し、優れた耐熱性を発揮することが報告されている。

本研究では、複数の LA ブロックと DA ブロックが結合した multi-sb-PLA を合成し、熱的性質、結晶化挙動および高次構造に対するブロック長および共重合体の分子量の影響を各々独立に検討した。

General Introduction では、本研究の背景、研究の位置づけと目的について述べた。

第1章では、種々のブロック長と共重合体分子量を有する multi-sb-PLA を合成し、ブロック長および共重合体分子量と基本的な熱的性質との関係について検討した。Dimethylene glycol (DMG) を開始剤とする D-ラクチドの開環重合で得られた PDLA の両端に L-乳酸鎖を成長させることにより、両端に L-乳酸ブロック、中央に D-乳酸ブロックを有する tri-sb-PLA を合成した。さらに tri-sb-PLA を hexamethylene diisocyanate (HMDI) による鎖延長反応により複数結合し、異なった共重合体分子量およびブロック長を有する multi-sb-PLA を合成した。熱分析により、

multi-sb-PLA のガラス転移温度 T_g はブロック長と共に上昇するが、同じブロック長では低い共重合体分子量を有する multi-sb-PLA がより高い T_g を有することがわかった。このような T_g 、すなわち multi-sb-PLA の柔軟性に対するブロック長と共重合体分子量の影響は、ブロックを結合する DMG と HMDI の持つ柔軟なメチレン鎖の存在による柔軟化効果、HMDI と tri-sb-PLA の末端水酸基との反応により生成する urethane 結合の水素結合形成による T_g 上昇効果、およびメチレン鎖より小さな自由体積を有する末端水酸基の存在による T_g 上昇効果のバランスがブロック長と共重合体分子量により決定されることによることを明らかにした。また、sc の融点 T_m はブロック長と共重合体分子量と共に上昇し、これら両者が sc 結晶ラメラの厚さを決定していることによるものと考えられた。一方、結晶化温度 T_c は熱履歴により異なった傾向を示し、非晶状態からの昇温過程での結晶化温度はブロック長と共に低下し、融体からの冷却過程での結晶化温度はブロック長と共に上昇することがわかった。

第 2 章では、第 1 章で用いた種々のブロック長と共重合体分子量を有する multi-sb-PLA の等温結晶化挙動を調べた。ブロック長が長く、共重合体分子量の高い multi-sb-PLA はより低温で速やかに結晶化を開始し、より広い温度範囲で結晶化することがわかった。また、結晶化速度はブロック長と共に増大し、より高い結晶化度が達成されることがわかった。等温結晶化した multi-sb-PLA は、異なるラメラ厚を有する異なった高次構造を有する sc の融解に基づく 2 つの融点を示した。高温側の融点は結晶化温度に依存しないが、低温側の融点は結晶化温度と共に上昇した。従って、multi-sb-PLA の sc はブロック長と共重合体分子量にのみ依存する主ラメラ構造と結晶化温度に依存する小さな sc 構造の二つからなり、後者は結晶化温度と共にラメラ厚を増大させ、その結果、融点の上昇を示すものと推定された。

より長いブロック長と共重合体分子量を有する multi-sb-PLA は高融点の sc を効率的に形成し、優れた耐熱性を示す。従って、PLLA と PDLA では困難であった sc のみを結晶成分とする高耐熱性成形体が容易に得られることがわかった。

General Conclusion には、本研究により得られた結論を述べた。

論文審査の結果の要旨

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) とを混合することにより、成分ポリマー単体の結晶(hc)の融点より約 50°C 高い融点をもつ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、高重合度のポリ乳酸では sc のみならず、hc の両者が形成され、十分な耐熱性を発揮できないことが指摘されている。一方、L-ブロックと D-ブロックを結合したステレオブロックポリ乳酸(sb-PLA)では、高重合度であっても sc のみが形成される傾向にあることが報告されている。本論文では、L-乳酸ブロックと D-乳酸ブロックを複数結合した Multi-sb-PLA の基本的な熱的性質、結晶化挙動および高次構造に与えるブロック長と共重合体分子量の影響について調べている。ジブロック、トリブロック共重合体ではブロック長を変化させると共重合体の分子量もそれに伴い変化するが、本研究では、マルチブロック共重合体を対象とすることにより、種々の物理的性質に対するブロック長と共重合体分子量の影響を独立に調べる

ことを可能にした。

本論文に述べられている結果は、特定長さを有する異なった化学構造を有する二種類のブロックによる結晶形成メカニズムを明らかにしたのみならず、新たな高性能ポリ乳酸系材料の成形加工条件の指針として重要であり、さらには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、学術的のみならず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、申請者を筆頭著者とする論文にまとめられ、レフェリーシステムの確立している学会誌に2報発表されている。

1. Effect of the block length and the molecular weight on the isothermal crystallization behavior of multi-stereoblock poly(lactic-acid)s, Yohanes Windu Widhianto, Masaki Yamamoto, Kazunari Masutani, Yoshiharu Kimura, and Hideki Yamane, *Polymer Degradation and Stability*, **142**, 178-187 (2017)
2. Thermal properties of the multi-stereo block poly(lactic acid)s with various block lengths, Yohanes Windu Widhianto, Masaki Yamamoto, Kazunari Masutani, Yoshiharu Kimura, and Hideki Yamane, *Polymer Degradation and Stability*, **142**, 188-197 (2017)