

氏 名	うらやま ひろし 浦 山 裕 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2 8 6 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	Structure and Properties of Poly(L-lactide)s with Different Helical Nature (主査)
審 査 委 員	教 授 木村 良晴 教 授 高橋 雅興 教 授 功刀 滋 助教授 宮本 真敏

論文内容の要旨

近年、プラスチック廃棄物に由来する環境汚染を最小限にする目的で、脂肪族ポリエステルを中心とする生分解性プラスチックの開発が進められてきた。その代表例がポリ-L-乳酸であり、このポリマーはコンポスト化が容易なだけでなく、植物由来のプラスチックとしても注目されている。ポリ-L-乳酸の乳酸ユニットは、L-立体配置の光学活性であるにもかかわらず、その加工品には、しばしばラセミ体や D-乳酸ユニットが含まれ、その物性は、D/L-ユニットの組成やシーケンスによって大きな影響を受ける。これはポリ-L-乳酸のラセン性が変化するためであり、本論文では、光学純度の異なるポリ-L-乳酸の非晶状態におけるマイクロ構造や機械物性について研究したものである。構成は研究の位置づけを述べた序章と 5 章からなる。

第 1 章では、光学純度の異なるポリ-L-乳酸のマイクロ構造や熱・機械特性について検討した。ポリ-L-乳酸の射出成形品（ガラス状態）を用いて、機械物性や動的粘弾性(DMA)の光学純度依存性について検討した。その結果、ポリ-L-乳酸の光学純度が低下するに従い、ガラス転移温度が低下することを見出した。それに対し、密度は逆に光学純度が低下するに従い大きくなることを確認した。これらの結果より、L-純度の高いポリ-L-乳酸とラセミ含量の多いポリ乳酸のマイクロ構造について、ローカルヘリックスとランダムコイルのモデルモデルを新しく提案した。

第 2 章では、光学純度の異なる 2 種類のポリ-L-乳酸をブレンドし、その物性と生分解性について検討した。光学純度の低いポリ-L-乳酸(PLA77.0)のブレンド比率が増加するに従い、結晶化度およびガラス転移温度が低下することを確認した。機械特性に関しては、PLA77.0 のブレンド比率が増加するに従い引張強度は低下するのに対し、引張弾性率はほとんど変化しないこと、また、Izod 衝撃強度は PLA77.0 の比率が 80%以上になると大きく低下することを確認した。生分解性に関しては、PLA77.0 のブレンド比率が増加するに従い、分子量保持率が低下することを確認した。第 1 章で提案した分子モデルから、光学純度の高いポリ-L-乳酸はローカルヘリックス構造を取るため、エステル結合のまわりに疎水性のメチル基が配座することとなり、水の攻撃が阻害されて加水分解が遅くなるのに対し、光学純度の低いポリ-L-乳酸はランダムコイル構造をとるため、エステル結合が表面に露出して、加水分解が促進されると考察した。

第 3 章では、L-乳酸と DL-乳酸の共重合体について、非晶状態でのマイクロ構造について検討した。

共重合体の DL-乳酸比率が増加するに従い、融点、融解熱量およびガラス転移温度の低下が生ずること、DL-乳酸比率が 13.9%以上になると融点は観測されず、非晶性になることを確認した。また、各種のポリ乳酸フィルムを FT-IR にて解析し、 1265cm^{-1} に観測される非晶バンドが、ヘリックス性の増加とともに 1210cm^{-1} の結晶バンドにシフトしていくことを見出した。このピークシフトから、ポリ-L-乳酸の L-シーケンスのヘリカル構造との相関性を評価し、構造と物性との相関性を検討した。

第4章では、ウィスカー状の無機フィラーを配合したポリ-L-乳酸の熱および機械物性について検討した。ウィスカーの配合により、ポリ-L-乳酸の熱および機械特性が向上すること、配合ポリ-L-乳酸の熱処理により弾性率が飛躍的に向上することが確認された。

第5章では、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のステレオコンプレックスに対する結晶核剤の添加効果を検討した。その結果、ステレオコンプレックス結晶を選択的に誘導できる新しい核剤を発見し、それによる結晶化速度と形態変化を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

申請者は、ポリ-L-乳酸の開発を進めてきた（株）島津製作所、及びその後事業の移管されたトヨタ自動車（株）で、ポリ-L-乳酸の加工と物性の研究に当たるとともに、博士課程ではそのマイクロ構造解析に携わってきた。特に、光学純度の異なるポリ-L-乳酸の非晶状態におけるマイクロ構造や熱・機械特性について詳細な検討を行ない、乳酸単位の光学純度の低下とともにポリ-L-乳酸のガラス転移温度が低下すること、それに対し、密度は逆に低下することを見出した。また、光学純度の異なる2種類のポリ-L-乳酸をブレンドし、光学純度の低いポリ-L-乳酸のブレンド比率が増加するに伴って生分解性が上昇することを見出した。これらの挙動に基づいて、L-乳酸セグメントのローカルヘリックスモデルを提案した。また、FT-IR によるバンドシフトから、ポリ-L-乳酸のヘリックスランダムコイル状態を定性的に評価できることを示した。これらの成果は、ポリ-L-乳酸の実用化に大きな寄与をするだけでなく、ヘリックス性を有する光学活性ポリマーの構造－物性相関に新たな知見を提供するものであり、高く評価される。さらに、ウィスカー状の無機フィラーを配合したポリ-L-乳酸の物性やポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のステレオコンプレックスに対する新しい核剤の発見についても研究成果をあげており、今後の発展が期待される。

本論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の5報に報告されている。第3報の内容は当該雑誌の Feature photograph として掲載されることを付記する。

公表論文

- 1) H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura ; Microstructure and Thermomechanical Properties of Glassy Polylactides with Different Optical Purity of the Lactate Units: *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 705-713 (2001)
- 2) H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura ; Properties and Biodegradability of Polymer Blends of Poly(L-lactide)s with Different Optical Purity of the Lactate Units: *Macromol. Mater. Eng.*, 287, 116-121 (2002)
- 3) H. Urayama, S.-I. Moon, Y. Kimura ; Microstructure and Thermal Properties of Polylactides with Different L- and D-unit Sequence; Importance of the Helical Nature of the L-sequenced Segments: *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 137-143 (2003)
- 4) H. Urayama, C. G. Ma, Y. Kimura ; Mechanical and Thermal Properties of Poly(L-lactide) Incorporating Various Inorganic Fillers with Particle and Whisker Shapes: *Macromol. Mater. Eng.*, in print
- 5) H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura ; An Effective Crystal Nucleator for the Melt-crystallization of Poly(L-lactide) / Poly(D-lactide) Stereocomplex: *Polymer*, submitted