

氏 名	ひらた まさゆき 平田 雅之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 5 4 9 号
学位授与の日付	平成 22 年 3 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 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	Development of Stereoblock Polylactides as High Performance Bio-based Polymers (高性能バイオベースポリマーを指向したステレオブロックポリ乳酸の開発)
審 査 委 員	(主査)教授 木村良晴 教授 山田保治 教授 宮本真敏 准教授 青木隆史

論文内容の要旨

近年、環境や資源による制約が顕在化するようになり、エネルギーや材料源を化石資源ではなくバイオマス等の非化石資源に置き換える努力がはられるようになった。材料面では、バイオマスを原料に用いた素材であるバイオベースマテリアルの開発が進められている。バイオマスを出発とする素材ではその廃棄や焼却によって新たな大気中への炭酸ガスの負荷を生じないため、カーボンニュートラルを実現できる。このような利点を有するバイオベースマテリアルの中で最も注目されているのが発酵によって得られる乳酸を用いて合成されるポリ乳酸である。

ポリ乳酸 (PLA) には光学異性体であるポリ-L-乳酸 (PLLA) とポリ-D-乳酸 (PDLA) があり、通常は天然存在比の多い前者が使用されている。しかしながら、PLLA は現在用いられている石油由来のポリマーと比べると合成コストが高いことや耐熱性など性能面で劣るという問題がある。その改善方法として、光学異性の PLLA と PDLA の混合によって形成されるステレオコンプレックス型ポリ乳酸 (sc-PLA) が開発されている。ステレオコンプレックス (sc) の融点は 230 °C であり、PLLA の融点より 50 °C 高いため、エンジニアリングプラスチックに相当する物性が期待される。しかしながら、実用材料に求められる高分子量の PLLA と PDLA の熔融混合系では、単独結晶化が優先的に生じるため、sc の特性が得られない。そこで、本研究では sc 化を改善するために、PLLA 鎖と PDLA 鎖が分子内でつながったステレオブロック型ポリ乳酸 (sb-PLA) の開発に着手した。sb-PLA にはマルチステレオブロック型(multi-sb-PLA)とジステレオブロック型(di-sb-PLA)が報告されているが、成形加工の可能な高分子量化には至っておらず、その特性も明らかではなかった。そこで、この二種類の sb-PLA の高分子量化に取り組み、その合成法を確立すると共に、新しくソフトセグメントを含むペンタブロック型ポリ乳酸共重合体 (penta-sb-PLA)の分子設計を行った。本論文の内容は研究の位置づけを述べた序章と次の 5 章より成る。

第 1 章： 高分子量偏組成マルチステレオブロックポリ乳酸の合成

塩化スズとパラトルエンスルホン酸からなる二元系触媒を用いて、熔融重縮合により中分子量

の PLLA と PDLA を合成した。両者を偏組成で混合、多い方の組成のポリマーを結晶化させながら固相重合 (Solid-State Polycondensation: SSP) を行うことにより、高分子量の偏組成 multi-sb-PLA の合成が可能であることを示した。そして、multi-sb-PLA のブロック平均連鎖長を NMR で測定することによりブロック構造を確認した。また、得られたポリマーのフィルム成形を行い、その熱力学特性を明らかにした。

第 2 章： 相補的組成を有する偏組成マルチステレオブロックポリ乳酸のブレンド

偏組成 multi-sb-PLA は、容易に高分子量化できるうえ、PLLA/PDLA 組成が一方に偏っても優先的な sc 形成能を示す。しかしながら、sc の結晶化度が大きくなれないという欠点がある。そこで、相補的な PLLA/PDLA 組成を有する multi-sb-PLA どうしのブレンドを検討した。この相補的なブレンドにより PLLA/PDLA 組成が 1 : 1 に調整されるため、sc 結晶化度が向上し、耐熱性の付与ができることを明らかにした。

第 3 章： 高分子量偏組成ジステレオブロックポリ乳酸の合成と物性

触媒にオクチル酸スズを用いて、D-および L-ラクチドを逐次開環重合することによって、di-sb-PLA の合成を検討した。触媒濃度、重合温度、第一重合工程で得られるマクロ開始剤の分子量など重合条件の最適化を行った。特に、エステル交換反応や水開始による PLA の副生を最少限に抑えることにより、高分子量の di-sb-PLA の合成に成功した。そして、この高分子量 di-sb-PLA は偏組成であっても、単独結晶化を伴わないで優先的に sc 結晶が進行することを確認した。

第 4 章： 光学異性体のブレンドによるジステレオブロックポリ乳酸の物性制御

偏組成 di-sb-PLA の sc 結晶化度を上昇させるため、組成の低い方のブロックに対応した PLA ホモポリマーを溶液・熔融混合した。このようなブレンドにより PLLA/PDLA 組成の調整を行った結果、sc 結晶度が向上すること、 T_g 付近での貯蔵弾性率の低下が抑制できること、熱変形温度を実用に耐えるレベルにまで向上させられることを確認した。その結果、このブレンドが耐熱材料として利用できることを示した。

第 5 章： 高分子量ペンタブロック型ポリ乳酸の合成と物性

高分子量 multi-sb-PLA および di-sb-PLA は高い耐熱性を有するが、耐衝撃性が低いというポリ乳酸固有の欠点が残っている。そこで、中心部に脂肪族ポリエステルをソフトセグメント(S)として有するトリブロック型のポリ乳酸共重合体 (PLLA-S-PLLA) を合成した。さらに、これをマクロ開始剤として用いて、ペントステレオブロック型共重合体 (PLLA-PDLA-S-PDLA-PLLA) を合成した。この penta-sb-PLA は高耐熱性と耐衝撃性を兼備したプラスチック材料になり、従来のハードエラストマーと同等の物性を示すことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

申請者は、高性能バイオベースポリマーとして期待されるステレオブロック型ポリ乳酸の分子設計を行い、その効率的な合成法を開発するとともに、その構造－物性相関を明らかにして工業

部材として提供する基礎を確立した。その研究内容は、(1) 固相重縮合による高分子量偏組成マルチステレオブロックポリ乳酸の合成と相補的組成を有するポリマーどうしのブレンド、(2) 二段階ラクチド重合法による高分子量偏組成ジステレオブロックポリ乳酸の合成とその物性に与える D/L 組成の補整効果、および(3) ソフトセグメントを含む高分子量ペンタブロック型ポリ乳酸の合成と物性、からなる。とりわけ、高いステレオコンプレックス化能を示すステレオジブロックポリ乳酸の高分子量化を図り、成形加工の可能な材料を実現し、その特性を明らかにするとともに、ペンタブロック型の新しいポリ乳酸材料の開発に成功したことは、高く評価される。この成果は、再生可能資源からバイオマスベースの工業部材を提供する技術の基礎を確立するものであり、近い将来、広範な材料分野において中心的な役割を担う材料技術として期待される。

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（5 報、印刷中を含む）されるか、投稿中（1 報）もしくは投稿準備中（1 報）である。

公表論文

1. M. Kakuta, M. Hirata, Y. Kimura. J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev., **49** (2), 107-140 (2009).
2. M. Hirata, Y. Kimura: “Structure and properties of stereocomplex-type poly(lactid acid)”, John Wiley & Sons, Inc., Book, Poly(lactic acid): Synthesis, Structure, Properties, Processing and Applications, in print, (scheduled to be published in March, 2010).
3. M. Hirata, Y. Kimura: Thermomechanical properties of stereoblock poly(lactic acid)s with different PLLA/PDLA block compositions, Polymer, **49**, 2656-2661, (2008).
4. M. Hirata, Y. Kimura: Enhanced stereocomplex formation by polymer blend of stereo multi-block polylactides having complementary PLLA- and PDLA-rich compositions, submitted.
5. M. Hirata, Y. Kimura: Synthesis and Properties of High-Molecular-Weight Stereo Di-block Polylactides with Nonequivalent D/L Ratios, J. Polym. Sci. Part A, **48**, 794-801 (2010).
6. M. Hirata, K. Kobayshi Y. Kimura: Enhanced Stereocomplexation by Enantiomer Adjustment for a Stereo Di-block Polylactides with Non-equivalent D/L Ratios, submitted.
7. M. Hirata, Y. Kimura: Synthesis and Properties of ABCBA-type Stereo Pentablock Copolymers Consisting of Poly-D-lactide (A), Poly-L-lactide (B), and an Aliphatic Polyester (C), preparing for submission.