

氏 名	増谷 一成
学位(専攻分野)	博士(工学)
学 位 記 番 号	博甲第 626 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 24 年 3 月 26 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	New synthesis of stereoblock polylactides having controlled sequences and properties (シーケンス制御されたステレオブロック型ポリ乳酸の新規合成と特性)
審 査 委 員	(主査)教授 木村良晴 教授 宮本真敏 教授 山根秀樹 准教授 青木隆史

論文内容の要旨

ポリ-L-乳酸 (PLLA) とポリ-D-乳酸 (PDLA) からなるステレオブロック型ポリ乳酸 (sb-PLA) はステレオコンプレックス (sc) 形成が良好であるため、耐熱性の高い材料として期待される。sb-PLA にはジステレオブロック型 (d-sb-PLA) およびマルチステレオブロック型ポリ乳酸 (m-sb-PLA) が開発されている。前者は、D-および L-ラクチドの二段階重合法で合成され、後者は、乳酸からの直接重縮合および固相重合を経て合成される。本研究では、新たに、トリステレオブロック型ポリ乳酸 (t-sb-PLA) の開発を行うとともに、sb-PLA の新たな合成方法としてポリマーカップリング法の開拓を行った。ポリマーカップリング法は、片末端あるいは両末端にジエンとジエノフィル残基を有する PLLA および PDLA プレポリマーを合成し、末端基の Diels-Alder (DA) カップリング反応により、d-sb-PLA、t-sb-PLA および m-sb-PLA を合成する手法である。そして、得られた各種の sb-PLA についてその特性解析を行い、構造・物性相関を明らかにした。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： 末端基カップリング法によるジ-ステレオブロック型ポリ乳酸の合成

アントラセン (A) およびマレイミド基 (M) を有するアルコール開始剤を用い、L- および D- ラクチドをモノマーとしてそれぞれ重合することで A 末端を有する PLLA (A-PLLA) と M 末端を有する PDLA (M-PDLA) プレポリマーを得た。A-PLLA と M-PDLA の DA 反応によるカップリング反応は、ほぼ定量的に進行し、目的の d-sb-PLA が形成されることが GPC 測定により明らかとなった。さらに得られた d-sb-PLA の熱的測定を行った結果、sc 結晶に由来する融点が観測され、さらに 250°Cにおいてレトロ DA 反応が起きないことが明らかとなった。

第 2 章： 末端基カップリング法によるジ-およびトリ-ステレオブロック型ポリ乳酸の合成と特性

A 基を有する開始剤を用いて L-ラクチドの重合を行い A-PLLA を合成した後、A に対して 0.5 当量のジイソシアネートを加えて反応させることにより、A を両末端に有する PLLA (A-PLLA-A) を得た。そして、分子量の異なる A-PLLA と M-PDLA および A-PLLA-A と M-PDLA のカップリング反応により d-sb-PLA および t-sb-PLA を得た。反応は定量的に進行し、得られた d-sb-PLA および t-sb-PLA の分子量および組成はプレポリマーの組み合わせにより制御が可能であった。これらの熱力学的測定を行った結果、di-sb-PLA では sc 結晶の融点が高くなること、また t-sb-PLA では sc 形成能が向上することが明らかとなった。

第3章： 末端基カップリング法によるマルチステレオブロック型ポリ乳酸の合成と特性

両末端に DA 反応の可能な官能基を有する A-PLLA-A と M-PDLA-M プレポリマーを合成し、それらのカップリングにより m-sb-PLA を合成する方法を開拓した。この方法では、PLLA と PDLA のブロック構造の制御が容易であり、得られた m-sb-PLA は優れた sc 形成能を示すことから、耐熱性の高い材料となることが明らかとなった。

第4章： マレイミドおよびフラン基を両末端に有する PLLA と PDLA のカップリング法により得られた sb-PLA の電界紡糸

ステレオコンプレックス型のポリ乳酸は耐熱性材料として期待されるため、その纖維化が検討されている。ここでは、クロスカップリング可能なフラン基（ジエン）を両末端に導入した PLLA (F-PLLA-F) およびマレイミド基（ジエノフィル）を両末端に導入した PDLA (M-PDLA-M) を合成し、両者を溶液混合し、電解紡糸をおこなった。その結果、ポリマー溶液を高濃度化しても粘度を上昇させることなく連続紡糸ができること、紡糸中に末端基の鎖延長反応を生じながら纖維化が進行すること、ならびに紡糸後の纖維の熱処理により飛躍的に分子量増大ができることを確認した。また、得られた纖維は SEM 測定により、ナノサイズの纖維径を有することも分かった。

第5章： 偏組成のブロック鎖からなるトリステレオブロック型ポリ乳酸の合成と熱力学特性
ラクチドの二段階重合法により合成される d-sb-PLA は、優先的に sc 形成をするため、耐熱性の高い材料となる。しかしながら、PLLA 鎖が長く、PDLA 鎖が短い偏組成型のものでは、sc 形成に関与しない PLLA 鎖が余剰に存在し、ガラス転移温度(Tg)以上では軟化が起こりやすい。本研究では、D-および L-ラクチドの二段階重合法により ABA 型の t-sb-PLA を合成し、PLLA と PDLA のブロック組成と熱力学特性の関係を明らかにした。また、相補的な組成、つまり PLLA 鎖の長い t-sb-PLA と PDLA 鎖の長い t-sb-PLA をブレンドすることにより、sc 形成能の向上を図ることを検討した。その結果、従来の sb-PLA に比べ、Tg 以上での軟化が抑制されることが明らかになった。また、PLLA 鎖の長い t-sb-PLA に PDLA を相補的にブレンドすることによっても、sc 形成が向上する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) D-および L-ラクチドの二段階重合によるトリステレオブロック型ポリ乳酸の開発と相補的組成を有するポリマー間のブレンドによる高性能化、(2) 末端 Diels-Alder 反応を用いたポリマーカップリング手法による構造制御されたステレオブロック型ポリ乳酸の合成、および(3) 後者をエレクトロスピニングに応用したナノファイバー開発である。とりわけ、新たに開発されたポリマーカップリング法は、高いステレオコンプレックス化能を示すステレオブロック型ポリ乳酸の容易な合成法となるだけでなく、熱安定性の高い成形材料を得る方法として利用価値が高いため、学術的にも工業的にも高く評価される。この成果は、再生可能資源から高性能のバイオマスベースマテリアルを提供する技術の基礎を確立するものである。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（3 報、印刷中を含）されるか、投稿中（2 報）である。

公表論文

- K. Masutani, S. Kawabata, T. Aoki, Y. Kimura, “Efficient formation of stereocomplexes of poly(L-lactide) and poly(D-lactide) by terminal Diels–Alder coupling”, *Polymer International*, **59** (11), 1526-1530 (2010).
- K. Masutani, C. W. Lee, Y. Kimura, “Synthesis of and properties stereo di- and tri-block polylactides having different block compositions by terminal Diels–Alder coupling of poly-L-lactide and poly-D-lactide prepolymers”, *Polymer Journal*, submitted
- K. Masutani, C. W. Lee, Y. Kimura, “Synthesis of Stereo Multiblock Polylactides by Dual Terminal Couplings of Poly-L-lactide and Poly-D-lactide Prepolymers: A New Route to High-Performance Polylactides”, *Polymer*, submitted
- K. Masutani, C. W. Lee, R. Kanki, H. Yamane, Y. Kimura, “Reactive Electrospinning of Stereoblock Polylactides Prepared via Spontaneous Diels–Alder Coupling of Bis Maleimide-terminated Poly-L-lactide and Bis Furan-terminated Poly-D-lactide”, *Sen-i Gakkaishi*, **68** (3), 64-72 (2012)
- K. Masutani, C. W. Lee, Y. Kimura, “Synthesis and Thermomechanical Properties of Stereo Tri-block Polylactides Having Non-equivalent Block Compositions”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, in press.