

氏 名	ねいまたらー ほすに もはめど まーむーど NEIMATALLAH HOSNI MOHAMMED MAHMOUD
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 1 1 5 1 号
学位授与の日付	令和 6 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	Studies on Competitive Formation of Homo and Stereocomplex Crystals in Equimolar Blends of Poly(L-lactic acid) and Poly(D-lactic acid) (ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸の等量ブレンドにおける競争的ホモ／ステレオコンプレックス結晶化に関する研究)
審 査 委 員	(主査)教授 櫻井 伸一 教授 佐々木 園 准教授 丸林 弘典

## 論文内容の要旨

本学位論文では、プラスチック環境汚染問題の解決に資する生分解性のバイオベースポリマーであるポリ乳酸を対象としている。ポリ乳酸は、現在最も多く使用されているバイオベースポリマーであるが、その耐熱性と力学物性のさらなる向上が求められており、これが実現できれば、さらなる用途の拡大が期待できる。本学位論文では、耐熱性向上の方策として、ステレオコンプレックス (SC) 結晶に着目した。SC 結晶とは、ポリ L 乳酸 (PLLA) とポリ D 乳酸 (PDLA) の 1 : 1 の混合物が形成する共結晶で、その融点がそれぞれの単独の成分である PLLA あるいは PDLA が形成する結晶 (以後ホモ (HC) 結晶とする) の融点よりも 50℃以上も高いという特徴を有する。これが耐熱性の向上に資する根拠であるが、試料の作製条件を最適化しないと、試料中で HC 結晶も形成され、SC 結晶と混在するという問題があった。本学位論文では、試料中で SC 結晶のみを形成させる方法を提供することを最終目標にした研究成果がまとめられている。具体的な方策として、第 1 章では「熱処理温度の最適化」が、第 2 章では「可塑剤添加による方法」が、示差走査熱量測定と広角 X 線回折測定によって検討された。

まず第 1 章では、熱処理温度の最適化が検討された。それは、HC 結晶の融点直下の 170℃での熱処理である。融点より高温では HC 結晶は形成されないで、SC 結晶のみが形成される。それに対して、低すぎる熱処理温度では HC 結晶形成が競争的に起こるため、検討に値する最適な温度として 170℃が選ばれた。その結果、熱処理時間が短い場合は SC 結晶が優先的に形成されたが、結晶化度は低かったため、熱処理時間を長くして結晶化度の増加が検討された。その結果、HC 結晶も形成され、本来の目的を達成することはできなかったが、この条件下で形成された HC 結晶の融点は、これまでに報告されている文献値よりもかなり高い最高の融点を示すことがわかった。この結果は、HC 結晶の融点の高温化による耐熱性の向上の方策として工学的に有意義である。

一方、第 2 章では、可塑剤添加による方法が検討された。これは、これまでに明らかにされている可塑剤添加による結晶化促進効果を利用したものである。そもそも可塑剤は高分子のガラス転移温度の低下と融点降下を招くが、その一方で結晶化を加速する効果があることが発見されている。本学位論文研究では特に、ごく少量の 1～5 wt%の添加で結晶化促進を示すバイオベース素材である有機モノグリセリド (OMG) が用いられた。熱処理温度が 170℃の場合、4.0wt%以上の添加で HC 結晶の形成が完全に抑制され、SC 結晶のみの形成が認められ、さらに添加量を増やした場合の 5.0wt%の添加では、SC 結晶のみの形成が認められたことに加えて、最終結晶化度も 40%を達成した。それ以上の OMG 添加によって最終結晶化度の増大が見込まれ、耐熱性達成のための指針とされる結晶化度 50%以上の達成も視野に入ることが示された。可塑剤添加の方法で、上述の排他的 SC 結晶化が達成された理由として、HC 結晶の融点の降下が有効に作用したことが挙げられ、可塑剤添加の複合的な効果が見出された。このような簡便な手法により目的が達成されたことは、学術的のみならず工学的にも重要である。

## 論文審査の結果の要旨

本学位論文では、プラスチック環境汚染問題の解決に資する生分解性のバイオベースポリマーであるポリ乳酸を対象としている。ポリ乳酸は、現在最も多く使用されているバイオベースポリマーであるが、その耐熱性と力学物性のさらなる向上が求められており、これが実現できれば、さらなる用途の拡大が期待できる。本学位論文では、耐熱性向上の方策として、ステレオコンプレックス (SC) 結晶に着目した。SC 結晶とは、ポリ L 乳酸 (PLLA) とポリ D 乳酸 (PDLA) の 1 : 1 の混合物が形成する共結晶で、その融点がそれぞれの単独の成分 PLLA あるいは PDLA が形成する結晶 (以後ホモ (HC) 結晶とする) の融点よりも 50℃以上も高いという特徴を有する。これが耐熱性の向上に資する根拠であるが、試料の作製条件を最適化しないと、試料中で HC 結晶も形成され、SC 結晶と混在するという問題があった。本学位論文では、試料中で SC 結晶のみを形成させる方法を提供することを最終目標にした研究成果がまとめられている。

具体的な方策として、「熱処理温度の最適化」と「可塑剤添加による方法」が検討された。熱処理温度の最適化とは、HC 結晶の融点直下の 170℃での熱処理である。融点より高温では HC 結晶は形成されないため、SC 結晶のみが形成される。それに対して、低すぎる熱処理温度では HC 結晶形成が競争的に起こるため、検討に値する最適な温度として 170℃が選ばれた。その結果、熱処理時間が短い場合は SC 結晶が優先的に形成されたが、結晶化度は低かったため、熱処理時間を長くして結晶化度の増加が検討された。その結果、HC 結晶も形成され、本来の目的を達成することはできなかったが、この条件下で形成された HC 結晶の融点は、これまでに報告されている文献値よりもかなり高い最高の融点を示すことがわかった。この結果は、HC 結晶の融点の高温化による耐熱性の向上の方策として工学的に有意義である。一方、可塑剤添加による方法では、これまでに明らかにされている可塑剤添加による結晶化促進効果を利用したものである。そもそも可塑剤は高分子のガラス転移温度の低下と融点降下を招くが、その一方で結晶化を加速する効果があることが発見されている。本学位論文研究では特に、ごく少量の 1～5 wt% の添加で結晶化促進を示すバイオベース素材である有機モノグリセリド (OMG) が用いられた。熱処理温度が 170℃の場合、4.0wt% 以上の添加で HC 結晶の形成が完全に抑制され、SC 結晶のみの形成が認められ、5.0wt% の添加では最終結晶化度も 40% を達成した。それ以上の添加によって最終結晶化度の増大が見込まれ、耐熱性達成のための結晶化度 50% 以上の達成も視野に入ることが示された。可塑剤添加の方法で、上述の排他的 SC 結晶化が達成された理由として、HC 結晶の融点の降下が有効に作用したことが挙げられ、可塑剤添加の複合的な効果が見出された。このような簡便な手法により目的が達成されたことは、学術的のみならず工学的にも重要である。以上、本学位論文の内容は学術的にも工学的にも非常に価値が高いと認められ、十分な水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文 2 編を以下に示す。すべてレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、いずれも申請者が筆頭著者である。また、剽窃や二重投稿などの研究倫理に違反する不正行為がないことを確認した。

1. N. H. M. Mahmoud, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, S. Sakurai; “Exclusive formation of stereocomplex crystallites in PLLA/PDLA (50/50) blends by the addition of a plasticizer”, *Polymer Journal*, 56, 819-831 (2024).
2. N. H. M. Mahmoud, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, S. Sakurai; “Significantly High Melting Temperature of Homopolymer Crystals Obtained in a Poly(L-Lactic Acid)/Poly(D-Lactic Acid) (50/50) Blend”, *ACS Omega* 2023, 8, 40482-40493.