

論文内容要旨 (和文)

平成29年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 鈴木 義紀



論 文 題 目 様々な立体規則性を有するポリ乳酸の分子特性解析

廃プラスチックによる海洋汚染が深刻な環境問題として世界中で議論されているが、解決策のひとつとしてバイオプラスチックが注目されている。その代表格であるポリ乳酸(PLA)は、トウモロコシなどの植物に含まれる澱粉の発酵により得られる乳酸から合成され、廃棄過程において微生物により最終的に CO_2 と水に分解されるため、環境循環型の高分子と言える。PLA は透明性や加工性に優れ、汎用樹脂に近い機械特性を有するため、幅広い分野において実用化の開発が進められ、用途が拡大してきている。PLA に関する学術論文の報告数は年々増加傾向にあり、主に固体および溶融物性に関する研究例が報告されているが、より基礎的な分子特性解析についての研究例は非常に少ないのが現状である。本研究では、PLA の立体規則性が分子鎖形態に及ぼす影響について溶液論的に解明することを目的に、立体規則性が異なる様々な PLA を合成し、分子量分布が狭く ($M_w/M_n < 1.1$) かつ $10^3 < M_w < 10^6$ の広範囲にわたる PLA 鎖に対する散乱研究と固有粘度から分子鎖形態を徹底的に解析した。本論文はそれらの研究成果をまとめたものであり、以下のように全六章から構成されている。

第一章では、本研究の学術的背景および目的について詳細に述べている。廃プラスチックによる海洋汚染問題の解決に向けた世界的な取り組みを整理した上で、バイオプラスチックとしての PLA の可能性を示している。また、PLA に関する学術研究や技術開発の動向精査に基づき、分子鎖形態に関する研究の必要性および重要性を説明している。

第二章では、PLA 鎖の分子鎖特性を解明する上で、比較的に溶解性の高いアタクチック PLA である PDL50 を取り上げ、THF 中における PDL50 の分子鎖形態について述べている。希薄溶液散乱実験から得られたデータの(非)摂動円筒みみず鎖モデル解析により、THF 中の PDL50 における分子内散乱因子、 z -平均二乗回転半径と固有粘度の分子量依存性は、6 つの分子鎖パラメータ(λ^{-1} , M_L , δ , $\langle S_e^2 \rangle$, d_B , B)を用いて円筒みみず鎖モデルで定量的に表現できることを示している。また、通常 PLA の分子量測定に用いられるポリスチレン(PSt)換算分子量は、PDL50 の絶対検量線から得られた値よりも 1.5 ~ 1.8 倍程度過大評価されていることを明らかにし、PDL50 と PSt の分子鎖形態が大きく異なることが原因

と論じている。

第三章では、アイソタクチック PLA である PDLA を取り上げ、THF 中における PDLA の分子鎖形態について述べている。希薄溶液散乱実験と(非)摂動円筒みみず鎖モデル解析から、THF 中の PDLA における分子内散乱因子、 z -平均二乗回転半径と固有粘度の分子量依存性は、上記 6 つの分子鎖パラメータを用いて円筒みみず鎖モデルで定量的に表現できることを示している。また、PDLA 鎖は同じ分子構造を有する PDL50 鎖よりも太く、2.2 倍剛直であり、立体規則性の違いが分子鎖形態に大きく影響を及ぼすことを明らかにしている。

第四章では、DLA と LLA の共重合比を変えた PLA として PDL07、PDL11 および PDL26 を取り上げ、THF 中におけるそれらの分子鎖形態について述べている。上記と同様にして得られた分子鎖形態の解析結果に基づき、THF 中でのそれら PLA における分子内散乱因子、 z -平均二乗回転半径と固有粘度の分子量依存性は、上記 6 つの分子鎖パラメータを用いて円筒みみず鎖モデルで定量的に表せることを示している。また、PDL07、PDL11 および PDL26 分子鎖の剛直性は共重合比によって顕著に変化することを明らかにし、PLA の立体規則性によって分子鎖形態が大きく異なることが原因であると論じている。

第五章では、PLA と類似の分子構造を有し、生分解性樹脂として広く使用されているポリグリコール酸(PGA)を取り上げ、HFIP 中での PGA の分子鎖形態について PLLA と比較している。上記と同様な分子鎖形態の解析結果から、HFIP 中の PGA および PLLA における z -平均二乗回転半径の分子量依存性は、3 つの分子鎖パラメータ(λ^{-1} , M_L , B)を用いて円筒みみず鎖モデルで定量表現できることを示している。一般的に用いられるポリメタクリル酸メチル(PMMA)換算分子量は、PGA または PLLA の絶対検量線から得られた値よりも 4~5 倍程度過大評価されていることを明らかにしている。また、HFIP 中の PLLA の z -平均二乗回転半径はジクロロメタン(DCM)中と比べてはるかに大きく、その重合度依存性の指数も大きく異なり、かなり剛直な鎖であることを明らかにしている。また、HFIP 中の PGA と PLLA の z -平均二乗回転半径の重合度依存性は同程度であることも分かった。HFIP 中での PGA および PLLA 鎖の拡がりの増加の起源については、低重合度の評価の必要性を挙げつつ、剛直性増加もしくは局所構造変化によるものと述べている。

第六章では、本研究の総括および今後の展望について論じている。本研究を通して PLA の合成、分画および分子鎖形態解析に至るまでの広範囲の実験が詳細に行われ、PLA の特性を分子論的に解き明かす上で極めて重要となるデータが新たに得られたとともに、PLA の実用展開に向けた改質や高性能化といった材料設計の一助となる知見が導かれた。PLA はこれまで工業分野や医療分野で実用されているが、今後はカーボンニュートラルな材料としての期待が寄せられており、本研究の成果は PLA の実用化の拡大に留まらず、循環型社会の形成に大きく貢献するものと確信される。

論文内容要旨（英文）

平成29年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 _____ 鈴木 義紀



論 文 題 目 **Molecular Characterization of Poly(lactic acid)**
Having Various Regioregularities

Poly(lactic acid) (PLA) is a representative biobased aliphatic polyester obtained from renewable and sustainable vegetal resources such as corn. Over several decades, PLA has received considerable attention in various academic and industrial fields as a substitute for fossil resource-derived plastics in the polymer industry and as a biocompatible material in the medical industry. However, there are very limited studies on the molecular characterizations of PLA, such as molar mass, molar mass distribution, and conformational properties, which are the most important and fundamental physical quantities characteristic of macromolecules.

This study aims to experimentally rationalize the relationship between stereoregularity and molecular conformation of PLA. Several PLAs having various stereoregularities and a wide range of weight-average molecular weight (M_w) from 10^3 to 10^6 were synthesized at 150 °C by ring-opening homo- and copolymerization of D-lactide (DLA) and L-lactide (LLA) with benzyl alcohol as an initiator and tin(II) dichloride dihydrate as a catalyst. The dilute solution properties of the PLAs were thoroughly studied in tetrahydrofuran at 25 °C by static light and small-angle X-ray scattering and intrinsic viscosity ($[\eta]$) measurements. The M_w dependences of the z-averaged mean-square radius of gyration and $[\eta]$ were rationalized as a function of the stereoregularity. The experimental data was analyzed in terms of the cylindrical wormlike chain model. The fundamental physical parameters characteristic of PLA chain conformation, such as stiffness parameter, molar mass per unit contour length, contribution at the chain ends, mean square cross-section radius of gyration, diameter of the bead, and excluded-volume effects were determined and summarized as a function of the stereoregularity. The change in the stereoregularity was found to play an important role in the molecular conformation of PLA throughout the significant change in the local conformation of the polymer.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2020 年 7 月 31 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 川口 正剛

副査 伊藤 浩志

副査 羽場 修

副査 鳴海 敦



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻	氏名	鈴木 義紀
論文題目	様々な立体規則性を有するポリ乳酸の分子特性解析		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2020 年 7 月 22 日～ 2020 年 7 月 29 日
論文公聴会	2020 年 7 月 29 日	場 所	工学部 百周年記念会館 セミナー室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2020 年 7 月 29 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文は、生分解性の脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸(PLA)が希薄溶液中でどのような立体配座特性をとっているのか、立体規則性の異なる様々なPLAを合成し、分子量分別を行うことによって分子量分布が狭く、 10^3 領域から 10^6 程度の分子量範囲にわたって小角X-線散乱(SAXS)、光散乱(LS)、固有粘度($[\eta]$)の分子量依存性を調査し、溶液論的特性解析を行うことによってPLA鎖を特徴づける局所形態や持続長を精密に決定し、さらに立体規則性の乱れ度の関数としてまとめたものである。以下のように6章から構成されている。

第1章では、本研究の研究背景としてプラスチックを取り巻く環境、バイオプラスチックの位置付け、PLAへの期待と課題、本研究の目的と研究概要が記述されている。第2章では、D-LA(lactide)とL-LAを1:1で混合したモノマーを開環共重合することによってアタクチックなポリ(D,L-乳酸)共重合体PDL50を合成し、テトラヒドロフラン(THF)中、25℃、SAXS、LS、 $[\eta]$ 測定を行い、粒子散乱因子 $P(q)$ 、根平均2乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 、 $[\eta]$ を分子量の関数として纏め、実験結果がすべて円筒ミズ鎖理論で記述できることを明らかにしている。第3章では、D-LAの単独重合体であるイソタクチックPDLAを合成し、SAXS、LS、 $[\eta]$ 測定からTHF中における分子鎖形態を明らかにしている。また、PDLA鎖は、PDL50鎖よりも2倍以上大きな持続長を有しており、太くて大きな曲率の右巻きらせん構造をとっていることが明らかにされている。第4章では、立体規則性が異なる様々なPLA鎖を合成し、希薄溶液物性を行い、持続長や局所形態が立体規則性の関数として纏められている。立体規則性の1個の乱れがその前後20モノマーユニットまでの局所形態に影響を及ぼすことが明らかにされている。第5章では、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)中におけるPLAおよびポリグリコール酸(PGA)の希薄溶液物性を行い、非常に剛直な鎖になっていることを明らかにしている。第6章では、総括として本研究のまとめおよび展望が述べられている。

本学位論文は、これまで応用研究がなされてきているPLAについて、その特性解析手法の確立および基礎物性を解明したものである。また、立体規則性と高分子鎖の形態に関する相関関係を初めて実験的に明らかにしたものであり、独自性が極めて高く、当該分野の知を支え、広げる基礎的な学術的知見を多く含んでいる。研究背景・目的が適切に記述されていること、論文の体裁が整っていること、論理的かつ明確に結論が述べられていることを確認している。本学位論文の内容は筆頭著者として2報の査読付学術論文に掲載され、1報が投稿準備中、国際会議2件、国内発表10件で報告されている。以上より、本学位論文は学位論文審査基準を満たしており、合格と判断した。

なお、本学位論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、公聴会終了後に学位論文および関連する専門分野に関して、4名の審査委員会の審査員による口頭試問を30分程度行った。その結果、当該分野の学力、論理的思考力および研究推進能力において博士の学位を授与するのに十分な知識と技能・能力を有していると判断し、合格とした。