

氏名	たけなか まこと 竹中 真
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第930号
学位授与の日付	平成31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 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Elucidation of Factors Influencing Molecular Weight and Thermal Stability of Poly(L-lactic acid) in Direct Polycondensation (直接重縮合におけるポリ-L-乳酸の分子量と熱安定性に影響を与える因子の解明)
審査委員	(主査)教授 小原仁実 教授 山根秀樹 教授 櫻井伸一 京都工芸繊維大学 名誉教授 木村良晴

論文内容の要旨

第1章では、全体の緒言を述べている。その内容としては、これまで検討されてきたポリ(L-乳酸)(PLLA)の重合方法並びに重合触媒の研究について紹介し、更に既報の研究でいまだに解明されていない重合挙動、また検討されていない点を整理し、本研究の意義と目的を述べている。

第2章では、PLLAの固相重縮合(SSP)過程における結晶構造の成長に伴う分子量増加について述べている。具体的な内容としては、PLLAのSSPにおける分子量増加と結晶構造の変化との関係を明らかにしている。ドデシルベンゼンスルホン酸を触媒としL-乳酸の熔融重縮合(MP)により、重量平均分子量(M_w)約3000Da、光学純度99%ee以上のPLLAプレポリマーを得ている。次に80~110℃で熱処理し、120~140℃のSSPにより M_w 100,000Da以上のPLLAが得られている。 M_w の最大上昇は140℃のSSP時であったが、結晶構造の成長は、SSP初期120℃で誘導され結晶化度は71%に達したことが述べられている。PLLAの広角X線および小角X線散乱により、PLLAが熱処理およびSSPを通し α 型結晶を保持し、ラメラ形態の変化がほとんどないことが明らかにされている。この事より、酸触媒による重縮合は、ラメラ晶表面のab面上に120℃以上で濃縮されたPLLAプレポリマー末端基の反応により促進されることが示唆されるとしている。以上の様に、SSPにおいて熱処理した試料の結晶形態は、PLLAの最終分子量に強く影響を与えることを明らかにしている。

第3章では、芳香族スルホン酸触媒の分解温度がMP/SSPにより合成されるPLLAの分子量および熱安定性に及ぼす影響について述べている。具体的な内容としては、芳香族スルホン酸を触媒としてPLLAのMP/SSPを検討している。得られたポリマーの分子量および熱安定性の増加は、熱重量分析により得られるスルホン酸の5%重量損失温度($T_{d,5\%}$)と関係することを明らかにしている。触媒として150℃前後の $T_{d,5\%}$ を示す2,5-ジメチル-, 2,4-ジメチル-及び4-メチルベンゼンスルホン酸を用い、高分子量で熱安定性に優れるPLLAを得ている。一方、100℃付近に $T_{d,5\%}$ を持つ2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、並びに200℃以上の $T_{d,5\%}$ を持つドデシルベンゼンスルホン酸は、熱安定性が著しく低いPLLAしか得られないとしている。生成ポリマー

中の残留触媒や重合中に生じる SO_3 は PLLA の熱安定性を低下させる事を明らかにしている。最適な $T_{d,5\%}$ を持つ 2,5-ジメチル-, 2,4-ジメチル-スルホン酸触媒を選択する事で、SSP 中で活性を維持しながら、重合後の熱処理により効果的に触媒を除去し、高分子量で熱的安定性に優れた PLLA 合成プロセスを見出している。

第 4 章では、全体の結論並びに将来展望について述べている。その内容として、第 2、3 章の全体の総括並びに、PLLA の直接重縮合に関して、今後更に期待される研究分野を述べている。

論文審査の結果の要旨

地球温暖化の原因となる二酸化炭素の排出量を削減するため、その発生源となる石油資源への依存から風力、太陽光、そしてバイオマス等の再生可能な資源への転換が積極的に進められている。石油を原料としたポリマーからバイオマスを出発原料とするポリヒドロキシ酪酸、ポリブチレンサクシネート、PLLA 等は材料分野における転換の取り組みと言える。これらの中でも PLLA は良好な機械特性を有するので、自動車や家電製品等に利用が進んでいる。さらに、近年のマイクロプラスチックによる海洋汚染が大きな問題となっており、自然界で分解するプラスチックへの要望も高まりつつある。PLLA はバイオマスを出発原料とするだけでなく、自然界で分解する生分解性を有するので、この解決にも貢献すると考えられる。

PLLA の合成には、ラクチドの開環重合及び乳酸の直接重縮合の二つの方法がある。開環重合は、ラクチドの精製等多段のプロセスを含むが、重合制御の容易さから工業的に適応されている。一方、製造コスト・エネルギー消費の低い直接重縮合が種々の方法で試みられており、中でも MP/SSP が最も研究開発が進んでおり工業化に近いと言える。しかし、この方法は最初の報告から 15 年以上経過しているが、未だにラクチド法と比べ分子量が低い、触媒が残存し二次成形加工時に分子量低下の原因となる、着色するという問題点が克服できず工業化には至っていない。また、高い重合性を有するスズ系の触媒が使用されるが、自然環境下での分解に伴い触媒が自然環境下に拡散していくことも懸念される。

本論文では環境負荷が低い触媒を用い、しかも二次加工時の分子量低下を抑制するため重合後の触媒活性除去を報告すると共に、SSP での結晶状態並びに結晶成長と分子量の関係を明らかにし、MP/SSP による PLLA の高分子量化の達成を報告している。本論文は、学術的に新たな知見を記載するだけでなく、工業的な生産の基盤技術になると考えられ高く評価できる。

本博士論文の内容はレフリーシステムの確立した論文誌に、申請者を筆頭として次の 2 報が既に掲載済みである。

- (1) Molecular weight increase driven by evolution of crystal structure in the process of solid-state polycondensation of poly(L-lactic acid), Makoto Takenaka, Yoshiharu Kimura, Hitomi Ohara, Polymer 126 (2017) 133-140, doi.org/10.1016/j.polymer.2017.08.036
- (2) Influence of decomposition temperature of aromatic sulfonic acid catalysts on the molecular weight and thermal stability of poly(L-lactic acid) prepared by melt/solid state polycondensation, Makoto Takenaka, Yoshiharu Kimura, Hitomi Ohara, Polymer 155 (2018) 218-224, doi.org/10.1016/j.polymer.2018.09.046