

論文内容の要旨

博士論文題目 Chain end modification of polylactide stereocomplex with branched reactive moieties using citric acid derivatives
(クエン酸誘導体により枝分かれ反応性部位を付与したポリ乳酸ステレオコンプレックスの末端修飾)

氏名 熊本 成美

(論文内容の要旨)

ポリ乳酸(PLA)は、植物由来の生分解性高分子の一つであり、微生物により水や二酸化炭素にまで分解され、生体内では加水分解により吸収されるため、環境負荷が少ないことから石油由来の合成高分子の代替物として期待されている。しかし、機械的強度および耐熱性などが石油由来合成高分子に比べて低いことが課題であった。従来から提案されている改善方法の一つとして、光学異性体である PLLA、PDLA を混合することでポリ乳酸ステレオコンプレックス(PLA-SC)を形成する手法があり、融点を向上させる方法として知られている。また、末端修飾により複機能性を導入するとともに、末端部保護の効果によって、熱分解温度を向上させる手法も知られている。

本研究では、上記の両手法を用い、機能性末端の候補としてこれまでほとんど検討されてこなかった 3 つの分岐構造をもつクエン酸(CA)を用いた手法の提案と実証を行い、生分解性高分子の末端修飾による機能性改善に向けての新たな知見を得た。本論文は General Introduction、第 1 章から第 3 章、Concluding Remarks の全 5 章で構成される。

第 1 章では、CA およびリンゴ酸(MA)に対して、アリル基を導入した開始剤を設計して合成した。また、アリルアルコール(Alc)も用いて、これらの開始剤を用いてオクチル酸スズを触媒として PLA を合成し、PLA-SC を調製した。融点や分解温度などの熱的特性を検討したところ、CA 由来の末端構造を持つ場合が最も向上したことが分かった。

第 2 章では、第 1 章で合成した開始剤および PLA の末端のアリル基に、さらにエポキシ化反応およびチオールエン反応を施して、反応率などを評価した。開始剤はすべて反応し、PLA 末端では両反応とも CA においては一部進行することが示唆され、Alc においてはエポキシ化がほぼ 100%進行し、分解温度が 20°C 近く上昇した。よって導入した末端が機能性末端として利用可能であることが示唆された。

第 3 章では、シランカップリング剤(SA)を CA に修飾した新規開始剤の合成、これらの開始剤による PLA の合成を室温で活性を示す触媒を用いることで成功した。さらに、PLA-SC を調製し、融点や分解温度が向上することが確認された。ただ、アミド結合の第二級アミンと混入した水による影響で PLA の主鎖が一部分解し、融点などが向上しなかったと考えられる結果も得られ、改善が必要ではあるが、水や熱に弱い SA の CA および PLA への導入、PLA-SC の形成が可能であることが分かった。

以上のように本論文では、有機および無機化合物の両方を対象として、新たに CA を用いた、安定に PLA の末端修飾が可能である手法とその効果を明らかにした。さらに、いずれの末端においても、PLA-SC の形成を阻害せず、熱的特性が改善することが確認された。本学位論文の成果は、生分解性高分子の化学修飾とこれを用いた機能性材料の発展へ貢献する事が期待される。

(論文審査結果の要旨)

ポリ乳酸(PLA)は、石油由来の合成高分子の代替物として期待される生分解性高分子の一つであるが、機械的強度および耐熱性などが石油由来合成高分子に比べて低いという課題がある。本学位論文はクエン酸(CA)を用いた新規開始剤を用いた末端修飾による機能性の付与、および機能性を付与したポリ乳酸ステレオコンプレックス(PLA-SC)の形成による融点の向上により、課題解決を行うものである。得られた主な成果は以下の通りである。

1. カルボキシ基を3つ有するCAの有用性を確かめるため、カルボキシ基を2つ有するリンゴ酸を比較として用い、有機化合物と結合できるアリル基をカルボキシ基に導入した開始剤を設計して合成した。さらにアリルアルコール(Alc)もあわせた3つの開始剤を用いたPLAを合成し、新しくPLA-SCの調製に成功した。特にCA由来の末端を持つものの融点および分解温度が向上し、CA由来の末端構造がPLA-SCの形成を阻害しないことを明らかにした。

2. 上記で合成した開始剤ならびにPLAの末端アリル基が、さらに修飾可能であるか否かをエポキシ化およびチオール-エン反応を用いて検討した。開始剤は全て反応し、Alcの場合はエポキシ化が完全に進行し、分解温度が向上した。CAの場合はすべての部位ではないものの、両反応とも進行したことが示唆された。したがって、CA由来の末端の機能性についても確かめられた。

3. 上記の結果を踏まえ、無機化合物と結合できるシランカップリング剤(SA)をCAに導入した新規開始剤を設計し、合成することに成功した。SAは水や熱などで構造が壊れやすいものの、室温で用いられるチオウレア-アミン触媒を利用することで、PLAの末端に安定に導入することに成功した。さらにPLA-SCの形成にも成功したものの、融点の向上が、一部のサンプルでは確認されなかった。これは、開始剤のアミド結合と微量に混入した水による影響で主鎖のPLAの一部を分解してしまったと考えられ、改善すべき課題であることを見出した。

以上、本学位論文は、生分解性高分子の末端修飾の分野の発展へ貢献することが期待され、学術的にも大きな意義があり、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認めた。