

## 博士論文を要約したもの

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

### (要約)

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。ただ、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。従来から提案されている方法の一つは、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)を形成することにより、融点を向上させる方法である。もう一つは、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る熱分解温度を向上させる方法である。

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 章で構成されている。

第 1 章では、CA およびリンゴ酸(MA)に対して、アシル基を導入した開始剤を設計し、合成した。また、アシルアルコール(Alc)も用い、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 の末端のアシル基に、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約 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、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。本学領域が生分解性高分子の末端修飾の分野の発展へ貢献する事が期待される。