

氏名（本籍）	志比田 彩花	（千葉県）
学位の種類	博士（工学）	
学位記番号	甲第 225 号	
学位授与の日付	平成 31 年 3 月 22 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
学位論文題目	ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルの架橋反応によるポリマーネットワークの合成と物性	
論文審査委員	（主査） 教授	柴田 充弘
	（副査） 教授	筑紫 格
	教授	寺本 直純
	准教授	島崎 俊明
	准教授	柴田 裕史

## 学位論文の要旨

### ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルの架橋反応によるポリマーネットワークの合成と物性

本論文は、ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルとジイソシアネート化合物の架橋反応により得られるポリマーネットワークを基本成分とした半相互侵入高分子網目 (semi-IPN) およびコネットワークを合成し、それらのモルフォロジーと熱・力学物性の評価について記述したものであり 6 章で構成される。

従来の石油由来の非分解性ポリマーの廃棄による環境汚染や石油価格の高騰などから生分解性ポリマーや再生可能資源から誘導されるポリマー (バイオベースポリマー) が注目されている。ポリラクチド (PLA) はとうもろこしなどの植物資源から合成される生分解性を有するバイオベースポリマーであり、生分解性ポリマーの中では比較的高い耐熱性や力学強度をもつことから、エコマテリアルやバイオマテリアルとして大きな注目を集めている。しかし、PLAは脆く、引張靱性 ( $0.5 \text{ MJ m}^{-3}$ ) が非常に低いことが欠点として挙げられる。その脆弱性を改善するために、柔軟な生分解性ポリエステルとのブレンドが最も実用的な方法としてあげられる。その代表例として、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン) (PCL) とのブレンドが盛んに研究されているが、PLAとPCLの単純ブレンドは混和性が乏しいため界面密着性が低く、所望の物性を発現しないことが知られている。そこで、本論文では、ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルとジイソシアネート化合物の架橋反応を活用し、PLA鎖とPCLなどの柔軟な生分解性ポリエステル鎖が絡み合ったsemi-IPNおよびコネットワークを合成

し、両成分の相容性の向上による靱性などの物性改善を目的とした研究を行った。

第1章では、ポリ(L-ラクチド) (PLLA) の存在下、メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) とヒドロキシ末端4本腕星型ε-カプロラクトンオリゴマー (H4CLO<sub>n</sub>, n: 1本腕当たりの重合度= 3, 5, 10) との架橋反応によりsemi-IPN (MH4CLO<sub>n</sub>/PLLA) を合成し、その熱および力学物性をPCL/PLLA単純ブレンドと比較した。動的粘弾性測定 (DMA) において、semi-IPNではMH4CLO<sub>n</sub>およびPLLAに由来する2つのtan δピークが見られた。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察において、すべてのsemi-IPNとブレンドはマイクロ相分離構造を示した。特に、50/50の配合比においてPCL/PLLAよりもMH4CLO<sub>5</sub>/PLLAのほうが分散相がより細かくなっていることが分かった。示差走査熱量分析 (DSC) より、MH4CLO<sub>3</sub>とMH4CLO<sub>5</sub>は非晶性であるが、MH4CLO<sub>10</sub>は結晶性を有すること、およびMH4CLO<sub>n</sub>成分が多くなるほど、またn値が小さくなるほど、MH4CLO<sub>n</sub>/PLLAのPLLA成分の冷結晶化が阻害されることが明らかになった。引張靱性に関して、特に50/50の配合比においてMH4CLO<sub>5</sub>/PLLA (8.61 MJ m<sup>-3</sup>) の方がPCL/PLLA (0.72 MJ m<sup>-3</sup>)よりも顕著に高い値を示した。

第2章では、ヒドロキシ末端4本腕星型L-ラクチドオリゴマー (H4LLAO<sub>n</sub>, n = 3, 5, 10), H4CLO<sub>n</sub> (n = 3, 5, 10) とMDIの架橋反応により、H4LLAO<sub>n</sub>/H4CLO<sub>n</sub>の重量比が75/25, 50/50と25/75のコネクトワーク (MH4(LA/CL)O<sub>n</sub>s) を合成した。SEM観察より、MH4(LA/CL)O<sub>10</sub> 25/75を除く全てのコネクトワークにおいて、オリゴラクチド (LAO) 鎖とオリゴカプロラクトン (CLO) 鎖の明確な相分離はみられなかった。DSCおよびDMAより全てのコネクトワークは非晶性であること、および、MH4(LA/CL)O<sub>10</sub> 25/75以外のコネクトワークはただ1つのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を示し、LAO鎖とCLO鎖が相溶化していることが確認できた。相溶化のためT<sub>g</sub>がLAO/CLO比によって変化するため、室温での引張物性は組成比の影響を大きく受けた。全コネクトワーク中、室温付近にT<sub>g</sub>をもつMH4(LA/CL)O<sub>5</sub> 50/50が最も高い引張靱性 (8.59 MJ m<sup>-3</sup>) を示した。

第3章では、H4LLAO<sub>15</sub>, ヒドロキシ末端4本腕星型D-ラクチドオリゴマー (H4DLAO<sub>15</sub>, n = 15), H4CLO<sub>n</sub> (n = 7または15) とMDIの架橋反応により、重量比H4LLAO<sub>15</sub>/H4DLAO<sub>15</sub> = 1/0または1/1, 重量比(H4LLAO<sub>15</sub> + H4DLAO<sub>15</sub>)/H4CLO<sub>n</sub> = 75/25, 50/50 および 25/75 のコネクトワーク (MH-4LLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>n</sub>またはMH-4scLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>n</sub>) およびホモネットワーク (MH-4LLAO<sub>15</sub>, MH-4scLAO<sub>15</sub>およびMH-4CLO<sub>n</sub>) を合成した。コネクトワークのLAO成分がより多く、またCLO鎖長がより長いほど、相容性がよくなった。L-とD-体のLAO鎖のステレオコンプレックス (sc) 結晶は、すべてのMH-4scLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>n</sub>で優先的に形成され、溶融後、冷却、再加熱により再生できた。一方、MH-4LLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>n</sub>のLAOホモキラル (hc) 結晶は、同様のプロセスでは再生しなかった。MH-4LLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>15</sub> と MH-4scLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>15</sub> は、それぞれ MH-4LLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>7</sub> と MH-4scLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>7</sub>よりも高い引張靱性を示し、特に、MH-4scLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>15</sub> 75/25 の引張靱性 (25.8 MJ m<sup>-3</sup>) はMH-4LLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>15</sub> 75/25 (14.6 MJ m<sup>-3</sup>) よりも著しく高い値となった。

第4章では、グリセロールをコアとするヒドロキシ末端3本腕D-およびL-ラクチドオリゴマー (H3DLAOとH3LLAO), ジエチレングリコールをコアとする両末端ヒドロキシ基ε-カプロラクトンオリゴマー (H2CLO), ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の反応により、H3scLAO (H3DLAO + H3LLAO, H3DLAO/H3LLAO (w/w) = 1/1) とH2CLOの成分比が異なるポリエステルウレタンネットワーク (PEU-3scLAO/2CLO 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) を合成した。X線回折 (XRD) およびDSCより、PEU-3scLAO/2CLOはhc結晶を形成することなくsc結晶を形成し、PEU-3DLAOは非晶性

であることが分かった。また、PEU-3scLAO/2CLOのsc結晶の融点はH3DLAOのhc結晶よりも非常に高かった。PEU-3scLAO/2CLO 100/0 (PEU-3scLAO) は、PEU-3DLAOよりも高い引張強度および弾性率を示し、PEU-3scLAO/2CLOの引張靱性は、H2CLO成分が75%のとき最大値 ( $24.2 \text{ MJ m}^{-3}$ ) を示した。

第5章では、ジグリセロールをコアとするヒドロキシ末端4本腕LおよびD-ラクチドオリゴマー (DG4LLAO と DG4DLAO, DGD/LAO/DGLLAO = 1/1), 1,3-プロパンジオールをコアとする両末端ヒドロキシ基ラセミ体(*rac*)ラクチドオリゴマー (PD2racLAO) と HDI の反応により DG4scLAO (DG4DLAO + DG4LLAO) と PD2racLAO の組成比が異なるバイオベースポリエステルウレタンネットワーク (PEU-DG4scLAO/PD2racLAO) を合成した。XRD より、PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75 はホモ結晶を形成することなく sc 結晶を形成することが分かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75 の DSC より、急冷したサンプルの冷結晶過程では sc 結晶は再生しなかったが、熔融状態から等温結晶によって再生することが明らかになった。偏光顕微鏡観察により、25%の PD2racLAO の添加は sc 結晶形成を促進し、さらに添加すると結晶化速度が遅くなることが分かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の引張強度および破断点伸びは、PD2racLAO 成分が増加するにつれて減少した。

第6章では、DG4LLAO ( $n = 10.5$ ), ヒドロキシ末端プロピレンセバケートオリゴマー (H2PSeO,  $n = 6.7$ ) とMDIの反応により、DG4LLAO/H2PSeOの重量比が100/0, 75/25, 50/50, 25/75 および0/100のバイオベースポリエステルウレタン (PEU-LAO/PSeO) を合成した。SEM観察より、ネットワーク中のLAO鎖とプロピレンセバケートオリゴマー(PSeO) 鎖は相容化していることが示唆された。DSCより、LAO鎖は結晶化しなかったがPSeO鎖は結晶化し、LAO鎖の存在下ではPSeO鎖の結晶形成がより促進されることが分かった。引張物性に関して、PEU-LAO/PSeO 0/100 (PEU-PSeO) の破断点伸びと引張靱性は非常に低いにもかかわらず、PEU-LAO/PSeO 100/0-25/75 ではPSeO成分の増加とともにそれらの値が向上し、PEU-LAO/PSeO 25/75 の引張靱性は  $17.5 \text{ MJ m}^{-3}$  に達した。

以上、星型生分解性オリゴエステルの架橋反応を活用して、PLA鎖と柔軟なPCLまたはPSeO鎖からなる semi-IPN およびネットワークを合成し、それらの相形態と熱・力学物性について評価した結果、両成分の分子鎖の絡み合いにより相容性を向上させることができ、靱性が大幅に改善することを明らかにした。

## 審査結果の要旨

石油由来の非分解性ポリマーの廃棄による環境汚染や石油価格の高騰などから生分解性ポリマーや再生可能資源から誘導されるバイオベースポリマーが注目されている。ポリ(L-ラクチド) (PLLA) はともろこしなどから合成される生分解性バイオベースポリマーであり、生分解性ポリマーの中では比較的高い耐熱性や力学強度をもつことから、エコマテリアルやバイオマテリアルとして注目を集めている。しかし、PLLAは脆く、引張靱性 ( $0.5 \text{ MJ m}^{-3}$ ) が非常に低いことが欠点である。その脆弱性を改善するために、柔軟な生分解性ポリエステルとのブレンドが実用的な方法としてあげられる。代表例として、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン) (PCL) とのブレンドが盛んに研究されているが、PLLAとPCLの単純ブレンドは混和性が乏しいため界面密着性が低く、所望の物性を発現しないこと

が知られている。

本論文では、ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルとジイソシアネート化合物の架橋反応を活用し、PLLA鎖とPCLなどの柔軟な生分解性ポリエステル鎖が絡み合った半相互侵入高分子網目 (semi-IPN) およびネットワークを合成し、両成分の混和性の向上による靱性などの物性改善を目的とした研究であり6章から構成されている。

第1章では、PLLAの存在下、メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) とヒドロキシ末端4本腕星型ε-カプロラクトンオリゴマー (H4CLO<sub>n</sub>, n: 1本腕当たりの重合度= 3, 5, 10) との架橋反応によりsemi-IPN (MH4CLO<sub>n</sub>/PLLA) を合成し、その熱および力学物性をPCL/PLLA単純ブレンドと比較した。その結果、50/50の配合比において、MH4CLO<sub>5</sub>/PLLAはPCL/PLLAよりも均一で細かいマイクロ相分離構造が形成されており、非常に高い引張靱性値(8.61 MJ m<sup>-3</sup>)を示すことが分かった。

第2章では、ヒドロキシ末端4本腕星型L-ラクチドオリゴマー (H4LLAO<sub>n</sub>, n = 3, 5, 10), H4CLO<sub>n</sub> (n = 3, 5, 10) とMDIの架橋反応により、H4LLAO<sub>n</sub>/H4CLO<sub>n</sub> (w/w) が 75/25, 50/50 と 25/75 のネットワーク (MH4(LA/CL)O<sub>n</sub>) を合成し、その熱および力学物性を評価した。その結果、ネットワークの中ではMH4(LA/CL)O<sub>5</sub> 50/50 が最も高い引張靱性 (8.59 MJ m<sup>-3</sup>) を示したが、非晶性であり、両成分が相溶化しているため顕著に高い靱性を示さなかったと考えられる。

第3章では、H4LLAO<sub>15</sub>, ヒドロキシ末端4本腕星型D-ラクチドオリゴマー (H4DLAO<sub>15</sub>, n = 15), H4CLO<sub>n</sub> (n = 7 または 15) とMDIの架橋反応により、H4LLAO<sub>15</sub>/H4DLAO<sub>15</sub> (w/w) = 1/0 または 1/1, (H4LLAO<sub>15</sub> + H4DLAO<sub>15</sub>)/H4CLO<sub>n</sub> (w/w) = 75/25, 50/50 および 25/75 のネットワーク (MH-4LLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>n</sub> または MH-4scLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>n</sub>) およびホモネットワーク (MH-4LLAO<sub>15</sub>, MH-4scLAO<sub>15</sub> および MH-4CLO<sub>n</sub>) を合成し、その熱および力学物性を評価した。その結果、MH-4scLAO<sub>15</sub>/4CLO<sub>15</sub> 75/25 ではマイクロ相分離構造が形成されており、CLO成分の結晶化とLAO成分のステレオコンプレックス(sc) 結晶化が起こっていることから、著しく高い引張靱性 (25.8 MJ m<sup>-3</sup>) を示すことが分かった。

第4章では、グリセロールをコアとするヒドロキシ末端3本腕D-およびL-ラクチドオリゴマー (H3DLAOとH3LLAO), ジエチレングリコールをコアとする両末端ヒドロキシ基ε-カプロラクトンオリゴマー(H2CLO), ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の反応により、H3scLAO (H3DLAO + H3LLAO, H3DLAO/H3LLAO (w/w) = 1/1) とH2CLOの成分比が異なるポリエステルウレタンネットワーク (PEU-3scLAO/2CLO (w/w) 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) を合成し、その熱および力学物性を評価した。その結果、第3章のネットワークよりも架橋密度の低いPEU-3scLAO/2CLO 25/75 においても、第3章と同様な要因により非常に高い引張靱性 (24.2 MJ m<sup>-3</sup>) を示すことが分かった。

第5章では、ジグリセロールをコアとするヒドロキシ末端4本腕L-およびD-ラクチドオリゴマー (DG4LLAOとDG4DLAO, DGD/LAO/DG/LLAO (w/w) = 1/1), 1,3-プロパンジオールをコアとする両末端ヒドロキシ基ラセミ体(*rac*)ラクチドオリゴマー (PD2*rac*LAO) とHDIの反応によりDG4scLAO (DG4DLAO + DG4LLAO) とPD2*rac*LAOの組成比が異なるバイオベースポリエステルウレタンネットワーク (PEU-DG4scLAO/PD2*rac*LAO) を合成し、その熱および力学物性を評価した。その結果、引張靱性の改善はみられなかったが、熔融状態から等温結晶においてPD2*rac*LAO成分を導入することにより、ホモキラリ結晶の生成が抑制され、sc結晶のみを選択的に形成できることが分かった。

第6章では、DG4LAO (n = 10.5), ヒドロキシ末端プロピレンセバケートオリゴマー(H2PSeO, n = 6.7) とMDIとの反応により、DG4LAO/H2PSeO (w/w) が 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 および 0/100 のバイオベースポリエステルウレタンネットワーク (PEU-LAO/PSeO) を合成し、その熱および力学物性

を評価した。その結果、コネットワークの中で、DG4LAO/H2PSeO 25/75 は非常に細かいマイクロ相分離構造をもつことおよびPSeO成分の結晶化が促進されていることから非常に高い引張靱性 ( $17.5 \text{ MJ m}^{-3}$ ) を示すことが分かった。

以上、本論文は星型生分解性オリゴエステルの架橋反応を活用して、従来のバイオベース生分解性ポリマーの靱性改良とその要因解析についての研究を記したものであり、従来の材料に比べて飛躍的に高い靱性をもつ材料を開発することに成功し、その要因としてマイクロ相分離構造と結晶相と非晶相の絡み合いが寄与していることを明らかにしており、高性能環境調和材料や生体材料の分野に寄与するところが非常に大きいと判断される。

従って、学位申請者の志比田彩花は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。