

|         |   |       |
|---------|---|-------|
| 氏名（本籍）  | Ussama Warunya  | （タイ）  |
| 学位の種類   | 博士（工学）  |       |
| 学位記番号   | 甲第 256 号  |       |
| 学位授与の日付 | 令和 5 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  | Synthesis, thermal, mechanical, and self-healing properties of biodegradable polyester networks |       |
| 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 |
|         | 教授  | 柴田 裕史 |
|         | 教授  | 山本 典史 |

## 学位論文の要旨

### Synthesis, thermal, mechanical, and self-healing properties of biodegradable polyester networks

本論文は生分解性ポリマーとして代表的なポリ乳酸（PLA）、ポリ（ $\epsilon$ -カプロラクトン）（PCL）とポリブチレンサクシネート（PBS）の高分子鎖を含む各種ネットワークポリマーの合成、熱・力学物性およびジスルフィドメタセシス反応を利用した自己修復特性の調査について記述したものであり 3 章から構成される。

現在、大量に排出されるプラスチック廃棄物の環境中への流出による環境汚染や、最近では大きさが 5 mm 以下のマイクロプラスチックによる海洋生物の生態系破壊が大きな問題となっている。それらの環境問題を解決する手段として自然環境中で微生物の働きにより炭酸ガスと水に分解される生分解性プラスチックが注目を集めている。また、生分解性ポリマーの多くはバイオマスから誘導可能なポリマー（バイオベースポリマー）であり、中でも PLA と PBS は将来的な石油資源の枯渇やプラスチック廃棄物の焼却処理に伴い発生する炭酸ガスによる地球温暖化を抑制できる材料として開発が進んでいる。しかし、PLA は高分子材料の中では破断点伸び率が約 3% と非常に低く、靱性に乏しい。一方、石油由来の生分解性ポリマーの PCL は高い破断点伸び率(>300%)を示すが、PCL の融点と引張強さは約 60 °C と 20 MPa と PLA の約 170°C と 50 MPa よりも非常に低い。そこで相補的な熱・力学物性を示す PLA と PCL のポリマーブレンドの研究が行われているが、両者の相容性が悪く、期待された物性が発現しない。そこで本研究の第 1 章において、PLA

と PCL の高分子鎖を含んだ楕型ポリマーの架橋反応によりネットワークを合成して、PLA 鎖と PCL 鎖の割合を変えることによる相容性や物性の改良について検討した。また、最近、資源の有効利用や材料の長寿命化の観点から環境低負荷高分子材料として自己修復性ポリマーが大きな注目を集めており、生分解性/バイオベースポリマーであっても自己修復性を付与することが重要となっている。第2章では6本腕星型ラクチドオリゴマーと  $\epsilon$ -カプロラクトンオリゴマーを利用して、熱により組換え可能なジスルフィド結合を導入した PLA と PCL の高分子鎖を含んだネットワークを合成し、その熱・力学物性と自己修復性の評価を行った。第3章では生分解性ポリマーの中では、PLA と PCL の中間的な物性を示す PBS について、ジスルフィド結合を導入した PBS 系ネットワークポリマーを合成し、熱・力学物性と自己修復性の評価を行った。各章のより詳しい概要は以下のとおりである。

第1章では、まずヒドロキシエチルメタクリレートを開始剤とした L-ラクチド(LLA) と  $\epsilon$ -カプロラクトン(CL)の開環重合により末端にメタクリロイル基をもつラクチドオリゴマー(MALLAO) とカプロラクトンオリゴマー(MACLO)を合成した。ブチルメタクリレート(BMA)と MALLAO および BMA と MACLO のモル比 8/2 でのラジカル共重合によりヒドロキシ末端楕型共重合体(PBML と PBMC) を合成し、PBML/PBMC 重量比が 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 および 0/100 でヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)と架橋反応することによりポリウレタンネットワーク(PUN-BML/C) を作製した。FT-IR スペクトルとゲル分率の解析によりウレタン化反応が進行しポリマーネットワークが形成されたことを確認した。PUN-BML/C 100/0 と PUN-BML/C 0/100 は、それぞれPBMLとPBMCよりも有意に高いガラス転移温度( $T_g$ )と5%重量減少温度( $T_{d5\%}$ )を示した。走査型電子顕微鏡(SEM)および動的粘弾性測定(DMA)により PUN-BML/C 75/25, 50/50 および 25/75 ネットワークのオリゴラクチド(LAO)およびオリゴカプロラクトン(CLO)セグメントはある程度相容化しているが完全には混和していないことが明らかとなった。また、PUN-BML/C の引張強さと引張弾性率は PBML 含有量の増加とともに増加し、PUN-BML/C 75/25 が最も高い破断伸びと引張強靱性を示すことが分かった。なお、本研究は楕型ポリマーからなる架橋ポリマーの最初の報告例である。

第2章では、まずジペンタエルスリトールを開始剤とした LLA と CL の開環重合によりヒドロキシ末端6本腕星型オリゴマー (H6LAO および H6CLO) を合成した。次に H6LAO、H6CLO、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド(BHEDS) と HDI のウレタン化反応により架橋させて、ポリエステルウレタンネットワーク(PN-LC $_{xy}$ -DS $_z$ , H6LAO/H6CLO の重量比  $x/y$ : 1/0, 3/1, 1/1, 1/3, 0/1, BHEDS/(H6LAO + H6CLO)のモル比  $z$ : 0, 1, 3)を合成した。FT-IR およびゲル分率測定により、ウレタン化反応が進行してポリマーネットワークが形成されたことを確認した。さらに、PN-LC $_{xy}$ -DS $_z$  の示差走査熱量測定により、CLO 鎖は結晶化しているが、LAO 鎖は結晶化していないことが確認された。DMA と SEM 測定により PN-LC31-DS1 では LAO 鎖と CLO 鎖は完全に混和しており、CLO 含有量が増加するにつれてネットワークの相容性が悪くなることが分かった。PN-LC $_{xy}$ -DS1 ( $xy = 10, 31, 11, 13$ ) フィルムに付けた傷は室温で 24 h 放置することにより修復した。特に、PN-LC31-DS1 は引張強さにおいて最も高い修復率(98.5%)を示した。ジスルフィド結合のな

い PN-LC10-DS0 と PN-LC01-DS0 では同様の条件で傷の修復は全くみられなかった。なお、本研究は PLA 鎖を含んだ自己修復性ジスルフィド結合含有架橋ポリマーの最初の報告例である。

第 3 章では、主鎖に C=C 結合を有するポリ(ブチレンサクシネート-co-ブチレンイタコネート)(PBSI)とジスルフィド結合を有するチオール末端ポリエーテル(LP-3)の C=C/SH 比が 2/1,1/1,1/2 での求核的チオール-エン反応により、ジスルフィド結合含有ポリエステルネットワーク(PBSI-LP)を合成し、熱・力学物性と自己修復性を評価した。FT-IR およびゲル分率測定により、チオール-エン反応が進行してポリマーネットワークが形成されたことを確認した。PBSI-LP の C=C/SH 比が高くなるにつれて、 $T_{d5\%}$ 、 $T_g$ 、引張強さ、引張弾性率が増加した。すべての PBSI-LP フィルムは 100 °C、14-24 h および 75 °C、24 h の加圧(2 MPa)により修復した。PBSI-LP-11 は引張り強さにおいて最も高い修復効率(94.2%)を示した。PBSI-LP-11 の修復率は、比較として合成したジスルフィド結合を有しない PBSI/2,2'-(エチレンジオキシ)ジエタンチオール(EDT)の C=C/SH=1/1 でのチオール-エン反応によるネットワークポリマーの修復率(23.2%)より大幅に高く、修復率の向上にジスルフィド結合の導入が有効であることが分かった。なお、本研究は PBS 鎖を含んだ自己修復性ジスルフィド結合含有 PBS 系ネットワークポリマーの最初の報告例である。

以上、第 1 章と第 2 章の結果から、PLA 鎖と PCL 鎖を含んだ楕型ポリマーと星型ポリマーの架橋反応により LAO-CLO ネットワークを合成することにより、両成分の相容性と熱・力学物性を改良できることが分かった。さらに第 2 章と第 3 章の結果から、LAO-CLO ネットワークおよび PBS 鎖を含むネットワークポリマーにおいて熱的に組換え可能なジスルフィド結合を導入することにより生分解性ポリエステルに自己修復性を付与できることが分かった。

## 審査結果の要旨

本論文は生分解性ポリマーとして代表的なポリ乳酸(PLA)、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)(PCL)とポリブチレンサクシネート(PBS)の高分子鎖を含む各種ネットワークポリマーの合成、熱・力学物性およびジスルフィドメタセシス反応を利用した自己修復特性の調査について記述したものであり 3 章から構成される。

現在、大量に排出されるプラスチック廃棄物の環境中への流出による環境汚染や、最近では大きさが 5 mm 以下のマイクロプラスチックによる海洋生物の生態系破壊が大きな問題となっている。それらの環境問題を解決する手段として自然環境中で微生物の働きにより炭酸ガスと水に分解される生分解性プラスチックが注目を集めている。また、生分解性ポリマーの多くはバイオマスから誘導可能なポリマー(バイオベースポリマー)であり、中でも PLA と PBS は将来的な石油資源の枯渇やプラスチック廃棄物の焼却処理に伴い発生する炭酸ガスによる地球温暖化を抑制できる材料として開発が進んでいる。しかし、PLA は高分子材料の中では破断点伸び率が約 3%と非常に低く、靱性に乏しい。一方、石油由来の生分解性ポリマーの PCL は高い破断点伸び率(>300%)を示すが、PCL の融点と引張強さは約 60 °C と 20 MPa と PLA の約 170 °C と 50 MPa

よりも非常に低い。そこで相補的な熱・力学物性を示す PLA と PCL のポリマーブレンドの研究が行われているが、両者の相容性が悪く、期待された物性が発現しない。そこで本研究の第 1 章において、PLA と PCL の高分子鎖を含んだ楕形ポリマーの架橋反応によりネットワークを合成して、PLA 鎖と PCL 鎖の割合を変えることによる相容性や物性の改良について検討した。また、最近、資源の有効利用や材料の長寿命化の観点から環境低負荷高分子材料として自己修復性ポリマーが大きな注目を集めており、生分解性／バイオベースポリマーであっても自己修復性を付与することが重要となっている。第 2 章では 6 本腕星型ラクチドオリゴマーと  $\epsilon$ -カプロラク톤オリゴマーを利用して、熱により組換え可能なジスルフィド結合を導入した PLA と PCL の高分子鎖を含んだネットワークを合成し、その熱・力学物性と自己修復性の評価を行った。第 3 章では生分解性ポリマーの中では、PLA と PCL の中間的な物性を示す PBS について、ジスルフィド結合を導入した PBS 系ネットワークポリマーを合成し、熱・力学物性と自己修復性の評価を行った。各章のより詳しい概要は以下のとおりである。

第 1 章では、まずヒドロキシエチルメタクリレートを開始剤とした L-ラクチド(LLA)と  $\epsilon$ -カプロラク톤(CL)の開環重合により末端にメタクリロイル基をもつラクチドオリゴマー(MALLAO)とカプロラク톤オリゴマー(MACLO)を合成した。ブチルメタクリレート(BMA)と MALLAO および BMA と MACLO のモル比 8/2 でのラジカル共重合によりヒドロキシ末端楕型共重合体(PBML と PBMC)を合成し、PBML/PBMC 重量比が 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 および 0/100 でヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)と架橋反応することによりポリウレタンネットワーク(PUN-BML/C)を作製した。FT-IR スペクトルとゲル分率の解析によりウレタン化反応が進行しポリマーネットワークが形成されたことを確認した。PUN-BML/C 100/0 と PUN-BML/C 0/100 は、それぞれ PBML と PBMC よりも有意に高いガラス転移温度( $T_g$ )と 5% 重量減少温度( $T_{d5\%}$ )を示した。走査型電子顕微鏡(SEM)および動的粘弾性測定(DMA)により PUN-BML/C 75/25, 50/50 および 25/75 コーネットワークのオリゴラクチド(LAO)およびオリゴカプロラク톤(CLO)セグメントはある程度相容化しているが完全には混和していないことが明らかとなった。また、PUN-BML/C の引張強さと引張弾性率は PBML 含有量の増加とともに増加し、PUN-BML/C 75/25 が最も高い破断伸びと引張靱性を示すことが分かった。なお、本研究は楕型ポリマーからなる架橋ポリマーの最初の報告例である。

第 2 章では、まずジペンタエリスリトールを開始剤とした LLA と CL の開環重合によりヒドロキシ末端 6 本腕星型オリゴマー(H6LAO および H6CLO)を合成した。次に H6LAO、H6CLO、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド(BHEDS)と HDI のウレタン化反応により架橋させて、ポリエステルウレタンネットワーク(PN-LC<sub>xy</sub>-DS<sub>z</sub>, H6LAO/H6CLO の重量比  $x/y$ : 1/0, 3/1, 1/1, 1/3, 0/1、BHEDS/(H6LAO + H6CLO)のモル比  $z$ : 0, 1, 3)を合成した。FT-IR およびゲル分率測定により、ウレタン化反応が進行してポリマーネットワークが形成されたことを確認した。さらに、PN-LC<sub>xy</sub>-DS<sub>z</sub> の示差走査熱量測定により、CLO 鎖は結晶化しているが、LAO 鎖は結晶化していないことが確認された。DMA と SEM 測定により PN-LC31-DS1 では LAO 鎖と CLO 鎖は混和しており、CLO 含有量が増加するにつれてコーネットワークの相容性が悪くなることが分

かった。PN-LC $xy$ -DS1 ( $xy=10, 31, 11, 31$ ) フィルムに付けた傷は室温で 24 h 放置することにより修復した。特に、PN-LC31-DS1 は引張強さにおいて最も高い修復率(98.5%)を示した。ジスルフィド結合のないPN-LC10-DS0 と PN-LC01-DS0 では同様の条件で傷の修復は全くみられなかった。なお、本研究は PLA 鎖を含んだ自己修復性ジスルフィド結合含有架橋ポリマーの最初の報告例である。

第 3 章では、主鎖に C=C 結合を有するポリ(ブチレンサクシネート-*co*-ブチレンイタコネート)(PBSI)とジスルフィド結合を有するチオール末端ポリエーテル(LP-3)の C=C/SH 比が 2/1, 1/1, 1/2 での求核的チオール-エン反応により、ジスルフィド結合含有ポリエステルネットワーク(PBSI-LP)を合成し、熱・力学物性と自己修復性を評価した。FT-IR およびゲル分率測定により、チオール-エン反応が進行してポリマーネットワークが形成されたことを確認した。PBSI-LP の C=C/SH 比が高くなるにつれて、 $T_{d5\%}$ 、 $T_g$ 、引張強さ、引張弾性率が増加した。すべての PBSI-LP フィルムは 100 °C, 14-24 h および 75 °C, 24 h の加圧(2 MPa)により修復した。PBSI-LP-11 は引張り強さにおいて最も高い修復効率(94.2%)を示した。PBSI-LP-11 の修復率は、比較として合成したジスルフィド結合を有しない PBSI/2,2'-(エチレンジオキシ)ジエタンチオール(EDT)の C=C/SH=1/1 でのチオール-エン反応によるネットワークポリマーの修復率(23.2%)より大幅に高く、修復率の向上にジスルフィド結合の導入が有効であることが分かった。なお、本研究は PBS 鎖を含んだ自己修復性ジスルフィド結合含有 PBS 系ネットワークポリマーの最初の報告例である。

以上、本論文は生分解性ポリエステル鎖を含んだネットワークポリマーの合成および熱・力学と自己修復特性について研究したものであり、生分解性ポリエステル鎖に架橋構造を導入することによる各成分の相容性と熱・力学物性の改良および動的共有結合の導入による自己修復性の付与について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。従って、学位申請者のウッサマー ワランヤーは、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。