



Title	Study on the Synthesis and Biodegradability of Sustainable Poly(lactic acid)-Based Block Copolymers
Author(s)	高木, 惇生
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/103201">https://doi.org/10.18910/103201</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 高 木 惇 生 )	
論文題名	Study on the Synthesis and Biodegradability of Sustainable Poly(lactic acid)-Based Block Copolymers (持続可能なポリ乳酸を基盤としたブロック共重合体の合成および生分解性に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、ポリ乳酸（PLA）の脆さと限定的な生分解性を改善するため、PLAを基盤とした新規ブロック共重合体の設計・合成と特性評価を行った研究であり、序論、本論三章、総括から構成される。</p> <p>第1章では、製紙産業のパルプ製造過程で生じる副産物であるヘミセルロースの主要構成単位であるキシロースの利用に着目し、非可食バイオマスの高度利用を図りながら、バイオプラスチックの開発を行った。キシロースをグリオキシル酸と脱水縮合し、ジメチル化したジメチルグリオキシレートキシロース、乳酸オリゴマー、および脂肪族ジオールを重縮合することで、ポリアルキレンキシロースジグリオキシレート（PAX）-<i>co</i>-PLAを合成した。ランダムネスの評価からブロック性を示し、単峰性の分子量分布を示す高分子量体の形成が確認された。PAX-<i>co</i>-PLAの熱的特性はガラス転移温度（<math>T_g</math>）および熱分解温度がPLAよりも高く、耐熱性が向上した。脂肪族ジオールのアルキル鎖長が分子間相互作用に影響し、短いアルキル鎖はポリマー鎖間の自由度を低下させ、結果として<math>T_g</math>が向上したと考えられる。1,6-ヘキサンジオールを構成単位に持つポリヘキシレンキシロースジグリオキシレート（PHX）-<i>co</i>-PLAフィルムは柔軟性が向上し、neat PLAと比較して靱性が大幅に向上した。PHXは水中に浸漬後迅速に膨潤するが、PLAとの共重合により耐水性を示し、疎水性が向上した。PHX-<i>co</i>-PLAフィルムをコンポストに埋めると早期に崩壊し、海水中では重量減少および生分解度の上昇が確認され、環境中での優れた分解挙動と木質系未利用資源の高付加価値化が両立可能であることを示した。</p> <p>第2章では、靱性および海洋生分解性に優れるポリカプロラクトン（PCL）を導入し、PLAとのブロック共重合体による物性改善を図った。PCL-diolをマクロ開始剤として、ラクチドの開環重合を行い、トリブロック共重合体を合成した。さらにヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を添加し、精製工程を経ることなく、規則正しい配列を有するPLA-PCL交互マルチブロック共重合体（PLA-<i>alt</i>-PCL）を合成した。このone-pot反応系により、工程が簡素化され、スケールアップが容易となった。PLA-<i>alt</i>-PCLの熱的特性は<math>T_g</math>がPLA含量に応じて制御可能であり、PLAが低含量の時はPLA-<i>alt</i>-PCLは非晶性を示すが、含量を増やすと結晶化が促進され、融点（<math>T_m</math>）の上昇が確認された。PLA-<i>alt</i>-PCLの機械的特性はPLA-PCLランダムマルチブロック共重合体やPLA/PCLブレンドなど比べても柔軟性に優れ、靱性が大幅に改善された。コンポスト中での生分解性試験では、試験初期にPLA-<i>alt</i>-PCLがPLAよりも早期に分解し、45日間で96%生分解した。海水中ではPLA-<i>alt</i>-PCLフィルム表面にバイオフィルムが形成され、海水中のデオキシリボ核酸（DNA）濃度上昇から微生物の活発な増殖が示唆された。アンプリコンシーケンス解析により、PLA分解酵素を生成する種が報告されている<i>Xanthomonadales</i>目および、PCLおよび低分子量PLAに対して分解活性を示す酵素を生成する種が報告されている<i>Rhizobiales</i>目が海水中で観察された。分子量の大幅な低下も観察され、PLA-<i>alt</i>-PCLは海洋環境下においても優れた分解性を発揮することが明らかとなった。</p> <p>第3章では、バイオマス由来のセバシン酸に基づいたポリ（3-メチル-1,5-ペンタンジオールセバケート）（PMPDSe）を用いて、ラクチドの開環重合を行い、トリブロック共重合体を合成した。さらにHDIを用いて鎖延長反応を行い、PLA-PMPDSe交互マルチブロック共重合体（PLA-<i>alt</i>-PMPDSe）を得た。PLA-<i>alt</i>-PMPDSeの熱的特性から、<math>T_g</math>はPLA含量に応じて制御可能であり、PLA鎖がトリブロック構造に挟まれたPMPDSe鎖の結晶性を抑制し、単一の<math>T_m</math>を示した。一方、不規則な構造を有するPLA-PMPDSeランダムマルチブロック共重合体（PLA-<i>ran</i>-PMPDSe）では、複数の融解転移が観測された。PLA-<i>alt</i>-PMPDSeの機械的特性はneat PLAに比べて柔軟性および靱性が向上した。コンポスト中では、PLA-<i>alt</i>-PMPDSeは早期に重量減少を示し、海水中でもDNA濃度の上昇、分子量の低下、および生分解度の上昇が確認され、早期の分解挙動が確認された。</p> <p>以上のように、本研究はPLAの国内流通量が低い現状に課題感を持ち、木質資源を用いたPLA製造技術から着想を得て展開し、PLAを基盤としたブロック共重合体を開発した。得られた成果は、バイオプラスチックの普及拡大および海洋ごみのような様々な環境問題の解決に貢献する点で有望である。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 高 木 惇 生 )		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 藤内 謙光
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 南方 聖司
	副 査	教授 菅 大介
	副 査	教授 佐伯 昭紀
	副 査	教授 中山 健一
	副 査	教授 古川 森也
	副 査	教授 能木 雅也
	副 査	教授 古澤 孝弘

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリ乳酸（PLA）の脆さと限定的な生分解性を改善するため、PLA を基盤とした新規ブロック共重合体の設計・合成と特性評価についてまとめたものであり、序論と本論三章、総括からなる。その内容の要約は以下の通りである。

第 1 章では、製紙産業の副産物であるヘミセルロースの主要構成単位であるキシロースの利用に着目し、非可食バイオマスをを用いてバイオプラスチックを開発している。キシロースをグリオキシル酸と脱水縮合したジメチルグリオキシレートキシロース、乳酸オリゴマー、脂肪族ジオールを重縮合することで、ポリアルキレンキシロースジグリオキシレート（PAX）-*co*-PLA を合成している。PAX-*co*-PLA は PLA と比較して、耐熱性や靱性が向上しており、1,6-ヘキサンジオールを構成単位に持つポリヘキシレンキシロースジグリオキシレート（PHX）-*co*-PLA が高い柔軟性を示した。PHX-*co*-PLA はコンポストや海水などの環境中での優れた分解挙動を確認している。

第 2 章では、靱性と海洋生分解性に優れるポリカプロラクトン（PCL）と PLA のブロック共重合による物性改善を提案している。PCL-diol をマクロ開始剤として、ラクチドの開環重合を行い、トリブロック共重合体を合成し、さらにヘキサメチレンジイソシアネートを添加し、工程を簡素化した one-pot 反応系により、規則正しい配列を有する PLA-PCL 交互マルチブロック共重合体（PLA-*alt*-PCL）を合成している。PLA-*alt*-PCL は他の PLA/PCL 複合材料と比べて、熱的特性や機械的特性が容易に制御可能であり、靱性が大幅に向上している。コンポスト中での生分解性試験では 45 日間で 96%生分解し、海洋環境下においてもバイオフィルム形成がなされ、優れた分解性を発揮することが明らかとなっている。

第 3 章では、ひまし油由来のセバシン酸に基づいたポリ（3-メチル-1,5-ペンタンジオールセバケート）（PMPDSe）を用いて、PLA-PMPDSe 交互マルチブロック共重合体（PLA-*alt*-PMPDSe）を合成している。PLA-*alt*-PMPDSe の熱的特性は PLA 含量に応じて制御可能であり、PLA 鎖がトリブロック構造に挟まれた PMPDSe 鎖の結晶性を抑制し、単一の融点を示している。PLA-*alt*-PMPDSe の機械的特性は neat PLA に比べて柔軟性および靱性が向上している。コンポスト中では、PLA-*alt*-PMPDSe は早期に重量減少を示し、海洋微生物の活発な増殖、分子量の低下、および生分解度の上昇が確認され、早期の分解挙動を確認している。

以上のように、本研究は PLA の国内流通量が低い現状に課題感を持ち、木質資源を用いた PLA 製造技術から着想を得て展開し、PLA を基盤としたブロック共重合体の開発に成功している。ブロック共重合体合成による研究成果はバイオプラスチックの普及拡大に貢献しうるものであり、生分解性に関する研究成果は実社会において SDGs を達成させるために必要となる技術として重要である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。