

Title	Design and Characterization of Polylactide Materials with Controlled Nanostructures
Author(s)	有川, 雄也
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48467">https://hdl.handle.net/11094/48467</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	あり かわ ゆう や 有 川 雄 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 1 4 0 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Design and Characterization of Polylactide Materials with Controlled Nanostructures (ナノ構造制御されたポリ乳酸マテリアルの設計および機能評価)
論文審査委員	(主査) 教授 明石 満  (副査) 教授 宇山 浩 教授 芝田 育也 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリ乳酸のナノ構造を制御することによるマテリアル設計及び機能評価に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論五章、および総括から構成している。

緒論では、本研究の背景、目的、そして研究内容の概要について述べている。

第一章では、ナノ構造制御されたポリ乳酸超薄膜の調製、及びキャラクタリゼーションに関して報告している。ポリ乳酸は poly(L-lactide) (PLLA) と poly(D-lactide) (PDLA) の二つの鏡像異性体のアセトニトリル溶液に基板を交互に浸漬することでラセミ結晶化を駆動力としたステレオコンプレックス (SC) 超薄膜が得られた。得られたポリ乳酸超薄膜は X 線回折 (XRD)、フーリエ変換赤外吸収分光法 (FT-IR) の結果からも純粋な SC 結晶のみで構成され、結晶化処理を行わずにも 90%以上の高い結晶化度を有したポリ乳酸 SC 超薄膜が調製できた。また、交互積層法とスピコート法を組み合わせることにより、二つの結晶構造をナノオーダーの膜厚で層状に積層したポリ乳酸超薄膜も調製可能であった。

第二章では、結晶構造が分解挙動に与える影響について述べている。アルカリ水溶液 (0.01 N NaOH) 中において、単独の結晶化超薄膜 ( $\alpha$  晶) と比較し、SC 結晶超薄膜 ( $\beta$  晶) は 7 倍以上の分解速度で加水分解が進行することが分かった。また、これら二つの結晶の割合を制御することで加水分解挙動を制御可能であることも明らかとなった。

第三章ではポリ乳酸 SC 超薄膜の多孔質化による加水分解制御について報告している。親水性ポリマーであるポリビニルアルコール (PVA) と疎水性ポリマーであるポリ乳酸からなる超薄膜を交互積層法により調製した。調製したポリ乳酸-PVA 超薄膜は熱水に浸漬することで、PVA のみを選択的に抽出可能であり、分子レベルの孔を有するポリ乳酸超薄膜を調製できた。これら多孔性ポリ乳酸超薄膜は孔の割合が増加することで、ポリ乳酸の自己触媒効果を減少させ、分解速度が低下することが明らかとなった。孔の割合は PVA の積層量を変化させることで容易に制御可能であり、分解速度を詳細にコントロール可能であった。

第四章では、交互積層法によるポリ乳酸中空ナノ粒子の調製を検討した。シリカナノ粒子を PLLA、PDLA のアセトニトリル溶液に交互に浸漬することでシリカナノ粒子上にポリ乳酸 SC 結晶超薄膜を形成させた。その後、コアテ

ンプレートとしたシリカナノ粒子のみをフッ化水素酸 (HF) により溶解除去することで、ポリ乳酸中空ナノ粒子が得られた。また、ポリ乳酸中空ナノ粒子が乾燥過程において凝集、連結し、ポリ乳酸ナノチューブ (PLANTs) が形成されることも明らかとなった。

第五章ではポリ乳酸のナノ構造制御による脆性や透明性の改善について述べている。ポリ乳酸に植物由来の可塑剤を添加することで脆性を改善し、さらに非結晶性のポリ乳酸を添加することにより、結晶サイズをナノオーダーまで微細化することで透明性、柔軟性が向上されることが明らかとなった。

結論では、得られた主な成果とその意義についてまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文はポリ乳酸のナノ構造を制御することによるマテリアル設計及び機能評価に関する研究をまとめたものである。

第一章では、ナノ構造制御されたポリ乳酸超薄膜の調製、及びキャラクタリゼーションに関して報告している。ポリ乳酸は poly(L-lactide) (PLLA) と poly(D-lactide) (PDLA) の二つの鏡像異性体のアセトニトリル溶液に基板を交互に浸漬することでステレオコンプレックス (SC) 化を駆動力とした SC 超薄膜が得られた。得られた超薄膜は結晶化処理を行わずにも 90%以上の高い結晶化度を有していることが明らかとなった。

第二章では、結晶構造が分解挙動に与える影響について述べている。アルカリ水溶液 (0.01 N NaOH) 中において、単独の結晶化超薄膜 ( $\alpha$  晶) と比較し、SC 結晶超薄膜 ( $\beta$  晶) は7倍以上の分解速度で加水分解が進行することが分かった。また、これら二つの結晶の割合を制御することで加水分解挙動を制御可能であることも明らかとなった。

第三章ではポリ乳酸 SC 超薄膜の多孔質化による加水分解制御について報告している。ポリ乳酸超薄膜を分子レベルで多孔質化することで、ポリ乳酸の自己触媒効果を減少させ、分解速度が低下することが明らかとなった。孔の割合を変化させることで容易に制御可能であり、分解速度を詳細にコントロール可能であった。

第四章では、交互積層法によるポリ乳酸中空ナノ粒子の調製を検討した。シリカナノ粒子を PLLA、PDLA のアセトニトリル溶液に交互に浸漬することでシリカナノ粒子上にポリ乳酸 SC 結晶超薄膜を形成させた。その後、コアテンプレートとしたシリカナノ粒子のみをフッ化水素酸により溶解除去することで、ポリ乳酸中空ナノ粒子が得られた。また、ポリ乳酸中空ナノ粒子が乾燥過程において凝集、連結し、ポリ乳酸ナノチューブが形成されることも明らかとなった。

第五章ではポリ乳酸のナノ構造制御による脆性や透明性の改善について述べている。ポリ乳酸に植物由来の可塑剤を添加することで脆性を改善し、さらに非結晶性のポリ乳酸を添加することにより、結晶サイズをナノオーダーまで微細化することで透明性、柔軟性が向上されることが明らかとなった。

よって本論文は、ポリ乳酸を用いた様々なマテリアル開発において重要な知見を提供するものであり、博士論文として価値あるものと認める。