



Title	Unique Morphology of Poly(lactic acid) Monoliths via Thermally Induced Phase Separation
Author(s)	菅野, 智成
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69546
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(菅野智成)	
論文題名	Unique Morphology of Poly(lactic acid) Monoliths via Thermally Induced Phase Separation (熱誘起相分離法を介するポリ乳酸モノリスの特異構造)
論文内容の要旨	
<p>本論文は、ポリ乳酸多孔質材料（PLAモノリス）の高機能化に関する研究成果をまとめたものであり、その内容を要約すると以下のとおりである。</p> <p>第1章では、細胞の足場材料や分解可能なフィルターとして応用が期待されているポリ（L-乳酸）（PLLA）モノリスについて新規作製法を開発し、相分離条件を調整することでモノリスの精密な細孔制御を行った。現在、PLLAモノリスの作製法として数多くの手法が報告されている一方、未だPLLAモノリスの細孔制御は困難であり実用材料として大きな問題となっている。本研究では、1,4-ジオキサンを良溶媒、2-ブタノン/水を貧溶媒とする3元溶媒型の熱誘起相分離法（TIPS）を新たに構築、溶媒比を変化させることで相分離挙動を制御し、PLLAモノリスの細孔をマイクロからナノスケールまで変化させることを試みた。上記の3元溶媒を用いてPLLAを高温にて溶解、この溶液を冷却することで相分離を引き起こし、連続孔を持ったPLLAモノリスの作製に成功した。PLLA溶液の相図から、2-ブタノンの組成を変化させることでモノリスの細孔径や骨格系がマイクロからナノスケールまで変化することが明らかとなり、PLLAモノリスの精密な細孔制御を行うことが可能となった。得られたPLLAモノリスはいずれも90%以上の高い空隙率を有し、2-ブタノン比が大きい系から作製されたモノリスは高いPLLAの結晶化度を示した。</p> <p>第2章では、PLAの光学異性体間で形成されるステレオコンプレックス結晶に着目し、耐熱性や耐薬品性を向上させたPLAモノリスの創出を行った。PLLAモノリスは耐熱性や耐薬品性に乏しく、実用化への大きな課題となっている。一方、PLLAには鏡像異性体の関係にあるポリ（D-乳酸）（PDLA）が存在し、これらをブレンドすることにより、耐熱性や耐薬品性を向上させたステレオコンプレックスポリ乳酸（sc-PLA）を形成することが分かっている。本研究では、第1章にて見出した新規TIPS法にステレオコンプレックス化を応用させることで、ステレオコンプレックス結晶（sc結晶）を含む、高い耐熱性と耐薬品性を持ったPLAモノリスの作製を試みた。PLLAとPDLAを1,4-ジオキサン/2-ブタノン/水の3元溶媒にそれぞれ高温にて溶解、これらを混合後冷却することで相分離を引き起こし、sc結晶を含むPLAモノリスの作製に成功した。作製したモノリスはいずれも連続孔を有しており、PLLAおよびPDLA単体では針状骨格、PLLA/PDLAが等量の場合では球状骨格を示し、PLLA/PDLAの割合により多孔構造のモルフォロジーが大きく変化した。PLLAとPDLAの組成を等量にすることで、高い結晶化度のsc結晶を有するPLAモノリスが得られ、PLLA単体に比べ約50 °C融点が向上、さらには高い耐薬品性をPLAモノリスに付与することが可能となった。</p> <p>第3章では、PLLAモノリスの脆性や低い親水性を改善すべく、バクテリアセルロース（BC）とのコンポジット化を行った。PLLAモノリスは機械特性や親水性に乏しく、特に水環境中での用途が制限される。一方、BCは生体適合性に優れる微生物由来の纖維であり、BC纖維との複合化によりポリマーの物性強化や親水性の向上が報告されている。本研究では、第1章にて開発した新規TIPS法をもとにPLLAモノリスとBCゲルとのコンポジット化を行い、PLLAモノリスの機械特性および親水性の向上を試みた。第1章にて開発した手法を用いて、BCゲルにPLLA溶液を含浸、BCゲル中でPLLAの相分離を引き起こすことでBC/PLLAモノリスを作製した。BC/PLLAモノリスはいずれも連続孔を持ち、BCの纖維構造とPLLAの微結晶による葉状構造を同時に有していた。BC纖維をPLLA骨格中に分散させることで、PLLAモノリスの圧縮強度を4倍以上向上させることに成功した。また、BCとのコンポジット化により、PLLAモノリスの疎水性が大幅に改善され、高い吸水性を付与できることが明らかとなった。</p> <p>以上、本研究で開発したPLAモノリスおよび得られた知見は、新たな多孔材料の設計指針になるものと考えられる。また、本手法を発展させることでPLAモノリスのさらなる用途展開が可能となり、持続可能社会の発展に大きく貢献することが期待される。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (菅野 智成)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	宇山 浩
	副査 教授	林 高史
	副査 教授	能木 雅也
	副査 教授	桑畠 進
	副査 教授	南方 聖司
	副査 教授	今中 信人
	副査 教授	櫻井 英博
	副査 教授	井上 豪
	副査 教授	町田 憲一
	副査 教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、熱誘起相分離法（TIPS）を用いたポリ乳酸多孔質材料（PLAモノリス）の開発および高機能化についてまとめたものであり、内容を要約すると以下のとおりである。

第1章では、医療用の足場材料や生分解性フィルターとして応用が期待されているポリ（L-乳酸）（PLLA）モノリスをTIPS法により作製し、相分離条件を調整することでモノリスの精密な細孔制御を行っている。PLLAを独自に見出した3元溶媒を用いて溶解、この溶液を冷却することで相分離を引き起こし、連続孔を持つPLLAモノリスの作製に成功している。また、PLLA溶液の相図を検討することにより、溶媒組成を変化させることでモノリスの細孔径や骨格系がマイクロからナノスケールまで変化することを明らかにしている。ここで示された技術を用いることで、PLAモノリスの弱点であった多孔構造の精密制御が可能であり、PLAモノリスの用途展開に大いに資するものと考えられる。

第2章では、PLAモノリスの耐熱性や耐薬品性を向上させるため、PLAの光学異性体間で発現するステレオコンプレックス化とTIPS法を組み合わせることで新規PLAモノリスの作製を行っている。第1章にて見出した3元溶媒にPLLAとポリ（D-乳酸）（PDLA）をそれぞれ溶解、これらを混合後冷却することでsc結晶を含むPLAモノリスの作製に成功している。PLLAおよびPDLA単体のモノリスでは針状、PLLA/PDLA=50/50の場合では球状骨格を示し、PLLA/PDLAの組成を変化させることで多孔構造のモルフォロジーが変化することを示している。また、等量のPLLAとPDLAから、高い割合でsc結晶を含むPLAモノリスが得られ、PLLA単体に比べ約50°C融点が向上、さらには高い耐薬品性をPLAモノリスに付与できることを明らかにしている。ここで示された知見は、PLAモノリスの高機能化のみならず、ステレオコンプレックス化とTIPS法を組み合わせた新規手法として学術的意義を持つものである。

第3章では、PLLAモノリスにバクテリアセルロース（BC）を複合化させ、PLLAモノリスの脆性や親水性の改善を行っている。第1章にて開発した手法を元に、BCゲル中でPLLAの相分離を引き起こしBC/PLLAモノリスを作製している。BC/PLLAモノリスはBCの繊維構造とPLLAの微結晶による葉状構造を同時に有し、BCとの複合化によりPLLAモノリスの圧縮強度が大幅に向上することを明らかにしている。また、BCの繊維構造をPLLA多孔構造に分散させることで、高い吸水性をPLLAモノリスに付与できることを示しており、この技術はPLLAモノリスの用途拡大に大きく貢献するものである。

以上のように、本論文による成果はPLAモノリスの高機能化のみならず、次世代における多孔材料の開発に有用な設計指針を示している。また、本論文で明らかとなった知見を応用することでPLAモノリスのさらなる用途展開が可能であり、持続可能社会の発展に大いに資するものである。よって、博士論文として価値あるものと認める。