氏　　名	ふくしま　かずき **福　島　和　樹**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　448　号
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　機能科学専攻
学位論文題目	Stereocomplexed Poly(lactic acid)s as High-Performance Bio-Based Polymers （高機能バイオベースポリマーとしてのステレオコンプレックス型ポリ乳酸）
審査委員	(主査) 教授　木村良晴 教授　宮本真敏 教授　小原仁実

論文内容の要旨

最近、エコマテリアルとして注目されているポリ-L-乳酸（PLLA）はその鏡像異性体であるポリ-D-乳酸（PDLA）との混合によってステレオコンプレックス型ポリ乳酸（sc-PLA）を形成し、PLLA よりも 50°C 高い融点を示すことが報告されている。それらのモノマーである L-および D-乳酸は糖類の微生物発酵によって合成されることから sc-PLA は高機能バイオベースマテリアルとして次世代の構造部材への応用が期待されている。しかしながら、D-乳酸が大量生産されていないことや高分子量の PLLA と PDLA の混合では sc-PLA の生成が困難なことなど、その実用化について解決すべき課題が残されている。その打開策として、申請者は発酵による D-乳酸の大量合成法の開発と L-および D-乳酸のブロック配列から成るステレオブロックポリ乳酸（sb-PLA）の合成を検討し、sc-PLA の工業生産にも応用できる新しい基本技術を開拓することに成功した。

第１章では糖質原料として米を使用する D-乳酸の発酵合成について述べている。米粉から酵素加水分解によって発酵基質となる米の糖化液を調製し、スクリーニングにより見出した *Lactobacillus delbrueckii* による発酵によって 97.5%以上の光学純度を有する D-乳酸を得た。糖化液から D-乳酸への転化率は 70%と高く、玄米からの総収率は 47%になると試算された。これは現行のトウモロコシからの L-乳酸の生産効率に匹敵する値であった。

第２章では、L-および D-乳酸の直接重縮合によってそれぞれ中分子量の PLLA と PDLA を合成し、これらを 1:1 で溶融混合してステレオコンプレックス（sc）化させた後、固相重縮合させて sb-PLA を合成することを検討した。分子量増加は反応温度と反応時間に依存し、最大で 10 万の分子量と 210°C を超える融点を有する sb-PLA を得ることに成功した。しかし、反応温度の上昇は収率の低下を招き、また分子量増加も PLLA の単独重合に比べるとかなり緩慢であった。また、溶融混合条件も sb-PLA の分子量増加に影響することが確認された。

第３章では、PLLA と PDLA の偏った組成を持つ溶融混合物を固相重縮合させて L/D 組成の異なる sb-PLA の合成を検討している。溶融混合物はステレオコンプレックス結晶とホモポリマー結晶の両方を含んでおり、L/D 組成比が 1:1 から外れるほどホモポリマー結晶の組成が増大した。固相重縮合後の生成ポリマーの分子量増加はホモポリマー組成の増大とともに大きくなった。

これより、効率的な分子量増加にはホモポリマー領域の存在が不可欠であることが示唆された。

第４章では前章の結果を受けて L/D 組成が 1:1 の sb-PLA の合成に関して別の新経路を提案している。PLLA と PDLA の 1:1 粉末混合物を固相重縮合させた結果、分子量が 20 万に達することを見出した。この反応では、主要部となるホモポリマー領域で効率的な鎖生長が進行し、ホモポリマー領域の融解によって生じた一部のステレオコンプレックス領域でブロック化が起こり、得られるポリマーが sb-PLA になると推測された。

第５章では高分子量の PLLA と PDLA のポリマーブレンド系に対して sb-PLA を添加した３成分ブレンドフィルムを溶液キャスト法によって調製し、それらの熱的性質と構造を分析した。sb-PLA の添加量の増加および分子量の低下によってステレオコンプレックス形成能が向上することを確認した。

以上のように、sc-PLA に関連した様々な問題に対して多角的かつ論理的に取り組み、多くの学術的知見を得るとともに、sc-PLA の実用展開に向けた新しい指針を示した内容となっている。

論文審査の結果の要旨

申請者は、次世代の高性能バイオベースポリマー素材として期待されるステレオコンプレックス型ポリ乳酸について、その原料となる乳酸の合成からステレオブロック型ポリ乳酸を効率的に得る方法を開発することに成功した。その研究内容は、(1) 米でんぷんを用いた発酵法による D-乳酸大量合成法の確立、(2) ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸の混合物から各種のステレオブロック型ポリ乳酸を合成する固相重縮合法の確立、および(3) ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸混合系に対するステレオブロック型ポリ乳酸の添加効果、からなる。化石資源に依存するライフスタイルからの脱却が地球規模で推進されているなか、再生可能資源から工業部材を提供する基礎を確立・実証した申請者の研究成果は高く評価され、近い将来、広範な材料分野において生産システムを一変させる可能性を秘めたものであるといえよう。

本博士論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の論文に掲載（４報）もしくは投稿（３報）されている。

公表論文

1) Kazuki Fukushima, Kazuaki Sogo, Shigenobu Miura, Yoshiharu Kimura, “Production of D-lactic acid by bacterial fermentation of rice starch”, *Macromol. Biosci.*, **2004**, vol. *4*, p1021-1027.

2) Kazuki Fukushima, Yukiko Furuhashi, Kazuaki Sogo, Shigenobu Miura, Yoshiharu Kimura, “Stereoblock poly(lactic acid): Synthesis via solid-state polycondensation of a stereocomplexed mixture of poly(L-lactic acid) and poly(D-lactic acid)”, *Macromol. Biosci.*, **2005**, vol. *5*, p21-29.

3) Kazuki Fukushima, Yoshiharu Kimura, “A novel synthetic approach to stereo-block poly(lactic acid)”, *Macromol. Symp.*, **2005**, vol. *224*, p133-143.

4) Kazuki Fukushima and Yoshiharu Kimura, “Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application”, *Polym. Int.* **2006**, vol. *55*, p626-642.

5) Kazuki Fukushima, Masayuki Hirata, Yoshiharu Kimura, “Synthesis and Characterization of Stereoblock Poly(lactic acid)s with Non-equivalent D/L Sequence Ratios”, *Macromolecules*, submitted.

6) Kazuki Fukushima and Yoshiharu Kimura, “A New Efficient Method for Synthesizing

High-Molecular-Weight Stereoblock Poly(lactic acid)s Consisting of L- and D-Lactate Units in 1:1 Ratio", *Biomacromolecules*, submitted.

7) Kazuki Fukushima, Yoon-Hee Chang, Yoshiharu Kimura, "Enhanced Stereocomplex Formation of Polymer Blend Systems of PLLA and PDLA with High Molecular Weight Incorporated with Stereoblock Poly(lactic acid)s", *Macromol. Biosci.*, submitted.