

氏名	村中 誠
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第3942号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	環境学研究科 資源循環学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	単分散ポリ乳酸ミクロスフェアの調製における分散安定剤の分子設計に関する研究
論文審査委員	准教授 小野 努 教授 木村 幸敬 教授 笹岡 英司 教授 木村 邦生

### 学位論文内容の要旨

近年、化石資源由来のプラスチックは焼却時の多量の二酸化炭素排出、廃棄処分場の不足や長期間環境中に残存することにより、自然界の破壊を始め野生生物にも深刻な危害を与えている。そのため、「化石燃料由来製品の代替・バイオマス利用技術の開発・導入の促進」が対策案として掲げられており、バイオマス由来の高分子材料であるポリ乳酸 (PLA) は脚光を浴びている。PLA はとうもろこしやサトウキビ等の再生可能資源を原料として製造され、使用後は焼却や微生物により最終的に二酸化炭素と水に分解され、植物の生育に利用されるために環境調和型高分子材料として期待されている。

一方、高分子材料の高機能化のひとつの手法として微粒子化への著しい発展が推進されている。その際、高分子微粒子の特性は粒径に依存するので、製品としての品質の向上、基礎研究における理論の精密化のためには単分散性の優れた高分子微粒子が必要とされている。また、単分散微粒子の製造技術は、廃棄物問題の観点からも無駄な微粒子の排出を抑制し、分級操作を必要としないために廃棄物や製造コストを低減させることができる。

このような背景から、本論文では、乳酸の閉環2量体である D,L-lactide (DLLA) の分散重合による単分散 poly(D,L-lactide) (PDLLA) ミクロスフェアの調製および粒径制御について論じた。分散重合は、DLLA からの1段階反応により PDLLA ミクロスフェアを得ることができる簡便な調製プロセスであり、粒子形成過程は核生成と凝集を経るために単分散 PDLLA ミクロスフェアを調製かつ精密に粒径を制御できる。また、重合途中の粒子の状態は準安定状態であり、凝集して大きな塊になる傾向がある。そのため、粒子の分散状態を保ちつつ希望の粒径を持つ粒子を得るには、粒子同士の凝集を抑制することが必要とされ、分散安定剤が重要な役割を果たす。そこで本論文では、新規な分散安定剤として、PDLLA をグラフト鎖とするグラフト共重合体 poly(dodecyl methacrylate)-g-poly(D,L-lactide) (PDMA-g-PDLLA) と DLLA の重合開始点となる水酸基を有する共重合体 poly(dodecyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) (P(DMA-co-HEMA)) を設計した。ここで、PDLLA 鎖は粒子へ吸着する部位であり、PDMA 鎖は反応溶媒 (ヘプタン/キシレン(1:2, v/v)) 対して親和性の高い部位である。結果として、PDMA-g-PDLLA を用いた場合に、グラフト鎖導入数と PDMA-g-PDLLA 濃度を変化させることにより 200 nm~5 μm の広範囲において精密に粒径を制御できた。また、PDMA-g-PDLLA は、反応溶液中において多分子会合体 (ミセル) を形成することを動的光散乱測定により確認した。このミセルの安定性は、析出した粒子表面への吸着速度を決定するため、ミセルの安定性に影響を与える PDMA-g-PDLLA の溶解度、すなわち、グラフト鎖導入数等の分子構造が粒径制御の支配因子であることが明らかになった。一方、P(DMA-co-HEMA)の場合には、P(DMA-co-HEMA)濃度や HEMA 導入数の変化により、1~5 μm の範囲で粒径分布の指標である変動係数が 10%以下の単分散 PDLLA ミクロスフェアの調製に成功した。また、単分散 PDLLA ミクロスフェアの調製は、反応溶液中における P(DMA-co-HEMA)の単分子状態での存在と粒子成長過程における連続相から粒子内へのモノマーの取り込みによる粒径分布の減少を必要とすることが明らかになった。

以上の結果から、DLLA の分散重合において、PDLLA ミクロスフェアの粒径の単分散化や粒径制御における分散安定剤の分子設計指針を構築し、200 nm~5 μm の広範囲において粒径分布の狭い PDLLA ミクロスフェアの調製に成功した。特に、P(DMA-co-HEMA)を分散安定剤として用いた場合には、シングルミクロンサイズの単分散 PDLLA ミクロスフェアを得ることができた。さらに、本重合系における分散安定剤の合成と単分散 PDLLA ミクロスフェアの調製は共に簡便なプロセスであるため、工業化を見据えた簡易調製プロセスを構築したと言える。

## 論文審査結果の要旨

近年、化石資源由来のプラスチックは焼却時の多量の二酸化炭素排出、廃棄処分場の不足や長期間環境中に残存することにより、自然界の破壊を始め野生生物にも深刻な危害を与えている。そのため、「化石燃料由来製品の代替・バイオマス利用技術の開発・導入の促進」が対策案として掲げられており、バイオマス由来の高分子材料であるポリ乳酸（PLA）は脚光を浴びており、高分子材料の高機能化として微粒子化が強く進められている。粒径の揃った単分散微粒子の製造技術は、廃棄物問題の観点からも無駄な微粒子の排出を抑制し、分級操作を必要としないために廃棄物や製造コストを低減させることができる。

このような背景から、本論文では、D,L-lactide (DLLA) の分散重合による単分散poly(D,L-lactide) (PDLLA)ミクロスフェアの調製および粒径制御についてまとめられている。特に、新規な分散安定剤としてPDLLAをグラフト鎖とするグラフト共重合体poly(dodecyl methacrylate)-g-poly(D,L-lactide) (PDMA-g-PDLLA)と、DLLAの重合開始点となる水酸基を有する共重合体poly(dodecyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) (P(DMA-co-HEMA))を設計して、PDMA-g-PDLLAの濃度とグラフト鎖導入数を変化させることにより200 nm ~ 5 μmまでの範囲で粒径を制御している。また、P(DMA-co-HEMA)においても、濃度やHEMA導入数を変化させることにより、1~5 μmの範囲で粒径分布の変動係数(CV)が10%以下の単分散PDLLAミクロスフェアの調製に成功している。

以上の結果より、DLLAの分散重合において分散安定剤の分子設計によって広範囲で粒径を制御した粒径分布の狭いPDLLAミクロスフェアの調製を実現し、DLLAの分散重合による単分散PDLLAミクロスフェアの調製における分散安定剤の役割を明らかにしたうえで、分散安定剤の分子構造とPDLLAミクロスフェアの粒径制御の方法論を構築している。よって、本論文は博士（学術）の学位論文に値するものと認める。