

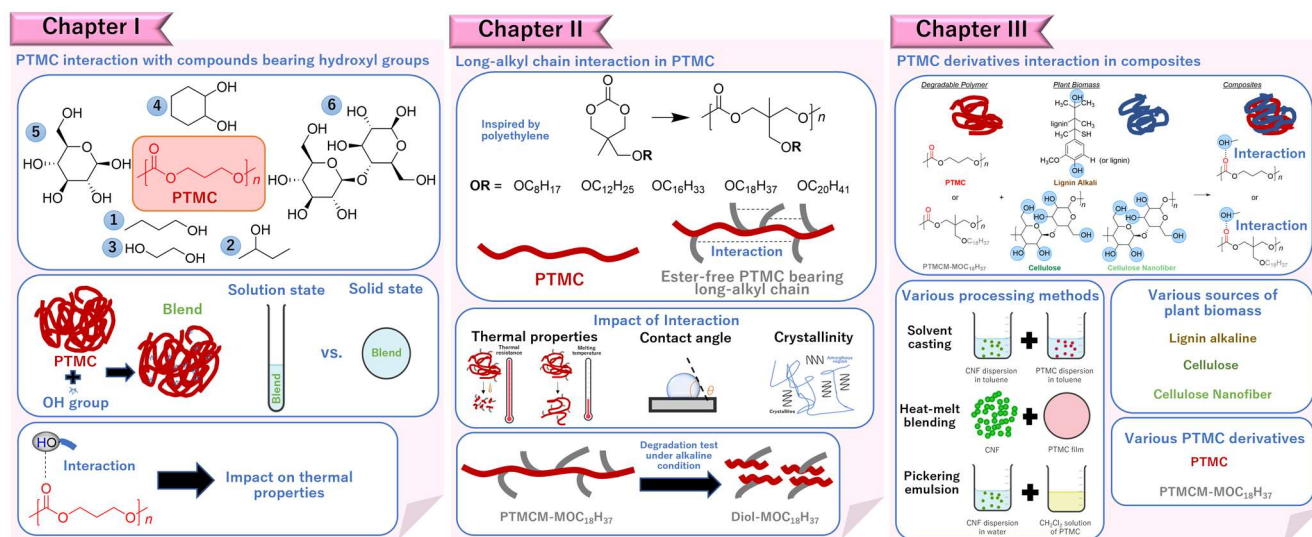
先端科学技術研究科 博士論文要旨

所属研究室 (主指導教員)	Nanomaterials and Polymer Chemistry Laboratory (Prof.Hiroharu Ajiro)		
学籍番号	2121410	提出	令和 06 年 12 月 06 日
氏名	Ayun Erwina Arifianti		
題目	Investigation of polymer-polymer interactions for novel composites utilizing poly(trimethylene carbonate) and its derivatives bearing long-alkyl chain at side groups 新しい複合材料の創出を目指したポリトリメチレンカーボネートおよび長鎖アルキル基を有するその誘導体による 高分子間相互作用の研究		
<p>Bio-derived polymers have been developed recently as an option over petroleum-derived due to resource depletion and waste management [1]. Among these, biodegradable aliphatic polyesters especially aliphatic polycarbonates (APCs) play crucial role due to their low toxicity, biodegradability, and ease of large-scale production [2,3]. Poly(trimethylene carbonate) (PTMC) is notable for its biocompatibility and amorphous nature with higher molecular weight compared to other APCs [4]. With a glass transition temperature about -20 °C [5], PTMC is commonly used as a soft material, limiting its application [6]. As a result, there is strong research interest in developing PTMC to achieve desired material properties such as post-polymerization modifications [7]. In addition, combining bio-derived polymer such as PTMC with plant biomass in smarter ways can facilitate the synthesis of novel sustainable composites with unprecedented property [8]. However, many research in developing polymer composites tend to overlook inherent special features of the basic components such as specific polymer-polymer interaction [9].</p> <p>In this thesis, I aimed to extend efforts in broadening PTMC applications by focusing on understanding polymer-polymer interaction between PTMC with various compounds with hydroxyl groups, and finally creating composites from PTMC derivatives with plant biomass. The scope of this thesis was divided into three chapters aside from general introduction and general conclusion.</p> <p>In Chapter I, the interaction of PTMC with various compounds bearing hydroxyl groups was explored using such as 1-butanol, 2-butanol, ethylene glycol, 1,2-cyclohexanediol, glucose, and cellobiose. The aim of this study was understanding the interaction moiety and behaviors at PTMC polymer backbone. The solid state of blend samples seemed to be a better method than solution state in revealing the interaction, resulting in the slightly different spectral pattern in ATR/FT-IR at carbonyl and hydroxyl group. In addition, impact on thermal properties through TGA and DSC chart pattern was also investigated, resulting in higher thermal decomposition temperature (T_{10}) and melting temperature (T_m) as the evidence of the interaction of PTMC with glucose and cellobiose.</p> <p>In Chapter II, the objective of this study was to investigate the availability of long-alkyl chain as substituents of PTMC with the inspiration of chemical structure of polyethylene (PE), which possesses strong polymer-polymer interaction. Various lengths of alkyl chains such as -C₈H₁₇, -C₁₂H₂₅, -C₁₆H₃₃, -C₁₈H₃₇, and</p>			

-C₂₀H₄₁, were introduced into trimethylene carbonate (TMC) with ester-free structures to improve the physical properties of PTMC, starting with trimethylolethane. These monomers were polymerized and their thermal properties, hydrophobicity, and crystallinity were investigated. The *T*₁₀ was not affected by the alkyl chain length, however the *T*_m values apparently depended on the lengths of alkyl chains from polymers. The hydrophobic properties and crystallinity of these PTMC resembled PE, evidenced by the water droplet contact angles and crystalline peak. The degradation behavior of PTMCM-MOC₁₈H₃₇ under alkaline condition was slowly observed in organic condition until 9 weeks, resulting in 91% degradation, while it was only 11% degradation in aqueous condition although the polymer was not dissolved. These tailoring properties would be observed as a result of sufficient polymer-polymer interactions by long-alkyl groups.

In Chapter III, PTMC and its derivative were finally blended with plant biomass, from the viewpoint of polymer-polymer interaction. In the aim of expanding PTMC application, different sources of plant biomass along with various processing methods as well as various PTMC derivatives were conducted to obtain novel composites. Composites were then investigated their functional and morphological characterization as long as thermal properties. Addition of cellulose nanofiber (CNF) and using pickering emulsion in PTMCM-MOC₁₈H₃₇ composites showed the highest interaction among all composites. Long-alkyl chain of PTMC effected on accelerating thermal decomposition above 250 °C possibly due to free volume enlargement of PTMC as the impact of interaction with CNF.

In conclusion, varying approaches from recognizing polymer-polymer interaction, tailoring polymer structures, and creating novel composites were aimed in this thesis for expanding PTMC application. By integrating the insights from all chapters, a comprehensive understanding of polymer-polymer interactions especially in PTMC have been achieved in this thesis, paving the way for innovative application in various fields such as biomedical applications and sustainable packaging.



Scheme 1. Schematic illustration of the chapters in the thesis

References:

- [1] Zhu, Y., et al. *Nature* **2016**, 540, 354–362.
- [2] Samir, A., et al. *npj Mater. Degrad.* **2022**, 6, 68.
- [3] Yu, M. et al. *Chem. Rev.* **2021**, 121(18), 10865–10907.
- [4] Pêgo, A.P. et al. *Polymer* **2003**, 44, 6495–6504.
- [5] Zhu, K.J., et al. *Macromolecules* **1991**, 24, 1736–1740.
- [6] Fukushima, K. *Biomater. Sci.* **2016**, 4, 9–24.
- [7] Tempelaar, S. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1312–1336.
- [8] Schneiderman, D. et al. *Macromolecules* **2017**, 50, 3733–3749.
- [9] Fakirov, S. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2024**, 7(4), 355–362.

(論文審査結果の要旨)

近年、資源の枯渇や廃棄物問題への対策として、石油由来ポリマーに代わるバイオ由来ポリマーの開発が進められている。その中でも、低毒性・生分解性に優れ、量産が容易な脂肪族ポリカーボネート (APC) の一種であるポリ (トリメチレンカーボネート; PTMC) は、優れた生体適合性と高分子量のアモルファス性を有しているが、柔軟性が高く応用に限界があった。本学位論文では、植物由来のバイオマスとの複合化を通して、新たな機能性材料としての展開可能性を探ることを目的にして、PTMC のポリマー間相互作用の解明に挑戦した内容となっている。本学位論文は General Introduction と、第 1 章から第 3 章までの研究内容と、まとめから構成されている。

第 1 章では、PTMC と 1-ブタノール、2-ブタノール、エチレングリコール、1,2-シクロヘキサジオール、グルコース、セロビオースなど水酸基を有する各種化合物との相互作用を固体状態で評価している。ATR/FT-IR 分光法により、カルボニルおよび水酸基領域におけるわずかなスペクトル変化が観察され、PTMC 骨格との相互作用モチーフや挙動の理解が進んでいることが認められる。また、TGA や DSC による熱分析からは、特にグルコースやセロビオース添加時に熱分解温度 (T_{10}) や融点 (T_m) が上昇することが示され、分子間相互作用が熱特性に与える影響を明らかにしている。

第 2 章では、ポリエチレン (PE) の強いポリマー間相互作用に着想を得て、 $-C_8H_{17}$ 、 $-C_{12}H_{25}$ 、 $-C_{16}H_{33}$ 、 $-C_{18}H_{37}$ 、 $-C_{20}H_{41}$ などの長鎖アルキル基を、エステルを含まないトリメチレンカーボネートの前駆体から導入し、重合によって得たポリマーの物性評価を行っている。 T_{10} はアルキル鎖長に大きく影響されなかったものの、 T_m は鎖長依存的に変動し、また、接触角測定や結晶性のピークからは、疎水性や結晶性が PE に近い特性を示すことを明らかにしている。さらに、アルカリ条件下での分解試験では、有機条件下で 9 週間後に 91% 分解する一方、液体条件下では溶解は見られず分解率が僅か 11% と、長鎖アルキル基による相互作用が分解挙動にも影響を及ぼすことを示している。

第 3 章では、PTMC およびその誘導体と植物由来バイオマスをブレンドし、ポリマー間相互作用の観点から新規複合材料の作製に挑戦している。ここでは異なる植物バイオマスと多様な加工方法、さらには各種 PTMC 誘導体を組み合わせることで、熱特性の面で優れた複合体を得ることに成功している。特に、セルロースナノファイバー (CNF) の添加やピッキング法を用いて得られた複合体では、PTMC の長鎖アルキル基と CNF との相互作用が顕著に現れ、 250°C 以上での熱分解促進が示唆されるなど、相互作用が複合材料全体の性能向上に寄与していることを確認している。

最後に General conclusion として、各章の成果を統合し、明確となった PTMC 特有のポリマー間相互作用のメカニズムが今後の材料開発へつながる展望を述べている。

以上のように本学位論文では、バイオマスとの複合化を目指して、分解性高分子を活用するために PTMC 誘導体の高分子間相互作用を明らかにしている。学術的にも大きな意義があり、審査委員一同は本論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認めた。