

令和元年6月5日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05912

研究課題名(和文) 置換型ポリ乳酸ステレオコンプレックス形成の法則性の解明および高性能化材料開発

研究課題名(英文) Rules for Stereocomplex Formation of Poly(lactic acid) and Substituted Poly(lactic acid)s and Preparation of Their High Performance Materials

研究代表者

辻 秀人(Tsuji, Hideto)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60227395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：バイオベースであるポリ乳酸(PLA)およびその共重合体は、石油由来高分子材料の代替材料として、持続可能社会の構築には不可欠な材料である。PLAおよび置換型PLAには、鏡像関係にあるL体とD体が存在し、これらをブレンドすることにより、ステレオコンプレックスが形成され、高性能化される。本研究では、種々のPLAおよび置換型PLAのステレオコンプレックス形成における規則性を解明するとともに、それらを用いた高性能化に関する検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

種々のPLAおよび置換型PLAのステレオコンプレックス形成を検討した結果、ヘテロステレオコンプレックスにおいては、側鎖の炭素数の差が1の場合のみに形成され、3成分ステレオコンプレックスでは、L体とD体のポリマーの側鎖の炭素数の差が1以下の場合のみ形成されることが明らかとなった。L体ポリマーは異なる2種類のD体ポリマーを、D体ポリマーは異なる2種類のL体ポリマーを接着するらせん型分子接着剤としての役割を果たすことも見出した。これらのことは、将来的にPLAおよび置換型PLA系ステレオコンプレックスを設計する際の基本的な指針となり、非常に有益である。

研究成果の概要(英文)：Poly(lactic acid) (PLA) is a biobased and biodegradable polymer and attracting much attention due to its sustainability compared to petro-based non-biodegradable polymers. PLA includes enantiomeric L- and D-forms and blending them results in stereocomplex formation which enhances the mechanical performance of PLA-based materials. This study elucidated the rules for stereocomplex formation of PLA and substituted PLAs and dealt with the preparation of high-performance PLA-based materials via stereocomplex formation of PLA and substituted PLAs.

研究分野：バイオベース生分解性高分子材料

キーワード：置換型ポリ乳酸 ステレオコンプレックス 共晶 バイオベース高分子材料 生分解性高分子材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

バイオベースであるポリ乳酸 (PLA) およびその共重合体は、石油由来高分子材料の代替材料として、自動車の内装、包装材料を初め、種々の用途で使用されており、持続可能社会の構築には不可欠な材料である<sup>1)</sup>。PLA には、鏡像関係にある L 体のポリ(L-乳酸) (PLLA) と D 体のポリ(D-乳酸) (PDLA) が存在し、これらをブレンドすることにより、ホモステレオコンプレックス(ホモ SC)が形成される。PLA は、ホモ SC 化により力学的特性および耐熱性・耐加水分解性が向上するため、力学的強度が必要であり、かつ長期間その性能を維持することが必要な用途での使用が期待されている<sup>2)</sup>。申請者らは、発見当時(1987年)から、PLA の SC の材料作製法、構造解析、物理特性評価、加水分解評価に関する詳細な研究を行ってきた。申請者らは、近年、置換型 PLA の一種で PLA のメチル基がエチル基に置換したポリ(2-ヒドロキシブタン酸) [P(2HB)]の L 体であるポリ(L-2-ヒドロキシ酪酸) [P(L-2HB)]および D 体のポリ(D-2-ヒドロキシ酪酸) [P(D-2HB)]をブレンドすることにより、ホモ SC が形成されることを見いだしたが<sup>3)</sup>、Andersson らはポリ(2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸) [P(2H3MB)]の L 体[P(L-2H3MB)]と D 体[P(D-2H3MB)]の間でホモ SC が形成されることを報告している<sup>4)</sup>。また、化学構造と立体配置の異なる PLA 間、例えば、P(2HB)と PLA あるいは P(2H3MB)の間においても SC (ヘテロ SC) が形成されることを報告し<sup>5,6)</sup>、さらには、P(2HB)の L 体と D 体および PLA の L 体あるいは D 体の間で 3 成分 SC が<sup>7)</sup>、P(2H3MB) の L 体と D 体および P(2HB)の L 体と D 体の間で 4 成分 SC が形成されることも報告した<sup>8)</sup>。

さらには、組成が 50/50 (mol/mol)付近の乳酸と 2-ヒドロキシブタン酸のランダムコポリマー L 体と D 体の間、あるいはホモポリマーとランダムコポリマーの L 体と D 体の間で SC が形成され、4 モノマー単位、あるいは 3 モノマー単位が同一の結晶格子に入った SC が形成されることも報告した<sup>9)</sup>。このように PLA および置換型 PLA においては多様な SC が形成されるが、SC 形成の法則性に関して、現時点では、ホモ SC は、置換基の種類によらず形成され、ヘテロ SC に関しては、置換基の炭素数の差が 2 以上あると形成されないということは判明しているが、例が少ないために、法則性が確立されているとは言えない。多成分 SC およびランダムコポリマーの SC に関しては、なおさらである。このように、PLA および置換型 PLA の SC 形成の全体像および法則性は未だ明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまで研究されていない新規置換型 PLA ホモポリマーおよびランダムコポリマーの L 体および D 体を合成し、それらの PLA および置換型 PLA との種々の組み合わせのブレンドにおけるホモ、ヘテロ、多成分 SC 形成能および物理特性を検討し、これらの情報を総合化することにより、PLA および置換型 PLA の SC 形成の全体像および法則性を明らかにする。特に、多成分 SC およびランダムコポリマーの SC に関しては、情報がほとんどないため、幅広い検討が必要である。

## 3. 研究の方法

最初は、ホモポリマーに限定したポリマー合成を行い、合成したポリマーは再沈法による精製を行った後、主にジクロロメタンを用いて溶液を作製した後ブレンドを行い、キャスト法により溶液結晶化試料を得た。さらに、示差走査熱分析(DSC)により融点を確認した後で、融解後等温結晶化を行い、溶融結晶化試料を得た。本研究では、結晶化法の違いが SC 形成を左右するため、溶液結晶化および溶融結晶化の二つの方法で結晶化試料を得た。これらの結晶化試料の主に広角 X 線回折 (WAXD)、DSC、および必要に応じて FTIR による SC 形成の可否を確認した。この方法による SC 形成の可否の確認は、まずホモ SC に関してを行い、形成が確認された場合は、ヘテロ SC に関してを行い、さらに形成が確認された場合は、多成分 SC に関して行った。形成が確認されない場合は、キャスト溶媒の変更や、等温結晶化の場合は、結晶化温度( $T_c$ )の変更、さらには降温による結晶化も検討した。また、SC 形成の確認された試料に関しては、その結晶化挙動・モルホロジーを偏光顕微鏡により評価し、耐熱性を熱天秤 (TG) を用いて評価を行った<sup>10)</sup>。

次に、新規置換型 PLA ランダムコポリマーの L 体および D 体を合成した。SC 形成の確認は基本的には、ホモポリマーと同じであるが、モノマーの組み合わせが多数存在するため、先に、単独の L 体あるいは D 体のランダムコポリマーで結晶化能の可否の確認を行い、まず、単独で結晶化能を有するランダムコポリマーについて、その鏡像異性体のランダムコポリマーを合成して、ブレンドを作製し、その SC 形成の可否を確認した。SC 形成の確認された試料に関しては、ホモポリマーと同様の方法をもちいて、結晶化挙動・モルホロジー、耐熱性を評価した。得られた研究情報を総合化することにより、PLA および置換型 PLA の SC 形成の全体像と法則性を明らかにした。

## 参考文献

- 辻 秀人 (単著)、「ポリ乳酸 - 植物由来プラスチックの基礎と応用 - 」米田出版、2008 年。
- H. Tsuji, "Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications", *Macromolecular Bioscience*, 5, 569-597 (2005). (Invited review article).
- H. Tsuji, A. Okumura, *Macromolecules*, 42, 7263-7266 (2009).
- H. Tsuji, S. Yamamoto, A. Okumura, Y. Sugiura, *Biomacromolecules*, 11, 252-258 (2010).
- S.R. Andersson et al., *Polymer*, 54, 4105-4111 (2013).
- H. Tsuji, T. Hayakawa, *Polymer*, 55, 721-726 (2014).
- H. Tsuji et al., *ACS Macro Letter*, 1, 687-691 (2012).
- H. Tsuji, T. Tawara, *Polymer*, 68, 57-64 (2015).
- H. Tsuji, T. Sobue, *RSC Advances*, 5, 83331-83342 (2015).
- H. Tsuji, A. Okumura, *Polymer Journal*, 43, 317-324 (2011).

## 4 . 研究成果

得られた研究成果は以下の通りである。

### 4.1.ホモポリマーのステレオコンプレックス形成

**ポリ(2-ヒドロキシブタン酸)およびポリ(2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸)の L 体と D 体の 1:1 ブレンド試料のヘテロステレオコンプレックス結晶化およびホモ結晶化** 置換型ポリ乳酸である P(2HB)および P(2H3MB)の L 体と D 体の 1:1 ブレンド試料のヘテロステレオコンプレックス結晶化およびホモ結晶化、熱的特性と熱分解に関する詳細な検討を行った。このヘテロ SC の平衡融点は 234.5 であり、各非ブレンド試料の平衡融点よりも高いことが明らかとなった。溶融結晶化においてブレンドは regime II および III で結晶化することが分った。また、1:1 ブレンドの熱分解活性化エネルギーは、非ブレンド試料の間であった。このことは、溶融状態において、異なる分子間の相互作用と同一の分子間の相互作用に差異がなく、ブレンドにより熱分解活性化エネルギーの増大する PLA<sup>2)</sup>および P(2HB)<sup>10)</sup>とは異なることを示している。

**ポリ乳酸、ポリ(2-ヒドロキシブタン酸)、およびポリ(2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸)の D 体、L 体、D 体の間で 3 成分ステレオコンプレックスが形成** PLA、P(2HB)、および P(2H3MB)の D 体、L 体、D 体の間で 3 成分ステレオコンプレックスが形成されることを初めて見出した。今まで最多で 4 成分ステレオコンプレックス形成に関する報告をしたが、P(2HB)および P(2H3MB)のそれぞれの L 体と D 体のブレンドであり、分子構造的には 2 種類の分子構造を有するステレオコンプレックスであった<sup>8)</sup>。これに対して、今回発見したステレオコンプレックスは、異なる 3 種類の分子構造を有する分子間の初めてのステレオコンプレックスである。また、PLA、P(2HB)、および P(2H3MB)の D 体どうしのブレンドにおいては共晶が形成されないことより、L 体の P(2HB)が D 体の PLA および P(2H3MB)をつける分子接着剤としての役割を有していることを示している。

**ポリ(2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸)の L 体と D 体およびポリ(2-ヒドロキシブタン酸)の L 体のキャスト試料にける 3 成分 SC 形成およびヘテロ SC および 3 成分 SC 形成における PLA および置換型 PLA の構造に関する法則性** P(L-2H3MB)/P(D-2H3MB)/P(L-2HB)ブレンドのキャスト試料において 3 成分 SC 形成が確認されたが、P(L-2H3MB)/P(D-2H3MB)/PLLA ブレンドにおいてはキャストおよび再沈の両試料において 3 成分 SC の形成は認められなかった。以前に報告されている結果およびこの研究結果を総合すると、3 成分 SC が形成されるのは、L 体と D 体のポリマーの側鎖の炭素数の差が 1 以下であることを示唆している。また、P(D-2H3MB)/PLLA ブレンドにおいては結晶化法によらずヘテロ SC が形成されなかった。以前に報告されている結果およびこの結果を総合すると、ヘテロ SC が形成される条件は側鎖の炭素数の差が 1 であることを示唆している。

#### 4.2.ランダムコポリマーのステレオコンプレックス形成

**乳酸とアラニンのランダム共重合体におけるステレオコンプレックス形成** 本研究は、エステル結合以外の結合(アミド結合)を有するランダム共重合体においてステレオコンプレックス形成を検討した最初の例である。溶液結晶化した非ブレンド試料では、L-アラニン含率および D-アラニン含率がそれぞれ 6 および 3mol%まで、 $\alpha$ -あるいは $\delta$ -form のホモ

結晶を形成し、熔融結晶化した非ブレンド試料では、L-アラニン含率およびD-アラニン含率がそれぞれ12および13mol%まで、 $\alpha$ -あるいは $\delta$ -formのホモ結晶を形成した。対照的に溶液結晶化および熔融結晶化したブレンド試料では、それぞれ、アラニン含率が0-13mol%および4-13mol%において、SC結晶のみを形成したが、熔融結晶化したブレンド試料は、アラニン含率0mol%において、SCおよびホモ結晶を形成した。アラニン単位は、熔融結晶化した非ブレンド試料では、ホモ結晶領域に取り込まれるが、溶液結晶化した非ブレンド試料では、ホモ結晶領域から排除される。これに対して、アラニン単位は、溶液結晶化したブレンド試料では、SC結晶領域に取り込まれるが、熔融結晶化したブレンド試料では、SC結晶領域から排除される。

**2-ヒドロキシブタン酸および乳酸、2-ヒドロキシブタン酸および2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸をベースとするL体およびD体非対称ランダムコポリマー(50/50)のステレオコンプレックス形** 非ブレンドP(L-2HB-co-LLA)は再沈試料においてのみ結晶化した。非ブレンドP(D-2HB-co-D-2H3MB)では全ての試料で結晶化が認められ、PLA, P(2HB), あるいはP(2H3MB)のL体あるいはD体と類似したWAXDパターンを示した。これに対して、ブレンド試料は、熔融結晶化試料において、今まで報告されてきたPLA, P(2HB), あるいはP(2H3MB)のステレオコンプレックス(SC)結晶と同様のWAXDパターンを示し、キャスト試料および再沈試料においては、SC結晶の回折以外に、P(D-2HB-co-D-2H3MB)結晶の回折が認められた。この結果は、P(L-2HB-co-LLA)とP(D-2HB-co-D-2H3MB)のブレンドによりSC結晶が形成されることを示唆している。また、ブレンド試料のSC結晶の融点( $T_m$ )は181.0–183.7 °Cであり、非ブレンドP(L-2HB-LLA)およびP(D-2HB-co-D-2H3MB)の $T_m$ (それぞれ、90.5 °Cおよび96.2–126.0 °C)よりも高く、ブレンド試料のSC結晶の形成を裏付けている。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Hideto Tsuji, Katsuya Osanai, Yuki Arakawa, Stereocomplex Crystallization between L- and D-Configured Staggered Asymmetric Random Copolymers Based on 2-Hydroxyalkanoic Acids *Crystal Growth & Design*, 査読有, 18 巻, 2018, 6009-6019, DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00863.

Hideto Tsuji, Shotaro Sato, Noriaki Masaki, Yuki Arakawa, Akinori Kuzuya, Yuichi Ohya, Synthesis, stereocomplex crystallization and homo-crystallization of enantiomeric poly(lactic acid-co-alanine)s with ester and amide linkages, *Polymer Chemistry*, 査読有, 9 巻, 2018, 565-575, DOI: 10.1039/C7PY02024D.

Hideto Tsuji, Noriaki Masaki, Yuki Arakawa, Kazumasa Iguchi, and Tadashi Sobue, Ternary Stereocomplex and Hetero-Stereocomplex Crystallizability of Substituted and Unsubstituted Poly(lactic acid)s. *Crystal Growth & Design*, 査読有, 18 巻, 2018, 521-530, DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01559.

Hideto Tsuji, Soma Noda, Takayuki Kimura, Tadashi Sobue, Yuki Arakawa, Configurational

Molecular Glue: One Optically Active Polymer Attracts Two Oppositely Configured Optically Active Polymer. *Scientific Reports*, 査読有, 7 巻, 2017, Article number 45170, DOI: 10.1038/srep45170.

Hideto Tsuji, Tomohiro Hayakawa, Heterostereocomplex- and Homocrystallization and Thermal Properties and Degradation of Substituted Poly(lactic acid)s, Poly(L-2-hydroxybutanoic acid) and Poly(D-2-hydroxy-3-methylbutanoic acid). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 査読有, 217 巻, 2016, 2483-2493, DOI: 10.1002/macp.201600359.

〔学会発表〕(計4件)

辻 秀人、小山内活哉、荒川優樹、光学活性 2-ヒドロキシアルカン酸をベースとする L 体および D 体非対称ランダムコポリマーのステレオコンプレックス形成、第 68 回高分子学会年次大会、2019.

辻 秀人、野田壮馬、正木徳諒、木村峻之、荒川優樹、祖父江恭志、猪口和政、ポリ乳酸および置換型ポリ乳酸の 3 成分およびヘテロステレオコンプレックス形成、第 67 回高分子学会年次大会、2018.

野田壮馬、木村峻之、祖父江恭志、荒川優樹、辻 秀人、3 つの異なる高分子間における 3 成分ステレオコンプレックス形成、第 161 回東海高分子研究会講演会(夏期合宿)、2017.

辻 秀人、祖父江 恭志、俵 武尊、乳酸および置換型乳酸ホモポリマーおよびランダム共重合体の 4 および 3 成分ステレオコンプレックス形成、第 65 回高分子学会討論会、2016.

〔図書〕(計1件)

Hideto Tsuji, Quiescent Crystallization of Poly(lactic acid) and Its Copolymers-Based Materials, in Thermal Properties of Bio-based Polymers (Advances in Polymer Science Series), Maria Laura Di Lorenzo and René Androsch editors, in press, 2019.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：荒川 優樹

ローマ字氏名：Arakawa Yuki

所属研究機関名：豊橋技術科学大学

部局名：大学院工学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁): 30757365