

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06065

研究課題名(和文) グリーンコンポジット用生分解性樹脂における加水分解制御機能の極限化原理の構築

研究課題名(英文) Development of principle to realize ultimate hydrolysis-control function in biodegradable resin for green composites

研究代表者

田中 基嗣 (Tanaka, Mototsugu)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：30346085

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、長鎖化ポリ乳酸の最適分子構造の検討により、力学特性と加水分解制御機能を極限まで両立し得る、グリーンコンポジット用の究極のマトリックス樹脂を創製する原理の構築を目指して、実験と解析を組み合わせた検討をおこなった。その結果、疎水性側鎖の導入率によって加水分解特性を調整できること、パラ位での光解離性保護基を介した長鎖化によって弾性率低下を抑制できること、長鎖化による弾性率発現メカニズムとして分子鎖同士の極性相互作用などの複雑な相互作用が存在すること、が示唆された。また、分子動力学法と分子軌道計算を併用して、生分解性樹脂の加水分解挙動を予測する分子シミュレーション系をモデル的に構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、実験と解析を組み合わせた分子構造設計により生分解性樹脂の加水分解挙動制御機能の最適化手法を確立しようとするものであり、地球環境に優しい方法を用いて「使用時の分解・劣化の抑制」と「廃棄時の分解促進」の2つの機能を材料に極限まで発揮させようとする独創的な研究と位置付けられる。これにより、地球環境に優しいグリーンコンポジットの実用化に寄与し、自動車一次のみならずインフラ構造物の複合材料化による社会のサステナビリティの増大に貢献することが可能となる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop the principle to create the ultimate matrix resin for the green composites, enabling the ultimate compatibility of the mechanical and hydrolysis properties, by investigating the optimum molecular structures of the long-chain PLA. It was suggested that the hydrolysis property of the long-chain PLA could be controlled by the ratio of the hydrophobic side chains. In addition, it was suggested that the decrease in the elastic modulus of long-chain PLA could be suppressed by utilizing the generation of the long-chain PLA at para position. It was also suggested that the elastic modulus of the long-chain PLA would be expressed by the complex interactions of the various factors, such as the polar interaction of the molecular chains. Finally, we developed the model molecular simulation system, which can predict the hydrolysis behavior of the biodegradable resins, by the molecular dynamics simulation and the molecular orbital calculation.

研究分野：複合材料学

キーワード：グリーンコンポジット 生分解性樹脂 加水分解制御 ポリ乳酸 光解離性保護基 分子シミュレーション 分子構造設計

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「軽くて強い」炭素繊維強化樹脂複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastic: CFRP) は、航空機・船舶・風力発電の風車・自動車構造といった軽量化・高性能化が不可欠な大型構造物の構造物材料をはじめとする先端分野への適用が進んでいる。このように、CFRP の適用範囲が飛躍的に広がろうとしている状況において、昨今の地球環境汚染や化石燃料枯渇といった問題を考慮すると、最終的に水と二酸化炭素にまで分解される生分解性樹脂を高強度天然繊維で強化した地球環境に優しい複合材料 (Green Composite: GC) の高性能化・高機能化が求められている。しかしながら、生分解性を有する複合材料においては、空気中の水分等を原因とした使用中の分解・劣化を防ぐことと、廃棄時に速やかに分解されることを、地球環境に優しい方法で両立しなければならない。一般的に、生分解性樹脂においては、結晶化度を高めることにより力学特性を改善することができるが、過度に結晶化度を向上させると分子鎖の運動性が低下し材料内部に水分子が拡散しにくい状況となり、「廃棄時に速やかに分解される」という要求を達成することが困難である。一方、生分解性樹脂の代表格であるポリ乳酸 (Poly Lactic Acid: PLA) の加水分解は、アモルファス領域に存在するカルボキシル基末端から生じ、カルボキシル基が自己触媒となつて進行する。

我々は、これまでに、ドラッグ・デリバリー・システムにおける選択的な内包物の放出過程でも用いられる光解離性保護基を PLA のカルボキシル基に導入するという地球環境に優しい方法を用いて、カルボキシル基の自己触媒機能の阻害による使用時の加水分解抑制と、紫外線照射にともなう脱保護による廃棄時の加水分解促進を両立させる「加水分解制御」が可能であることを示すとともに、導入環境の変化が加水分解制御機能に及ぼす影響について検討してきた。以上の結果得られた重要な知見のひとつは、反応環境の最適化によって光解離性保護基によるカルボキシル基の保護率を最大化することが可能であるだけでなく、分子構造の最適化によって生分解性樹脂の分子鎖内に加水分解サイト (光解離性保護基) を多数導入し「廃棄時の加水分解の促進」機能を最大化することが可能であると考えられることである。一方、光解離性保護基導入にともなう分子鎖の折れ曲がりによって、弾性率が低下することも同時に示唆された。したがって、次のステップとして、分子シミュレーションによる反応環境・分子構造最適設計に基づいて、力学特性の低下を可能な限り抑えつつ、地球環境に優しい方法を用いて付与される「使用時の分解・劣化の抑制」と「廃棄時の分解促進」からなる加水分解制御機能を極限まで引き出した GC を創製する原理を構築することが望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、1) PLA を代表例として光解離性保護基を介した生分解性樹脂分子鎖の長鎖化が可能な反応サイトの組み合わせを分子軌道 (MO) 計算を用いて探索する、2) 探索された可能な組み合わせの「光解離性保護基媒介長鎖化 PLA」の分子鎖形状とそれによる弾性率の変化を分子動力学 (MD) 法により予測する、3) 反応前 PLA 分子鎖長 (分子量) を変えて光解離性保護基と反応・長鎖化させた後に力学試験・加水分解試験をおこなって基礎的なデータを実験的に取得する、4) 探索された可能な組み合わせの「光解離性保護基媒介長鎖化 PLA」において紫外線照射による脱保護とその後の加水分解挙動を予測できる MD シミュレーション手法を構築し取得した実験データを照合してその妥当性を確保する、5) 構築した手法を用いて力学特性の低下を最小限度に抑えることができ光解離性保護基の脱保護による加水分解促進を最適化できる反応前 PLA 分子鎖長・光解離性保護基との反応サイトの組み合わせを探索する、6) 以上の知見を組み合わせ最適化された分子鎖長を持つ反応前 PLA に光解離性保護基 (o-nitrobenzyl alcohol) を導入し本研究の手法の妥当性を検証する、ことを目的とした。

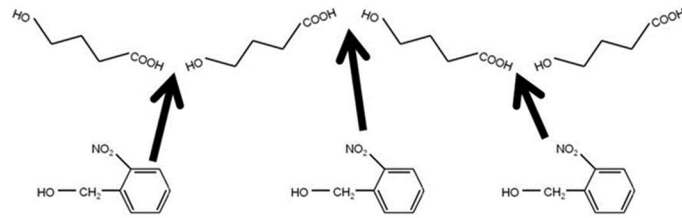
3. 研究の方法

(1) 加水分解制御特性に及ぼす官能基の影響の検討

PLA および PLA との官能基の差がメチル基の有無のみであるポリグリコール酸 (Poly-glycolic Acid: PGA) について、本研究の対象である光解離性保護基を用いた加水分解制御特性に及ぼす官能基の影響を検討した。PLA および PGA について、o-nitrobenzyl alcohol を導入していないものと導入したものを用意し、ホットプレス成形後に短冊状試験片に切り出した。保護基導入環境が保護率に及ぼす影響を調べるために、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) により解析をおこなった。その後、70 [°C]において一定時間加速的に加水分解させた後、引張試験をおこなった。

(2) 長鎖化 PLA の引張変形についての分子シミュレーション

我々のこれまでの検討により、PLA に o-nitrobenzyl alcohol を導入すると弾性率が低下することがわかっている。その主たるメカニズムのひとつとして、o-nitrobenzyl alcohol を介して PLA が長鎖となることが考えられる。図 1 のように PLA が長鎖となった場合、分子鎖の形状が大きく折れ曲がることで、単位体積当たりの分子鎖数が減少することが原因であると考えられる。そのため、分子軌道計算により種々のパターンでの長鎖化に必要な活性化エネルギーを計算し、PLA の長鎖化が可能な o-nitrobenzyl alcohol との反応パターンが存在するか検討した。次に、反応可能と判定された反応パターンによって生成された長鎖化 PLA の引張シミュレーションを分子動力学によりおこない、弾性率低下が抑制可能な微視構造設計の可能性について検討した。



※光解離性保護基導入箇所は、紫外線照射により切断される。

図1 光解離性保護基を介した PLA 長鎖化現象の模式図

(3) パラ位での長鎖化 PLA の弾性率評価

(2)の検討の結果示唆された弾性率低下を抑制可能と期待される長鎖化 PLA 微視構造（パラ位での長鎖化）において、実際に弾性率低下が抑制可能かどうか実験的に検討した。ここでは、材料として、PLA、オルト位での長鎖化の生じやすいと考えられる o-nitrobenzyl alcohol、およびパラ位での長鎖化が生じやすいと期待される 4-nitrobenzyl alcohol を使用した。ホットプレスにより成形後切り出した短冊状試験片を用いて、加水分解後の力学特性を評価した。

(4) 加水分解による PLA の弾性率変化を予想する分子シミュレーションの構築

加水分解制御機能を付与した PLA の微視構造を最適にする上では、破壊特性だけでなく加水分解特性についても予測できるようにする必要がある。そこで、加水分解にともなう PLA の弾性率変化を予想する分子シミュレーションの構築を試みた。まず、加水分解によって PLA の力学特性が劣化していく傾向を求めるために、分子動力学法を用いて乳酸オリゴマーモデルの繰返し数を変更し配置することで弾性率の変化について求める。そして、繰返し数によって加水分解する際に必要な活性化エネルギーが異なるため、分子軌道法を用いて各繰返し数での活性化エネルギーを求める。これらの分子シミュレーションによって求めた弾性率と活性化エネルギーの関係を用いることで、加水分解プロセスを表現することが可能であると考えられる。

4. 研究成果

(1) 加水分解制御特性に及ぼす官能基の影響の検討

FT-IR による解析の結果、PLA および PGA の両方において、保護基導入温度を 0 []とした場合がもっとも保護効率が高く、保護基濃度 20 [wt%]において保護効率が飽和した。これは、PLA と PGA とでは官能基は異なるが、構成している主な元素が同じであり、o-nitrobenzyl alcohol との結合に必要な活性化エネルギーがほぼ同様となるためと考えられる。次に、0 []で保護基導入した場合の加水分解による引張強度低下を図2に示す。これより、保護基導入効率が変わらないにもかかわらず、PGA は PLA よりも加水分解が早いことがわかる。これらの樹脂の加水分解は、末端カルボキシル基が自己触媒となることでエステル結合を促進することが、直接の要因である。一方、PLA では側鎖に存在しているメチル基（疎水基）が PGA には無いために、PGA では側鎖の部分からも加水分解が進行したと考えられる。よって、側鎖に疎水基が存在する場合に、光解離性保護基を用いた手法によって使用中の加水分解を抑えることができると考えられる。また、使用後のすみやかな加水分解を考慮すると、最適な加水分解制御システム実現のため、側鎖に疎水基があっても、廃棄後に加水分解を促進する方法を探索する必要があると考えられる。

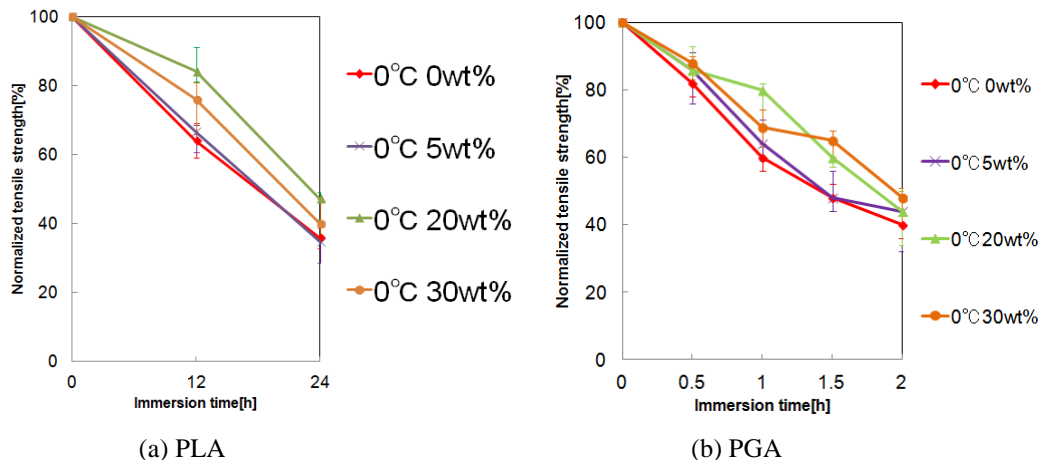


図2 保護基を導入した PLA および PGA の加水分解による引張強度低下

(2) 長鎖化 PLA の引張変形についての分子シミュレーション

1 本目の PLA と o-nitrobenzyl alcohol の反応箇所の組み合わせとさらに o-nitrobenzyl alcohol の

残りの官能基と 2 本目の PLA の反応箇所の組み合わせを種々に変化させ、分子軌道計算により反応に必要な活性化エネルギーを計算した。この際、実際に反応が生じることが判明している PLA のカルボキシル基と o-nitrobenzyl alcohol の反応に必要な活性化エネルギーと同程度である場合に、「反応可能」と判定した結果、長鎖化反応が可能な反応パターンが複数存在することがわかった。次に、反応可能な微視構造を持った長鎖化 PLA について分子動力学シミュレーションにより弾性率を評価した結果、PLA 単体の弾性率 6.08 [GPa]と同程度の弾性率となった長鎖化 PLA は、PLA の水酸基に導入された o-nitrobenzyl alcohol に 2 つめの PLA のカルボキシル基が反応するパターンのもので、その弾性率は 5.80 [GPa]となった。これは、o-nitrobenzyl alcohol に対して 2 つの PLA 分子鎖がパラ位に反応したケースであった。一般に高分子の力学特性は、一定体積中に存在する分子鎖の量によって影響される。したがって、PLA の長鎖化時に折れ曲がり度の高い微視構造となった場合には弾性率が低下するのに対して、比較的まっすぐな微視構造となるパラ位での反応パターンでは、単位体積中に存在する分子鎖数が減少しにくいいため弾性率の低下が抑制できると期待される。

(3) パラ位での長鎖化 PLA の弾性率評価

引張試験の結果得られた 2 種類の保護基を用いた長鎖化 PLA の弾性率を、図 3 に示す。前述のように、オルト位での長鎖化が生じやすい保護基を用いた場合は、分子鎖の折れ曲がりにより弾性率が低下することが示唆された。そのため、パラ位で反応させることが出来る保護基を使うことによって分子鎖の折れ曲がりが無くなり、PLA 単体の分子構造である単純な螺旋構造に近づき弾性率低下を抑制できる長鎖化 PLA を作成できることが示唆された。そのため、パラ位で反応させることができると期待される 4-nitrobenzyl alcohol のほうが、オルト位で反応しやすい o-nitrobenzyl alcohol よりも弾性率が高くなることを仮説として立てた。しかし、o-nitrobenzyl alcohol または 4-nitrobenzyl alcohol を導入した保護基導入 PLA の弾性率は同程度となった。したがって、保護基導入部分を介する折れ曲がりのみが弾性率低下の主要原因ではなく、保護基の分子構造の反応する位置や分子間の距離などの複雑な因子の影響が考えられる。特に、保護基を反応させた箇所によって分子全体の分極の違いが表れ、分子鎖同士の相互作用が変化していることも可能性として考えられる。PLA の水酸基に導入された保護基と 2 本目の PLA のカルボキシル基の反応生成物および PLA の水酸基に導入された保護基と 2 本目の PLA の水酸基の反応生成物の静電ポテンシャルマップを分子軌道計算によって求めたところ、PLA の水酸基に導入された保護基と 2 本目の PLA のカルボキシル基の反応生成物に対し、PLA の水酸基に導入された保護基と 2 本目の PLA の水酸基の反応生成物は正電荷の値が高いことが確認された。正電荷が高い場合、PLA 同士が接近する際に反発し合う可能性がある。このため、PLA の水酸基に導入された保護基と 2 本目の PLA のカルボキシル基の反応生成物の方が PLA の水酸基に導入された保護基と 2 本目の PLA の水酸基の反応生成物より弾性率の値が高くなった可能性がある。これらのことから、保護基と反応させる箇所によっては弾性率の値が変化するため、保護基を導入する際に反応箇所を制御することで、長鎖化 PLA でも弾性率低下を抑えることが出来る可能性があると考えられる。

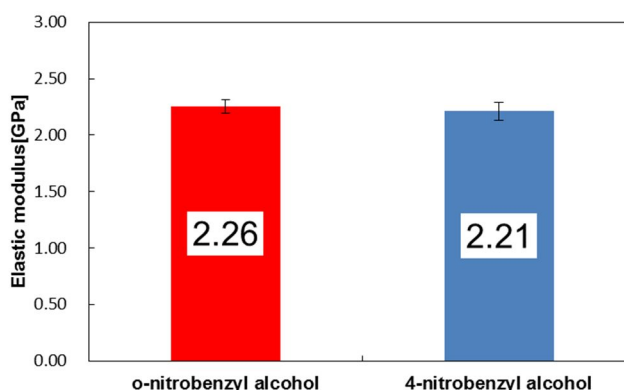
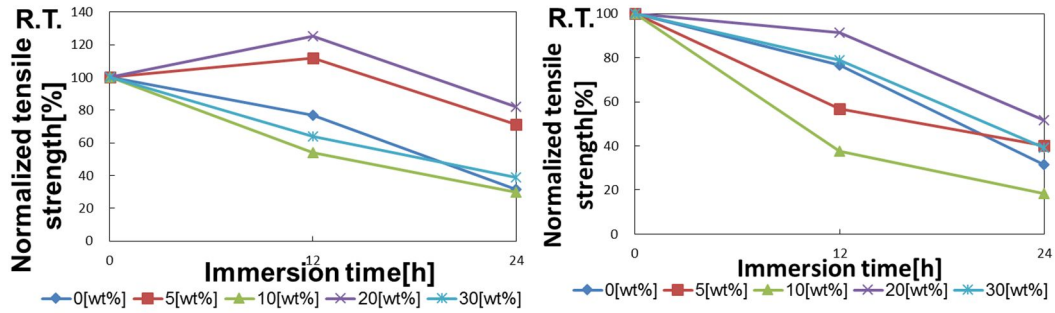


図 3 引張試験の結果得られた 2 種類の保護基を用いた長鎖化 PLA の弾性率

次に、2 種類の長鎖化 PLA の 70 [%]での加水分解による引張強度の変化を図 4 に示す。o-nitrobenzyl alcohol および 4-nitrobenzyl alcohol のどちらを用いた長鎖化 PLA も、保護基を導入することによって加水分解にともなう PLA の引張強さの低下を抑制できたが、4-nitrobenzyl alcohol を導入した保護基導入 PLA 試験片に比べて o-nitrobenzyl alcohol を導入した保護基導入 PLA 試験片の方が、加水分解にともなう引張強さの低下を防ぐことができた。これは、o-nitrobenzyl alcohol と 4-nitrobenzyl alcohol の導入効率の差によるものであると考えられる。



(a) o-nitrobenzyl alcohol を導入した場合 (b) 4-nitrobenzyl alcohol を導入した場合
 図4 2種類の高鎖化PLAの70[]での加水分解による引張強度の変化

(4) 加水分解によるPLAの弾性率変化を予想する分子シミュレーションの構築

分子鎖繰返し数を変えてシミュレートした結果得られたPLAの弾性率と分子鎖繰返し数の関係を、図5に示す。なお、時間とともに加水分解により分子鎖長が短くなっていくことを考慮して、図5の横軸は分子鎖繰返し数の大きいほうからプロットした。分子鎖繰返し数が減少するにしたがって弾性率が低下し、ある程度のところで弾性率減少が飽和した。次に、分子鎖繰返し数を変えて、加水分解により乳酸モノマーが脱落するのに必要な活性化エネルギーを分子軌道計算により求めた結果(図6)、分子鎖繰返し数が大きくなるにつれて加水分解に必要な活性化エネルギーが大きくなった。加水分解によって分子鎖長が短くなっていくのに必要な活性化エネルギーを累積することで加水分解時間を表現することができると考えられることから、分子軌道計算によって得られた活性化エネルギーを加算したものを加水分解のされにくさのみならず横軸にとり、分子動力学シミュレーションによって得られた弾性率を縦軸にプロットした(図7)。その結果、加水分解が進行するにつれPLAの分子鎖が短くなることで弾性率が低下し、その低下が徐々に飽和していく傾向が得られた。これは、実際のPLAの加水分解による弾性率変化の傾向を良く表しており、生分解性樹脂の加水分解挙動を予測する分子シミュレーション系を構築することができた。

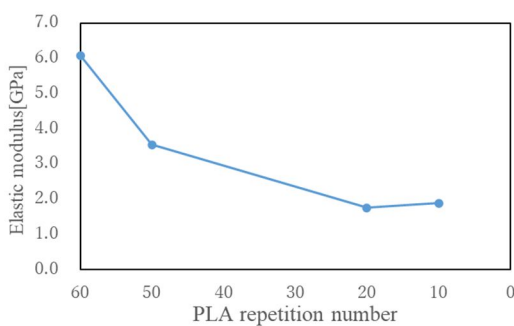


図5 PLAの弾性率と分子鎖繰返し数の関係

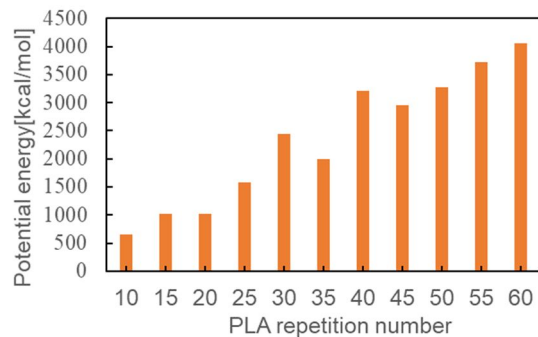


図6 加水分解に必要な活性化エネルギー

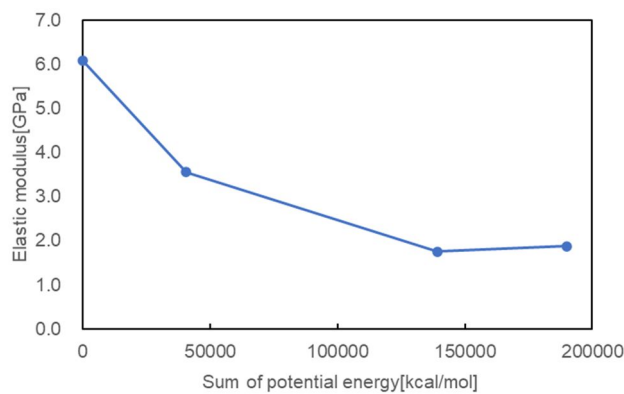


図7 PLAの加水分解に必要な累積活性化エネルギーと弾性率の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 田中基嗣, 瀬戸直樹, 斉藤博嗣, 金原勲	4. 巻 45
2. 論文標題 光解離性保護基導入による長鎖化PLAの弾性率低下を抑制する分子構造設計に関する分子シミュレーション	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本複合材料学会誌	6. 最初と最後の頁 11~18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.6089/jscm.45.11	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka, M., Takahashi, T., Kimpara, I.	4. 巻 11
2. 論文標題 Influence of Early-stage Hydrolysis on Tensile Fracture Behavior of HAp/PLA Composites Interface-controlled by Reaction Control Utilizing Photodissociable Protecting Groups	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 International Journal of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 932~940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20965/ijat.2017.p0932	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Tanaka, M., Seto, N., Saito, H., Kimpara, I.
2. 発表標題 Molecular Dynamics Simulation on Tensile Deformation of Long-chain PLA Generated by Introduction of Photodissociable Protecting Groups
3. 学会等名 The 2nd SEA-Japan Conference on Composite Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Seto, N., Tanaka, M., Saito, H., Kimpara, I.
2. 発表標題 Molecular Simulation on Effect of Introduction Site on Elastic Modulus of Long-chain PLA Mediated by Photodissociable Protecting Groups
3. 学会等名 The 11th Japan - Korea Joint Symposium on Composite Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瀬戸直樹, 田中基嗣, 斉藤博嗣, 金原勲
2. 発表標題 光解離性保護基を介した長鎖化PLAの弾性率に及ぼす導入位置の影響に関する分子シミュレーション
3. 学会等名 日本複合材料学会第42回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中基嗣, 瀬戸直樹, 斉藤博嗣, 金原勲
2. 発表標題 分子シミュレーションを用いた長鎖化PLA最適分子構造の探索の試み
3. 学会等名 第9回日本複合材料会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中基嗣, 桶潤一郎, 山本辰幸, 金原勲
2. 発表標題 修飾高分子の分子量がハイブリッド界面制御HAp/PLA複合材料の破壊特性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中基嗣
2. 発表標題 微視構造制御による新しい機能を持つ複合材料の創製
3. 学会等名 2019年度高分子学会北陸支部富山地区講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----