

令和 5 年 10 月 24 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05633

研究課題名(和文) 生分解性ブロック共重合体の常温加圧流動メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of low-temperature flow of biodegradable block copolymers under pressure

研究代表者

谷口 育雄 (Taniguchi, Ikuo)

京都工芸繊維大学・繊維学系・教授

研究者番号：30314305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分子ブロックの組み合わせによって、加圧下で低温成形性を示す生分解性ブロック共重合体が知られている。その低温成形メカニズムは、加圧で秩序(固体)状態から無秩序(溶融)状態へ相転移するためである。本研究では、化学構造と圧力誘起相転移の相関について検討を行った。このような圧力誘起相転移を示す高分子ペアの予測にはCompressible Regular Solution modelが用いられるが、同じ組成式を持つ高分子の場合では、相転移温度や圧力が変化する。それらを決定する因子として、自由体積や比密度が重要であり、これらの因子を検討することによってこの相転移挙動の理解が深まることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見は、低温成形可能な生分解性プラスチックの創成に資するものである。このような高分子材料はこれまでに無く、低温成形可能であるため、成形加工時のエネルギー消費を低減することができる。つまり、CO2排出削減に繋がる。また、通常の溶融成形と比較して、成形時の高分子鎖の熱分解を著しく抑制できるため、リサイクル性が向上する。あるいは、化石資源の保護に繋がる。本研究では、種々の低温成形可能な生分解性ブロック共重合体を合成し、その低温成形性や力学物性がチューニングできることを示した。そして、今までに無い環境低負荷高分子材料として今後の応用が期待されている。

研究成果の概要(英文)：Degradable block copolymers composed of a low-Tg and a high-Tg polymer block, such as poly(ϵ -caprolactone) derivatives and polylactide, often show low-temperature formability through the application of pressure. The mechanism can be explained by a pressure-induced phase transition from ordered or solid state to disordered or melt/solid state. In this research, effect of chemical structure on the phase transition was studied. The Compressible Regular Solution model has been used to predict the polymer pairs. However, the model can not distinguish the polymer system with the same composition formula, and the flow temperature and required pressure have varied. Through this study, it was found that free volume and reduced density can be the other important factors to determine the phase transition.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：圧力可塑性高分子 相転移 ブロック共重合体 生分解性高分子

1. 研究開始当初の背景

プラスチック生産量は過去 50 年間で 20 倍増加し、現在では年間約 3.5 億トンに達しており、今後も生産量の増加が予想されている。しかしながら、プラスチックは石油由来であり環境分解性を持たないため、化石資源枯渇とマイクロプラスチックなど廃棄プラスチックによる環境汚染が深刻な問題となっている。プラスチック生産量の約 9 割は熱可塑性樹脂であり、熔融成形法によって成形加工されている。プラスチック樹脂には可塑剤などの添加剤が含まれているが、加熱熔融時の分子鎖切断による物性低下を抑制することができず、プラスチックのリサイクル性を低減させる主要因となっている。

我が国のプラスチック生産量は年間約 1,000 万トンを超え、その 90% 以上が焼却処理(熱回収を含む)されている。汎用プラスチックであるポリエチレンやポリプロピレンは生産量の 45% (廃プラの 55%) を占め、主に容器包装材料として利用されている。これらの樹脂製造、成形加工、そして焼却処理時に排出される CO₂ は、それぞれ 744 万トン、1,260 万トン、および 1,370 万トンであり総計 3,300 万トンを超える。特に、成形加工時の CO₂ 排出量は、焼却処理時と同程度であり、大量のエネルギー消費と CO₂ 排出を伴う。さらに容器包装材料は、使用から廃棄までの期間が短いため、大きな経済的損失となっており、サーキュラーエコノミーの観点からも、有効な解決策が渴望されている。

申請者は、常温付近で加圧により固体状態から流動状態へ相転移する圧力可塑性ブロック共重合体の基礎研究に従事してきた。これらは常温で加圧成形可能なため、成形時の高分子鎖の分解を抑制しリサイクル性を向上することが可能であり、成形時のエネルギー消費と CO₂ 排出低減も同時に達成することができる。また、エラストマー様の機械的特性を示すことから、上述の汎用プラスチックの代替材料として期待されている。しかしながら、圧力誘起相転移による流動性発現メカニズムの詳細については明らかとなっていない。さらに、加圧(成形)時の流動/レオロジー特性については全く検討されていない。

2. 研究の目的

ポリカプロラクトン(PCL)とポリ乳酸(PLA)からなる生分解性高分子ブロック共重合体は、加圧により相分離(固体)状態から相溶流動状態へ可逆的に相転移するため、ポリ乳酸の融点(T_m : 170°C)よりはるかに低い 70°C 付近で流動し成形することができる。本研究では、種々の PCL 誘導体(ガラス転移温度 T_g : <-30°C)をソフトセグメントに、PLA (T_g : ~55°C)をハードセグメントとするブロック共重合体を逐次開環重合によって化学合成する。PCL は融点を 60°C に持つ結晶性高分子であり、PLA とのブロック共重合体については、PCL の結晶が溶融する 60°C 以上に加熱しなければ加圧下で流動しない。そこで、PCL 側鎖に置換基などを導入することにより、PCL を非晶化させた PLA とのブロック共重合体を合成する。得られた共重合体の加圧化での流動特性変化を、キャピラリーレオメータを用いて種々の圧力および温度下で観察し、加圧流動メカニズムの解明およびブロック共重合体の構造とその流動特性の相関を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、Mayes が提唱した Compressible Regular Solution (CRS) model theory を用いた理論的アプローチによって、ブロック共重合体の設計を行い、圧力誘起相転移を決定する熱力学的パラメータを明らかにする。そして、これまで検討されてない圧力誘起相転移に起因するブロック共重合体のレオロジー特性変化を、キャピラリーレオメータを用いて動的に評価する。そして、ブロック共重合体の化学構造や微細構造と加圧流動特性との相関を実験的に明らかにする。

4. 研究成果

CRS model theory を組成で二次微分した式は温度と組成の関数となる。ここで、reduced density (単位質量あたりの密度)や solubility parameter は温度によって決まる。AB ブロック共重合体において、A と B のモル分率の和は 1 となるため、CRS model theory の 2 次微分式は組成の二次方程式となる。そして、モル分率が 0 から 1 の範囲に解を与える場合は、その点がスピノーダル点となる。これによりスピノーダル曲線が得られ、上に凸となる場合に upper disorder-to-order transition (UDOT) となる圧力誘起相転移が期待できる。ここで reduced density は Sanchez-Lacombe の式により thermal expansion coefficient を決定して求めた。また、solubility parameter は group contribution 法によって決定した。

PCL の結晶化を阻害するために側鎖にメチル基やエチル基をグラフトした PCL 誘導体と PLLA のブロック共重合体について相図を予測したところ、170°C 付近を上限とする UDOT 型の相分離曲線が得られた。ソフトセグメントである PCL 誘導体のガラス転移温度は -50°C から -30°C であり、室温で流動するアモルファス高分子であった。一方、ハードセグメントである PLLA の同温度は 55°C であることから、これらのブロック共重合体は、室温付近で

成形可能と考えられる。

合成したブロック共重合体の低温成形性は、種々の圧力下でキャピラリーレオメータを用いて評価した。その結果、非晶性の PCL 誘導体と PLLA からなるブロック共重合体は全て室温付近で流動し、低温成形性を示すことが確認できた。そして、ブロック共重合体の化学構造、組成、および分子量が圧力誘起相転移に密接に関連していることがわかった。

特に、PCL 主鎖の異なる位置にメチル鎖をグラフトした PCL 誘導体 3 種と PLLA のブロック共重合体を合成し、加圧下での低温流動性を検討した。その結果、メチル基の導入位置によって圧力応答性や得られた成形体の力学物性が変化することが明らかとなった。PCL の 3/5 位炭素にメチル基を導入した PCL 誘導体と PLLA のブロック共重合体は、PCL の 4 位あるいは 6 位にメチル基を導入したブロック共重合体と比較して、より低温で加圧流動した。これら 3 種のブロック共重合体は、ソフトセグメントが構造異性体である。CRS model theory を用いた場合、group contribution 法によって種々のパラメータを決定するため、構造異性体の区別はできない。つまり、CRS model theory は圧力相転移を示す高分子ペアを予測するために用いられているが、必ずしも化学構造と低温流動性を検証できるものではないことがわかった。

本検討で得られた 3 種のブロック共重合体の異なる圧力誘起相転移/低温流動は、ソフトセグメントである PCL 誘導体の自由体積あるいは reduced density がメチル基の位置によって異なるためであると推察される。今後、これら 3 種のブロック共重合体の密度を測定することによって、さらに化学構造と圧力誘起相転移の相関に関する詳細な理解が可能と考えられる。また、本検討では、AB 型ジブロック共重合体の検討を主に行なってきたが、ABA トリブロック共重合体や、星型テトラブロック共重合体では同じ分子量や組成でも低温流動性や成形体の力学物性が異なった。得られた結果から、圧力誘起相転移は高分子の化学構造のみによって説明されるものではなく、分子構造によって決定される密度や自由体積と合わせて考慮しなければならないことが明らかとなり、これらを包括的に検討することによって高分子多相系の圧力誘起相転移の理解を進めていく必要がある。

また、PCL 誘導体以外に、poly(trimethylene carbonate) (PTMC, ガラス転移温度 -20°C) をソフトセグメント、PLLA をハードセグメントとするブロック共重合体 (PTMC-*b*-PLA) についても、圧力誘起相転移による低温流動を検討した。50 MPa の加圧下、 40°C で粘度が急激に低下 (流動) することがわかった。得られた成果は国際学術誌 J. Mater. Chem. A に掲載され、2022 年度の paper of hot papers に選出された。

汎用プラスチックとして利用されている高分子材料のほとんどは熱可塑性樹脂であり、加熱により流動する。一方、本研究対象であるバロプラスチックは、加熱ではなく加圧によって流動する圧力可塑性高分子である。これまで、圧力誘起相転移を利用した常温成形については定性的な検討のみが行われており、加圧下での流動特性については全く研究されておらず、流動性を決定する要因や、操作条件の依存性などに関する知見は無い。よって、本研究の独自性や学術的意義は非常に高い。また、この圧力可塑性高分子は他に類を見ない新規高分子材料であり、新規用途展開が期待されるため、創造性も極めて高い。例えば、上述のブロック共重合体は生分解性であり、常温成形できることから、耐熱性や耐有機溶媒性に乏しい薬物などを、その生理活性を損なうことなく常温成形により複合化できる。さらに、分解によって内包薬物を徐放することも可能であるため、薬物送達システムにおける新規マトリクスとして期待されている。

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 1件）

1. 著者名 Ikuo Taniguchi,* Thao Thi Thu Nguyen, Kae Kinugasa, and Kazunari Masutani	4. 巻 10
2. 論文標題 A Strategy to Enhance Recyclability of Degradable Block Copolymers from Renewables by Introducing Low-Temperature Formability	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 25367-25754
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ta06036a	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 谷口育雄	4. 巻 59
2. 論文標題 圧力可塑性高分子	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 49-55
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 谷口育雄
2. 発表標題 低温成形可能な生分解性高分子 低温流動メカニズムと可能性
3. 学会等名 化学関連支部合同九州大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口育雄
2. 発表標題 低温で成形可能な生分解性高分子の創成とその可能性
3. 学会等名 高分子同友会勉強会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yurino Nakayama, Nguyen Thi Thu Thao, Kae Kinugasa, Ikuo Taniguchi
2. 発表標題 Mechanism of Low-Temperature Formability of Poly(trimethylene carbonate)-b-Polylactide Block Copolymers
3. 学会等名 Pachifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山ゆりの、豊田摩理子、谷口育雄
2. 発表標題 圧力可塑性高分子の構造と圧力相転移の相関
3. 学会等名 化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口育雄
2. 発表標題 低温成形可能な生分解性高分子 ~設計・特性・応用~
3. 学会等名 ポリマーフロンティア21 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口育雄
2. 発表標題 常温成形可能な生分解性プラスチック
3. 学会等名 江蘇 - 日本新マテリアルオンライン技術説明会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口育雄
2. 発表標題 低温成形可能な生分解性高分子の可能性
3. 学会等名 2020繊維学会秋季研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口 育雄、衣笠 佳恵、グエン タオ
2. 発表標題 低温成形可能な生分解性ブロック共重合体の圧力誘起相転移と低温流動の相関
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日岡侑里、谷口育雄
2. 発表標題 生分解性ブロック共重合体の化学構造と圧力誘起相転移の相関
3. 学会等名 化学工学会岡山大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日岡侑里、谷口育雄
2. 発表標題 ポリカプロラクトン誘導体とポリL乳酸ブロック共重合体の化学構造と圧力誘起相転移
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Neha Sharma、谷口育雄
2. 発表標題 Plasticizing effect of degradable block copolymers with low-temperature formability
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 多田啓人、谷口育雄
2. 発表標題 Poly(1,5-dioxepan-2-one)-b-poly(L-lactide)の加圧下での流動特性
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷口育雄
2. 発表標題 圧力可塑性高分子：パロプラスチック
3. 学会等名 繊維学会関西支部記念講演（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 技術情報協会	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 506
3. 書名 生分解,バイオマスプラスチックの開発と応用	

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 196
3. 書名 持続可能社会をつくるバイオプラスチック	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------