

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05638

研究課題名(和文) 精密ブロック共重合法による高伸張ポリ乳酸系プラスチック新素材の開発

研究課題名(英文) Development of high elongation plastic material based on poly(lactic acid)s with well-defined structure by precise block copolymerization

研究代表者

門多 丈治 (Kadota, Joji)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究室長

研究者番号：40416350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：酵素を模倣した高活性な酸塩基有機重合触媒を開発し、分子量と一次構造を正確に制御した、“精密ポリ乳酸”の定量的合成を可能としている。この精密重合法を基盤として種々ブロックコポリマーのブロック比、分子量の制御を試み、ポリ乳酸系の精密ブロック共重合法を確立した。また、合成したブロックコポリマーの構造と物性の関係を調べ、市販ポリ乳酸に少量添加することで、ブリードアウトせず、柔軟性と高強度を両立させた高伸張ポリ乳酸系プラスチック新素材の候補を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

独自の精密合成技術を基盤として、従来法では困難な高強度と柔軟性を両立させた強靱ポリ乳酸系プラスチック材料を開発した。学術的には酸触媒と塩基触媒が共同的に働く新しい反応機構を提唱している。また、一次構造を高精度に制御し、その構造と物性の関連を明確化することで、高伸張性発現メカニズムを明らかにすることができた。得られた知見は、バイオマス、生分解性プラスチックを扱う企業への技術移転や、製品のトラブル防止策に貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：A new organocatalytic system inspired by enzyme was developed to give a variety of “precise poly(lactic acid)s” with exactly controlled molecular weight and designed primary structures quantitatively. A precise block copolymerization of poly(lactic acid)s system was investigated based on this catalytic system. First, it was found that block ratio and molecular weight of various block copolymers was controlled easily by selection of corresponding initiators, terminators, monomer/initiator ratio and monomer types by this precise polymerization method. Then, the relationship between structure and physical properties of the synthesized block copolymer was studied. As a result, several industrial candidates for a new plastics material consist of poly(lactic acid)s have been discovered by adding a small amount of designed block copolymer to commercially available poly(lactic acid)s that achieves both flexibility and high strength without bleeding out.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：ポリ乳酸 精密合成 有機触媒 プラスチック ブロック共重合 伸張性 強靱性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 廃プラスチック問題の解決策として、生分解性かつバイオマス由来のポリ乳酸への置換が望まれている。この数年の間に、世界規模で既存プラスチックからポリ乳酸への代替が目ざされており、バイオマスプラの使用を促進させる法律が制定されてきている。しかし、ポリ乳酸は脆く、強度を保持したまま柔軟性を向上させることが難しいため、期待通りには既存プラスチックの代替は進んでいない。

(2) 脆さを克服するための従来の研究では、可塑剤添加、柔軟高分子とのブレンド、分子量増大が試みられているが、いずれも強度低下、ブリードアウト、成形性低下等の欠点を伴う。根本的な柔軟性向上方法として、ブロック共重合による柔軟鎖の導入が有望視されているが、柔軟性の発現にはブロック比・配列を高精度に揃える必要があり、現状で利用可能なポリ乳酸系のブロック共重合法は確立されておらず、解決すべき困難な課題となっている。

(3) 我々は2010年、酵素を模倣した高活性な有機重合触媒を開発し、従来法では困難であった、分子量と化学構造が明確に制御された“精密ポリ乳酸”の簡便な合成を可能とした。得られた精密ポリ乳酸から、これまでの常識を覆す性質や性能が次々と明らかになりつつある。

(4) この精密合成法を基盤として、ブロック比・配列を高精度に制御可能なポリ乳酸系精密ブロック共重合法を確立し、ブロック構造と物性の関係を明らかにする。同時に、柔軟性発現メカニズムを突き止め、既存プラスチック代替材料となり得る、柔軟性と高強度を両立させた高伸張ポリ乳酸系プラスチック新素材を開発する。

### 2. 研究の目的

(1) ポリ乳酸系精密ブロック共重合法の確立：可塑剤を使用せず、成形性を犠牲にしない、ブロック共重合法による柔軟なポリ乳酸材料の開発を目的とする。まず、ブロック比・配列を高精度に制御可能なポリ乳酸系精密ブロック共重合法を確立させ、一次ブロック構造と物性の関係を明らかにすることで、最終的に、高伸張ポリ乳酸系新素材の開発に繋げることを目指す。

ポリ乳酸系精密ブロック共重合法の確立：ABS等、実用化されているオレフィン系ブロック共重合に対してポリ乳酸系ポリマーでの研究例は少なく、*L-/D-*ブロック化や、柔軟鎖の導入による柔軟性の向上等、利用価値は高くても未開拓な領域が残されている。そこで、我々の精密合成法を駆使してポリ乳酸系精密ブロック共重合法の確立を目指す。「精密ブロック」とは、ブロック比誤差1%以下(例えば50.1/49.9)の精度で、広範囲(A/B=100/0~0/100)でのブロック比の制御を想定している。

一次ブロック構造と物性の関係の明確化(柔軟性、強度、耐熱性): ブロック構造の導入による力学的・熱的物性の関係を明確化し、他の構造因子(柔軟鎖種、分岐、鎖長)との相関を調べることで、柔軟性、強度、耐熱性の発現メカニズムを考察する。

(2) 高伸張ポリ乳酸系プラスチック新素材の開発：実用化に資する引張り伸び100%以上かつ引張り強度50MPa以上の高伸張ポリ乳酸系新素材の開発を最終目標とする。プラスチック用途に必要とされる耐熱性(熱分解温度300以上)成型加工性(溶融張力100mN以上)の向上についても、これまでの知見を組み合わせることで一次構造による制御を試み、脆さを克服し、強度、耐熱性も要求性能を満たす新素材を目指す

### 3. 研究の方法

(1) ポリ乳酸系精密ブロック共重合法の確立：まず、逐次モノマー添加による精密ブロック共重合に取り組み、ブロック比・配列をどこまで高精度に制御できるか、その限界に挑戦する。高伸張ポリ乳酸系新素材の開発に向けて、最適な柔軟鎖種、配合比、配列順、鎖長に焦点を絞って検討する。

直鎖 AB ブロック共重合 *L-/D-*ラクチド共重合、ラクチド/環状エステルモノマー(ラクトン、ラクタム等)共重合を試み、一次ブロック構造の高精度制御法の確立を目指す。2成分 AB ブロック化を制御できれば、柔軟鎖を含む3成分 ABC ブロック化へ発展させる。

分岐 AB ブロック共重合 分岐開始剤と AB ブロック共重合を組み合わせ、分岐 AB ブロック共重合を試みる。分岐点が架橋部位となり高強度化と高柔軟性を両立する領域を探る。

ABA ブロック共重合 ポリエチレングリコールのような柔軟な2官能マクロ開始剤を用いたラクチド重合によって、剛直/柔軟/剛直タイプの柔軟鎖導入も試みる。

(2) 一次ブロック構造と物性の関係の明確化(柔軟性、強度、耐熱性): 上記の様々な精密ブロック共重合体の力学的強度(引張り強度、引張り伸び)、熱的物性(耐熱分解性、結晶性)を評価し、構造と物性の関係を定量化する。得られた結果から、柔軟性、強度、耐熱性の向上に寄与する構造的要因を明らかにし、最適なブロック比・配列を突き止める。

(3) 高伸張ポリ乳酸系プラスチック新素材の開発(成形加工性の向上)

設計基準 柔軟性を発揮できる柔軟鎖のブロック比・配列について、各構造的因子も含めて最適値を探り出し、強度発現のため分子量 10 万以上、柔軟性発現のため、可塑剤添加法を参考に、柔軟鎖導入比 20%程度を当初の設計基準とする。

成形加工性の向上 プラスチック材料として重要な成形加工性の基礎となる熔融粘度や、紡糸性、ブロー成形性等の指標となる熔融張力を評価し、最適化を試みる。

市販ポリ乳酸用の柔軟性向上添加剤 まずは精密ブロック共重合体単独の物性を評価するが、脆さの改善が必要な市販ポリ乳酸の柔軟性向上添加剤としての性能も確認する。

以上の検討から新素材候補を絞り込み、小型押出成形、射出成形による試作を試みたい。

#### 4. 研究成果

(1) ポリ乳酸系精密ブロック共重合法の確立: まず、光学活性な L-および D-ラクチドを組み合わせた L-/D-ブロック化を試みた結果、設計通りのブロック比に制御されたブロックポリ L-/D-乳酸を定量的に得ることができた。一例として L-/D-モノマー比を 1 : 1 にすると、ブロック比がほぼ正確に小数点一桁以内の精度で 50/50 のブロック共重合体を得られた。直鎖状だけでなく、多官能アルコールを開始剤とすることで、高精度の多分岐長鎖 L-/D-ブロック化にも成功した。得られたブロックポリ L-/D-乳酸は理想的なステレオコンプレックスを形成して結晶化度が高く、融点も 200 以上に達し、安定なエンブラ領域の耐熱性を達成できた。また、剛直/柔軟鎖からなる ABA ブロックコポリマーは大幅に柔軟性が向上しており、高伸張性ポリ乳酸の開発に繋がる手掛かりを得た。

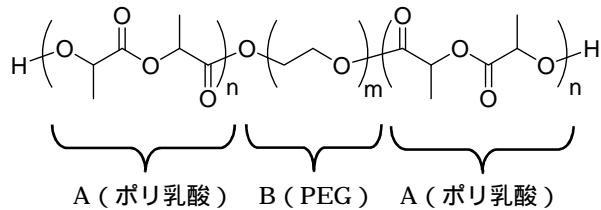


図1 ABA ブロックコポリマーの化学構造

(2) 一次ブロック構造と物性の関係の明確化(柔軟性、強度、耐熱性): 剛直鎖と柔軟鎖から成るブロックコポリマーの精密合成に重点を置き、その鎖長、ブロック比率と柔軟性の関係について検討した。まず、柔軟なポリエチレングリコール(PEG)を開始剤として、両末端にポリ乳酸を結合させた、剛直-柔軟-剛直配列の ABA ブロックコポリマーを精密合成した。A/B/A 比は、用いる PEG の分子量(B 成分) ポリ乳酸の重合度(A 成分)によって制御可能であることを確認し、最小 16,000 (7,000/2,000/7,000) ~ 最大 52,000 (25,000/2,000/25,000) までの分子量範囲のものを得た。得られた ABA ブロックコポリマーを、市販ポリ乳酸に 5~20 重量%添加し、その熱分析を行った。降温過程の再結晶化による発熱ピークに注目すると、市販ポリ乳酸は 101、7.8J/g の小さな発熱であるのに対し、ブレンドフィルムでは 107、37.3J/g の大きな発熱が観測された。また、昇温過程では、市販ポリ乳酸ではガラス転移温度(60)および冷結晶化ピーク(101、19.4J/g)が見られたのに対し、ブレンドフィルムではガラス転移温度、冷結晶化ピーク共に見られなかった。これは、ブレンドフィルムが降温過程で結晶化が完了し、結晶性が高いことを意味している。比較参照の PEG 単独を添加した場合も同様に結晶性が向上しており、ブロックの両末端鎖と市販ポリ乳酸の親和性が強度向上と高伸張性の要因であることが明らかとなった。

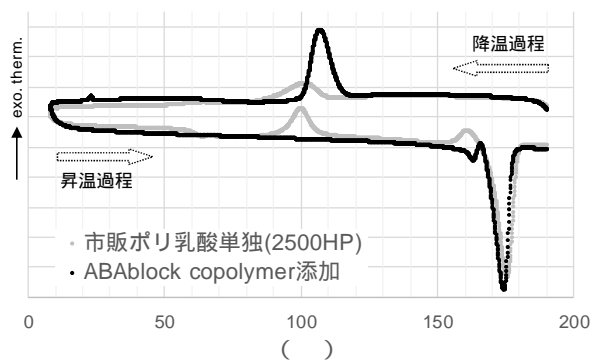


図2 ABA ブロック共重合体添加 PLA の DSC チャート

(3) 高伸張ポリ乳酸系プラスチック新素材の開発(成形加工性の向上): 柔軟鎖としてのポリエチレングリコール(PEG)と剛直なポリ乳酸(PLA)から成るブロックコポリマーの PEG 比率を高め、分子量をより小さくすることで一層の高強度化と高伸張性を目指し、既存プラスチックの代替素材として実用性のある高伸張性ポリ乳酸の開発を試みた。まず、溶媒を使用しないバルク重合法で、ブロック比・分子量を制御したブロックコポリマーの精密合成を試みた結果、溶液重合より短時間(24時間 1時間) 分子量分布 1.02 で定量的に反応が進行し、非常に精密に一次構造を制御可能なことが分かった。この方法によって PEG 比が大きく分子量が数千~5万程度のブロックコポリマーを揃えることができた。得られたブロックコポリマーを、市販ポリ乳酸に 5~20 重量%添加し、その引張特性(強度、伸び)を評価した結果、強度をほぼ維持し

たまま大幅に伸びが向上することが分かり、成形材料として最適なブロック比、分子量、および配合比を見出すことに成功した。

以上、ポリ乳酸系精密ブロック共重合法を確立し、一次ブロック構造と物性の関係の明確化することができた。その結果、高強度と高伸張性を両立させる機構を見出すことができた。それらの知見を基に、高伸張ポリ乳酸系プラスチック新素材の開発に成功した。今後、本研究成果を元に、バイオマス材料としてポリ乳酸系プラスチックの普及に繋がることを期待される。

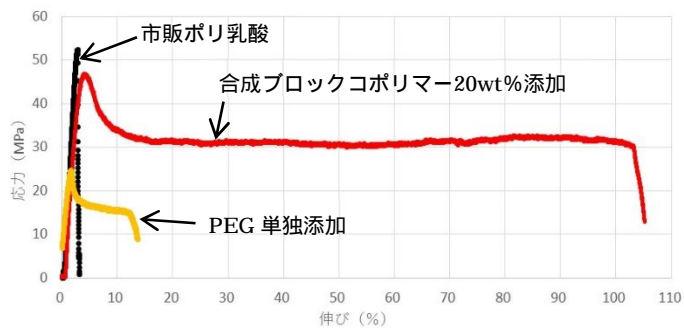


図3 ABAブロックコポリマー添加フィルムの引張試験

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 矢野詩織, 門多丈治, 岡田哲周, 平野寛
2. 発表標題 酸塩基有機触媒によるポリ乳酸/ポリエチレングリコールブロック共重合体の精密合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野詩織, 門多丈治, 岡田哲周, 平野寛
2. 発表標題 酸塩基有機触媒によるブロック共重合体の精密合成と強靱バイオマスプラスチックの物性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022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
研究分担者	平野 寛  (Hiroshi Hirano)  (10416349)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・総括研究員   (84431)	
研究分担者	岡田 哲周  (Akinori Oada)  (70633650)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員   (84431)	

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
---------	---------