

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750255

研究課題名(和文) 菌産生ポリエステル用高性能結晶核剤の開発

研究課題名(英文) Development of a bio-based nucleating agent for bacterial polyesters

研究代表者

辻本 敬 (Tsuji moto, Takashi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90425041

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：菌産生プラスチックであるポリヒドロキシアルカネート(PHA)の普及の課題となっている迅速、かつ高効率な結晶化に対応できる添加剤の開発を目的にヒマシ油をコアとする分岐状ポリ乳酸を合成した。PHAに少量の分岐状ポリ乳酸を添加したフィルムの結晶化挙動を調べたところ、PHA単独と比較して著しく結晶化が促進した。また、結晶化促進作用は分岐状ポリ乳酸の分子量に依存した。更に分岐状ポリ乳酸を添加することでPHAが著しく微細化し、分岐状ポリ乳酸が結晶核として作用していることがわかった。以上の結果より、再生可能資源からなる分岐状ポリ乳酸がバイオマスプラスチック用添加剤として有望であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, the nucleation effects of the branched poly(lactic acid) with castor oil core on the crystallization behaviors of a bacterial polyester, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), were investigated by a differential scanning calorimetry and a polarized optical microscopy. The branched poly(lactic acid) enhanced the crystallization of PHBV compared with linear poly(lactic acid). By the addition of the branched poly(lactic acid), the crystallization of PHBV was completed during cooling process from the melt at 10 °C/min. The crystallization half time of PHBV/the branched poly(lactic acid) blends decreased significantly, and the spherulite size of PHBV became much smaller than that of neat PHBV.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：再生可能資源 バイオマスプラスチック ポリヒドロキシアルカン酸 分岐状ポリマー 結晶核剤

1. 研究開始当初の背景

環境に対する関心が高まるにつれ、高分子分野においても環境調和型高分子材料の開発が切望されている。バイオマスからつくられる樹脂(バイオマスプラスチック)は再生可能な植物資源を原料に合成され、温室効果ガスの削減や化石資源への依存の低減に貢献する材料として期待されている。しかし、汎用プラスチックと比較して性能や機能が十分ではなく、生成プロセスが多段階、かつ高コストであるため、現状においてはバイオマスプラスチックの実用的利用は限定的である。

バイオマスプラスチックの一種であるポリヒドロキシアルカン酸(PHA)は細菌や古細菌が細胞内封入体として産生し、バイオプロセスのみで生産される。硬質で耐水性、ガスバリア性に優れるため、汎用の石油由来プラスチックの代替材料として期待されている。PHAの中でヒドロキシ酪酸のホモポリマーであるPHBは耐衝撃性が低いため、吉草酸やヘキサ酸との共重合化(PHBV、PHBH)による改善が検討されている。近年の代謝工学の発展により菌体から様々な共重合組成のPHAの生産が可能となった。一方、生合成手法の発展と比較し、PHAの物性改善に関する研究は少ない。これはPHA共重合体のガラス転移温度が室温以下であり、結晶化が遅いという性質が一因に挙げられている。

2. 研究の目的

本研究の目的は菌産生ポリエステルの普及の課題の一つである迅速、かつ高効率な結晶化に対応する添加剤を開発することである。また、再生可能なバイオマスから結晶核剤を合成しその結晶化挙動を詳細に調べることで、バイオベース結晶核剤の高性能化を目指す。

3. 研究の方法

(1) 分岐状ポリ乳酸の合成

L-ラクチドとヒマシ油の混合物に触媒としてオクチル酸スズを添加し130で加熱した。24時間後、生成物を少量のクロロホルムに溶解させ、エタノールに添加することで精製した。生成物の同定は¹H NMRとSECで行った。

(2) 分岐状ポリ乳酸添加PHBVフィルムの作製

菌産生ポリエステルとしてヒドロキシ酪酸とヒドロキシ吉草酸の共重合体(PHBV)を主に用いた。PHBVと分岐状ポリ乳酸(5wt%)をクロロホルムに溶解させ、ガラス板上にキャストした。その後、175で10分間加圧することで分岐状ポリ乳酸添加PHBVフィルムを作製した。

4. 研究成果

(1) 分岐状ポリ乳酸の合成

植物油の一つであるヒマシ油の水酸基を開始点に利用し、ラクチドの開環重合により分岐状ポリ乳酸を合成した。本反応ではヒマシ油とラクチドの仕込み比を変化させることにより分岐状ポリ乳酸の分子量やガラス転移温度、融点などの制御が可能であった。また、D,L-ラクチドを用いて合成した分岐状ポリ乳酸は結晶化せず、非晶性であった。

(2) 分岐状ポリ乳酸添加PHBVフィルムの非等温結晶化測定

示差走査熱量計(DSC)を用いた非等温結晶化測定により分岐状ポリ乳酸がPHBVの結晶化に与える影響を調べた(Figure 1)。溶融状態からの冷却過程ではPHBV単独は結晶化せず、その後の昇温過程において40付近に低温結晶化に由来するピークが見られた。直鎖状ポリ乳酸を添加した場合には冷却時にブロードな溶融結晶化に由来するピークが観察されたが、昇温過程においても結晶化が進行した。一方、分岐状ポリ乳酸を添加したサンプルでは冷却過程にのみ結晶化が進行した。これは分岐状ポリ乳酸を添加することでPHBVの結晶化が促進され、冷却時に結晶化が完了していることを示している。また、結晶化促進効果は分岐状ポリ乳酸の分子量に依存することがわかった。さらにD,L-ラクチドを用いて合成した分岐状ポリ乳酸を添加した場合にも同様の挙動が観察された。

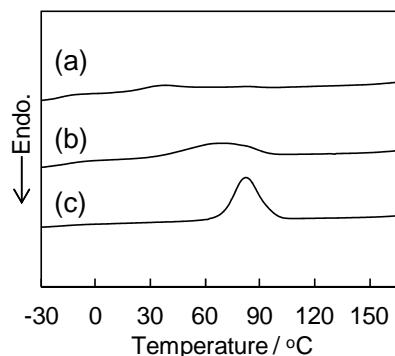


Figure 1. DSC curves of nonisothermal crystallization for (a) neat PHBV, (b) PHBV/linear poly(lactic acid) (5 wt%), (c) PHBV/branched poly(lactic acid) (5 wt%). Cooling rate is 10°C/min.

(3) 分岐状ポリ乳酸添加PHBVフィルムの等温結晶化測定

結晶化メカニズムを調べるために等温結晶化測定を行った。溶融状態から所定の温度に急冷し結晶化が完了するまで保持した。PHBV単独ではゆっくりと結晶化が進行し、結晶化に60分以上を要した。一方、分岐状ポリ乳酸を添加した場合には、迅速に結晶化し、結晶化時間が著しく短縮した。そこでAvramiの式(式1)を用いて解析を行った。

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log K + n \log t \quad (\text{式 1})$$

Avrami の式は結晶化時間(t)とその時間における相対結晶化度(X_t)の関係を示し、 K は結晶化速度定数、 n は結晶化メカニズムに関する定数 (Avrami 指数) である。 $\log t$ に対して $\log[-\ln(1-X_t)]$ をプロットし、得られた直線の切片と傾きから結晶化速度定数と Avrami 指数を求めた (Figure 2)。PHBV 単独の Avrami 指数は 1.64 ~ 1.67 であったが、いずれの温度においても分岐状ポリ乳酸を添加することで Avrami 指数は増大した。さらに結晶化速度定数も大きくなった。これは分岐状ポリ乳酸の添加により PHBV の結晶化が拡散律速から界面律速に変化したためと考えられる。

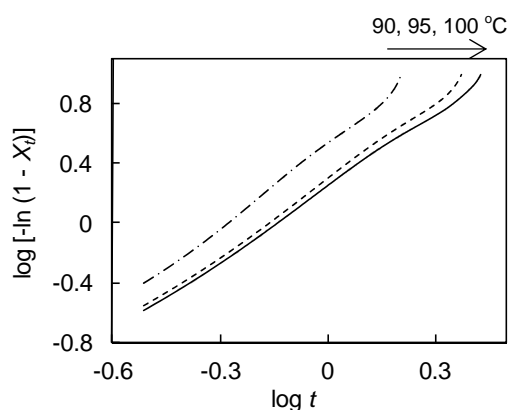


Figure 2. Isothermal Avrami plots of PHBV/branched poly(lactic acid) (5 wt%).

4) 偏光顕微鏡観察

溶融状態からの PHBV の結晶化を偏光顕微鏡により観察した (Figure 3)。PHBV と分岐状ポリ乳酸のいずれも 175 °C では溶融しており均一であったが、PHBV 単独では冷却後

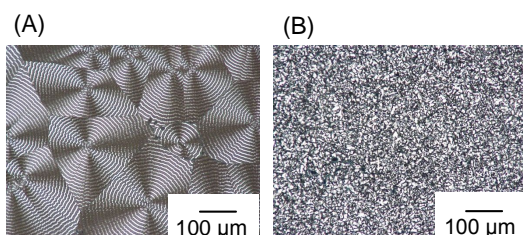


Figure 3. Polarized optical micrographs of (A) neat PHBV, (B) PHBV/branched poly(lactic acid) (5 wt%).

に徐々に結晶化が進行し、60 分後に直径約 200 μ m の球晶が観察された。一方、分岐状ポリ乳酸を添加したサンプルでは冷却開始 2 分後には結晶化が完了し、結晶のサイズも著しく微細化することがわかった。これは分岐状ポリマーが増核剤として作用していることを示唆している。

以上の結果より、ヒマシ油をコアとする分岐状ポリ乳酸が PHBV 中で良好に分散し、

PHBV の結晶化を著しく促進することがわかった。また、分岐状ポリ乳酸は結晶核として作用し、PHBV 結晶を微細化させた。これはヒマシ油をコアとする分岐状ポリ乳酸が菌産生ポリエステルである PHA の結晶核剤として有望であることを示している。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. T. Tsujimoto, Y. Haza, Y. Yin, H. Uyama, Synthesis of branched poly(lactic acid) bearing a castor oil core and its plasticization effect on poly(lactic acid). *Polymer Journal*, **2011**, *22*, 620-626.

2. T. Tsujimoto, E. Ohta, H. Uyama, T. Endo, Biocomposites from epoxidized soybean oil and cellulose ultrafine fibers. *Network Polymer*, **2011**, *32*, 78-82.

3. N. Hosoda, E. Lee, T. Tsujimoto, H. Uyama, Phase separation-induced crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by branched poly(lactic acid). *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, *52*, 1548-1553.

4. T. Tsujimoto, E. Ohta, H. Uyama, Bio-based composites from plant oil and cellulose gel. *Network polymer*, **2013**, *34*, 85-89.

5. N. Hosoda, T. Tsujimoto, H. Uyama, Green composite of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) reinforced with porous cellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2014**, *2*, 248-253.

〔学会発表〕(計 9 件)

1. 西尾俊平、辻本 敬、宇山 浩、ポリ乳酸の結晶成長を誘起するバイオベース分岐状ポリマー、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月

2. 西尾俊平、辻本 敬、宇山 浩、寺田貴彦、分岐状バイオポリマーの添加によるポリ乳酸の結晶化挙動、第 57 回高分子研究会、兵庫県民会館、2011 年 7 月

3. 細田 直、李 恩恵、辻本 敬、宇山 浩、植物油脂をコアとする分岐状ポリ乳酸の合成とバイオマスプラスチック用添加剤としての応用、第 60 回高分子学会討論会、岡山大学、2011 年 9 月

4. 西尾俊平、辻本 敬、宇山 浩、植物油脂をコアとする分岐状ポリ乳酸のポリ乳酸への添加効果、第 60 回高分子学会討論会、岡山大学、2011 年 9 月

5. T. Tsujimoto, Y. Haza, Y. Yin, H. Uyama, Synthesis of branched poly(lactic acid) bearing a castor oil core and its plasticization effect on poly(lactic acid).

The 12 th Pacific Polymer Conference, Jeju
Korea, 2011 年 11 月

6. 西尾俊平、辻本 敬、宇山 浩、分岐状バイオベースポリマーを基盤とする高性能ポリ乳酸用添加剤の開発、エコマテリアル研究会設立 20 周年記念シンポジウム、東京大学、2012 年 3 月

7. 細田 直、辻本 敬、宇山 浩、分岐状ポリ乳酸を添加したポリヒドロキシアルカノエートの結晶化挙動、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月

8. 細田 直、辻本 敬、宇山 浩、ポリヒドロキシアルカン酸とセルロースを利用したオールバイオマスコンポジットの開発、第 62 回高分子学会討論会、金沢大学、2013 年 9 月

9. 宇山 浩、細田 直、羽座良美、西尾俊平、李 恩恵、辻本 敬、分岐状ポリ乳酸によるバイオマスプラスチックの改質、金沢大学、2013 年 9 月

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：脂肪族ポリエステル系樹脂組成物

発明者：宇山 浩、細田 直、辻本 敬、鈴木 紀之

権利者：株式会社 カネカ

種類：特許

番号：特開 2013-57039

出願年月日：平成 23 年 9 月 9 日

国内外の別： 国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

辻本 敬（大阪大学大学院工学研究科）

研究者番号：90425041