

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009-2012

課題番号：21350124

研究課題名（和文）

分岐状ポリ乳酸の精密合成と応用

研究課題名（英文）

Precise Synthesis and Applications of Branched Poly(lactic acid)

研究代表者

宇山 浩 (HIROSHI UYAMA)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70203594

研究成果の概要（和文）：

核にヒマシ油、枝にポリ乳酸鎖を有する多分岐ポリ乳酸（分岐状ポリエステル）の精密合成技術の開発とその応用について検討した。乳酸やラクチドをモノマーとする重合系において、分岐状ポリエステルの精密重合技術を確立した。分岐状ポリエステルの分子量や熱的特性はヒマシ油とラクチドの仕込みにより制御し、分岐状ポリエステルの用途開発に向けた末端修飾技術を開発した。得られた分岐状ポリエステルをポリ乳酸や微生物産生ポリエステルなどのバイオマスプラスチックに添加したところ、可塑化あるいは結晶化が促進され、分岐状ポリエステルがバイオマスプラスチックの物性を向上させることが見出された。

研究成果の概要（英文）：

Precise synthesis of hyperbranched poly(lactic acid)s (branched polyesters) from renewable resources and their applications have been examined. For the branched polyesters with the core of castor oil and the branch of poly(lactic acid), their precise synthesis was achieved by using lactic acid and lactide as monomer. The molecular weight and the thermal properties of the branched polyesters were controlled by the feed ratio of lactide and castor oil. Terminal functionalization of the branched polyesters was made for their applications. Physical properties of biomass plastics such as poly(lactic acid) and bacterial polyester were efficiently improved by the addition of only a small amount of these branched polyesters derivatives.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2010 年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2011 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：ポリ乳酸、可塑剤、結晶核剤、分岐ポリマー、バイオマス、バイオプラスチック、ヒマシ油、微生物産出ポリエステル

1. 研究開始当初の背景

温暖化ガス (CO₂) 排出量の増大に基づく地球温暖化の防止に向け、バイオマスを利用したエネルギー及び材料開発は社会的に強

く求められている技術である。バイオマスからつくる樹脂 (バイオプラスチック) は、その多くが生分解性を志向した環境調和型材料として開発されてきたが、最近 CO₂ の発

生抑制（カーボンニュートラル）及び化石資源の節約の観点から植物由来（Bio-Based）に役割が変化しつつある。また、バイオマスアジア構想に基づき、偏在している石油資源依存度の低減（安全保障）、工業原料を育成する新産業の創生による農村部の活性化に寄与できる点でバイオプラスチックの普及は社会的要請が高い。しかし、バイオプラスチックの性能及び機能は限定的であり、しかも生産プロセスは多段階かつ高コストであるため、バイオプラスチックの代表例であるポリ乳酸の市場シェアは約0.2%に過ぎない。そのため、バイオプラスチックの普及には高性能化（付加価値の向上）が必要である。

ポリ乳酸はポリスチレンやPETと同等の優れた透明性、剛性を有し、燃焼カロリーがポリオレフィンの約半分といった長所を有する。また、射出成形、押出成膜（シート、フィルム）、ボトル成形、繊維化といった様々な成形加工が可能である。しかし、耐衝撃性が低い（射出成形品、シート成形品で課題）、硬い（柔軟性を必要とするフィルム用途への展開で課題）、耐熱性が低い（射出成形品、未延伸シート等で課題）、結晶化速度が遅い（射出成形（成形サイクル、ヒケ、ボイド）で課題）、高コスト（利用と普及のための最大の課題）といった短所が指摘されている。これらの課題を克服するためには、樹脂の性質を十分に理解した上でその特性を引き出すための基盤技術を開発することが求められる。

研究代表者は油脂を基盤とする新規バイオプラスチックを系統的に研究し、この一連の研究を油脂-ポリ乳酸コンジュゲート（分岐状ポリエステル（多分岐ポリ乳酸））へ展開した。これまでの予備検討により、アモルファスの液状分岐状ポリ乳酸を合成し、ポリウレタン原料に利用することでバイオベースポリウレタン（植物ポリウレタン）を開発した。本研究では分岐状ポリエステルの精密合成とポリ乳酸、微生物産生ポリエステル用の添加剤への応用を検討した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上述の分岐状ポリエステルによるポリ乳酸をはじめとするバイオベースポリマーの結晶化、可塑化機能を詳細に検討し、更にその機能発現のメカニズムを明らかにすることで、バイオベースポリマー用の高性能結晶核剤、可塑剤を開発することである。

3. 研究の方法

分岐状ポリエステルはヒマシ油と乳酸（あるいはラクチド）から合成した。分岐状ポリエステルや分岐状ポリエステルの添加したコンパウンドの熱的性質はDSCを用いて調

べた。また、コンパウンドをフィルム化したサンプルの機械的特性、熱的性質は引っ張り試験機、動的粘弾性装置を用いて評価した。

4. 研究成果

分岐状ポリエステルの合成には開始剤にヒマシ油、モノマーにL-ラクチド（LLA）あるいはL-乳酸を用いた。水酸基を開始点とするラクチドの重合に触媒としてよく用いられるオクチル酸スズ（II）を本研究でも用いた。分岐状ポリエステルの構造は¹H NMRにより同定した。反応前にみられた3.6 ppmのヒマシ油の水酸基の α -メチン基由来のピークが反応後には消失し、4.9 ppmにシフトした。また、乳酸鎖の末端水酸基の α -メチン基由来のピークが4.4 ppmにみられた。これらの結果からヒマシ油の水酸基を開始点に重合が進行していることがわかった。¹H NMRにより求めた分岐鎖の平均重合度は、ヒマシ油に対するラクチドの仕込み比が50の場合、14であり、これは計算値（16）に近い値となった。ポリマーの分子量をポリスチレンスタンダードを利用したSEC測定により求めた。モノマーにL-ラクチドを用いた場合、分子量は仕込み比により直線的に増加した。これより、ヒマシ油をコアとする分岐状ポリマーの分子量はヒマシ油とラクチドの仕込み比により制御可能であることがわかった。得られたポリマーの分子量分布は1.6から2.1の間であった。

また、乳酸をモノマーに用いた場合にはスズ系触媒存在下、乳酸とヒマシ油を加熱攪拌することにより重合を行った。一般に乳酸からポリ乳酸への直接重縮合は困難といわれているが、本研究においては段階的に反応温度や圧力を変化させることで反応を効率よく進行させる条件を探索した。¹H NMR測定により求めた分子量は乳酸の仕込み量の増加に伴い、生成する分岐状ポリエステルの分子量が増加した。

次にDSCにより分岐状ポリエステルの熱的特性を調べた。ポリ乳酸はガラス転移温度（T_g）が58°C、融点（T_m）が167°Cである結晶性ポリマーである。分岐状ポリエステルは仕込み比を変えた全てのサンプルで、2nd heatingにおいてT_gとT_mがみられた。また、100%結晶化したポリ乳酸の融解エンタルピー（93.7 J/g）に基づいて、分岐状ポリエステルの融解ピークから結晶化度（X_c）を求めた。これらは仕込み比のラクチドの割合の増加に伴って、徐々に上昇していることがわかった。分岐状ポリエステルのT_gとT_mはポリ乳酸の値よりも低く、T_gは分岐状と直鎖状に大きな差がみられた。分岐状ポリエステルのX_cはポリ乳酸（45%）よりも低かった。

分岐状ポリエステル（分岐状ポリエステル）の末端水酸基への機能団の導入は酸無水

物を用いて行った。酸無水物として無水酢酸、無水安息香酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸を用い、ピリジン中、100°C、2時間の条件で反応を行った。¹H NMRにより末端構造を調べたところ、ほぼ定量的にアシル化されていた。本研究では100%の導入のみを検証したが、この結果から分岐状ポリマーと酸無水物の仕込み比により、末端導入率の制御も可能であることが強く示唆された。

末端を修飾した分岐状ポリエステルを熱的性質をDSCで評価した。いずれの場合も末端未修飾の分岐状ポリエステル(BP)と比較して、ガラス転移温度と融点は高くなった。融解エンタルピーも末端酢酸のサンプル以外でBPより低くなる傾向が見られた。

分岐状ポリエステルを利用するバイオベースポリマーのコンパウンド技術への展開を検討した。ポリ乳酸(PLLA)は穀物類の発酵により得られる乳酸を原料として合成され、高い生分解性、透明性、機械的強度を有することから石油由来のプラスチックの代替材料として注目を集めている。しかし、現状において脆弱性や低い成形性などの問題によりPLLAの利用は限定的である。添加剤の使用による物性改善も検討されているが、従来の石油由来添加剤はPLLAとの相溶性が悪く、高い効果を得るためには数十%もの添加が必要である。また、この場合には材料の植物度が低下し、コンポスト化が困難となる。そのため、少量添加で優れた効果を発揮するPLLA用バイオベース添加剤の開発が切望されている。例えば、PLLAは透明性に優れるため、軟質フィルムなどへの応用が検討されている。PLLAの高結晶性に起因する剛直性を可塑剤の使用により軟質化することが可能であるが、添加量の増大による強度の低下が課題となっている。

上記で合成した枝鎖にポリ(L-乳酸鎖)を有する分岐状ポリエステル(BP-L)をPLLAに添加し、ホットプレス(175°C、5 MPa、10 min)でフィルムを作製した。フィルム物性に関し、PLLA単独と比較して破断ひずみが著しく向上し、5 wt%のみの少量添加で優れた可塑効果を発現することがわかった。分岐状ポリエステルが分子内に乳酸鎖を有しており、PLLAとの相溶性が良好なためと考えられる。分岐鎖長の影響について評価したところ、最大応力は変化せず破断ひずみのみが鎖長に依存し、ヒマシ油とラクチドの仕込み比を1:50で合成したBP-Lを添加した際に最大となることがわかった。PLLAへの高い分散性を有するBP-Lは力学物性を保持したまま靱性のみを改善し、PLLAに対する高い可塑化性能を有することが明らかとなった。

ポリ乳酸は結晶化が遅いため、ポリ乳酸のみでは射出成形できない。そのため、射出成形に必要な高性能結晶核剤の開発が望まれ

ている。上記で合成した末端修飾型分岐状ポリエステルをポリ乳酸に添加し、その結晶核剤としての効果を検証した。研究代表者らは既に末端フタロイル化分岐状ポリエステル(BP-Ph)がポリ乳酸用の優れた結晶核剤として作用することを見出しているが、その添加量の多さが課題である。本研究では低添加量でPLLAの結晶化を促進する添加剤の開発を目指し、末端未修飾型及び修飾型の分岐状ポリエステルを5%添加したPLLAフィルムの等温結晶化挙動を調べた。110°Cにおける半結晶化時間($\tau_{1/2}$)に分岐状ポリマーの末端構造が及ぼす影響に関し、分岐状ポリエステルを添加した多くのフィルムにおいて、 $\tau_{1/2}$ の値はPLLA単独と同等、もしくは大きくなった。以前の検討で性能の良かったBP-Phについては、5%添加フィルムでは $\tau_{1/2}$ は8分以上となり、PLLAの結晶化が抑制された。一方、トリメリット酸を末端に導入した分岐状ポリマー(BP-Tr)を添加した場合には、結晶化時間が著しく短縮された。これは5 wt%の添加量でBP-TrがPLLAの結晶化を促進したことを示している。異なる等温結晶化温度においても同様の結果が得られ、広い温度領域で結晶化促進作用が発現した。これらの結果より低添加量においてBP-TrがPLLAの結晶核剤として作用することが明らかとなった。

得られたフィルムの偏光顕微鏡観察を行ったところ、PLLA単独では徐々に結晶化が進行し、大きな球晶が形成された。一方、BP-Tr添加系ではPLLA中にBP-Trが良好に分散し、微細な結晶が観察された。また、ブレンドフィルムの引っ張り試験では、BP-Tr添加フィルムではPLLA単独と比較して応力の低下を抑制しつつ靱性が向上し、可塑化作用も有していることがわかった。BP-Phの添加系においては、添加量を15%とすることで、40秒以内に最大結晶化率の90%以上のPLLAが結晶化することがわかった。

分岐状ポリエステルの添加による微生物産生ポリエステルに対する結晶化効果を調べた。Poly((R)-3-hydroxybutyrate)(PHB)に対し、末端水酸基、重合度50の分岐状ポリエステル(BP-L-50)を5%添加したところ、50-90°Cにおいて90秒以内に最大結晶化率の70%以上のPHBが結晶化した。いずれの温度においても未添加より $\tau_{1/2}$ 値が小さくなり、結晶化促進効果が見られた。

次にPHBより結晶化しづらいPoly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)(3-hydroxyvalerate含量:5%)について分岐状ポリエステルの添加効果を調べた。分岐構造の影響に関し、片末端及び両末端水酸基のポリ乳酸をPHBVに添加したフィルムを作製し、結晶化挙動を検討した。いずれの場合の冷却過程において小さな結晶化ピー

クしか観察されず、結晶核剤としての作用は弱いことがわかった。一方、分岐状ポリエステルへの添加系では優れた結晶化促進効果が見られた。

次に分岐状ポリエステルの重合度の影響を調べた。DSC分析における1st coolingにおける結晶化温度は重合度に依存し、重合度50の場合に最大となった。等温結晶化挙動から分岐状ポリエステルの優れた増核作用が明らかとなり、50~90℃において90秒以内に最大結晶化率の70%以上のPHBVが結晶化を達成した。重合度50のサンプルを用いてAvrami式を用いて結晶化挙動を詳細に検討した。95℃での結晶化においてPHBV単独ではAvrami指数が1.64、PHBV分岐状ポリエステルの添加系では1.75となり、分岐状ポリエステルの添加によりAvrami指数が変化した。偏光顕微鏡による経時観察では、分岐状ポリエステルを添加した場合に結晶化が迅速に進み、結晶が微小化することがわかった。

一方、Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBV)に対しては分岐状ポリエステルの結晶化促進作用がほとんど見られず、また、酢酸、オクタン酸、フタル酸による末端修飾型分岐状ポリエステルも効果が見られなかった。ステアリン酸修飾型にわずかな効果が見られたが、PHB、PHBVに対する作用と比較して小さく、実用的な結晶核剤には適していなかった。このように分岐状ポリエステルの微生物産生ポリエステルの結晶核剤としての効果は、微生物産生ポリエステルの構造に大きく影響を受けることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

宇山 浩, 高性能・高機能バイオベースポリマー, 色材協会誌, 82, 461-467 (2009).

宇山 浩, 植物油脂を基盤とする機能性バイオベースポリマー, 塗装工学, 45, 30-37 (2010).

宇山 浩, 油脂を基盤とする機能性バイオベース高分子材料, 日本接着学会誌, 46, 76-81 (2010).

宇山 浩, 耐熱・耐衝撃性ポリ乳酸の開発で、ポリプロピレン並の物性と成形性を持つバイオプラスチックが実現, 高压ガス, 47(10), 26-27 (2010).

T. Tsujimoto, Y. Haza, Y. Yin, H. Uyama, Synthesis of Branched Poly(lactic acid) Bearing a Castor Oil Core and Its Plasticization Effect for Poly(lactic acid), Polym. J., 43, 425-430 (2011).

宇山 浩, バイオマスを利用した高性能バイオプラスチックの開発, ケミカルエンジニア

リング, 56, 446-450 (2011).

宇山 浩, 植物油脂をベースとしたグリーン材料の開発, 接着の技術, 31(2), 1-6 (2011).

宇山 浩, 植物油脂を基盤とする機能性バイオベースポリマー, 繊維と工業, 67, 357-360 (2011).

宇山 浩, 植物油脂を基盤とするバイオベース複合材料, 機能材料, 32(2), 37-41 (2012).

宇山 浩, 植物油脂を基盤とするバイオベース高分子材料, 機能材料, 61, 185-187 (2012).

[学会発表] (計13件)

宇山 浩, バイオマスを利用する高性能プラスチックの開発, 新産業を創る先端科学技術フォーラム2009 (招待講演), 2009年10月23日, インテック大阪

Hiroshi Uyama, New Biomass Plastics Based on Plant Oils, The 1st FAPS Polymer Congress (招待講演), 2009年10月22日, 名古屋国際会議場

Hiroshi Uyama, New Biomass Plastics Based on Plant Oils, BIT'S Third World Congress of Gene-2009 (招待講演), 2009年12月5日, 仏山(中国)

宇山 浩, バイオプラスチックの現状と課題, バイオマス技術開発支援事業セミナー (招待講演), 2010年2月26日, 千里ライフセンター

宇山 浩, 植物油脂を基盤とするバイオベース高分子材料の開発, 日本接着学会 粘着研究会第116回例会 (招待講演), 2011年6月23日, 関西大学

宇山 浩, バイオベースポリマーの研究開発動向, 高分子同友会 関西勉強会 (招待講演), 2011年9月14日, 薬業年金会館

宇山 浩, ICNP-2010, Second International Conference on Natural Polymers (招待講演), 2011年9月24日, Kottayam, India

宇山 浩, バイオマスを利用した高分子材料開発の動向, 千葉・神奈川バイオ産業広域連携事業 第2回シーズ発表会 (招待講演), 2011年11月5日, ベルサール三田

宇山 浩, バイオベースポリマーの最新研究開発動向, バイオマスエキスポ2010 (招待講演), 2011年11月19日, 東京ビッグサイト

宇山 浩, 高性能バイオプラスチックの新展開, 成形加工シンポジウム'10 (招待講演), 2011年11月13日, 神戸大学

宇山 浩, 植物油脂を基盤とするバイオベース高分子材料の開発, エポキシ樹脂技術協会第38期第3回特別講演会 (招待講演), 2011年12月1日, グランドヒル市ヶ谷

宇山 浩, 植物油脂を基盤とするバイオベースポリマー, 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (招待講演), 2012年11月11日, 名古屋大学

宇山 浩, 植物油脂を基盤とする機能性バイ

オベース高分子材料と塗料への応用, 第 20
回合同講演会並びに有機テクノロジー研究
会 (招待講演), 2012 年 12 月 18 日, アバロ
ーム紀の国

〔図書〕 (計 2 件)

宇山 浩 (植田充美、田丸 浩監修), ポリオ
ール (エコバイオリファイナリー-脱石油社
会へ移行するための環境ものづくり戦略-),
シーエムシー出版, 2010, pp246-252

宇山 浩 (角岡正弘、白井正充監修), 植物
由来高性能バイオベースポリマー材料の開
発 (高分子の架橋と分解Ⅲ), シーエムシー
出版, 2012, pp132-139

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇山 浩 (UYAMA HIROSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70203594

(2) 研究分担者

辻本 敬 (TSUJIMOTO TAKASHI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 90425041