

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550265

研究課題名(和文) 酵素模倣有機触媒による構造制御ポリ乳酸の精密合成と高機能プラスチック新素材の開発

研究課題名(英文) Precise synthesis of structure controlled poly (lactic acid) s by an enzyme-inspired organocatalyst and development of high functional plastics materials

研究代表者

門多 丈治 (Kadota, Joji)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・加工技術研究部・研究主任

研究者番号：40416350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：酵素を模倣した高活性な新規有機触媒を開発し、分子量と化学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た。開始剤・停止剤、モノマー/開始剤比、モノマー種の選択によって、高分子量化、多分岐化、末端基修飾、ブロック共重合体化し、分子量分布の狭いポリ乳酸を簡便に得ることができた。分子量21万まで、直鎖状から8分岐までの多分岐ポリ乳酸、ブロック比の正確なブロック共重合体の合成に成功した。その中から柔軟で耐熱分解性の高いプラスチック新素材の候補を見出した。

研究成果の概要(英文)：A new organo catalytic system inspired by enzyme was developed to give a variety of “precise poly (lactic acid) s” with exactly molar mass and designed chemical structures quantitatively. The organo catalyst is highly active for ring opening polymerization and efficient to design polymer structures as introduction of multi-branching, initial- and terminal- functionalization and block copolymerization. Then many designed linear- and branched- poly (lactic acid) s with narrow polydispersity were obtained easily by selection of corresponding initiators, terminators, monomer/initiator ratio and monomer types. Some industrial candidates for new plastics materials have been found from them by controlling their flexibility and heat resistance.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：高分子精密合成 高分子材料 プラスチック 有機触媒 金属触媒 重合反応 ネットワークポリマー

1. 研究開始当初の背景

(1) バイオマス材料の代表格のポリ乳酸は、ここ数年内に世界規模で既存プラスチックへの代替が進みつつある。近年、発展途上国での生産技術は大幅に向上し、日本には高機能化、高付加価値化を指向した研究開発しか道は残されていない。

(2) これまでのポリ乳酸の物性研究では、分子量分布 2 以上と幅広いものを使用しており、化学構造に関する検討もほとんどない。これらは物性に大きな影響を及ぼす重要な因子であるにもかかわらず、これまで分子量、分子量分布、末端構造が明確に制御されたポリ乳酸を容易に得る方法がなかったため、論点とされてこなかった。構造と物性との関連が明確になれば、ポリ乳酸の真の性能を発揮でき、飛躍的発展の余地は大きい。

(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) この精密重合技術を基盤として、明確な分岐構造の導入、末端基修飾、官能基付与を試み、合成・材料物性・実用化まで一貫した研究を推進することで、ポリ乳酸製プラスチック新素材を創出し、汎用のポリ乳酸では達成し得ない、高機能化、高付加価値化を実現できる独自技術に繋がると期待される。

2. 研究の目的

(1) 精密ポリ乳酸の設計と合成：新規有機触媒を用いれば、開始剤の選択、モノマー/開始剤比によって、高分子量化、分岐度、末端基修飾、官能基導入まで無限の選択肢があるため、以下の点に絞って検討する。

高分子量化、多分岐化：現時点で分子量 15 万、4 分岐までの精密ポリ乳酸を得ている。分子量数十万以上で分子量分布の狭いポリ乳酸は未だ合成されておらず、遥かに強靱な材料になると期待される。そこで分子量 100 万程度までの高分子量化を目指す。また、分岐度が大きいほど柔軟性・強靱性向上に有効と予測されるため、10 分岐程度までの多分岐化も目指す。

末端基修飾、官能基化：一見僅差とみなされる末端基の構造が、ガラス転移温度、融点、結晶化度等に予想以上に影響する傾向を見出している。そこで、分子量、分岐度に加えて末端構造を制御することで、“精密ポリ乳酸”の高機能化を試みる。また、末端に反応性官能基を導入すれば、理想的な精密架橋が可能となり、熱可塑性ポリマーでは不可能な、高信頼性(高耐熱性、耐久性)の精密ネットワークポリマー材料にも応用でき、超精密電子部品から自動車まで幅広い応用展開が期待できる。

ブロック共重合体化：ABS 等に代表される共重合体の特徴的性質の発現は、いかにブロック長を揃えられるかにかかっており、我々の新規有機触媒は精密ブロック共重合体の合成に最適である。剛直性と柔軟性ポリマーや、親水性と新油性ポリマーによるブロック共重合を試み、汎用ポリ乳酸では得られないエラストマー的性質や両親媒性の発現を目指す。

(2) 精密ポリ乳酸製プラスチック新素材の開発：上記のバラエティーに富む“精密ポリ乳酸群”の力学的・熱的性質評価、結晶構造解析に基づいて、接着剤、フィルム、成形材料、添加剤等に特化した材料設計を試みる。従来の汎用ポリ乳酸では成し得ない柔軟性、強靱性、良結晶性、溶解性等を、精密ポリ乳酸の構造と物性の関連性から見出し、材料設計指針の構築と高機能プラスチック新素材の開発を最終目標とする。

3. 研究の方法

(1) 高分子量化、多分岐化：開発した精密重合法を用い、開始剤の検討により種々の多分岐ポリ乳酸を合成する。適用範囲が広く全てのアルコール類が候補となりうるため、アルコール価数、その分岐構造を指標に傾向を探る。高分子量化は、モノマー/開始剤比を上げるだけで検討できるため、まずその限界値を探る。多分岐化については、1 価アルコールおよび 4 価対称アルコール(ペンタエリスリトール)からそれぞれ直鎖状および等価 4 分岐のポリ乳酸が簡便に得られ、分岐度が高いほど柔軟になることを確認しているため、10 分岐程度までの多分岐化を目指す。

(2) 末端基修飾、官能基化：任意の構造や官能基を有する開始剤と停止剤を選択し、モノマー/開始剤比も任意に設定することで、開始点と終了点の両末端に様々かつ明確な構造、官能基を有する精密ポリ乳酸を設計し、合成する。

(3) ブロック共重合体化：ポリ乳酸は剛直なポリマーで、バルクでは硬くて脆い。そこで、デザインされた精密ポリ乳酸に、柔軟鎖を有するモノマーを共重合させて、鎖長や剛直鎖/柔軟鎖を制御した精密ブロック共重合体を合成し、ポリ乳酸エラストマー、両親媒性の発現等、飛躍的な性能向上を目指す。

4. 研究成果

(1) 高分子量化、多分岐化：多官能の開始剤を用い、モノマー/開始剤比を任意に設定することで、分子量数百から 21 万まで、直鎖状から 8 分岐までの精密多分岐ポリ乳酸を合成した。現時点で、高分子量化は 21 万が限界であり、多分岐化については、直鎖状(分岐なし)から等価 8 分岐まで得られることを明らかにした。それらのガラス転移温度、融点、融解熱等の熱的性質を調べた結果、分子量が大きくなるにつれて耐熱性が向上し、ま

た分岐度が大きくなるほど結晶化しなくなることを確認した。同時に、分岐度が高いほど柔軟、強靱になる傾向が見られた。

(2)末端基修飾：ポリマーは分子量が大きいため末端基の占める割合は小さく、例えば分子量10万の場合、重量比で全体の0.1%以下に満たない。しかし、ポリマー末端は、鎖途中と異なり動きの制限が少ないため、加熱時の分子運動性が増大し、熱的性質に影響すると予想される。そこで精密合成法を駆使し、分子量は全く同じで、開始・停止両末端のみが異なるポリ乳酸を合成し、その熱的性質を調べた。その結果、末端基の僅かな差によって、明確にガラス転移温度が変化し、置換基ひとつずつの効果が明確な差となって観測された(図1)。これは、末端基が動きやすいため、その官能基の大きさによって全体の熱的性質が支配されていることを明確に示している。

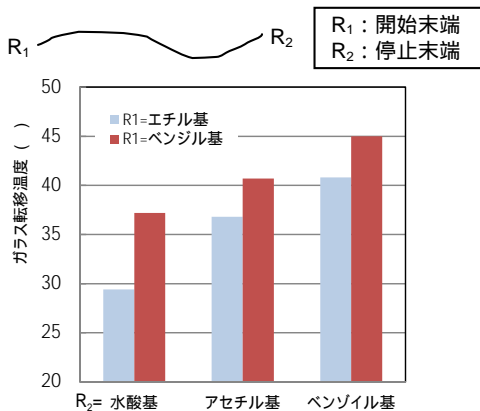


図1 末端基のみが異なるポリ乳酸のガラス転移温度。

(3)熱分解性メカニズムの考察：ポリ乳酸の熱分解メカニズムは、末端からの分解と、ポリマー鎖途中でのエステル分解が知られており、分子量や分岐構造、末端構造との関連が予想される。特に末端基からの熱分解が起こりやすく、耐熱性を向上させるには末端基の保護が重要とされている。熱分解性を調べた結果、従来から知られている2つのメカニズムを明確に観測することができた。末端修飾した場合には熱分解温度が高くなり、末端からの分解を防ぎ、ポリマー鎖途中のエステル分解が観測された。末端基の影響は大きく、末端をエステル化するだけで熱分解開始温度が300以上に達し、従来品の耐熱性を大幅に更新することができた(表1)。また、分岐度が大きいほど熱分解温度が低く、末端からの分解が観測された。

表1 末端基のみ異なるポリ乳酸の熱分解開始温度。

Td5 (°C)	R2 =		
	水酸基	アセチル基	ベンゾイル基
R1 = エチル基	252	281	321
R1 = ベンジル基	246	263	319

Td5: 5%重量減少温度

(4)ブロック共重合体化：開発した精密合成法を用いると、分子量だけでなく、ブロック比も正確に制御することが可能となる。その組み合わせは無数にあるが、まずラクチドとカプロラクトンの共重合を試みた。その結果、計算通りの共重合体が得られた。それぞれの部位に対応するガラス転移温度、融点が観測され、ポリ乳酸鎖とポリカプロラクトン鎖の長所が組み合わさった、柔軟で丈夫な性質となった。

(5)精密ネットワーク化：反応性官能基を末端に有する精密多分岐ポリ乳酸どうしを反応させることで、架橋点間距離、架橋3次元構造が揃った“精密ネットワークポリ乳酸”の合成を試みた。その結果、ある最適な鎖長の場合に、特異的に強度、強靱性に優れ、従来にない硬い精密ネットワーク新素材となる可能性を見出した。

(6)工業材料化を目指して：構造をデザインすることで従来のポリ乳酸とは全く異なる性質の発現、制御が可能となった。特に、分岐構造とすることで接着性、柔軟性に優れることが分かり、生分解性接着剤の候補を見出すことができた。また、末端構造と熱的性質、耐熱性の関連性、熱分解メカニズムを従来になく明確に観測することができ、分子量、分岐構造、末端構造の制御によって熱分解性を大幅に向上させることが可能となった。これらの成果をもとに、接着剤、フィルム、成形材料に適したプラスチック新素材候補を見出し、技術移転、応用発展に繋がりがつつある(図2は、接着性の例)。

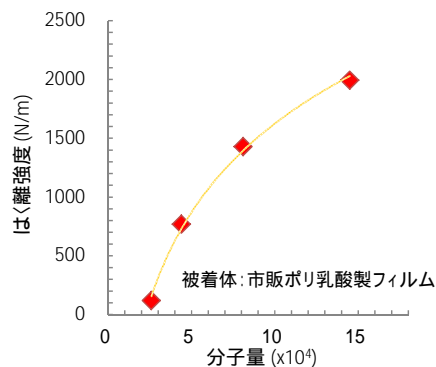


図2 開発したポリ乳酸接着剤の分子量と接着強度。

なお、本研究の進行に合わせて、初年度には、接着性に関する成果が企業への技術移転に発展し、特許出願に至った。2年目には日本接着学会進歩賞を受賞した(平成25年6月)。関連学会から4件の依頼講演も受け、研究分野での評価が高まりつつある。

<参考文献>

J. Kadota, D. Pavlovic, J.-P. Desvergne, B. Bibal, F. Peruch, A. Deffieux, “Ring-Opening Polymerization of L-Lactide Catalyzed by an Organocatalytic System Combining Acidic and Basic Sites”, *Macromolecules*, 43(21), 2010, 8874-8879

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2件)

門多丈治, 岡田哲周, 平野寛, 上利泰幸,
「協同的酸塩基有機触媒による直鎖および分岐ポリ乳酸の精密合成とバイオマス接着剤への応用」, 日本接着学会誌, 50(4),
2014, 123-130, 査読有

Joji Kadota, Drazen Pavlovic, Hiroshi Hirano, Akinori Okada, Yasuyuki Agari, Brigitte Bibal, Alain Deffieux, Frederic Peruch, “Controlled bulk polymerization of L-lactide and lactones by dual activation with organo-catalytic systems”, RSC Adv., 4,
2014, 14725-14732, 査読有

〔学会発表〕(計19件)

門多丈治, 岡田哲周, 平野寛, 上利泰幸,
「協同的酸塩基触媒作用を含む新規有機触媒 - 構造の明確な直鎖、分岐ポリ乳酸の精密合成とその応用」, 第63回高分子討論会, 2014.9.24, 長崎大学(長崎県長崎市)

Joji Kadota, Akinori Okada, Hiroshi Hirano, Yasuyuki Agari, “Precise Synthesis of Linear- and Branched- Poly (lactic acid)s by a New Organocatalyst and its Adhesion Property”, The 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena 2014 (WCARP-V), 2014.9.9, 奈良県新公会堂(奈良県奈良市)

Joji Kadota, Akinori Okada, Hiroshi Hirano, Yasuyuki Agari, “Precise synthesis of branched poly (lactic acid)s by a new organocatalyst and its adhesion property”, International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (IP2013), 2013.9.25, 淡路夢舞台国際会議場(兵庫県淡路市)

門多丈治, 岡田哲周, 平野寛, 上利泰幸,
「有機重合触媒によるポリ乳酸の精密合成と接着剤への応用」, 第51回日本接着学会年次大会, 2013.6.21, 明治大学(東京都千代田区)

門多丈治, 岡田哲周, 平野寛, 上利泰幸,
「新規有機触媒による多分岐ポリ乳酸の精密重合とネットワーク化」, 第62回ネットワークポリマー講演討論会, 2012.10.17, 三重大学(三重県津市)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: ポリ乳酸系接着剤及びその製造法
発明者: 門多丈治、上利泰幸、平野寛、牧野雅彦
権利者: 大阪市立工業研究所、コニシ(株)
種類: 特許

番号: 特願 2012-158195 号
出願年月日: 平成 24 年 7 月 1 5 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

(1)ホームページ等
地方独立行政法人大阪市立工業研究所 加工技術研究部 高機能樹脂研究室
<http://www.omtri.or.jp/research/process/hfp/>

(2)記事掲載
「新 P L A 合成技術を開発 柔軟・強靱、エポキシ並みの接着力」, 包装タイムス 1 面, 2015.3.17
「柔軟で強靱な P L A」, 化学工業日報 4 面, 2015.2.2
「分岐構造のポリ乳酸」, 化学工業時報, 2013.3.25

(3)受賞
門多 丈治, 「有機重合触媒によるポリ乳酸の精密合成と接着剤への応用」, 日本接着学会進歩賞, 2013.6.20

6. 研究組織

(1)研究代表者
門多 丈治 (Kadota, Joji)
大阪市立工業研究所・加工技術研究部・研究主任
研究者番号: 40416350

(2)研究分担者
平野 寛 (Hirano, Hiroshi)
大阪市立工業研究所・加工技術研究部・研究室長
研究者番号: 10416349

上利 泰幸 (Agari, Yasuyuki)
大阪市立工業研究所・企画部・研究フェロ
研究者番号: 70416288