

分解性バロプラスチックブロック共重合体の低温成形性

○日岡 侑里¹、Neha Sharma¹、古賀 毅²、出口 茂³、谷口育雄¹
 (1 京工繊維大院工芸科学、2 京大院工、3 海洋研究開発機構)

＜緒言＞ 使用済みプラスチックによる環境汚染が深刻視されている。これは、プラスチックのリサイクル性が低いことに起因しており、熔融成形を繰り返すことにより、高分子鎖の熱分解が起こるためである。この問題の解決策として、低温成形性高分子材料であるバロプラスチックが着目されている。バロプラスチックとは MIT の Mays らが開発した高分子多相系材料であり、圧力変化により相分離状態-相溶状態間を可逆的に相転移する。特に T_g が室温よりも高いハードセグメントと室温よりも低いソフトセグメントからなるブロック共重合体は、加圧下室温付近で成形できる可能性がある。例えば、100℃に T_g を持つ polystyrene と -50℃に T_g を持つ poly(2-ethylhexyl acrylate) からなるブロック共重合体は、34.5 MPa の加圧下 30℃で成形が可能であった¹⁾。低温成形により、熔融成形時の熱分解が抑制されプラスチックのリサイクル性が向上する。また、熔融成形時の所要エネルギーやそれに伴う CO₂ 排出を低減できるといったメリットがある。Mayes らによる初期のバロプラスチック研究は非分解性ブロック共重合体であるが、谷口らは分解性を持つバロプラスチックの開発に成功し、それらが低温成形可能であることなどを報告してきた^{2,4)}。しかし、これら分解性バロプラスチックの化学構造と圧力誘起相転移との相関はまだあまり明らかになっていない。そこで、本発表ではソフトセグメントとして側鎖メチル基の位置が異なる poly(ϵ -caprolactone) (PCL) 誘導体とハードセグメントとして poly(L-lactide) からなるブロック共重合体を合成し、ソフトセグメントが構造異性体である場合の圧力誘起相転移に与える影響を検討した結果を報告する。

＜実験＞ 側鎖にメチル基を持つ CL 誘導体を Baeyer-Villiger 反応により合成した。これを開始剤として 1-octadecanol、触媒として SnOct₂ を用い、開環重合によりソフトセグメントを合成した。その後、L-lactide を添加しハードセグメントの伸長を行い、種々の組成比や分子量のブロック共重合体を調製した(Fig.1)。目的化合物の同定や組成は ¹HNMR および ¹³CNMR により、分子量は GPC により決定した。ブロック共重合体の微細構造は小角 X 線散乱測定により評価した。また、加圧下での低温成形性はキャピラリーレオメータ、熱特性は DSC および TGA を用いて評価した。

＜結果＞ Fig. 1 の合成経路で得られた化合物は

¹³CNMR のカルボニル領域にそれぞれのホモブロック由来のピークが 2 本見られること、DSC 測定において -43~60 °C にソフトセグメントの T_g 、60 °C に PLLA の T_g が見られたことからブロック共重合体の生成を確認した。Fig. 2 に PLLA の重量比が約 60% であるブロック共重合体について 50 MPa 下、昇温しながら押出成形を行った際の流動速度の変化を示す。ブロック共重合体は 3/5M、6M、および 4M の順にそれぞれ 15、25、30℃以上で流動した。これより PCL 誘導体の側鎖のメチル基の位置の違いが圧力誘起相転移に影響を与えることがわかる。これは化学構造の違いによる自由体積の違いに起因すると考察される。また、PLLA の重量比が約 50% であるブロック共重合体は 50 MPa 加圧下、2℃以上で流動を示した。

＜参考文献＞

- 1) Gonzalez-Leon, J. A., Acar, M. H., Ryu, S. W., Ruzette, A. V. G., Mayes, A. M., *Nature*, **2003**, 426, 6965
- 2) Taniguchi, I., Lovell, N. G., *Macromolecules*, **2012**, 45, 18
- 3) Iwasaki, Y., Takemoto, K., Tanaka, S., Taniguchi, I., *Biomacromolecules*, **2016**, 17, 7
- 4) Taniguchi, I., Nguyen, T. T. T., Kinugasa, K., Masutani, K. *Journal of Materials Chemistry A*, **2022**, 10, 48

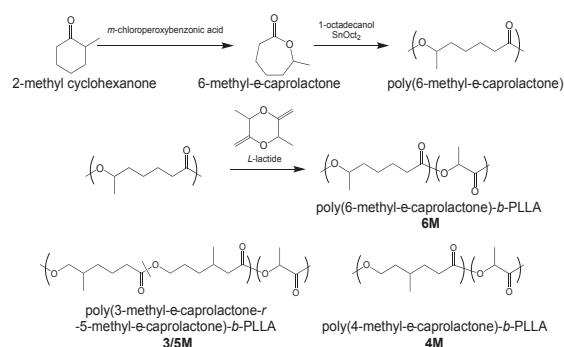


Fig. 1. Synthetic scheme of PCL derivative-*b*-PLLAs.

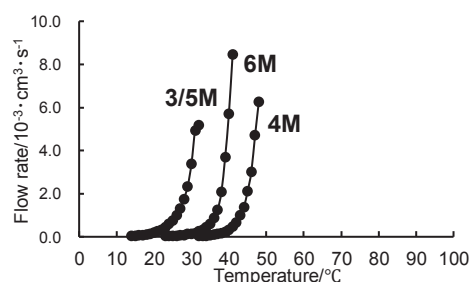


Fig. 2. Effect of applied pressure on flow properties of block copolymers.