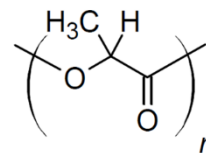


## 側鎖置換型ポリ乳酸の構造と物性に関する研究

(京工繊大院・工学科学) ○丸林 弘典

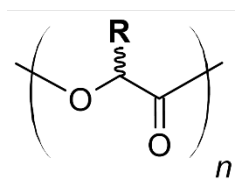
**はじめに** ポリエチレンやポリエチレンテレフタレートといった合成高分子は、私たちの生活を支える 3 大工業材料の一つである。その反面、合成高分子は、化石資源の枯渇・地球温暖化・生態系の破壊 [1, 2] といった様々な環境問題を引き起こしている。持続可能な社会の構築のため、近年、合成高分子の代替として、再生可能な生物資源（バイオマス）を原料とした高分子材料（バイオマスプラスチック）及び生分解性プラスチック、両者を合わせたバイオプラスチックが強く求められている。代表的なバイオプラスチックであるポリ乳酸（Figure 1）を中心に、世界中で研究開発が行われてきた [3–5]。しかし、バイオプラスチックは物性に課題を有し、応用範囲がまだまだ限定されているのが現状である。



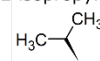
**Figure 1.** Chemical structure of poly(lactic acid).

著者はこれまでに、種々のバイオプラスチックを合成し、特に高融点の結晶性樹脂を得ることを目標に研究を進めてきた [6–13]。その中で、ポリ乳酸の側鎖であるメチル基を別の官能基に置換した高分子（置換型ポリ乳酸）をアミノ酸から合成し、構造と物性を調査してきた [6, 9, 12]。本講演では、置換型ポリ乳酸の結晶化・ミクロ組織・熱的性質について紹介する。

**実験 試料：** 高立体規則性の L-アミノ酸を原料として、種々の L- $\alpha$ -ヒドロキシ酸を合成した [6, 12]。物性のスクリーニングのため、まず得られた L- $\alpha$ -ヒドロキシ酸を熔融重縮合することで、種々の側鎖構造を有する置換型ポリ乳酸のオリゴマーを合成した [12]。結晶性が見られた置換型ポリ乳酸オリゴマーについては、原料の L- $\alpha$ -ヒドロキシ酸を希釈条件で加熱還流することで環状二量体を合成した。これを開環重合することで 2 種類の高分子量体を合成した [9] (Figure 2): (i) poly(L-2-hydroxy-3-methylbutanoic acid), P(L-2H3MB); (ii) poly[(2S,3S)-2-hydroxy-3-methylpentanoic acid], P(L-2H3MP)。



R = L-isopropyl: P(L-2H3MB)



R = L-sec-butyl: P(L-2H3MP)



**Figure 2.** Chemical structures of crystalline side-chain substituted poly(lactic acid)s.

オリゴマー・ポリマーともに、様々な結晶化温度で熱処理して無配向試料を調製した。ポリマーについては、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 近傍で延伸後、試料を固定しながら熱処理して一軸配向試料を調製した。

**測定：** 無配向試料について、示差走査熱量測定 (DSC) により熱的特性を評価した。同試料について、広角 X 線回折 (WAXD) により結晶化度、小角 X 線散乱 (SAXS) によりラメラ厚・非晶層厚を算出した。そして、偏光顕微鏡 (POM) により等温結晶化挙動、DSC により非等温結晶化挙動を調べた。また、一軸配向試料の WAXD 測定により得られた繊維図形を解析することで、結晶構造解析を行なった。

**結果と考察** 合成したオリゴマーの分子量は  $2\text{--}16 \times 10^3$  g/mol であり、高い立体規則性を有することを核磁気共鳴分光法と比旋光度測定により確認した。側鎖が propyl, *n*-butyl, isobutyl のオリゴマーは非晶性であったのに対し、側鎖 isopropyl, *sec*-butyl のオリゴマーは結晶性を示した。この結晶性オリゴマーの高分子量体を合成したところ、分子量  $6\text{--}14 \times 10^4$  g/mol で高立体規則性のポリマーが得られた。

P(L-2H3MB) は  $T_g \sim 40^\circ\text{C}$ ,  $T_m \sim 220^\circ\text{C}$ 、P(L-2H3MP) は  $T_g \sim 30^\circ\text{C}$ ,  $T_m \sim 190^\circ\text{C}$  を示した。Poly(L-lactic acid) (PLLA;  $T_g \sim 60^\circ\text{C}$ ,  $T_m \sim 170^\circ\text{C}$ ) に比べて、置換型ポリ乳酸では  $T_g$  が減少し、 $T_m$  が増加した。 $T_g$  の減少は、側鎖がかさ高くなることで主鎖間の相互作用が弱められたためだと考えられる。

P(L-2H3MB) の結晶化度はオリゴマーと同等の高い値 (60%) を示したが、P(L-2H3MP) ではオリゴマーに比べて結晶化度が半減した (30%)。この結晶化度の急減には、ラメラ晶の折り畳み部分が関与していると推察される。P(L-2H3MB) の平衡融点 ( $T_m^\circ$ ) は Hoffman–Weeks plot と Gibbs–Thomson plot により  $240\text{--}250^\circ\text{C}$  と見積もられ、PLLA に比べて  $50^\circ\text{C}$  ほど高く、ポリ乳酸ステレオコンプレックスに迫る値を示した。一方、P(L-2H3MP) は複雑な多重融解挙動を示し、同手法での平衡融点の評価は困難だった。

P(L-2H3MB) には結晶多形 ( $\alpha$ ,  $\beta$  晶) が確認され、溶媒アニリングを併用することで両者を作り分

## Study on Structure and Properties of Side-Chain Substituted Poly(lactic acid)s

Hironori MARUBAYASHI: Kyoto Institute of Technology, 1 Hashigami-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan, Tel: +81-75-724-7689, E-mail: hmaru@kit.ac.jp

けることに成功した。一方、P(L-2H3MP)では結晶化条件によらず多形は見られなかった。繊維図解析により、P(L-2H3MB)β 晶では、繊維周期 0.88 nm の左巻き 3/1 らせん鎖が擬六方晶に充填されていることが分かった。このコンホメーションとパッキングは PLLA の β 晶 [14] と似ている。また、ステレオコンプレックス中でポリ乳酸は右巻き・左巻き 3/1 らせんを形成する [15]。結晶化条件を比較すると、PLLA β 晶の形成には高温での応力印加が必要であるのに対して、P(L-2H3MB) では一般的な熱処理で β 晶が形成され、安定な結晶構造と言える。なお、P(L-2H3MB) α 晶は、繊維図の解釈が難しく、構造解析が難航している。一方、P(L-2H3MP)では、繊維周期 0.95 nm の 3 回らせん構造の形成が示唆された。

等温結晶化挙動を調べた結果、最大球晶成長速度 ( $G_{\max}$ ) は P(L-2H3MB) ( $>4.2 \mu\text{m s}^{-1}$ ) > PLLA ( $0.17 \mu\text{m s}^{-1}$ )  $\approx$  P(L-2H3MP) ( $0.16 \mu\text{m s}^{-1}$ ) の順となった。P(L-2H3MB) の  $G_{\max}$  は現有設備では実測が困難だったこともあり、同等の分子量の *isotactic* polypropylene ( $\sim 10 \mu\text{m s}^{-1}$ ) に匹敵する値と期待される。非等温結晶化実験においても同様の傾向が見られ、P(L-2H3MB) が優れた成形加工性を持つことが示された。

熱分析により平衡融解エンタルピー ( $\Delta H_m^\circ$ ) を見積もったところ、P(L-2H3MB) < PLLA となった。 $T_m^\circ$  と  $\Delta H_m^\circ$  から平衡融解エントロピー ( $\Delta S_m^\circ = \Delta H_m^\circ / T_m^\circ$ ) を求めると、P(L-2H3MB) < PLLA となった。これより、P(L-2H3MB) の融点上昇は、パッキングの改善によるものではなく、主鎖の内部回転障壁の増加により結晶鎖と非晶鎖のエントロピー差が減少したためだと考えられる。

以上より、側鎖官能基が置換型ポリ乳酸の構造と物性に大きな影響を与え、側鎖を適切に改変することで、置換型ポリ乳酸はポリ乳酸を超える物性を発現する。検討した置換型ポリ乳酸の中では側鎖イソプロピル基の P(L-2H3MB) が高性能バイオプラスチックの候補となり、今後の実用化が期待される。

**おわりに** 本講演では、置換型ポリ乳酸の結晶化・ミクロ組織・熱的性質について著者の最近の研究成果を紹介した。今後の展望として、まず置換型ポリ乳酸の結晶構造を決定し、基礎物性との相関を明らかにしていきたい。そして、置換型ポリ乳酸の合成法を見直し、原子・エネルギー効率の高い環境調和型の合成技術を開発したいと考えている。その結果として、短時間で高分子量体をグラムスケールで合成することができれば、力学特性や生分解性の評価といったサンプル量の必要な物性評価も可能となる。さらに、多様な分子設計の余裕も生まれ、共重合体・ポリマーアロイ・コンポジットの検討へも繋げることができる。また、現所属である京都工芸繊維大学バイオベースマテリアル学専攻の先生方や繊維学会の皆さまを始めとして、共同研究も積極的に行なっていきたい。今後、バイオプラスチックの実用化が進められていく中で、本研究で得られた知見が少しでもお役に立てれば幸いである。

**謝辞** 本研究を進めるにあたり、野島修一先生（東京工業大学・名誉教授）、岩田忠久先生（東京大学）、浅井茂雄先生（東京工業大学）を始め、多くの先生方の御指導と御協力に深く感謝致します。放射光 X 線実験をサポートして頂いた SPring-8 (BL45XU) 及び Photon Factory 小角散乱ビームラインの先生方に厚く御礼申し上げます。そして、本研究に携わってくれた学生諸氏に感謝致します。本研究は、東工大「研究の種発掘」支援、みずほ学術振興財団工学研究助成、金森財団研究助成金、科研費 若手研究 (B) (26740040 & 17K12836) の支援を受けて行われました。この場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Carpenter, E. J.; Smith, K. L. *Science* **1972**, *175*, 1240–1241.
- 2) Ivleva, N. P. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 11886–11936.
- 3) Iwata, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 3210–3215.
- 4) Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820–852.
- 5) Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1503–1555.
- 6) Marubayashi, H.; Asai, S.; Hikima, T.; Takata, M.; Iwata, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2546–2561.
- 7) Marubayashi, H.; Yukinaka, K.; Enomoto-Rogers, Y.; Takemura, A.; Iwata, T. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *103*, 427–433.
- 8) Marubayashi, H.; Yukinaka, K.; Enomoto-rogers, Y.; Hikima, T.; Takata, M.; Iwata, T. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 607–611.
- 9) Marubayashi, H.; Nojima, S. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5538–5547.
- 10) Marubayashi, H.; Ushio, T.; Nojima, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *146*, 174–183.
- 11) Marubayashi, H. *Sen'i Gakkaishi* **2017**, *73*, 312–315.
- 12) Marubayashi, H.; Mizukami, R.; Hamada, Y.; Nojima, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *153*, 318–324.
- 13) Marubayashi, H.; Ushio, T.; Nojima, S. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4624–4633.
- 14) Wang, H.; Zhang, J.; Tashiro, K. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3285–3300.
- 15) Tashiro, K.; Kouno, N.; Wang, H.; Tsuji, H. *Macromolecules* **2017**, *50*, 8048–8065.