

〈一般研究課題〉 植物由来生分解性プラスチックの高性能化および
多様化

助成研究者 豊橋技術科学大学 辻 秀人



植物由来生分解性プラスチックの高性能化および多様化

辻 秀人
(豊橋技術科学大学)

Development of High Performance and Various Plant-Derived Biodegradable Plastics

Hideto Tsuji
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

L- and D-configured random copolymers of lactic acid and 2-hydroxy-3-methylbutanoic acid [P(LLA-*co*-L-2H3MB) and P(DLA-*co*-D-2H3MB), respectively] were synthesized and their stereocomplex (SC) crystallizability was investigated by wide-angle X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry. Although P(LLA-*co*-L-2H3MB) and P(DLA-*co*-D-2H3MB) random copolymers were noncrystallizable, irrespective of crystallization methods, SC crystallization took place in P(LLA-*co*-L-2H3MB)/P(DLA-*co*-D-2H3MB) (50/50) blends. The interplanar distance values of P(LLA-*co*-L-2H3MB)/P(DLA-*co*-D-2H3MB) SC indicated that all four types of monomer units cocrystallized to form SC crystallites. The melting temperature (T_m) of SC crystallites (120–150°C) was comparable with or higher than that of widely used petroleum-based homopolymer, polyethylene ($T_m = 115$ –135°C), despite the fact that P(LLA-*co*-L-2H3MB) and P(DLA-*co*-D-2H3MB) were random copolymers, and, therefore, applicable as a general purpose plastic. For the further development of high performance and various plant-derived biodegradable plastics, synthesis of L- and D-configured lactic acid and substituted lactic acid-based random copolymers with various combinations of monomers and investigation on SC crystallizability and physical properties including T_m are required.

1. 緒言

ポリ乳酸 (PLA)は、代表的な植物由来プラスチックであり、コーンスターチなどの再生可能植物資源より生産され、その中に含まれている炭素は、大気由来のものであるため、使用後、焼却等の処理を行っても大気中の二酸化炭素が増減しない(カーボンニュートラル)という特徴を有している。また、生分解性を有するため、海洋マイクロ

プラスチック問題を解決できるプラスチック材料として注目を集めている。そのため、環境負荷を低減できるプラスチック材料として、包装用資材や容器、電気製品のシャーシ、自動車の内装など、あらゆる分野での使用量が急増している。近年、PLAのL体(PLLA)とその鏡像異性体であるD体(PDLA) (図1)をブレンドすることにより作製され、PLLAをさらに高性能化した、「次世代PLA材料」としての「ステレオコンプレックス(SC)化PLA」(図2)が注目されている^{1,2)}。PLAは、SC

化することにより、強度および耐熱性が上昇することが知られている。PLAのメチル基がエチル基やイソロピル基で置換され、強度および耐熱性がPLAより高い置換型PLAであるポリ(2-ヒドロキシブタン酸) [P(2HB)] やポリ(2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸) [P(2H3MB)] (図1)においてもSCが形成される²⁾。さらには、乳酸ホモポリマーだけでなく、通常は結晶化しない組成が50/50のランダムコポリマーにおいてもSCが形成されることが分かっている²⁾。しかしながら、検討されているポリマーおよびその組み合わせは限定されている。本研究では、さらなる高性能化と特性の多様化を目的として、PLAおよび種々の置換型PLAおよび置換型乳酸のランダムコポリマーを合成してブレンド試料を作製し、作製したブレンド試料の特性評価を行ない、高性能あるいは多様な特性を有する第3世代PLA材料の開発を行うことを目的としている。乳酸などのランダムコポリマーは多種多様な組み合わせが考えられ、現時点では、乳酸と2-ヒドロキシブタン酸のランダムコポリマー(50/50) 同士あるいは、ホモポリマーとランダムコポリマー(50/50)のL体とD体の間でSC結

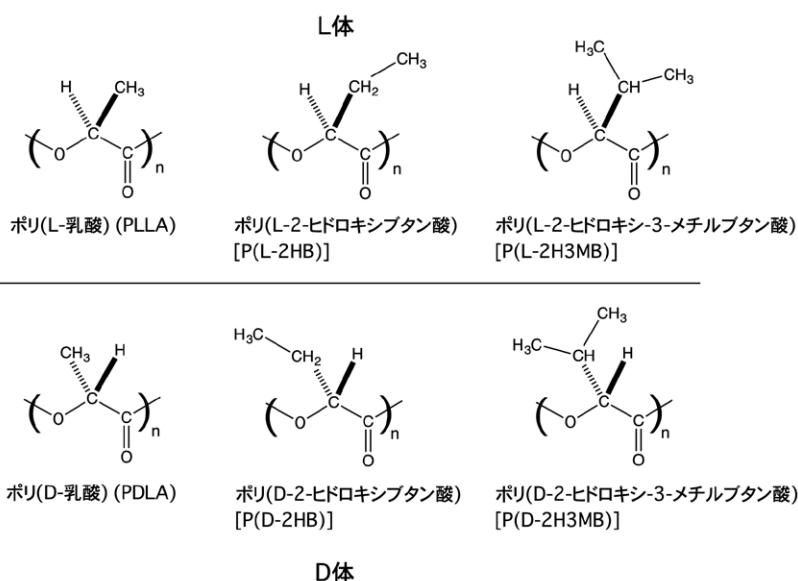


図1. PLA, P(2HB), P(2H3MB)のL体およびD体の分子構造²⁾

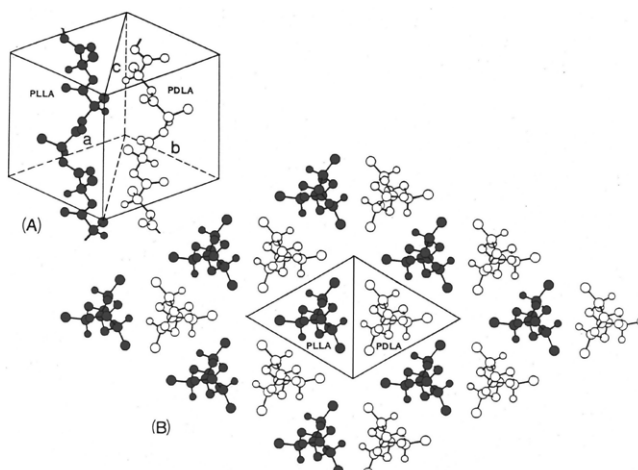


図2. PLAのSCの結晶格子¹⁾. Reprinted with permission from H. Tsuji, Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromol. Biosci.*, vol. 5, pp. 569-597. Copyright (2005) Wiley-VCH.

晶が形成され、4モノマー単位、あるいは3モノマー単位が同一の結晶格子に入ることも報告した³⁾。驚いたことに、2-ヒドロキシブタン酸と乳酸のランダムコポリマー(50/50)のD体および2-ヒドロキシブタン酸と2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸のランダムコポリマー(50/50)のL体の組み合わせのように化学構造が一部異なる非対称ランダムコポリマー同士においてもSC結晶は形成される⁴⁾。このように乳酸系のランダムコポリマーに関しては、多様な組み合わせが考えられるため、それらの高性能化や多様化のためには、種々のモノマーの組み合わせに関して、SC形成の可否とそれらの熱的特性の評価および情報の蓄積が、PLA系プラスチックの高性能化と特性の多様化のために必要である。本研究では、今まで研究されていないモノマーの組み合わせであるD体およびL体の乳酸と2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸のランダムコポリマーを合成し、その非ブレンド試料および50/50ブレンド試料のSC形成の可否とそれらの熱的特性を評価する。本研究で、乳酸と2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸(側鎖の炭素数が1と3)のランダムコポリマーを用いたのは、モノマー単位の側鎖の炭素数の差が2であり、今まで用いた乳酸と2-ヒドロキシブタン酸(側鎖の炭素数が1と2)や2-ヒドロキシブタン酸と2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸(側鎖の炭素数が2と3)のランダムコポリマーのように、側鎖の炭素数の差が1である場合と比較して、結晶化しにくい構造を有しているためである。

2. 実験

図3に示したように、L体あるいはD体の乳酸および2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸を等モルで仕込み、*p*-トルエンスルホン酸を触媒として、130℃で常圧6時間、1.7 kPa減圧下24時間縮合重合を行うことにより、L体およびD体の乳酸と2-

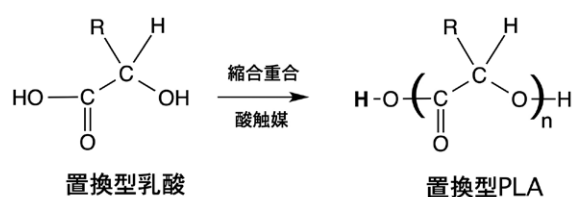


図3. 置換型PLAの合成

ヒドロキシ-3-メチルブタン酸のランダムコポリマー[P(LLA-*co*-L-2H3MB)およびP(DLA-*co*-D-2H3MB)]を合成した。精製は、溶媒にクロロホルム、非溶媒にメタノールを用いた再沈法により行い、充分乾燥したあと結晶化の実験に用いた。P(LLA-*co*-L-2H3MB)およびP(DLA-*co*-D-2H3MB)の重量平均分子量は 8.3×10^3 および $3.9 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ 、乳酸の含率は47.0および47.4%であった。フィルムの作製はジクロロメタンを用いたキャスト法により行った。ブレンド試料の作製においては、L体およびD体のランダムコポリマーのモノマー単位の平均分子量に基づいて、L体およびD体のモノマー単位が等モルになるように、L体およびD体の溶液を別々に調製し、ブレンド後、キャスト法を行った。以降では、キャスト法で作製した試料を溶液結晶化試料と呼ぶ。溶融結晶化試料は、減圧下封管した溶液結晶化試料を160℃で3分間融解後、80–120℃の結晶化温度(T_c)で3時間結晶化することにより作製した。試料の結晶種、結晶化度は広角X線(WAXD)測定、試料の熱的特性は示差走査熱量分析(DSC)測定により評価した。

3. 結果および考察

3.1. WAXD測定

図4⁵⁾に非ブレンド試料とブレンド試料のWAXD曲線を示す。非ブレンド試料では、結晶化法によらず結晶性の回折ピークを示さず、結晶化が起こらず非晶状態であることが分かる。これに対し

て、ブレンド試料では、10, 19, および21°にSC結晶特有のパターンを有する回折ピークが認められ、SC結晶化が起こっていることが明らかとなった。SC結晶内のモノマー組成を検討するため、ブレンド試料の10, 19, および21°付近における回折ピークの拡大図を図5⁵⁾に示す。図中の点線、一点鎖線、および破線は、PLA,⁶⁾ P(2HB),⁷⁾ およびP(2H3MB)⁸⁾のSC結晶の回折ピーク角度(2 θ)を示す。19°

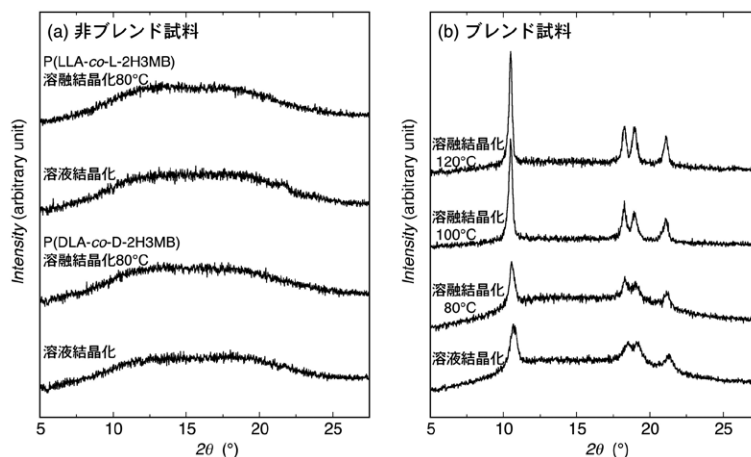


図4. 非ブレンド試料とブレンド試料のWAXD曲線⁵⁾. Reprinted with permission from H. Tsuji, et al., Stereocomplex and Individual Crystallizability of Random Copolymers Based on Chiral α -Monosubstituted 2-Hydroxyalkanoic Acids, *Cryst. Growth Des.*, vol. 20, pp. 1047-1057. Copyright (2020) American Chemical Society.

付近には2つの回折ピークが現れているが、図5にはP(2HB)およびP(2H3MB)のSCの低角側の2 θ を一点鎖線および破線で示している。観察された回折ピーク角度がPLAおよびP(2H3MB)のSC結晶の回折ピークの中間の位置に現れていることから、L体およびD体の乳酸および2-ヒドロキシメチル-3-メチルブタン酸の全てのモノマー単位が、SC結晶に含まれていることが分かる。また、観察された回折ピーク角度がP(2HB)のSC結晶の回折ピーク角度に近い位置に現れていることは、P(LLA-co-L-2H3MB)とP(DLA-co-D-2H3MB)のSC結晶の格子サイズがP(2HB)のSC結晶の格子サイズに近いことを示している。結晶化度は、溶液結晶化試料および溶融結晶化試料($T_c=80^\circ\text{C}$)では、それぞれ、14.6および16.1%と低い値を示したが、溶融結晶化試料($T_c=100$ および 120°C)では、それぞれ、40.0および46.5%とランダムコポリマーであるにも拘らず通常のホモポリマー並みの高い

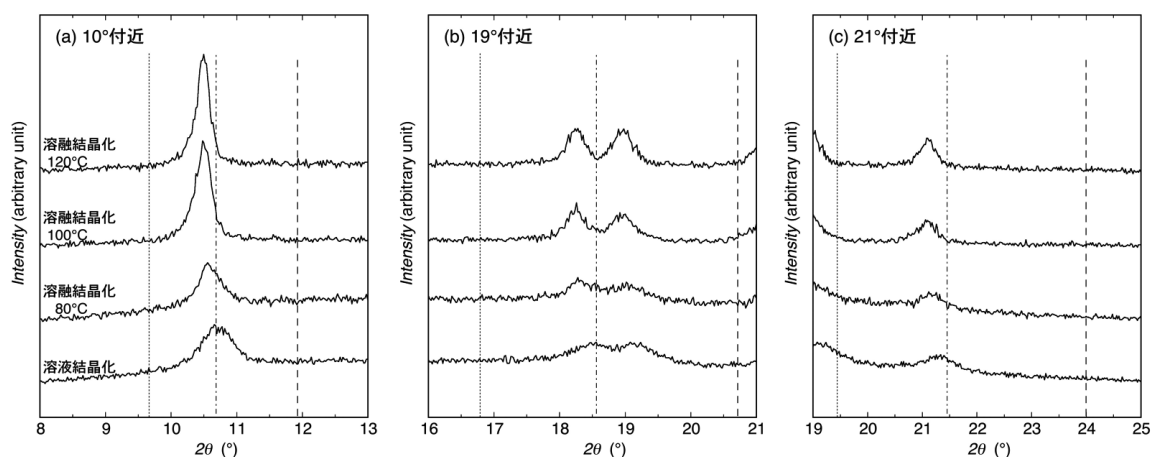


図5. 非ブレンド試料とブレンド試料のWAXD曲線の拡大図⁵⁾. Reprinted with permission from H. Tsuji, et al., Stereocomplex and Individual Crystallizability of Random Copolymers Based on Chiral α -Monosubstituted 2-Hydroxyalkanoic Acids, *Cryst. Growth Des.*, vol. 20, pp. 1047-1057. Copyright (2020) American Chemical Society.

値を示した。

3.2. DSC測定

図6⁵⁾に非ブレンド試料とブレンド試料のDSC曲線を示す。WAXD測定による結果と同じく、非

ブレンド試料では50°C付近にガラス転移ピークを示すが、それ以外に低温結晶化および融解ピークを示さず、結晶化が起こっていないことを示している。これに対して、ブレンド試料は、非ブレンド試料と同じく50°C付近にガラス転移ピークを示すとともに、120–150°Cの温度範囲に融解ピークを示した。WAXD

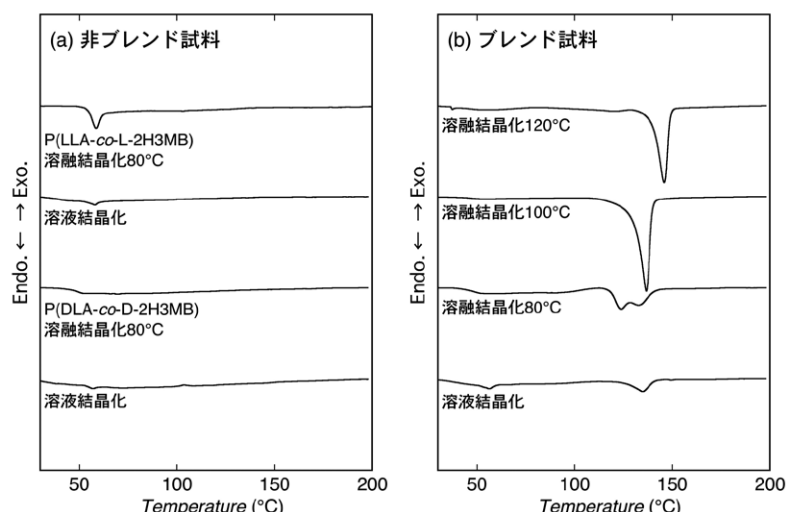


図6. 非ブレンド試料とブレンド試料のDSC曲線⁵⁾. Reprinted with permission from H. Tsuji, et al., Stereocomplex and Individual Crystallizability of Random Copolymers Based on Chiral α -Monosubstituted 2-Hydroxyalkanoic Acids, *Cryst. Growth Des.* vol. 20, pp. 1047-1057. Copyright (2020) American Chemical Society.

測定結果から、この融解ピークはSC結晶の融解によるものであり、SCの融点(T_m)は120–150°Cの温度範囲にあることを意味している。融解ピークが複数ある場合は、最も低温のピーク温度を融点であると仮定して、Hoffman-Weeksプロットを行った結果、P(LLA-co-L-2H3MB)とP(DLA-co-D-2H3MB)のSC結晶の平衡融点(T_m^0)は179.3°Cとなった。この T_m^0 は、PLAホモポリマーのSC結晶の T_m^0 (279°C)⁹⁾よりも低い、ランダムコポリマーのブレンドであるにも拘らず、P(2H3MB)ホモポリマーのSC結晶の T_m (189–193°C)⁸⁾とほぼ等しい。また、この T_m (120–150°C)は、石油由来プラスチックの主力であるポリエチレン(約115–135°C)と同等以上であり、汎用用途において充分実用に耐えるレベルであるが、分子量を高めることができれば、さらに上昇することが期待される。

4. 結言

D体およびL体の乳酸と2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸のランダムコポリマーにおけるSC結晶化の可否を検討した。L体とD体のランダムコポリマーは結晶化しないが、それらの50/50ブレンドではSC結晶が形成された。また、4種類のモノマー単位は、全てSC結晶に充填されていることが明らかとなった。SC結晶の T_m はランダムコポリマーのブレンドであるにも拘らず、石油由来プラスチックの主力であるポリエチレン(約115–135°C)と同等以上であり、汎用用途において充分実用に耐えるレベルであった。今後さらなるポリ乳酸系植物由来生分解性プラスチックの高性能化および多様化には、種々の乳酸および置換型乳酸の組み合わせのランダムコポリマーを合成し、そのSC結晶化の可否と T_m を含めた物理特性を検討し、情報を蓄積する必要がある。なお、本研究助成を受けた研究成果はアメリカ化学会発行*Crystal Growth & Design*, 2020, 20, 1047–1057(参考文献5)に掲載されている。末筆となりましたが、本研究は日比科学技術振興財団の研究助成を受けて実施致しましたものであり、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Tsuji, Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and

- Applications. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 569–597.
- 2) H. Tsuji, Poly(lactic acid) Stereocomplexes: A Progress of Decade. *Adv. Drug Del. Rev.* **2016**, *107*, 97–135.
 - 3) H. Tsuji, T. Sobue, Stereocomplexation of Quaternary or Ternary Monomer Units and Dual Stereocomplexation in Enantiomeric Binary and Quaternary Polymer Blends of Poly(2-hydroxybutanoic acid)s, Poly(2-hydroxybutanoic acid-co-lactic acid)s, and Poly(lactic acid)s. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 83331–83342.
 - 4) H. Tsuji, K. Osanai, Y. Arakawa, Stereocomplex Crystallization between L- and D-Configured Staggered Asymmetric Random Copolymers Based on 2-Hydroxyalkanoic Acids. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6009–6019.
 - 5) H. Tsuji, K. Osanai, Y. Arakawa, Individual Crystallizability of Random Copolymers Based on Chiral α -Monosubstituted 2-Hydroxyalkanoic Acids, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 1047–1057.
 - 6) L. Bouapao, H. Tsuji, Stereocomplex Crystallization and Spherulite Growth of Low Molecular Weight Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) from the Melt. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 993–1003.
 - 7) H. Tsuji, A. Okumura, Stereocomplex Formation between Enantiomeric Substituted Poly(lactide)s: Blends of Poly[(S)-2-hydroxybutyrate] and Poly[(R)-2-hydroxybutyrate]. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7263–7266.
 - 8) H. Tsuji, T. Sobue, Stereocomplex Crystallization and Homo- Crystallization of Enantiomeric Substituted Poly(lactic acid)s, Poly(2-hydroxy-3-methylbutanoic acid)s. *Polymer* **2015**, *69*, 186–192.
 - 9) H. Tsuji, Y. Ikada, Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends. *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3483–3499.