

(東工大・物質理工) ○丸林弘典、水上諒、濱田悠司、野島修一

緒言 近年、バイオプラスチックとして実用化が進められているポリ(L-乳酸) (PLLA) の物性改善・機能開拓のため、側鎖を置換したポリ乳酸 (SPLA) の研究が行われている [1]。しかしながら、結晶性かつ高分子量 ($>10^4$ g/mol) の SPLA の合成例は少なく、結晶性プラスチックとしての実用化は進んでいないのが現状である。本研究では、Fig. 1 に示す結晶性の SPLA であるポリ(L-2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸) [P(L-iPr)]、ポリ[(2*S*,3*S*)-2-ヒドロキシ-3-メチルペンタン酸] [P(L-s-Bu)] の高分子量体 ($M_n > 5 \times 10^4$ g/mol) を合成し、その固体構造と熱物性を調べ、PLLA との比較検討を行った [2,3]。

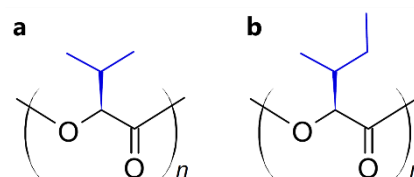


Fig. 1. Chemical structures of SPLAs: (a) P(L-iPr) and (b) P(L-s-Bu).

実験 L- α -アミノ酸を出発物質として、L- α -ヒドロキシ酸の環状二量体の開環重合により、P(L-iPr) ($M_n = 6 \times 10^4$ g/mol)、P(L-s-Bu) ($M_n = 7 \times 10^4$ g/mol) を合成した [2,3]。偏光顕微鏡 (POM) 観察、示差走査熱量 (DSC) 測定、広角 X 線回折 (WAXD)・小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。

結果と考察 様々な温度 (T_c) で等温結晶化させた試料の WAXD 測定の結果、P(L-iPr) では結晶化度 $X_c \approx 60\%$ 、P(L-s-Bu) では $X_c \approx 30\%$ となり、P(L-iPr) の方が P(L-s-Bu) よりも結晶性が高いことが分かった。P(L-iPr) は結晶多形を示し、熔融結晶化では β 晶が形成されるが、特定の溶媒を用いた溶媒結晶化では α 晶が形成された。一方、P(L-s-Bu) でも種々の条件で結晶化を行ったが、結晶多形は見られなかった。P(L-iPr) β 晶の構造解析から、結晶鎖は繊維周期 0.88 nm の左巻 3/1 らせんを取り、擬六方晶格子に充填されていることが分かった。現在、P(L-iPr) α 晶、P(L-s-Bu) 結晶の構造解析も進めている。

POM により球晶成長速度の T_c 依存性を調べた結果、P(L-iPr) $>$ PLLA \approx P(L-s-Bu) という大小関係が示された (Table 1)。DSC 及び SAXS 結果より、P(L-iPr) の平衡融点 T_m° は 240°C と算出され、PLLA ($T_m^\circ \approx 200^\circ\text{C}$) よりも 40°C 高いことが分かった (Table 1)。一方、多重融解が見られ、さらに結晶が薄いため、P(L-s-Bu) では信頼性の高い T_m° を求めるのは困難だった。そこで、実測の最大融点を比較した所、

P(L-iPr) $>$ P(L-s-Bu) $>$ PLLA という大小関係が示された (Table 1)。以上より、P(L-iPr)、P(L-s-Bu) は PLLA よりも高性能なバイオプラスチックであることが分かった。特に、P(L-iPr) は融点及び結晶化速度の両観点で PLLA より優れており、高性能バイオプラスチックとして今後の実用化が期待される。

Table 1. Maximum spherulite growth rate (G_{\max}), equilibrium melting point (T_m°), and observed maximum melting point ($T_{m,\max}$) of P(L-iPr), P(L-s-Bu), and PLLA.

SPLA	G_{\max} ($\mu\text{m/s}$)	T_m° ($^\circ\text{C}$)	$T_{m,\max}$ ($^\circ\text{C}$)
P(L-iPr)	>4.2	240	222
P(L-s-Bu)	0.16	n.d.*	193
PLLA	0.17	200	177

* not determined.

参考文献 [1] Baker, G. et al. *Polym. Rev.* **2008**, 48, 64. [2] Marubayashi, H.; Nojima, S. *Macromolecules* **2016**, 49, 5538. [3] Marubayashi, H.; Nojima, S. et al. *Polym. Degrad. Stabil.* **2018**, 153, 318.

Structure and Properties of Side-chain-substituted Poly(lactic acid)s

Hironori MARUBAYASHI, Ryo MIZUKAMI, Yuji HAMADA, & Shuichi NOJIMA: School of Materials & Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, H-125, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, Tel: +81-3-5734-2132, E-mail: snojima@polymer.titech.ac.jp