

バイオベースポリマー Bio-Based Polymers

高分子材料(プラスチック)は1907年にBakelandがフェノール樹脂を開発して以来、ちょうど100年が経過し、今日では文明社会を維持するために必要不可欠な材料となっている。金属、セラミック材料に比べ、歴史は浅く、まだ100年というべきなのだが、高分子材料の原料は石油を中心とした化石資源に依存しており、持続可能社会の実現のためには、いつかは枯渇する化石資源からの原材料転換を視野に入れなければならない状況にある。近年、バイオマス・ニッポン総合戦略にいう「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」資源を用いる高分子材料の実用化研究が活発に行われている。

3回にわたる本講座においては、生物由来高分子材料研究の第一線の研究者の方々に執筆をお願いした。まず第一回目は、もっとも大量生産が進み、工業材料として実用化が進んでいるポリ乳酸の話題を京都工芸繊維大学の山根先生に解説していただく。ポリ乳酸はでんぷんの発酵によって合成されるモノマーであるL-乳酸を重合させてつくられる。成形材料として通常の熔融成形が可能な脂肪族ポリエステルであり、食器、包装材料などの一般向け以外に自動車や家電向けのエンジニアリング用途にも使われつつある。また繊維としても有用と考えられているが、耐熱性、熔融粘度などに問題があるとされている。本講座では、ポリ乳酸の特性と、繊維化における解決手法の動向について解説していただいた。

第二回は、自然界が作り出した天然物をそのまま材料として利用する方法の一つとしてカニやエビの甲羅などの成分であるキチン・キトサンの応用について産業技術総合研究所の相羽先生にお願いした。キチン・キトサンはセルロースに匹敵するほど地球上に大量に存在するが、その収集の困難さから、大量生産には向いておらず、現在は機能性材料としての応用研究が盛んに行われている。キチン・キトサンの一般的性質、現時点での実用化例などについて解説していただく。

第三回は、植物資源由来の高分子材料としてフェノール性リグニン系ポリマー「リグノフェノール」について三重大学の船岡先生に執筆していただいた。木質中に豊富に存在するリグニンから合成されるリグノフェノールは、環境調和型材料としての高い潜在性を有しており、様々な分野への応用が期待される。生態系をかく乱しない持続的な社会を構築するためには、森林を起点とする分子の持続的な流れが必要と考えておられ、本講座ではそのコンセプトと共に、リグノフェノールの応用展開について解説していただいた。

生物由来高分子材料について読者の皆様のご理解を深めていただければ幸いである。

1. ポリ乳酸の新展開

山 根 秀 樹*

I : New Developments of Poly(lactic Acid)

by

Hideki YAMANE*

Key words : Poly(lactic acid), Stereocomplex, Thermally stable fiber, Crystallization behavior, Melt rheology

1 はじめに

ポリL-乳酸は脂肪族のポリエステルであり、そのモノマーであるL-乳酸は糖蜜などの乳酸発酵により得られる。出発原料がデンプンなどの再生産可能な資源であり、合成の一部分を発酵で行っていることより、脱化石資源、省エネルギータイプのバイオベースポリマーとして最も期待されている材料である。

乳酸はその分子内にカルボキシル基と水酸基を有する α -オキシ酸であるため、脱水縮重合によって容易にポリ乳酸とすることが出来る。しかしながら、高分子量の重

合体とするためには、一般には図1に示すように直接脱水縮重合によって生成した乳酸オリゴマーの熱分解によって得られたラクチド(乳酸環状二量体)の開環重合によらなくてはならないとされてきた。実際に市販されているポリ乳酸はこの方法で合成されているが、最近いくつかの研究グループにより、溶液法¹⁾、熔融法²⁾、固相重合法^{3), 4)}による高分子量ポリL-乳酸合成が報告されている。一方、アセトアルデヒドと青酸とから合成される乳酸は、L-乳酸のみならずL-乳酸の鏡像異性体であるD-乳酸を等量含むラセミ混合物である。L-乳酸のみあるい

† 原稿受理 平成19年2月7日 Received Feb. 7, 2007 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 京都工芸繊維大学繊維科学センター 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Center for Fiber & Textile Sci., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

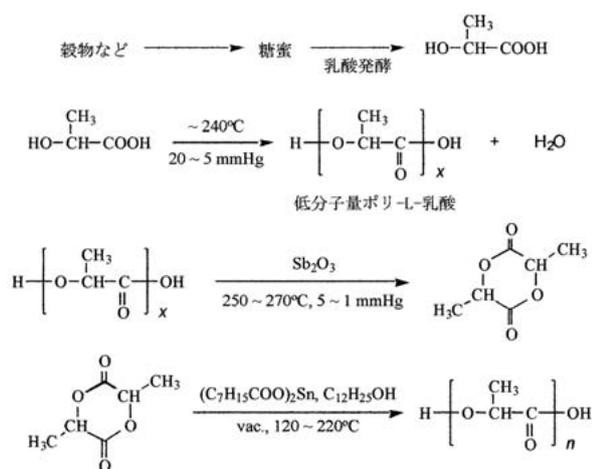


図1 ポリ(L-乳酸)の合成スキーム

はD-乳酸のみから合成されるポリL-乳酸およびポリD-乳酸は融点を170°Cから180°C付近に示す結晶性の高分子であるが、L-乳酸とD-乳酸の混合物から得られるポリ乳酸は非晶性のポリD, L-乳酸となり、約40から45°Cのガラス転移温度以上では柔らかくなる。⁵⁾このようにモノマーである乳酸が光学活性を示すためにポリ乳酸も種々の立体構造を持ち、異なった物理的性質を示す。さらに、ポリL-乳酸とポリD-乳酸の等量混合物内にステレオコンプレックスが生成し、これはポリL-あるいはポリD-乳酸単独とは異なった物理的性質を示す。⁶⁾

一般に生分解性とは、生物由来の酵素が関与して分解する性質をさす。高分子量ポリ乳酸は、これに対して非生物学的な加水分解により分解が進むため、本来生分解性高分子とは異なるが、長い間医用材料として用いられ、生体内で分解性を示すために生分解性高分子の一つとされてきた。成形加工が可能であるような分子量約10万以上のポリL-乳酸は、加水分解により徐々に分子量が低下し、分子量が1万程度になって初めて微生物の関与により分解が開始される。加水分解の速度は比較的低く、結晶化度が高く、高度に分子配向・結晶化したポリL-乳酸は、室温の水中でも1年以上顕著な分解を示さない。このように普通の使用状態での分解速度が比較的低いため、ポリL-乳酸の一般用途での使用が期待されるのである。なお、コンポスト内の高温・高湿下では非常に高い分解性を示すことが報告されており、また結晶化度が低いポリL-乳酸、非晶性のポリDL-乳酸はより高い分解性を示す。特殊な酵素によると高分子量ポリ乳酸が分解することが認められており、これらは(1)カビ由来のProteinase K、(2)植物由来のプロメライン、(3)動物由来のロイシルアミノペプチダーゼ、それと最近見つかった(4)放線菌由来のポリ乳酸分解酵素であるが、一般の分解は非酵素的加水分解が主である。⁷⁾

ポリL-乳酸の溶融紡糸は、繊維業界で多くの実績があるPETの溶融紡糸技術により容易に行うことが出来る。紡糸性も良好で、得られた非晶性繊維の延伸、熱処理工程により力学的性質および耐熱性を向上させることが出来る。しかしながら、ポリL-乳酸繊維をアパレル用途に用いるには耐熱性が十分とはいえない。アパレル用途に用いられる合成繊維の融解温度は、PETが約267°C、ナ

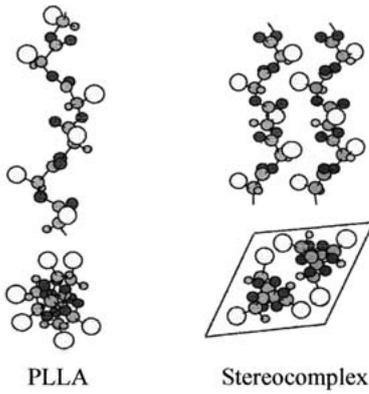
イロン66が約265°C、ナイロン6が約225°Cであるのに対し、ポリL-乳酸は約180°Cである。繊維では延伸、熱処理により結晶化度を向上させることが出来るが、射出成形などでは急冷された表面部分は高度に分子配向しているものの、結晶化の程度は低い。従って、その部分の耐熱性は低いものと考えなくてはならない。近年、ポリ乳酸をボトルとするためのブロー成型、フォームとして利用するための発泡成型に関心が集まっている。これらの成形では高分子融体の流動状態は二軸伸張流動が主体である。⁸⁾ポリL-乳酸は重縮合型のポリマーであり、分子量分布は比較的狭く、直鎖状である。このような分子鎖の形態を持つポリマーは溶融紡糸などの流動状態である一軸伸張流動下では非常に安定な流動性を示すが、二軸伸張流動では安定性に欠けると言われている。近年、多くの縮合型ポリマーの二軸伸張流動安定化を図るために、長鎖分岐の導入、分子量分布の拡大が試みられている。

我々はこれらの問題点を、ステレオコンプレックスの生成を利用して改善することを試みており、以下にその結果を紹介する。

2 ポリ乳酸ステレオコンプレックス

ポリ乳酸ステレオコンプレックスは高分子コンプレックスの一種である。異種の分子鎖を混合した際に、異種分子鎖間に強い相互作用が働く場合には、単に混合するだけでなく特殊な構造を持った均一層を形成することがある。これを高分子コンプレックスと呼び、相互作用としては静電力、水素結合力、電荷移動相互作用、疎水性結合力およびvan der Waals力がある。このうちポリL-, D-乳酸間に働くのはvan der Waals力であり、ステレオコンプレックスと呼ぶ。同様なステレオコンプレックスはイソタクチックPMMAとシンジオタクチックPMMAの混合物でも生成する。このようなステレオコンプレックスが形成される場合には、各成分の分子鎖単独とは異なるコンフォメーションを持つことが多く、融点も異なることが多い。⁹⁾

図2にポリL-, D-乳酸単独およびステレオコンプレックスの結晶構造を示す。ポリL-, D-乳酸単独では結晶内の分子鎖コンフォメーションは10/3らせん¹⁰⁾であるのに対し、ステレオコンプレックスでは3/1らせんやや分子鎖が伸びている。¹¹⁾また、ポリL-, D-乳酸単独の結晶の融点が約180°Cであるのに対し、ステレオコンプレックスでは約235°Cと非常に耐熱性が向上することが知られている。⁹⁾図3には結晶内での分子鎖の状態を示している。ポリL-, D-乳酸単独の結晶では分子鎖は折り畳まれ、ラメラ状になっていると予想される。一方、ステレオコンプレックスではLとDの分子鎖が交互に並んだ構造をとるため、大きく、より完全な結晶を作るのが困難であると予想される。このようなステレオコンプレックスは一成分が非常に少ない場合でも生成するが、この場合にはステレオコンプレックスは多量成分単独の結晶内に包埋されている状態である。従って、多成分単独の結晶の融点以上でステレオコンプレックスの結晶以下の温度では、右端の図のようにステレオコンプレックスが結晶粒までに成長せず、単にLとDの分子鎖が強い相互作用で結合し、物理的架橋点のような状態になっていることもあると考えられる。



PLLA	Stereocomplex
斜方晶	三斜晶
$a = 10.7, b = 6.45, c = 27.8 \text{ \AA}$	$a = 9.23, b = 8.75, c = 8.70 \text{ \AA}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = 90.9^\circ, \beta = 69.5^\circ, \gamma = 121.2^\circ$
10/3 helix	3/1 helix
$T_m = 180^\circ\text{C}$	$T_m = 230^\circ\text{C}$

図2 ポリ(L-乳酸)とステレオコンプレックスの結晶構造

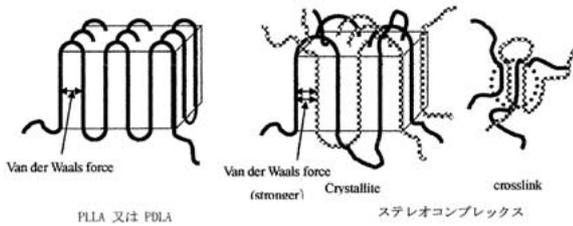


図3 ポリ(L-乳酸)とステレオコンプレックス結晶内の分子集合状態

3 耐熱性ポリ乳酸繊維の開発¹²⁾

前述したように、ポリL-乳酸とポリD-乳酸との等量混合物内で成分ポリマーより約50°C高い融点を持つステレオコンプレックスが生成する⁹⁾従って、ステレオコンプレックスを主な構造とする繊維は高い耐熱性を持つことが予想される。ステレオコンプレックス内ではポリL-乳酸とポリD-乳酸とが互い違いに配列されている。このような構造はどのようなプロセスにより得られるのだろうか。

ポリL-乳酸とポリD-乳酸のペレットをドライブレンドし、熔融温度230°C、ノズル温度210°Cの紡糸機にて押出し、急冷する事により非晶性ブレンド繊維を得た。この非晶性繊維を60、90および120°Cの各温度で3倍に延伸した。延伸繊維のDSCカーブを図4に示す。60°Cはガラス転移温度直上であり、延伸により分子配向は促されるが、結晶化はしない。このためDSCカーブには90°C付近に結晶化の発熱ピークが現れている。また、170°C付近、220°C付近にはPLLAあるいはPDLA単独の結晶の融解とステレオコンプレックスの融解吸熱ピークが現れている。90°CはPLLAあるいはPDLA単独結晶の結晶化温度付近であり、この温度で延伸すると繊維は高度に結晶化する。DSCカーブを見ると、100°C付近の結晶化ピークはほとんど観察されず、非常に大きな単独結

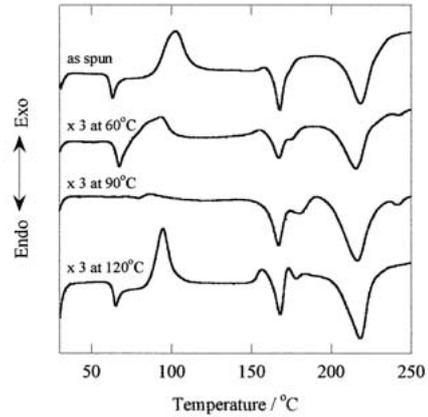


図4 種々の温度で延伸した PLLA/PDLA ブレンド繊維の DSC カーブ

晶とステレオコンプレックスの融解ピークが観察される。一方、120°Cでは結晶化速度は再び低下するため、DSCカーブに結晶化の発熱ピークが観察できる。これらのDSCカーブで特に注目すべき点は、170°C付近の単独結晶の融解ピークが60°Cおよび90°Cで延伸した繊維では二つに分かれていることであり、これは90°Cで延伸した繊維に特に顕著に認められる。これらの二つの融解ピークの内、低温のピークはPLLAとPDLAが比較的良く混合されているが、完全に交互に並ぶステレオコンプレックスにはなっていない単独結晶の融解に基づくものと思われる。これはステレオコンプレックスの種のような構造であり、熱処理などにより容易にステレオコンプレックスに変化する。一方、高温のピークはより純粋な単独結晶の融解に基づくものと考えられ、これは熱処理時にも単独結晶のままステレオコンプレックスには変化しない。

図5に示す広角X線回折パターンを見ると、60°Cで延伸した繊維はほぼ非晶状態であり、90°Cで延伸した繊維は非常に配向した単独結晶とステレオコンプレックスの混合状態、120°Cで延伸した繊維は配向度の低いステレオコンプレックスの結晶からなることが分かった。これら

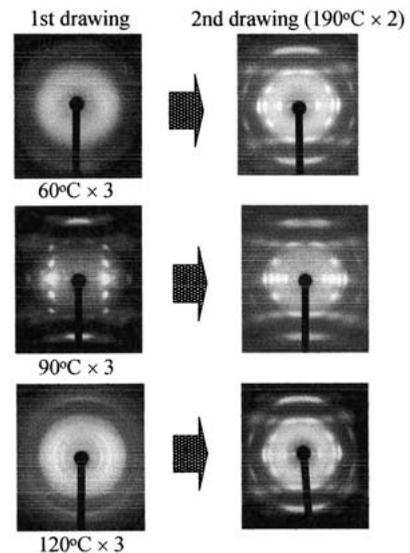


図5 1段および2段延伸繊維のWAXDパターン

の繊維を単独結晶の融点以上である 190°C で 2 倍に延伸すると、60°C で一段延伸した繊維は配向したステレオコンプレックスのみの繊維となった。また、90°C で延伸した繊維も高度に結晶配向しているものの、単独結晶とステレオコンプレックスとが混在している。一方、120°C で延伸した繊維は、ステレオコンプレックスのみが現れているが、結晶化度は非常に低く、配高度も低くなった。

190°C で 2 段延伸した繊維の内、60°C および 90°C で一段延伸した繊維は高い力学的性質を示したが、120°C で延伸した繊維の力学的性質は劣っていた。また、どの繊維も TMA 測定を 200°C 以上の温度まで繊維の切断なく行なうことができたが、単独結晶を含む 90°C で一段延伸した繊維と結晶化度の低い 120°C で一段延伸した繊維の耐熱性は低いものと予想され、布として使用する場合には高温でのアイロンがけによって風合いが損なわれる可能性がある。

4 ポリ D-乳酸を少量含むポリ L-乳酸の熱的性質¹³⁾

ポリ L-乳酸は約 180°C に融点を持つため、190°C では溶融状態である。一方、ポリ D-乳酸を混合することによりステレオコンプレックスが生成した場合には 230°C 付近まで溶融しない。しかしながら、ポリ D-乳酸の添加量が 5wt% 程度までは、190°C 付近でも溶融状態を示し流動する。少量分散したポリ D-乳酸はポリ L-乳酸マトリックス中でステレオコンプレックスの微結晶を形成する。このステレオコンプレックスの微結晶はポリ L-乳酸内で結晶核剤として働くことが明らかとなっている。図 6 に熱分析の結果を示す。1 から 5wt% までのポリ D-乳酸を添加したブレンドを 240°C まで加熱した後の冷却過程では、ポリ D-乳酸の添加は結晶化挙動に全く影響を与えていない。しかしながら、200°C まで加熱した後の冷却過程では、100°C から 150°C の間に明白な結晶化発熱ピークが観察され、このピーク温度はポリ D-乳酸の添加量とともに上昇している。すなわち、200°C で溶融しないステレオコンプレックス微結晶がポリ L-乳酸の結晶化を促進していることになる。ブレンドを 200°C あるいは 240°C まで加熱後に 120°C まで急冷し、その温度で生成した球晶を観察した結果、ポリ D-乳酸を添加しない場合には球晶の生成に熱履歴の影響は見られないが、ポリ D-乳酸を添加した場合には大きな違いが見られる。200°C から急冷した場合には、ポリ D-乳酸の添加量とともに、球

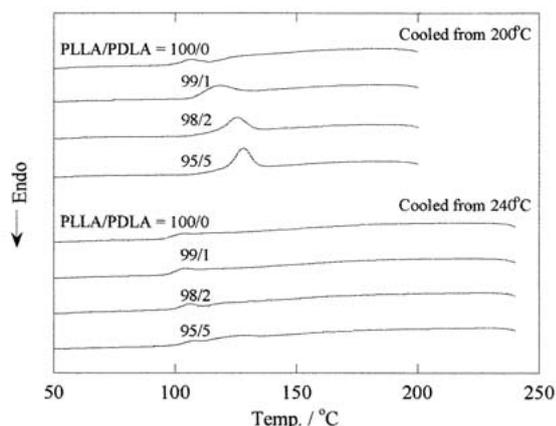


図 6 少量の PDLA を添加した PLLA の 200°C および 240°C からの DSC 降温カーブ

晶のサイズは小さくなりその数は著しく増大している。一方、240°C から急冷した場合には、球晶サイズは逆に大きくなっている。すなわち、ステレオコンプレックス微結晶はポリ L-乳酸の結晶核剤となり、結晶化を促進するが、ステレオコンプレックスが融解してポリ D-乳酸分子鎖がポリ L-乳酸融体中に存在すると、不純物としてポリ L-乳酸の結晶化を阻害するものと思われる。この球晶の成長速度を測定した結果、ポリ D-乳酸の添加量に伴い結晶加速度は増大していることがわかった。

5 ステレオコンプレックスを利用した ポリ L-乳酸の流動挙動の改善¹⁴⁾

ポリ L-乳酸に 5wt% までのポリ D-乳酸を添加しても、180°C 以上で溶融すると流動状態を示す。しかしながらポリ D-乳酸はポリ L-乳酸の流動挙動に著しい影響を与える。

図 7 は 2 種類の分子量を有するポリ D-乳酸を添加したポリ L-乳酸の動的粘弾性の角周波数依存性である。両者ともポリ D-乳酸の添加量に伴い、粘度および貯蔵弾性率が上昇しているが、低分子量のポリ D-乳酸を添加した場合にその影響はより顕著である。ポリ乳酸を添加したことによる粘度および貯蔵弾性率の増大は、220°C 程度では依然として観察できるが、230°C ではほとんどその影響は消滅してしまうことより、ステレオコンプレックスの生成が流動挙動に大きな影響を与えていることは間違いないようである。

ポリ D-乳酸の添加は、二軸伸張流動にも大きな影響を

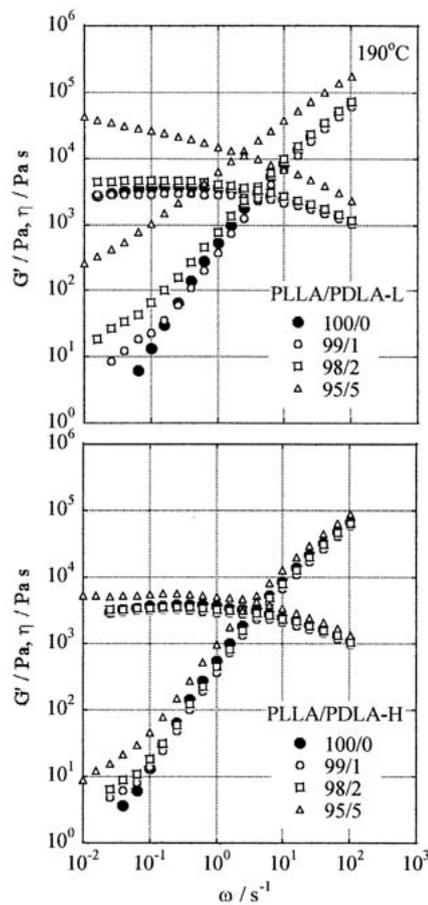


図 7 少量の PDLA を添加した PLLA の動的粘弾性

与える。図8に示すように、純粋なポリL-乳酸融体は、二軸伸張に伴い緩やかに伸張粘度の上昇を示した後に一定の値へ近づく傾向を示す。伸張速度が高い場合には、高いひずみでのみ粘度の立ち上がりを示す。このような伸張粘度の立ち上がりや「ひずみ硬化」とよび、ひずみ硬化現象を示すポリマー融体はブロー成形や発泡成形などの二軸伸張流動が支配的なプロセスで高い成型性を示すことが知られている。ポリL-乳酸に1wt%程度のポリD-乳酸を添加すると、ひずみ硬化現象が非常に顕著になり、低い伸張速度でもひずみ硬化が観測できるようになる。

これらの流動挙動に対する影響より、少量のポリD-乳酸を添加したポリL-乳酸融体内では、強い相互作用によりポリL-乳酸分子鎖とポリD-乳酸分子鎖とが物理的に結合しているものと思われる。この物理的結合により、見かけの分子量が増大するのみならず、一部に長鎖分岐が導入されたような構造をとっているものと予想される。

6 おわりに

ポリL-乳酸とポリD-乳酸との間の相互作用により形成される特殊な構造を利用して、耐熱性ポリ乳酸繊維の作製、熱的性質、結晶化挙動、溶融物の流動特性の制御について検討した。PLLA/PDLA等量ブレンドではステレオコンプレックスが高度に発現し、耐熱性が向上する。一方、ポリL-乳酸に少量添加したポリD-乳酸は、異種高分子ブレンドの成分としてブレンドの結晶構造と熱的性質を変化させるだけではなく、結晶核剤として、あるいは物理的架橋点として働いている。

ポリ乳酸はバイオベースポリマーの一つとして最も期待されている材料である。今後、本稿で述べたようなス

テレオコンプレックスを利用することにより、環境対応材料としてみならず、高性能材料としての地位も確立するものと思われる。

参考文献

- 1) M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki and A. Yamaguchi, "Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid", Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.68, pp.2125-2131 (1995).
- 2) K. Koyanagi, T. Fukushima, Y. Sumihiro, T. Sakai and N. Hashimoto, "Development of the manufacturing process of the lactic acid-based biodegradable polymers", Polym. Prep. Jpn., Vol.45, p.3565 (1996).
- 3) S-I. Moon, C-W. Lee, M. Miyamoto and Y. Kimura, "Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight poly(L-lactic acid)", J. Polym. Sci., Polym. Chem., Vol.38, pp.1673-1679 (2000).
- 4) S-I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura and C-W. Lee, "Synthesis and properties of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions", High Perform. Polym., Vol.13, pp.S189-S196 (2001).
- 5) "Biodegradable plastics handbook", Biodegradable Plastic Kenkyu-kai ed., (1955) NTS.
- 6) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji and S-H. Hyon, "Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactides)", Macromolecules, Vol.20, pp.904-906 (1987).
- 7) "Green Plastics New Technology", (2002) IAC.
- 8) "Koza Reoroji", Soc. Rheol., Japan ed., Kobunshi Kanko-kai (1992).
- 9) Y. Abe, "Polymer complex", (1994) Kyoritsu Shuppan.
- 10) P. DeSantis and A. Kovacs, "Molecular conformation of poly(S-lactic acid)", J. Biopolym., Vol.6, pp.299-306 (1968).
- 11) T. Okihara, H. Tsuji, A. Kawaguchi, H. Tsuji and Y. Katayama, "Crystal structure of stereocomplex of poly(L-lactide) and poly(D-lactide)", J. Macromol. Sci., Phys., Vol.B30 (1 & 2), pp.119-140 (1991).
- 12) Y. Furuhashi, H. Yamane, N. Yoshie and Y. Kimura, "Higher-order structure and mechanical properties of stereocomplex-type poly(lactic acid) fibers", Polymer, Vol.47 (16), pp.5965-5972 (2006).
- 13) H. Yamane and K. Sasai, "Effect of the addition of poly(D-lactic acid) on the thermal properties and the crystallization behavior of poly(L-lactic acid)", Polymer, Vol.44, pp.2569-2575 (2003).
- 14) H. Yamane, K. Sasai, M. Takano and M. Takahashi, "Poly(D-lactic acid) as a rheological modifier of poly(L-lactic acid): Shear and biaxial extensional flow behavior", J. Rheol. Vol.48 (3), pp.599-609 (2004).

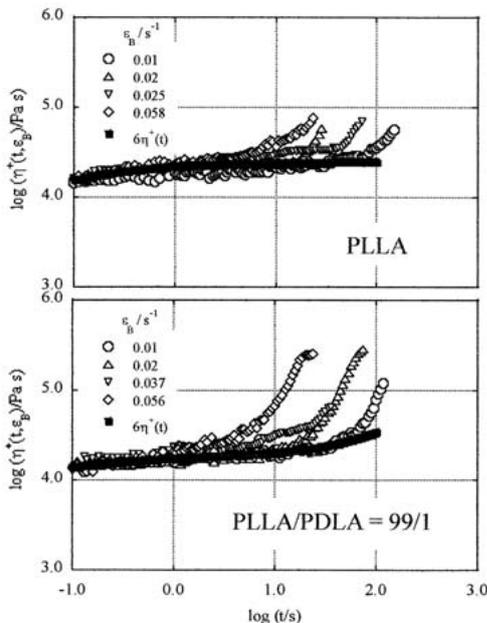


図8 PLLAとPDLAを少量添加したPLLAの伸長流動挙動