

非可食性バイオマスを原料とした海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの研究開発

発表者：伊藤 浩志（国立大学法人山形大学）

PM：伊藤 耕三

国立大学法人東京大学大学院 新領域創成科学研究科 教授

PJ参画機関：国立大学法人東京大学、三菱ケミカル株式会社、株式会社ブリヂストン、
帝人株式会社、株式会社クレハ、国立大学法人九州大学、
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学、国立大学法人山形大学、
公益財団法人地球環境産業技術研究機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、
国立大学法人愛媛大学、国立大学法人東京工業大学



山形大学では、これまで、特殊溶融混練技術や成形加工技術によって様々なポリマーアロイ・ブレンド・複合化の材料研究を行ってきました。

本プロジェクトでは、海洋分解性ポリマーの構造制御および強靱化の実現のため、以下の2つのミッションを行います。

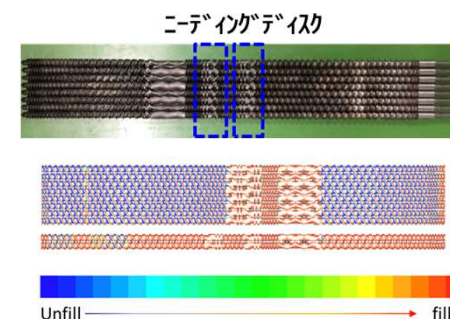
1. 成形加工プロセス技術における最適な加工条件／新規プロセス法の提案
2. 参画研究機関および各参画企業との連携によるタフ化を実現する加工法の実用化・事業化のサポート

これまで、8軸スクリュ溶融混練押出機を用いたポリマーのアロイ化・複合化の研究では、様々なポリマーの改質を試み、長時間のリアクティブプロセスによる添加剤や機能性ポリマー（例えばポリロタキサン）を適用した高タフネスポリマーブレンドの作製に成功してきました。

このような知見を活かし、新たな海洋分解性ポリマーの加工性（フィルム、溶融紡糸、射出成形等）を評価し、高次構造を制御することで、通常使用時に十分な工業物性を維持するとともに、オンデマンドの分解を実現する材料創製を目指します。

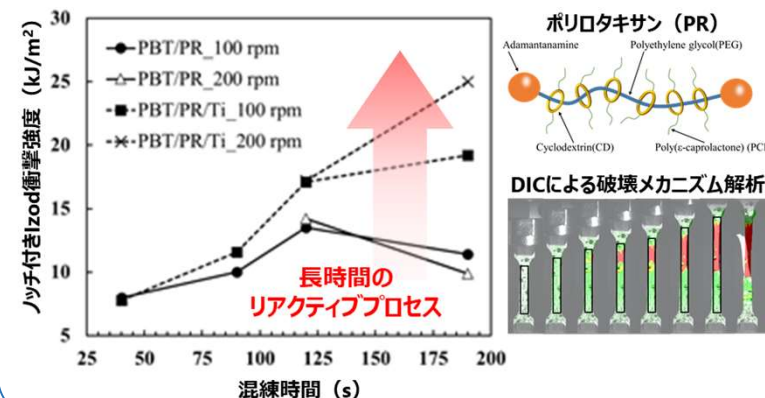


8軸スクリュ混練機



8軸スクリュの最適化とCAE流動解析

衝撃値へ与える混練時間および反応促進剤の効果



1. 2029年までの目標

2023

2025

2027

2029

既存ポリマーにて改質方法を研究

マルチロック型海洋分解性ポリマーの強靱化

(1) 結晶性、かつ、海洋分解性のプラスチック成形品の実現

・ポリマーブレンド・コンポジット化による強靱化

(特殊混練技術)

石油系ポリマーを代替する技術の完成



・分解性ポリマーの強靱化指針の構築

・マルチロック型海洋分解性ポリマーの成形加工法の構築

(目標とする高次構造)

(フィルム・繊維などへの加工)

・高次構造形成プロセスを確立

・コスト競争力のある加工技術

・工業的な量産化に目途

(2) 強靱性、海洋分解性とポリマー構造の間にある基本原理の解明

・強靱性(引き裂き強度)の発現機構

・様々な結晶形態のサンプルの作製とその分解性

(分子動力学法シミュレーション)

2.1 取組内容(2020-2021年度)

(1) 企業連携

三菱ケミカル研究プロジェクト

マルチロック型で強靱性を有するバイオプラスチックの開発

ポリマーブレンドによる強靱化、EWF法による破壊メカニズムの解明

クレハ研究プロジェクト

生分解可能で強靱性を有する漁網用バイオポリマーの開発

特殊溶融混練法を用いた強靱化検討、成形加工による結晶・分子配向制御

帝人研究プロジェクト

高分解性ポリエステル系マルチロック型バイオタフポリマーおよびその繊維の研究開発

成形加工によるナノ構造制御、溶融紡糸成形による物性制御

(2) アカデミア連携

共通課題: 環境分解性ポリマーの耐久性および強靱性の向上
(海洋分解に適した結晶構造の制御)

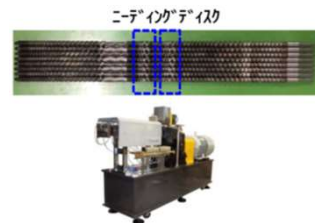
成形加工技術により多様な結晶構造の制御

強度試験を通して、強靱化の手法を提案

2.2 山形大学の強み

(1) 成形加工技術

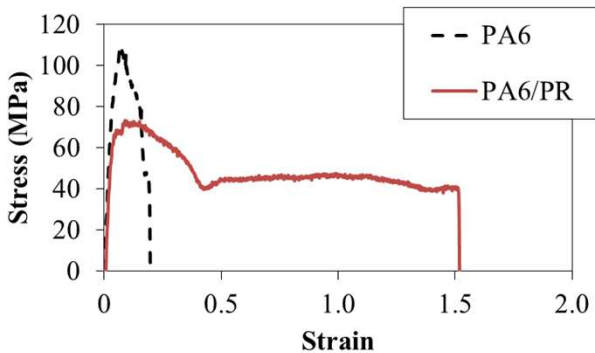
特殊混練技術を事例として (8軸スクリュ混練装置による)



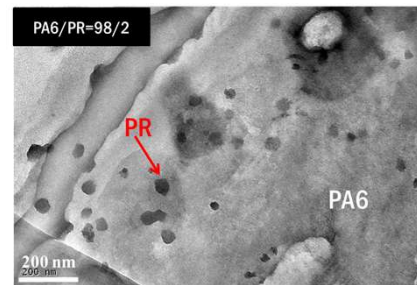
PA6/PR系ブレンド

高速引張試験

Test speed : 1 m/s (60,000 mm/min)



内部構造 (TEM観察)



*High-Mw-PR

ブレンド・複合化によってタフネス(靱性)改善

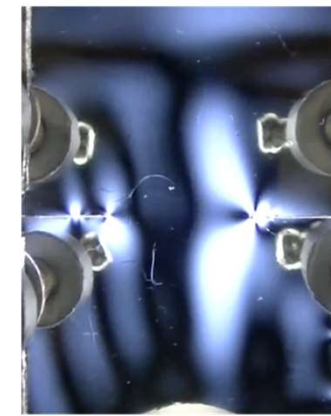
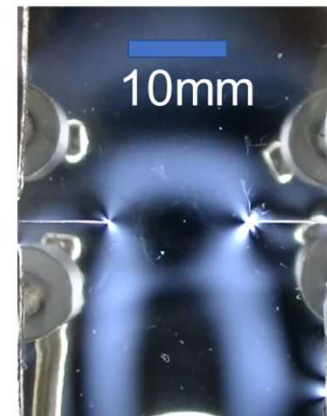
1. 固いマトリクスに柔らかいフィラー等の(微分散)導入が必要
2. ポリロタキサンの導入によりタフネス改善可能
3. 高タフネスのメカニズムを解明されつつあり、マイクロボイドによる変形塑性領域や密度ゆらぎ等の影響

(2) 加工・構造制御・その解析

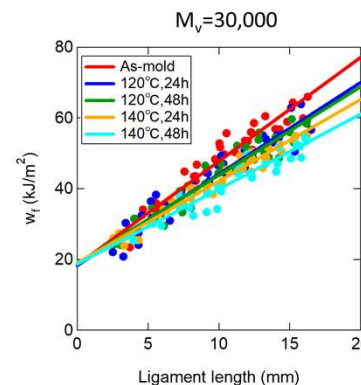
EWf (Essential Work of Fracture) による評価

・ポリカーボネート(PC) $M_v=19,500$

as-mold $M_v=30,000$



・高分子量のものほど塑性変形の範囲が広い
塑性変形に使われるエネルギーが大きい



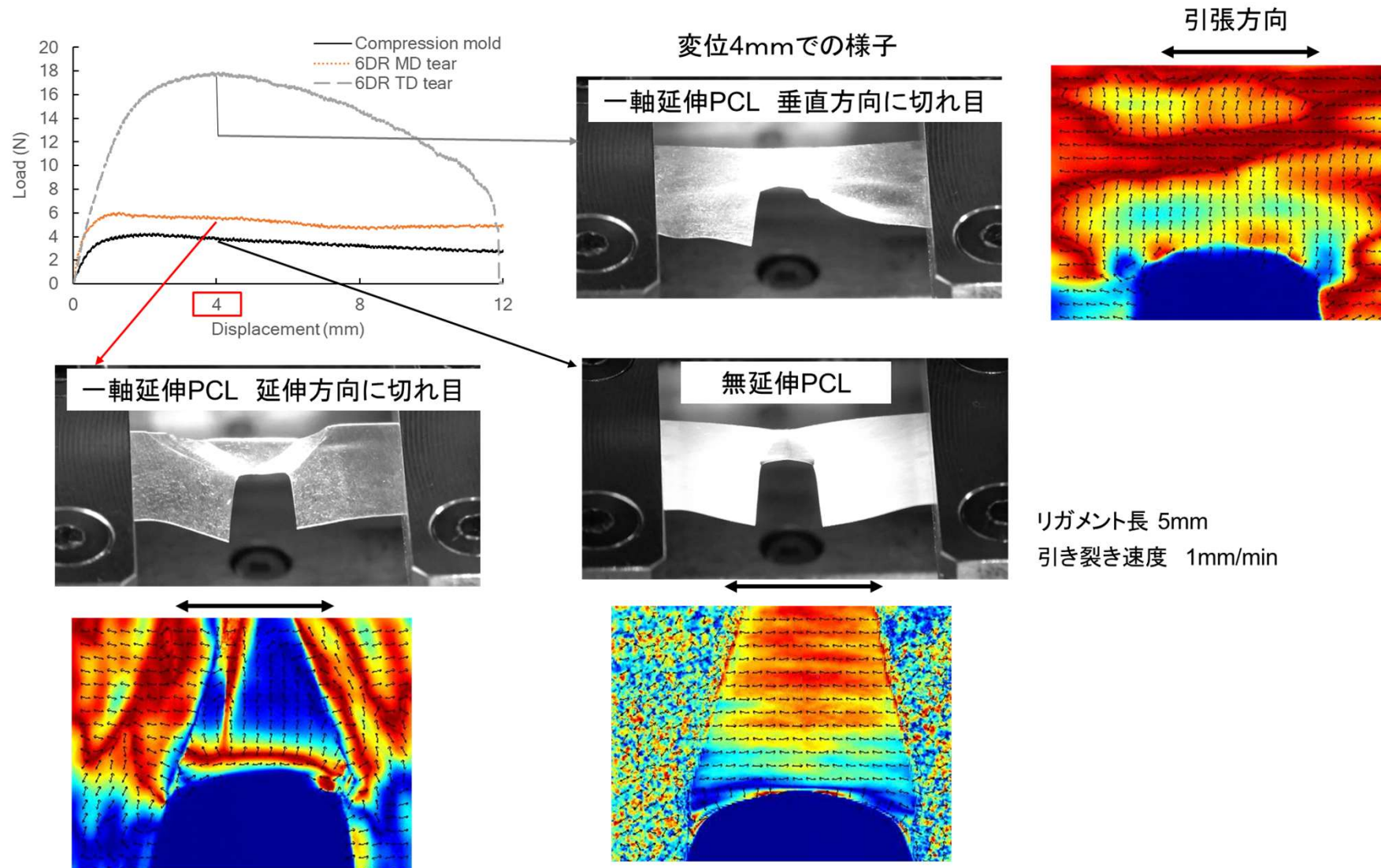
w_e は熱処理をしても変わらない
 βw_p は熱処理すると減少する

熱処理は塑性領域に使われるエネルギーに影響を与えている

・この傾向は分子量に依存しない

3. 現時点の主な成果

3.1 ポリカプロラクトン(PCL)をモデルとした引き裂き強度と結晶形態との関係の把握



3. 現時点の主な成果

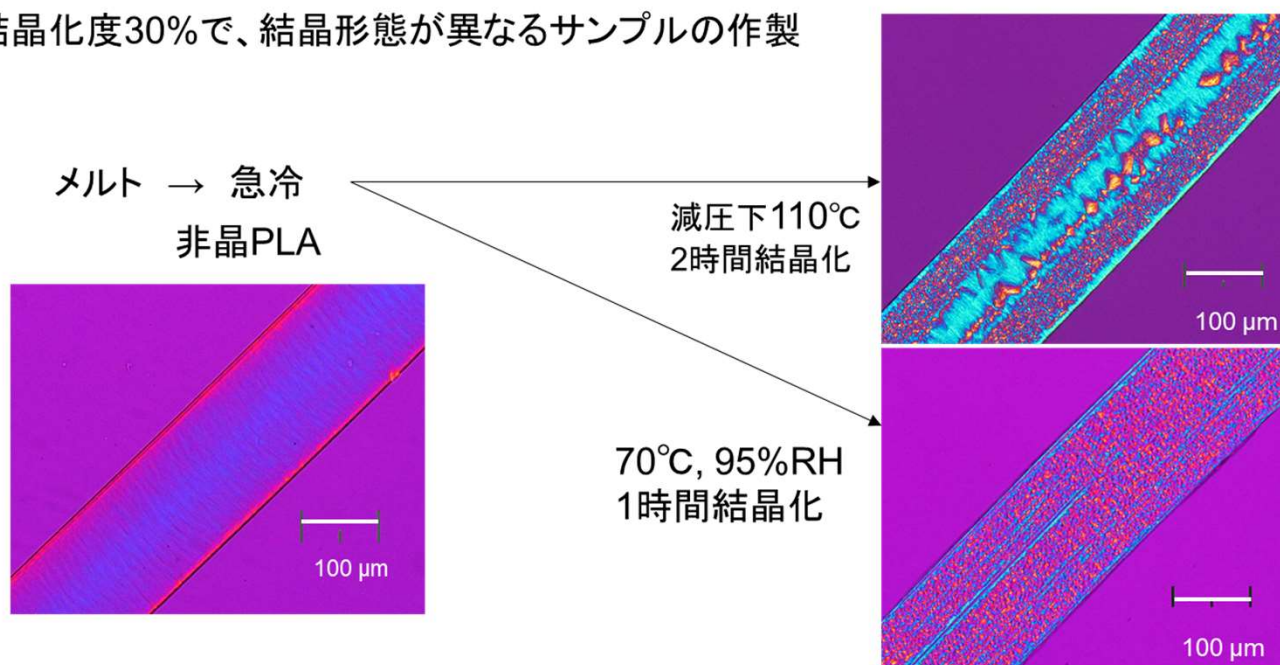
3.2. ポリ乳酸(PLA)をモデルとして水分子が結晶に及ぼす影響を検討

初期の結晶形態と加水分解性

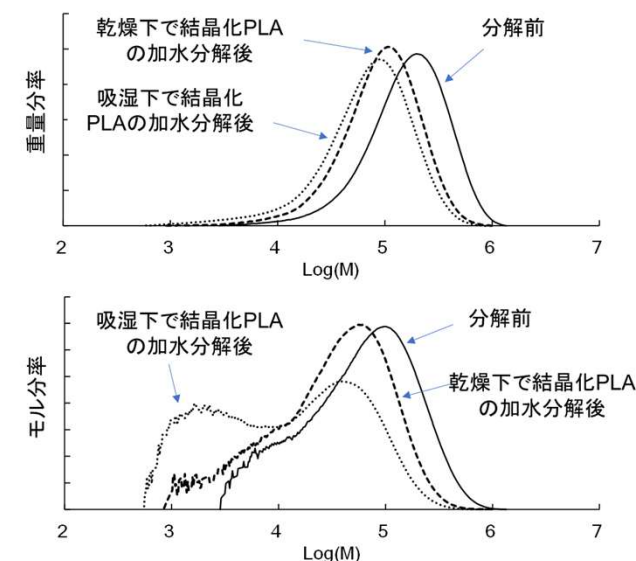
(1) 着眼点

- ・初期の結晶形態により、加水分解性が変化する可能性を見極めたい。
- ・モデルとして、吸水によるポリ乳酸(PLA)の結晶形態の変化を利用する。
- ・非晶と同等の加水分解性を示す結晶形態を実験的に探索する。

(2) 結晶化度30%で、結晶形態が異なるサンプルの作製



(3) 加水分解後の分子量分布の変化 (25h; 70°C, 95%RH)



	Mw (×1000)	Mn (×1000)	PD
分解前	217	99.6	2.2
吸湿結晶化 分解後	98.1	31.9	3.1
乾燥結晶化 分解後	122	55.3	2.2

4. 成果のまとめ (2020-2021年度)

海洋分解性ポリマーのポリマーブレンドによる高タフネス化

【企業共同研究として】海洋分解性とタフネス向上の実現(PGA等)

ポリマーの海洋分解性と物性(強靱化)とを両立できる結晶構造の制御

(1) 結晶構造の制御によるフィルムの強靱化

進捗状況

PCL, PLAの融解温度とガラス転移温度のバランスに合わせて、結晶配向を精密に制御する加工方法を調査した。

結晶構造の影響を明確にするため、引き裂き強度の温度依存性測定法の検討した。

(2) 初期の結晶形態と加水分解性

進捗状況

水分を制御し、結晶化させたPLAの加水分解挙動を測定した。その結果、乾燥下で結晶化させたPLAはランダムな加水分解が生じ、吸水下で結晶化したPLAは低分子が更に低分子化することが示唆された。

水分を制御して結晶化させたPLAの引き裂き強度の発現機構を調査した。