

2024 年度年次報告書

分解・劣化・安定化の精密材料科学

2021 年度採択研究代表者

出口 茂

海洋研究開発機構生命理工学センター
センター長

バロポリエステル:圧力による精密分解制御

主たる共同研究者:

古賀 毅 (京都大学 大学院工学研究科 教授)

谷口 育雄 (京都工芸繊維大学 繊維学系 教授)

研究成果の概要

高圧力下でのバロポリエステルの分解挙動の解明、添加剤による汎用高分子への圧力可塑性の付与、理論・計算科学に基づくバロプラスチックの合理的分子設計の 3 項目に関する研究開発を実施した。

「1. 高圧力下でのバロポリエステルの分解挙動の解明」では、これまでに生分解性バロプラスチック (poly(trimethylene carbonate)-*b*-poly(L-lactide)、PTMC-*b*-PLLA) のフィラメントを試料に用いて希薄な NaOH 水溶液中でのアルカリ加水分解に対する圧力の効果を評価して来たが、反応の進行に伴って溶液 pH が低下することが判明した。そこで新たに緩衝液中 (KCl-NaOH pH13、Na₂HPO₄-NaOH pH12) での加水分解実験を実施し、反応温度 70℃で、いずれの緩衝液中でも 40 MPa、80 MPa への加圧によって、圧力依存的に加水分解が加速されることを確認した。加圧による分解加速の詳細な解析に向けて、分解条件の更なる最適化を進めている。

「2. 添加剤による汎用高分子への圧力可塑性の付与」では、poly(1,5-dioxepan-2-one) (ガラス転移温度-38℃) をソフトセグメント、PLLA をハードセグメントに持つブロック共重合体を新たに合成し、その圧力可塑性と酵素分解性を纏めた論文を発表した。昨年度までに見出したバロポリエステル添加による PLLA の流動温度低下については、小角 X 線散乱 (SAXS) と示差走査熱量測定 (DSC) による解析によって、添加したバロポリエステルが PLLA の非晶領域に局在し、非晶領域のガラス転移温度を低下させることで低温での加圧流動性が発現することを示唆する結果を得た。また、低温流動性発現の更なる機構解明に向けて、圧力可塑性を示すコア-シェルナノ粒子 (コアが poly(*n*-butyl acrylate)、シェルが polystyrene (PS)) と PS とのブレンド系の検討を新たに開始した。

「3. 理論・計算科学に基づくバロプラスチックの合理的分子設計」では、昨年度までに構築した、空孔を明示的に考慮した圧縮性自己無撞着場理論を用いて有効 Flory-Huggins 相互作用パラメータを計算し、これが圧縮性ランダム相近似理論によって計算された結果と一致することを見出し、ブロック間の自己相互作用エネルギーの差と圧力誘起秩序-無秩序転移との相関を定量的に示した。また、動的に拡張した理論では、圧力によって誘起される秩序-無秩序転移により塑性変形に必要なエネルギーが低下し、バロプラスチックの低温加工性を再現することに成功した。さらに理論に基づく新たなバロプラスチックの合理的分子設計に向けて、ジブロック共重合体の圧力・組成相図作成に向けた取り組みを開始した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Tada, H. & Taniguchi, I. Pressure-induced formability and degradability of block copolymers composed of poly(1,5-dioxepan-2-one) and poly(L-lactide). *Polym. Degrad. Stab.* **230**, 111048 (2024).
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.111048.
- 2) Tachioka, M. *et al.* Characteristics of deep-sea microbial cellulases: key determinants of the ultimate fate of plant biomass on Earth. *J. Wood Sci.* **70**, 52 (2024).
DOI: 10.1186/s10086-024-02168-8.

- 3) Degaki, H., Taniguchi, I., Deguchi, S. & Koga, T. Quantitative insights into pressure-responsive phase behavior in diblock copolymers. *Macromolecules* **58**, 2401–2411 (2025).
DOI: 10.1021/acs.macromol.4c02253.