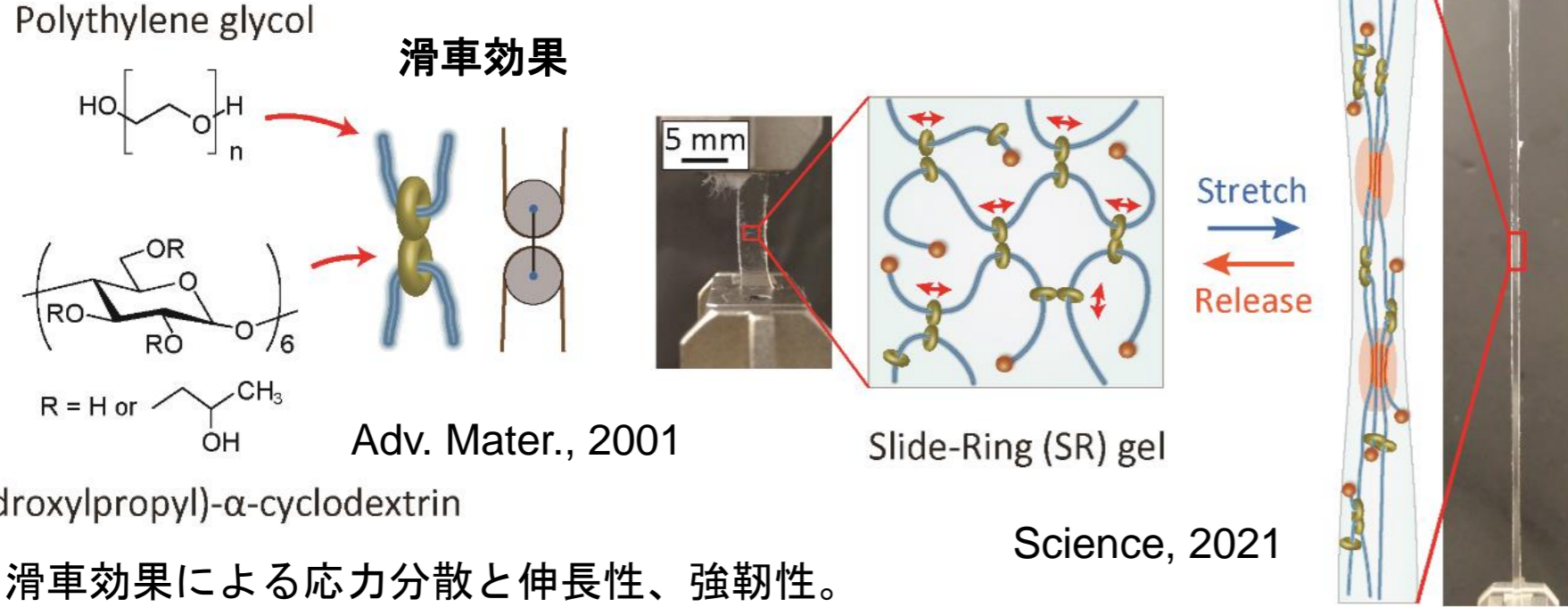


研究背景

架橋点が自由に動く環動ゲル



- 滑車効果による応力分散と伸長性、強靱性。
- 他のポリマーに少量添加しても有効。
- 低包接率環動ゲルでは、伸長誘起結晶化によりさらなる強靱性と即時回復性を両立。
- シクロデキストリンとPEGから構成されており、高い生体安全性・適合性を示す。

課題設定及び研究成果

○研究目的
ポリロタキサン (PR) 活用による
強靱性と生分解性の両立

PRの添加効果確認

- 以下の生分解性樹脂で強靱性と生分解性の両立を確認
- Polycaprolactone (PCL) Polyvinylalcohol (PVA)
- Polybutylenesuccinate (PBS)
- Polybutylenesuccinate-co-adipate (PBSA)
- エステル交換反応により、強靱性と生分解性をさらなる向上を発見
- エステル交換型ビトリマーの強化と生分解性の付与を達成

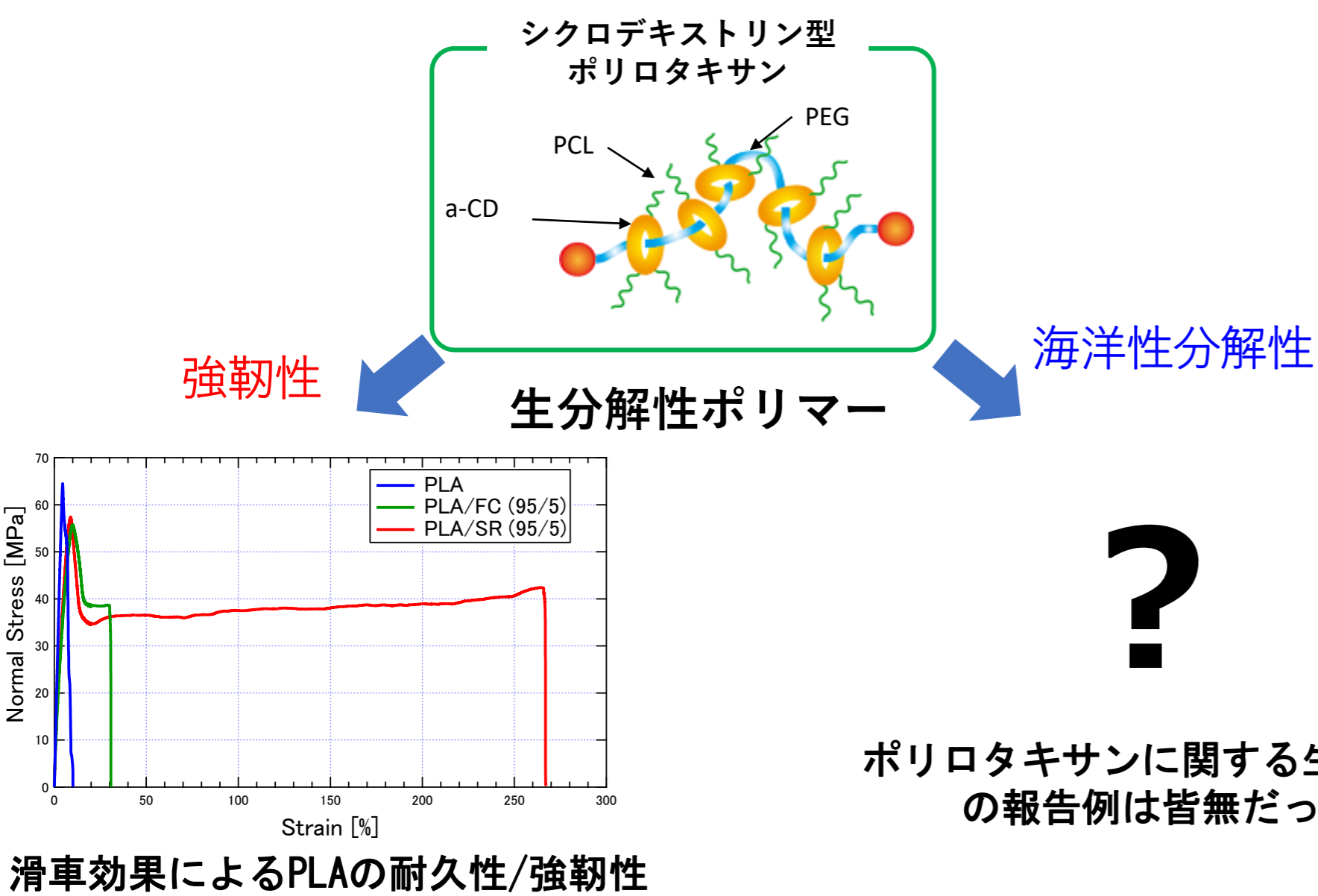
新規スイッチ機能の探索

- 末端刺激分解型PRの合成
- 光刺激
- 刺激分解型官能基
- 包接率、軸分子量、グラフト密度など構造パラメータを制御したPRの合成

社会実装向けPR量産検討

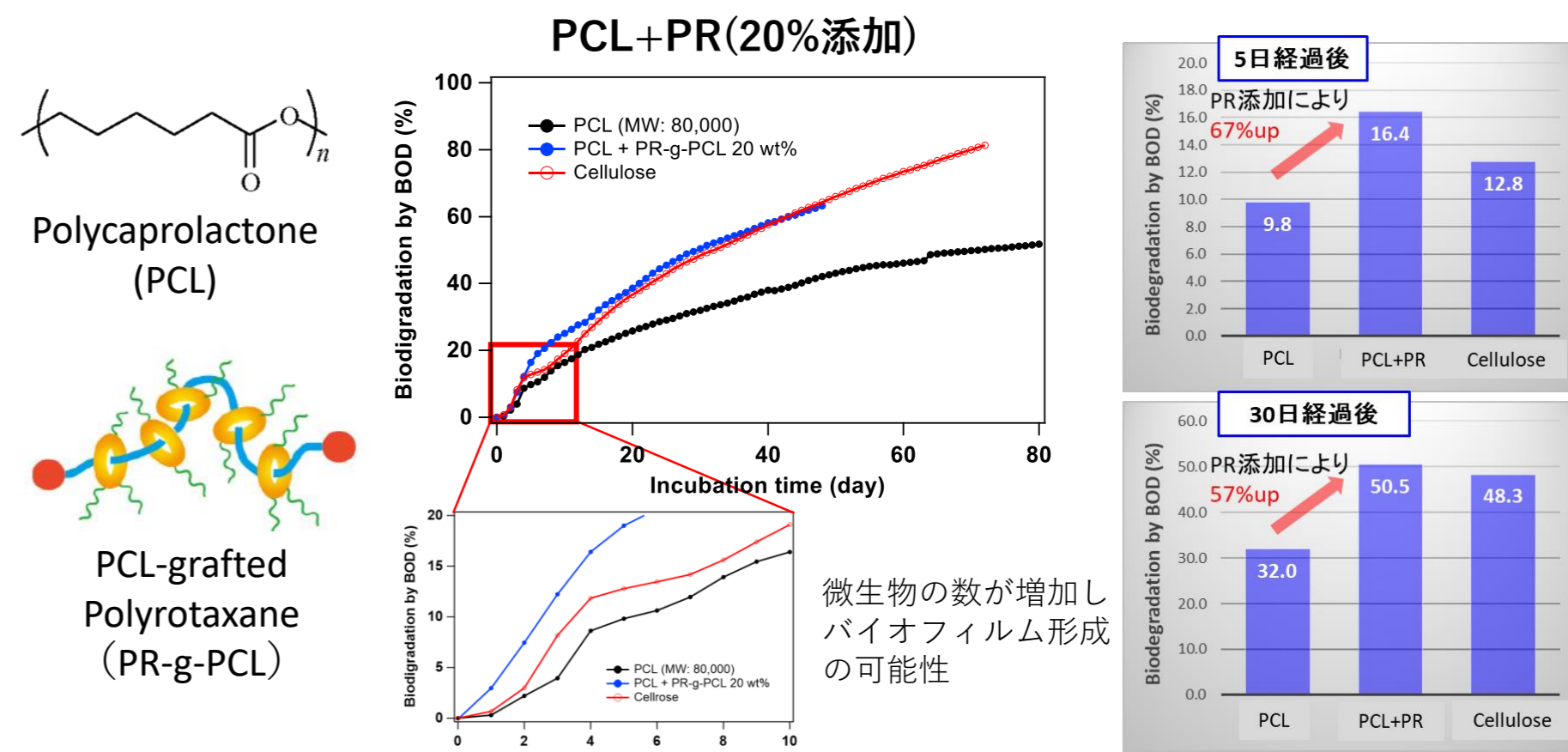
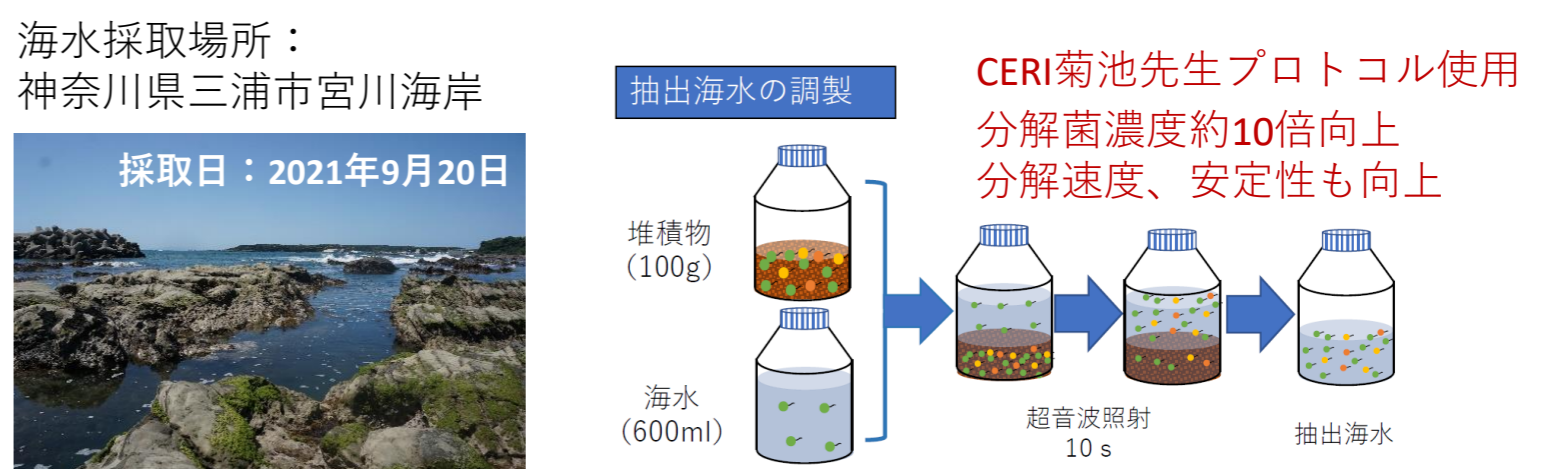
- PRのワンポット合成による生産コスト減および包接率の制御
- PR抽出精製法による製造コスト減
- 構成成分、溶媒など原料コスト減

強靱性と生分解性の両立

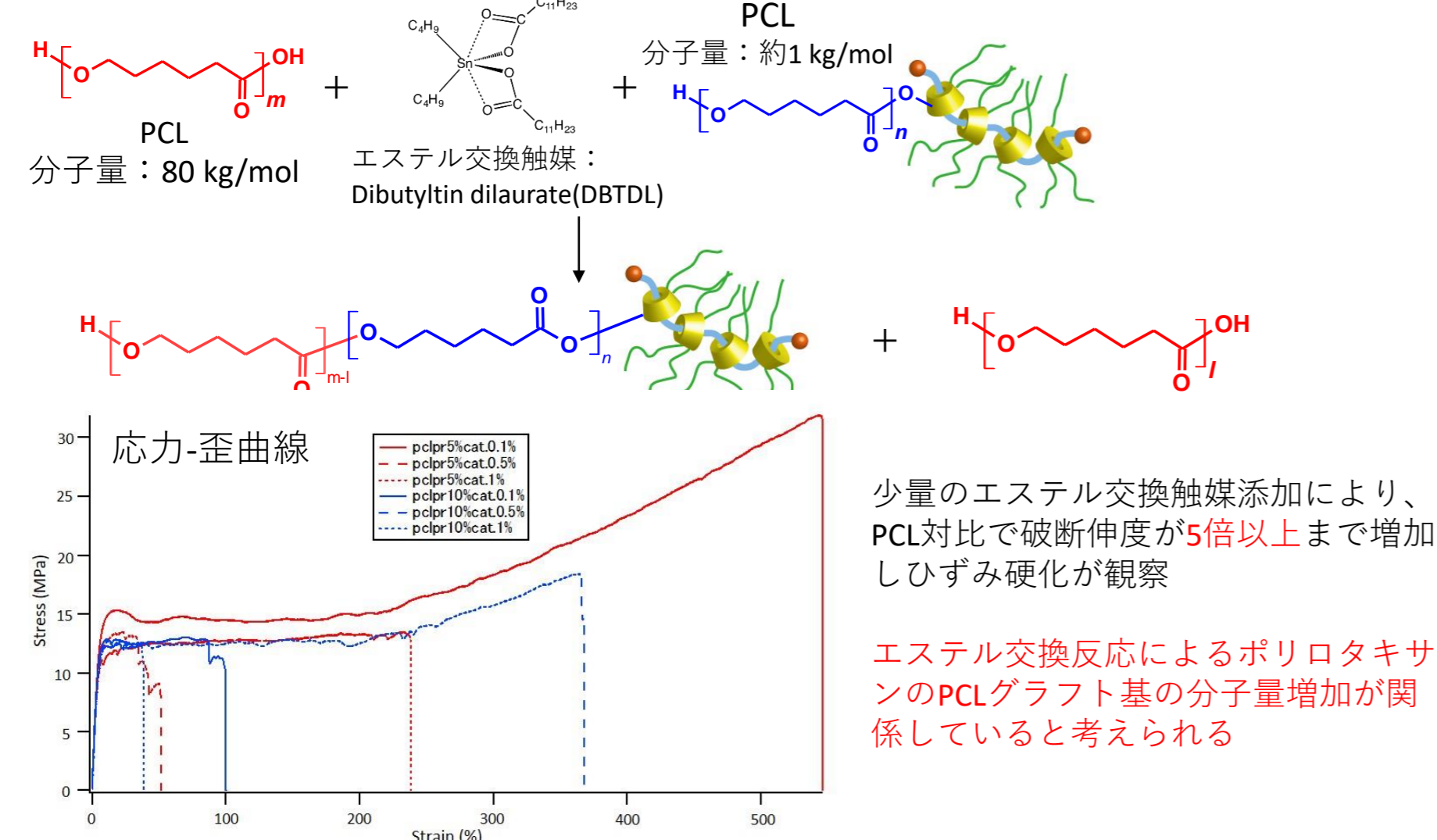


滑車効果によるPLAの耐久性/強靱性

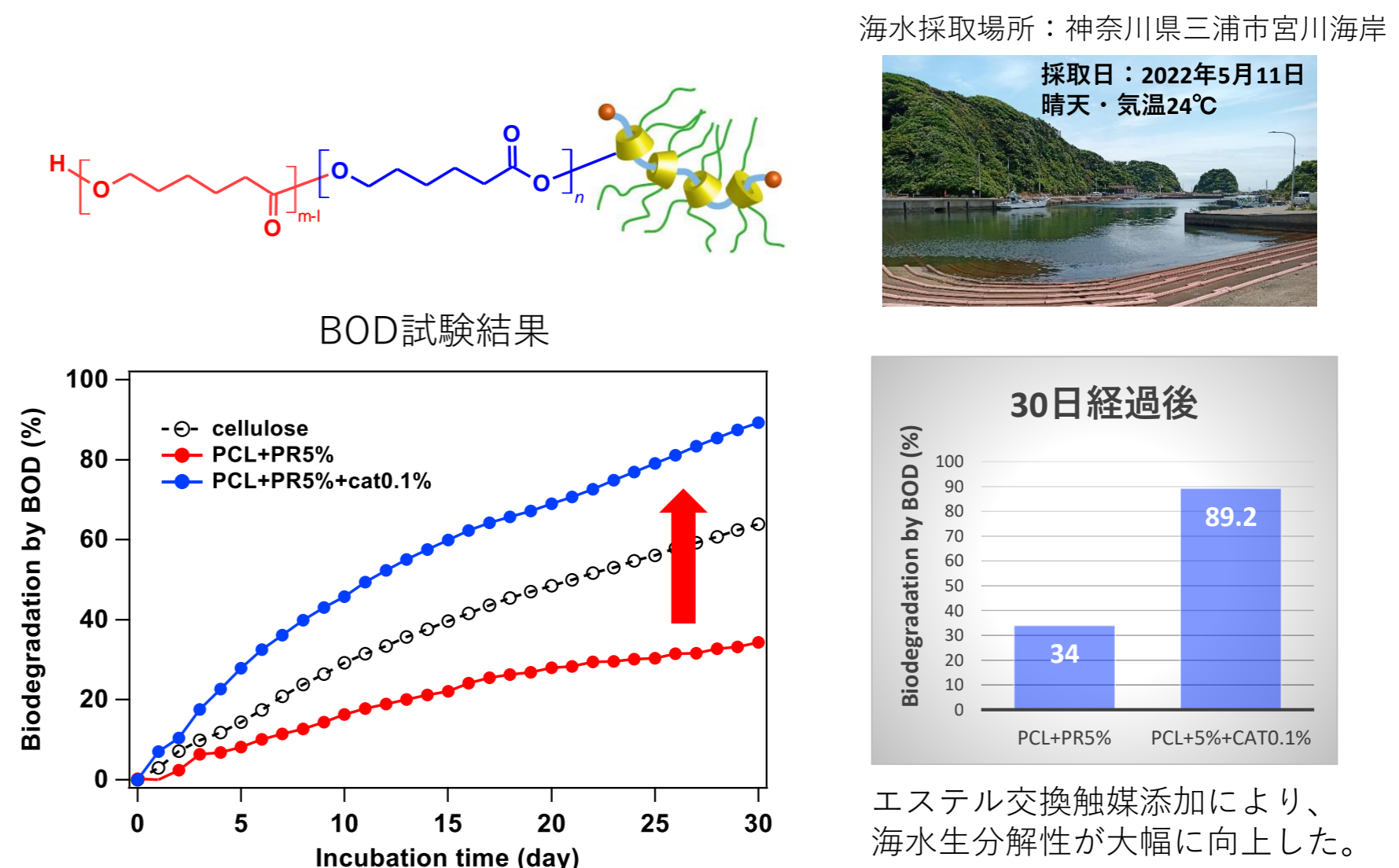
ポリロタキサン海水生分解性



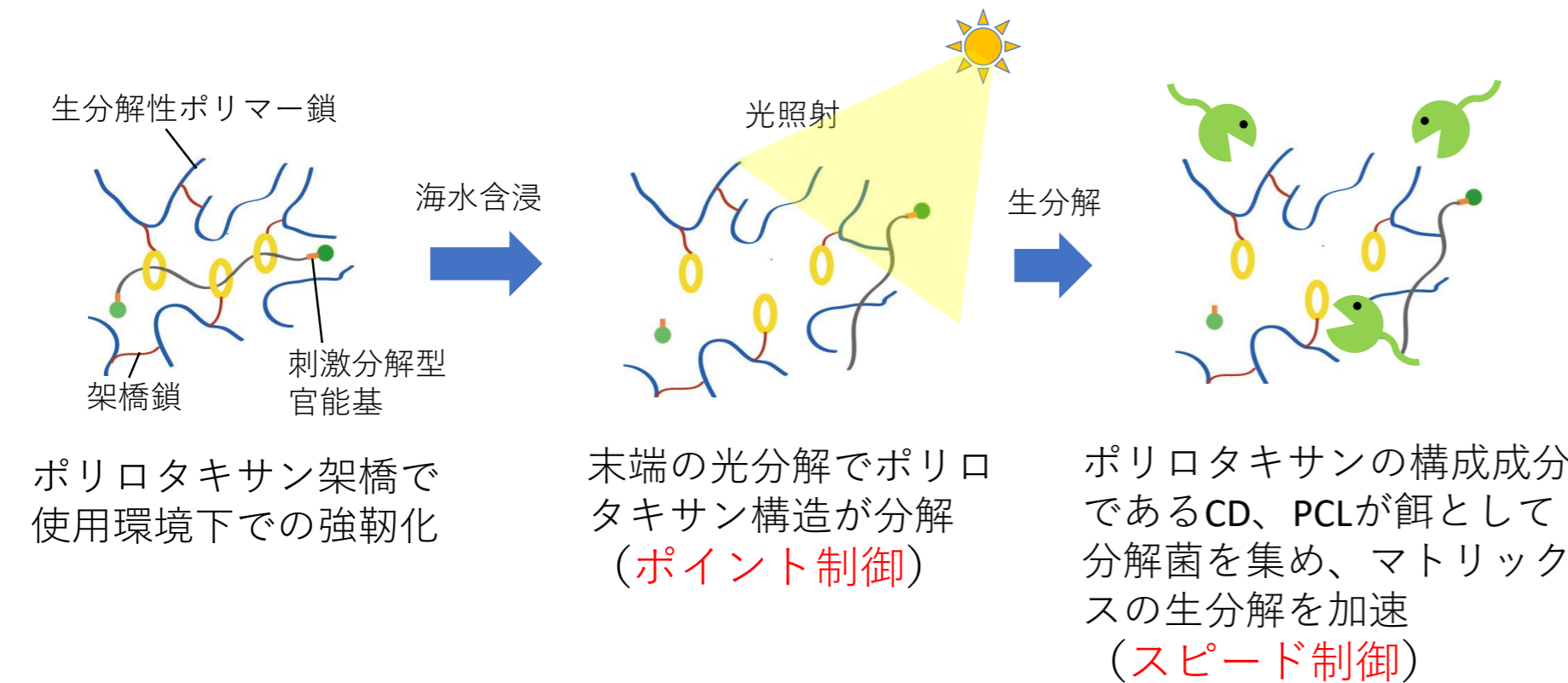
ポリエステル樹脂の強靱化設計



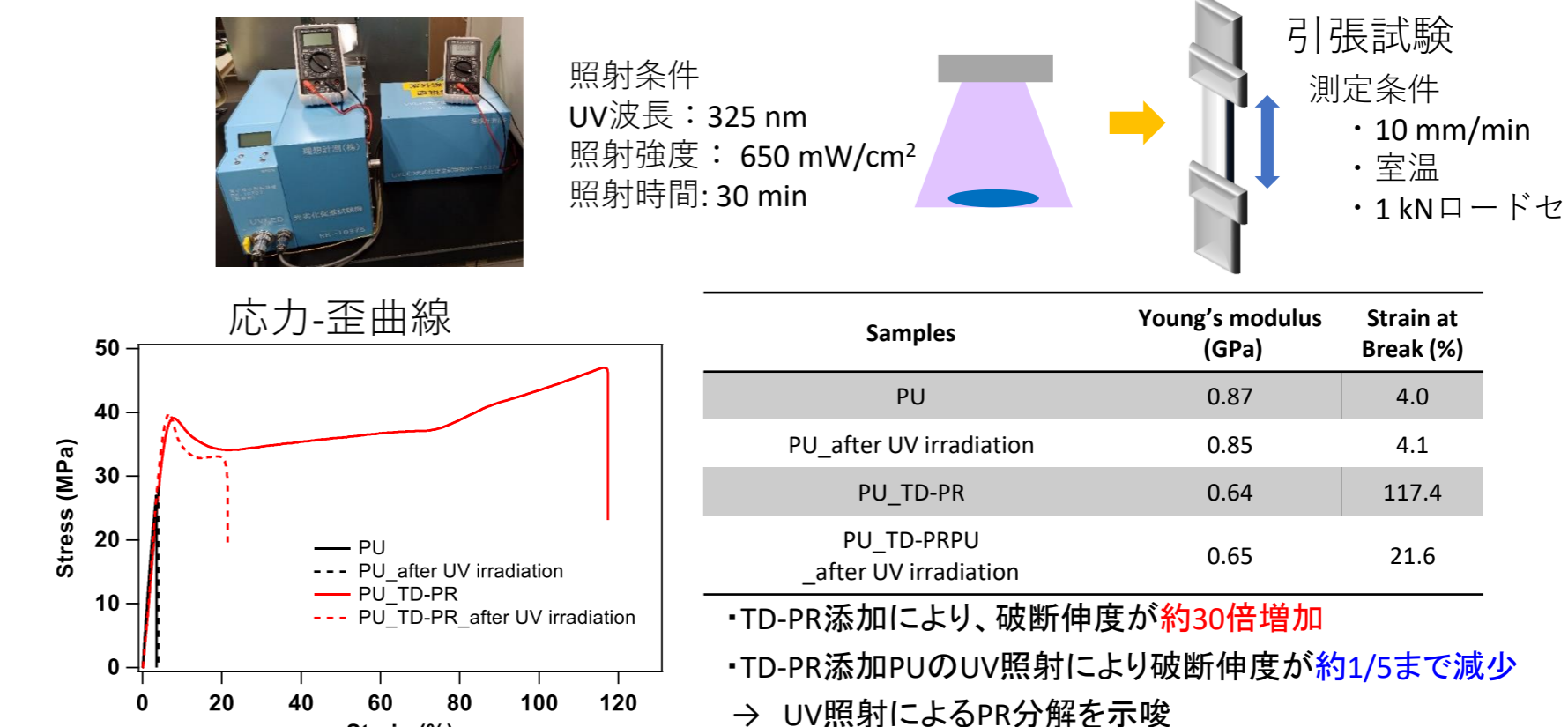
ポリエステルの高生分解処方



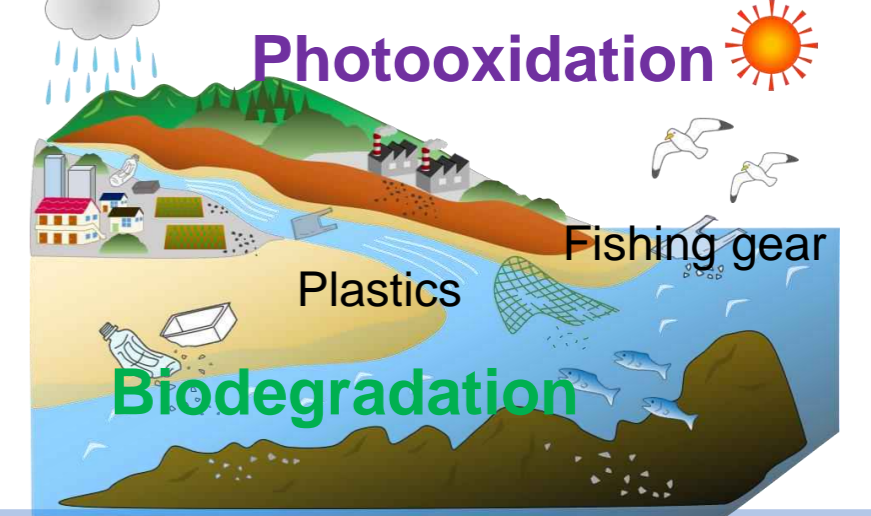
UV照射によるマルチロック分解



ポリウレタンの強靱化とポイント制御



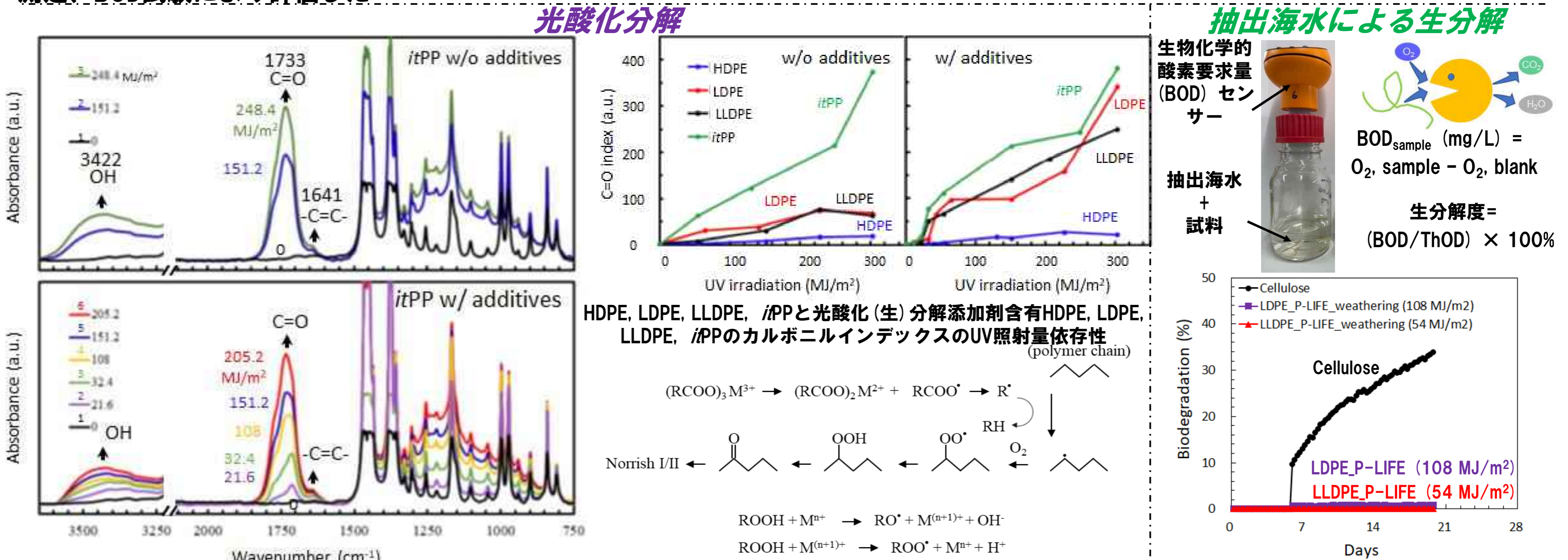
Waste Plastics in Environment



環境に誤って流出したプラスチック（高分子固体）製品の劣化により生じたマイクロプラスチック（MP）は、様々な環境問題となっている。この問題を解決するためには、環境中の高分子固体の分解挙動を研究することが必要不可欠である。一方、微生物によって分解されるマルチロック型バイオポリマーの開発は、環境中のMP問題を解決する有望な方法となる。本研究では、高分子固体の環境分解挙動を、実験室での耐候性試験（光酸化）と抽出海水を用いた生分解試験により評価し、環境劣化に及ぼす因子を明らかにした。

1. 光酸化（生）分解添加剤を含むポリオレフィン（PO）の光酸化劣化と生分解挙動

光酸化（生）分解添加剤（長鎖脂肪酸Mn塩）添加ポリオレフィン（高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度PE（LDPE）、線状低密度PE（LLDPE）、アイソタクチックポリプロピレン（iPP））の光酸化分解挙動と抽出海水による生分解挙動について赤外吸収スペクトル測定、BOD試験により評価した



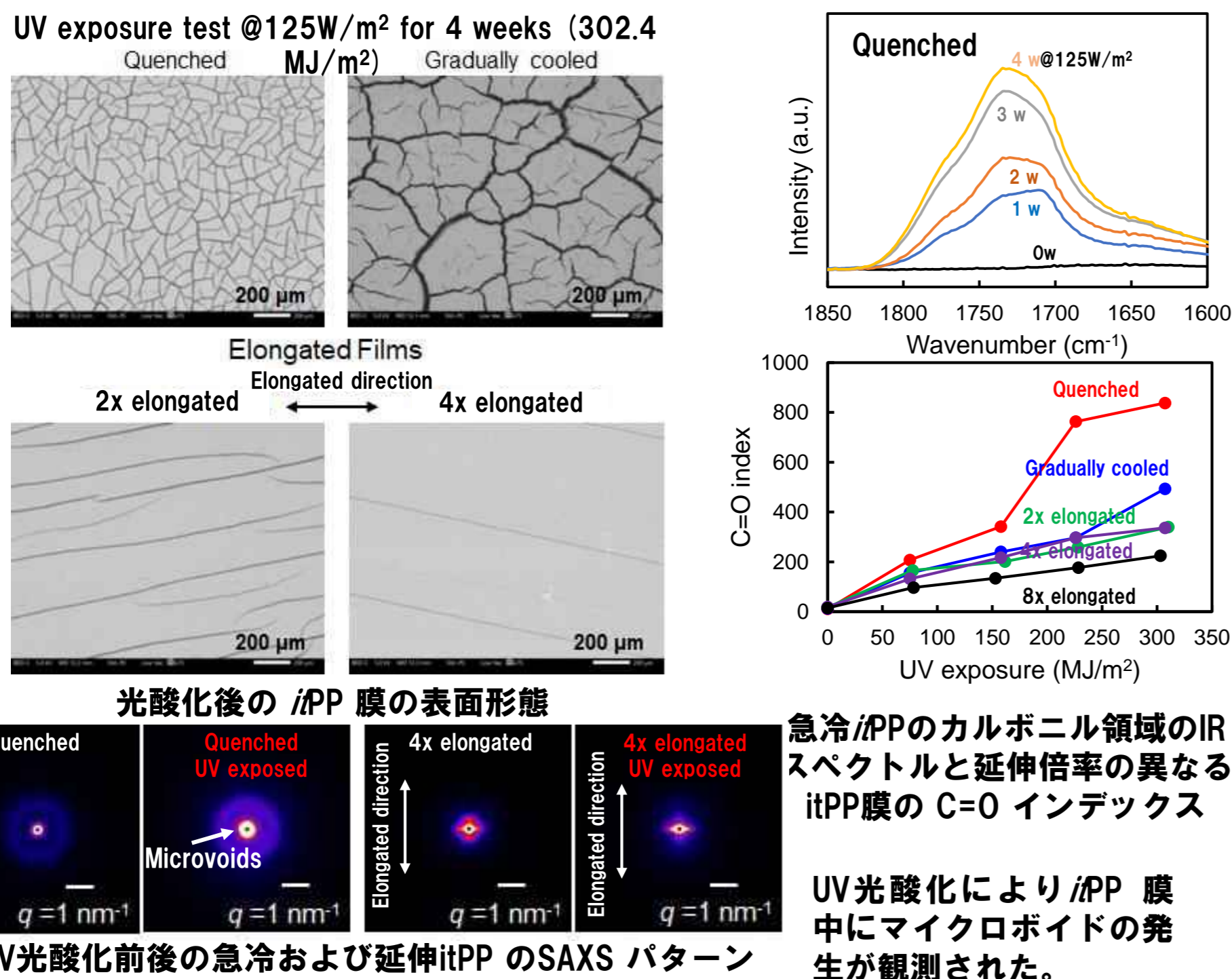
iPPと光酸化（生）分解添加剤含有iPPの赤外吸収スペクトルの光照射量依存性 光酸化（生）分解添加剤含有POの光酸化分解機構

濃縮海水による生分解試験方法と光酸化（生）分解添加剤含有LDPE, LLDPEの生分解挙動

ポリオレフィン（PO）と光酸化（生）分解添加剤含有POのカルボニルインデックスは、添加剤が光酸化分解を促進したことをしている。添加剤含有ポリオレフィンの分解速度は、iPP > LDPE = LLDPE >> HDPE の順に低下した。添加剤含有ポリオレフィンの生分解は、抽出海水中では進行しなかった。

2. 延伸iPP フィルムの光酸化分解挙動

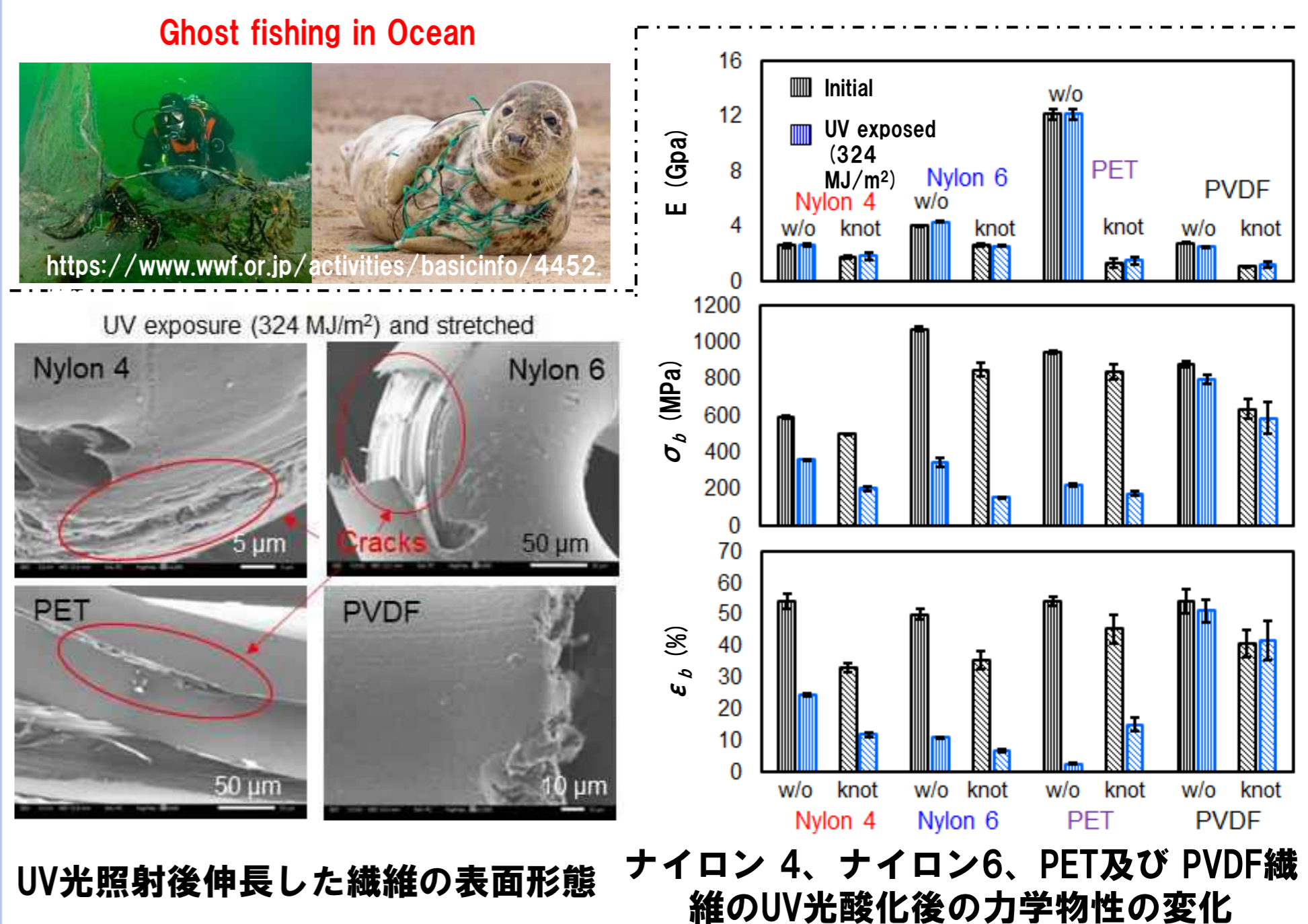
ポリオレフィン製品の多くは微結晶が配向した高次構造を有している。iPPの延伸に伴う光酸化挙動の変化を評価した。



iPPの酸化劣化速度は、急冷 > 徐冷 > 2倍伸長 > 4倍伸長 > 8倍伸長の順であった。これらのことから結晶相は光酸化しにくいことが明らかとなった。

3. 繊維の環境分解挙動

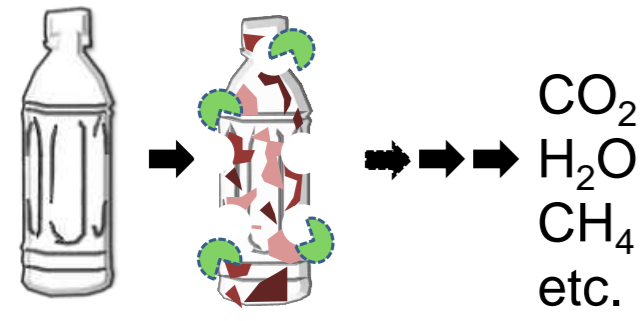
漁具の流出によるゴーストフィッシングは、海洋生物に大きな影響を与えている。本研究では、ナイロン4、ナイロン6、PETおよびPVDF 繊維の環境劣化挙動を評価した。



PET、ナイロン4、ナイロン6 繊維は光酸化により劣化した。PVDFは光酸化に対して極めて安定であった。また抽出海水中でナイロン4繊維の生分解性を確認した。

背景

生分解性高分子

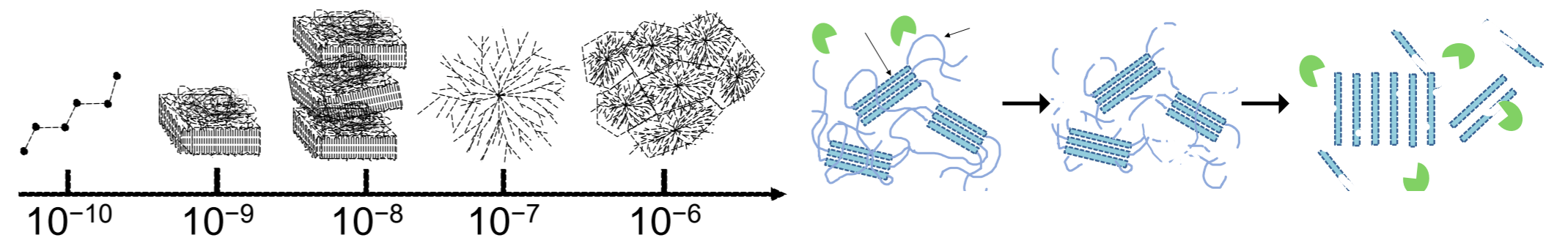


- 農業用マルチフィルム
- 漁網
- ペットボトル



<http://www.jbpaweb.net/gp/>

材料の階層的凝集構造と分解プロセス



生分解性高分子の設計には、複雑な階層的凝集構造と分解機構の関係の詳細を理解する必要がある。

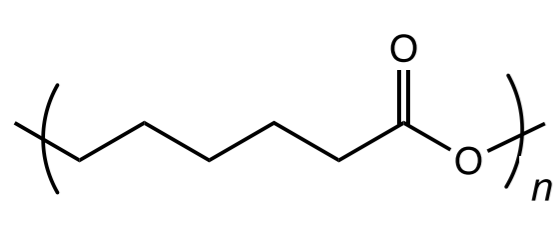
目的

高分子の結晶ラメラ構造と生分解特性の相関を明らかにする。

方法

試料 ポリ(ε-カプロラクトン) (PCL)

薄膜調製・酵素反応



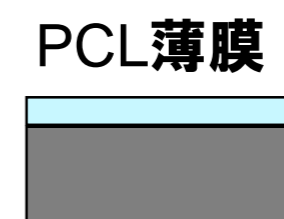
数平均分子量 : 113k
 分子量分布 : 1.46
 ガラス転移温度 : 211 K
 融点 : 330 K

PCL/トルエン溶液



スピコーティング
60 s, 3000 rpm

真空乾燥
24 h



膜厚:
304 nm
121 nm
44 nm

酵素反応
298 K

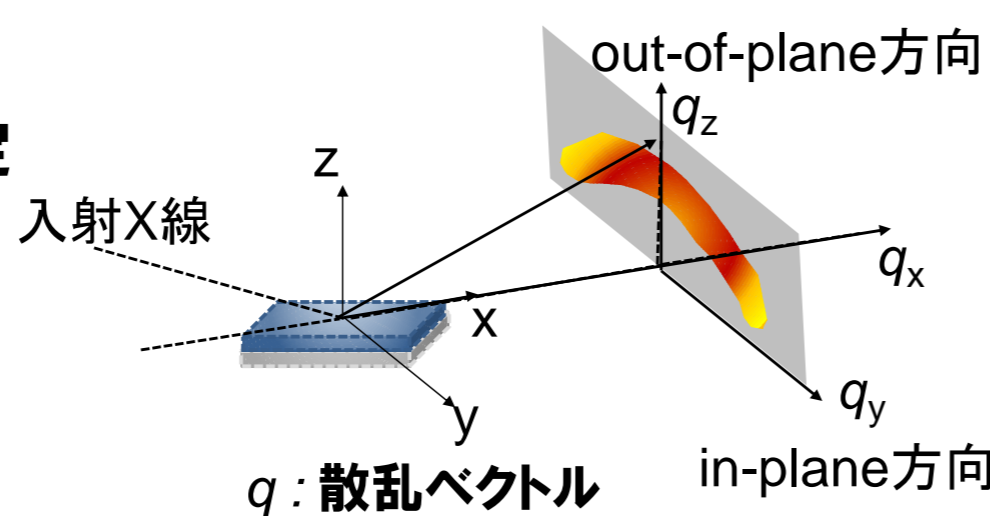
評価

分子鎖凝集構造評価

斜入射広角X線回折(GIWAXD)測定

SPring8 BL03XU (謝辞:2022A7218)

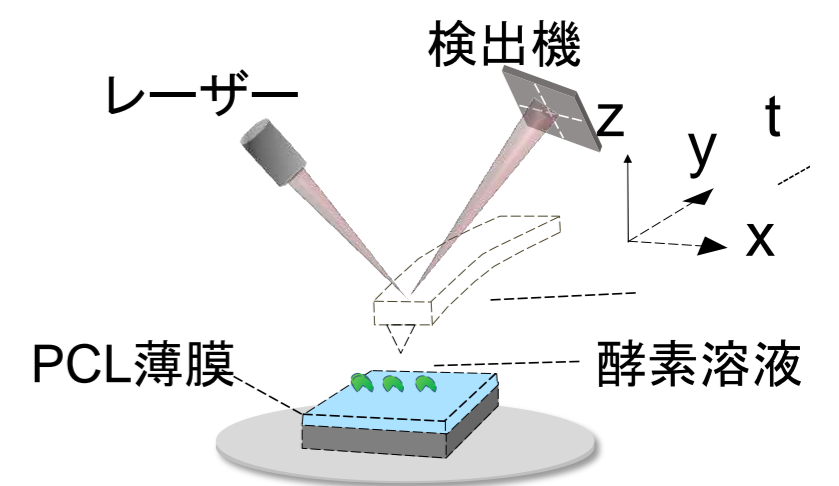
カメラ長 : 294 mm
 X線波長 : 0.1 nm
 入射角 : 0.13° (>全反射臨界面角)



表面形態評価

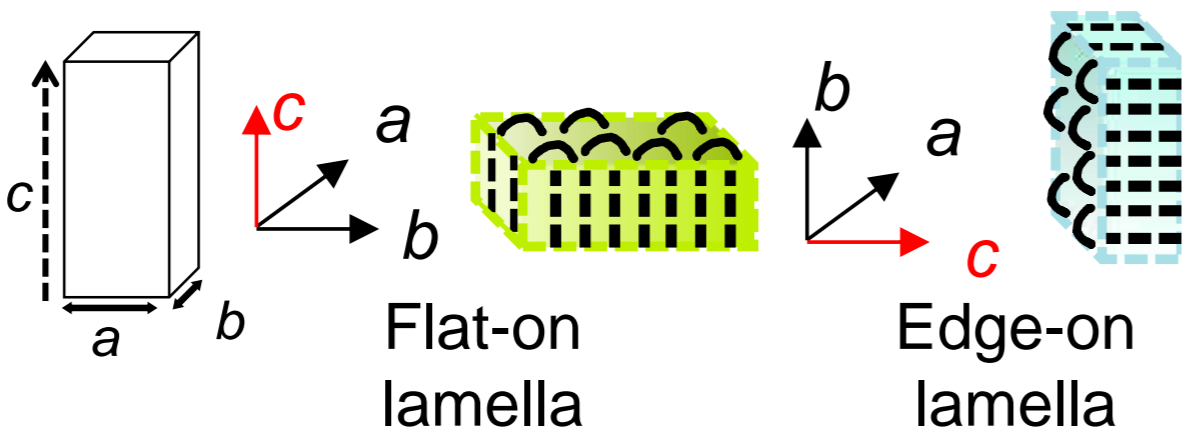
原子間力顕微鏡(AFM)観察

Cypher ES (OXFORD)
 測定モード : AC mode
 温度 : 298 K

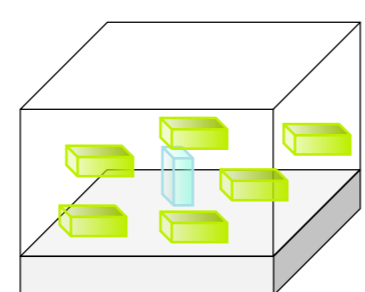
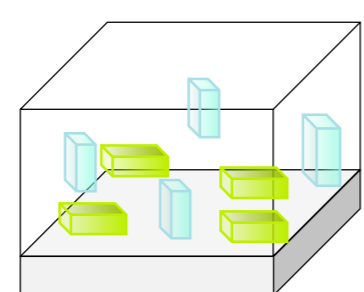
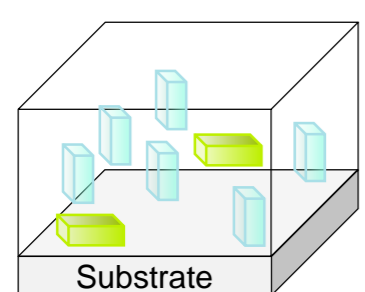
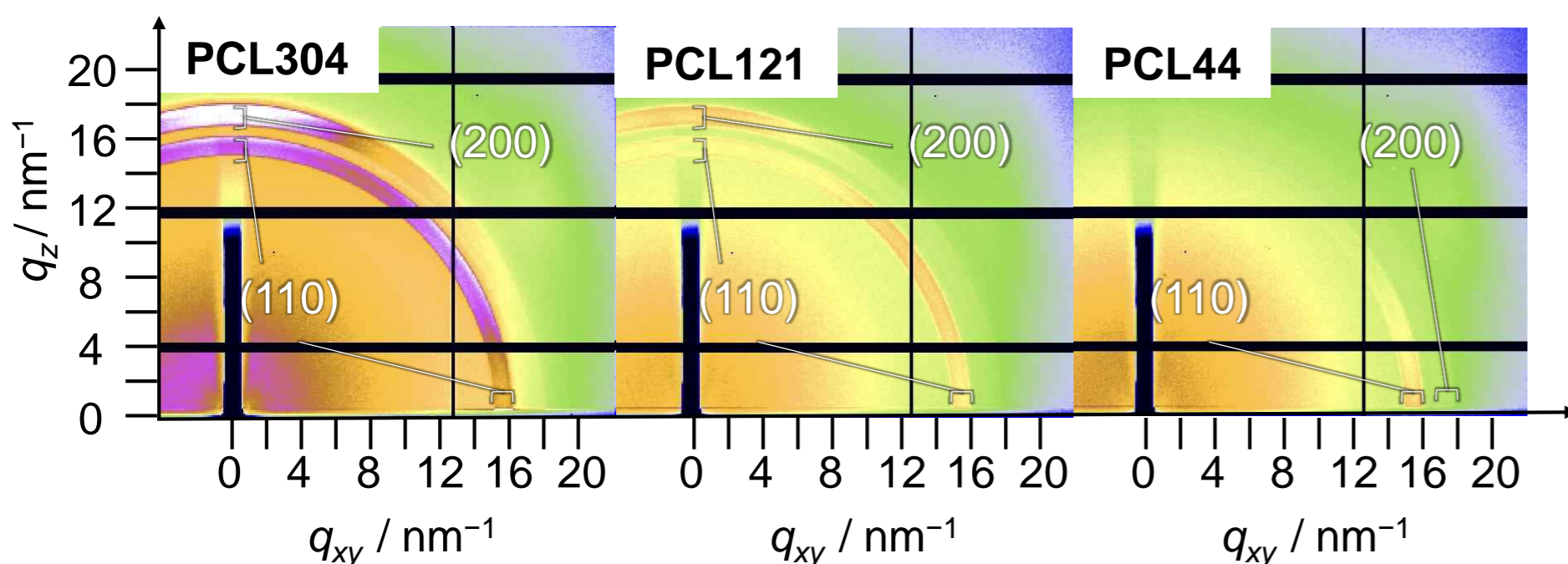


結果および考察

a = 0.74 nm
 b = 0.49 nm
 c(繊維軸) = 1.72 nm



Hu et al., *Macromolecules*, **23**, 4604 (1990)

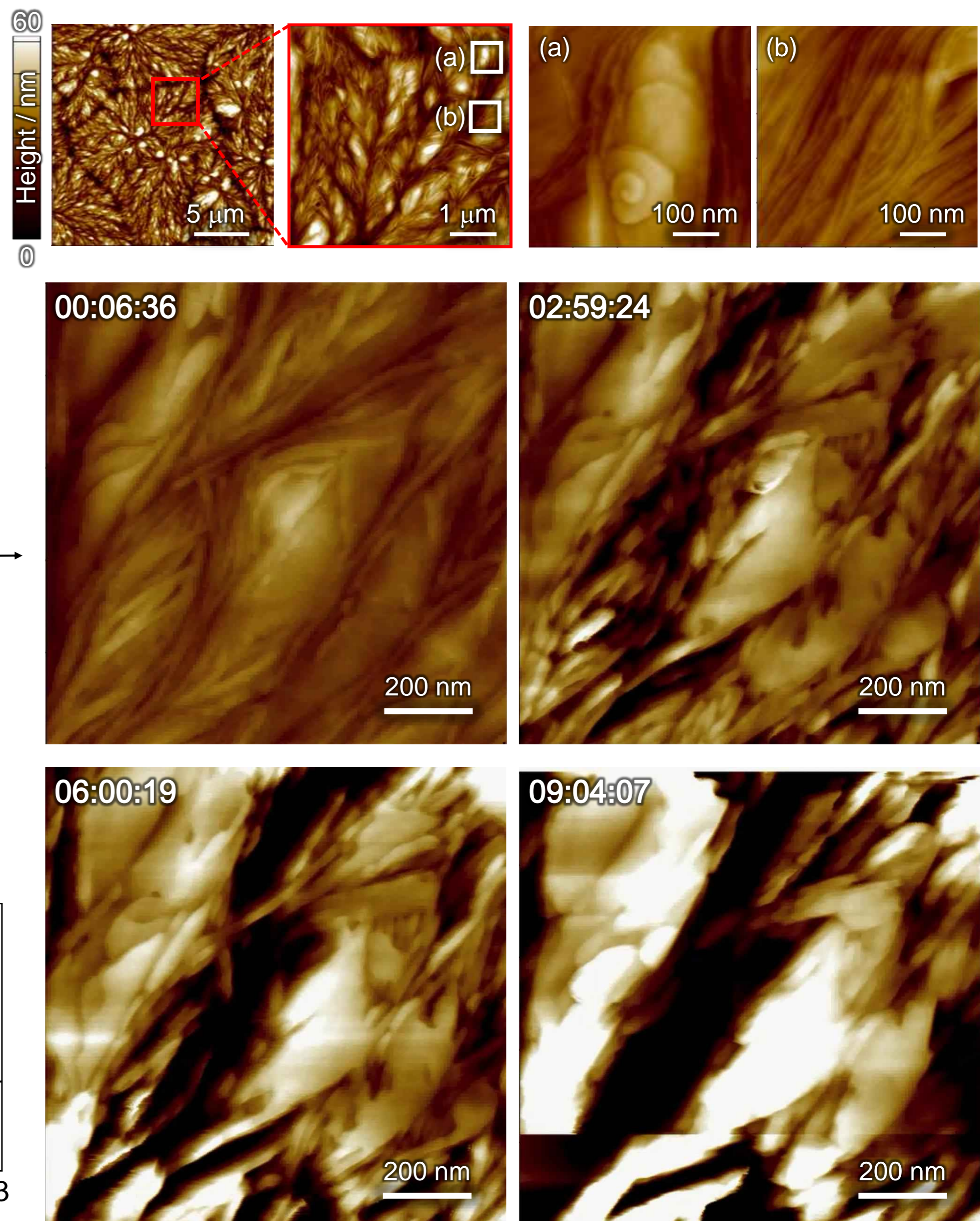
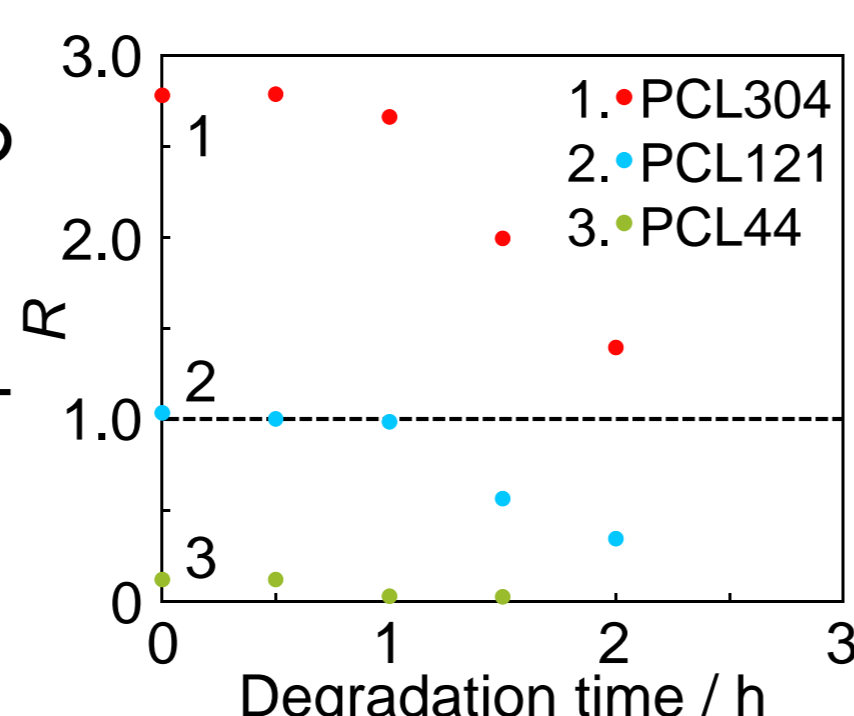


Edge-on lamella

Flat-on lamella

Edge-on lamella/Flat-on lamella 比(R)の分解時間依存性

$$R = \frac{I_{out\ of\ plane\ (110)} + I_{out\ of\ plane\ (200)}}{I_{in\ plane\ (110)} + I_{in\ plane\ (200)}}$$



結論

高分子材料は結晶ラメラの配向依存的に生分解速度の制御が可能である。(謝辞:JPNP18016)

1. はじめに

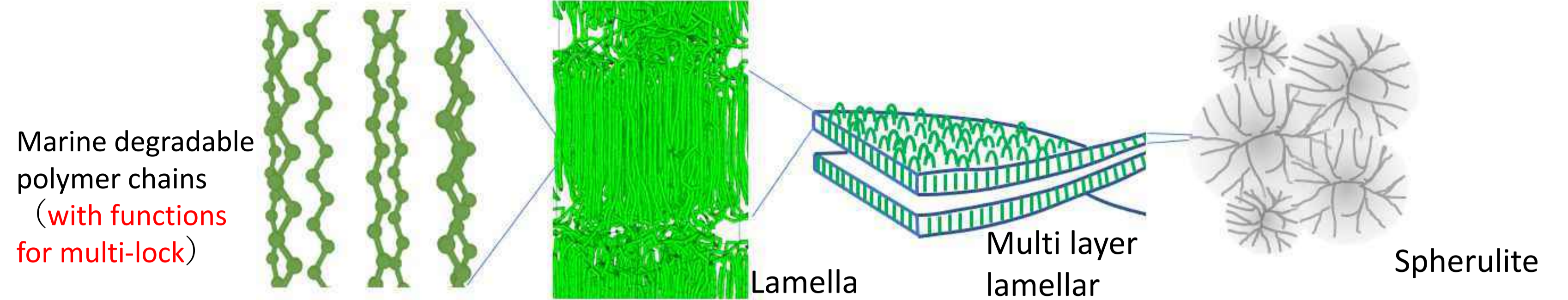
グループの保有技術

- ・アトミックから粗視化までの高分子材料シミュレーション技術
- ・インフォマティクス技術を用いた材料解析

2022年度までの目標 (テーマ)

- ・ **高分子結晶体の分解過程のモデル研究**: 海洋プラで残存しているモノの多くが高分子結晶体であり、ロック解除のもとで、高分子結晶の海洋分解を検討する必要がある。本テーマでは、シミュレーションで分解(融解)する過程を追跡するためのモデル構築し、精密な結晶部と非晶部の解析法を開発することで、分解過程の詳細を解析する。その結果から分解性を向上させる設計指針を検討する。
- ・ **マルチロックポリマーの分解過程のモデル研究**: 海洋プラに必要な要素となる使用時のタフ性と海洋中の分解性を両立する材料として、吉江Gが提案する動的架橋エラストマーがある。その動的架橋エラストマーのモデルを構築しシミュレーションすることで、分解・強靱性発現メカニズム解明を解明し、その結果から動的架橋エラストマー材料設計指針の提案に進めるための研究を実施する。

ポリマー材料の研究の課題 ⇒ 多階層性 (マルチスケール)



2. 進捗 1 : 高分子結晶体の分解過程のモデル研究

2.1 局所構造解析手法の開発

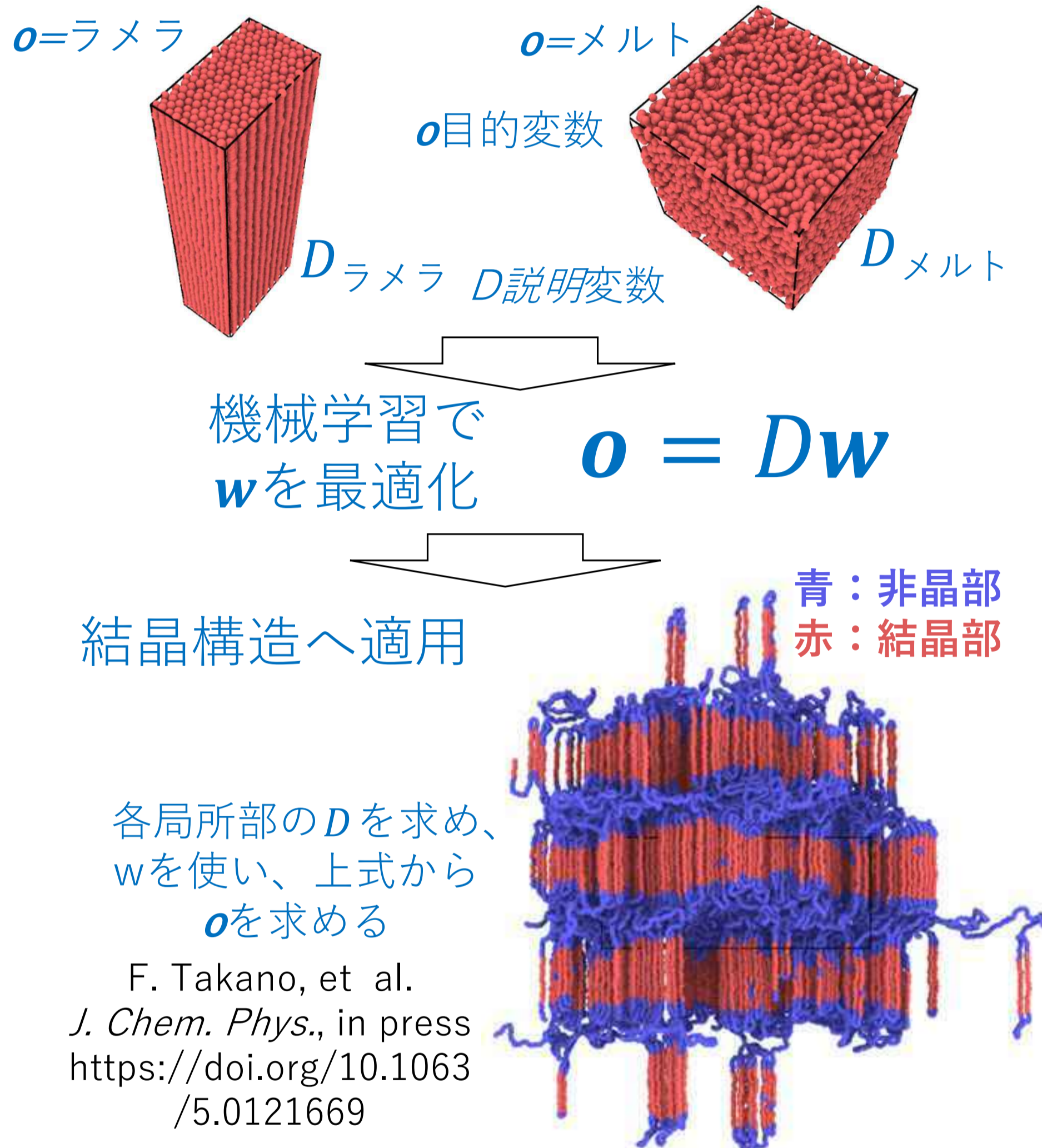
局所構造解析の課題: 膨大な種類の OP(order parameter)の中で、選ぶOPによって、構造が変わり、正確な分類ができない。

⇒任意性なく正確に識別できるOPを機械学習で自動的に選び、構造解析できるソフトウェアを開発
Molecular Assembly structure Learning package for Identification of Order parameters (MALIO)

MALIOは既存プログラムに比べ最大で40倍以上高速にLOP値を算出できている。

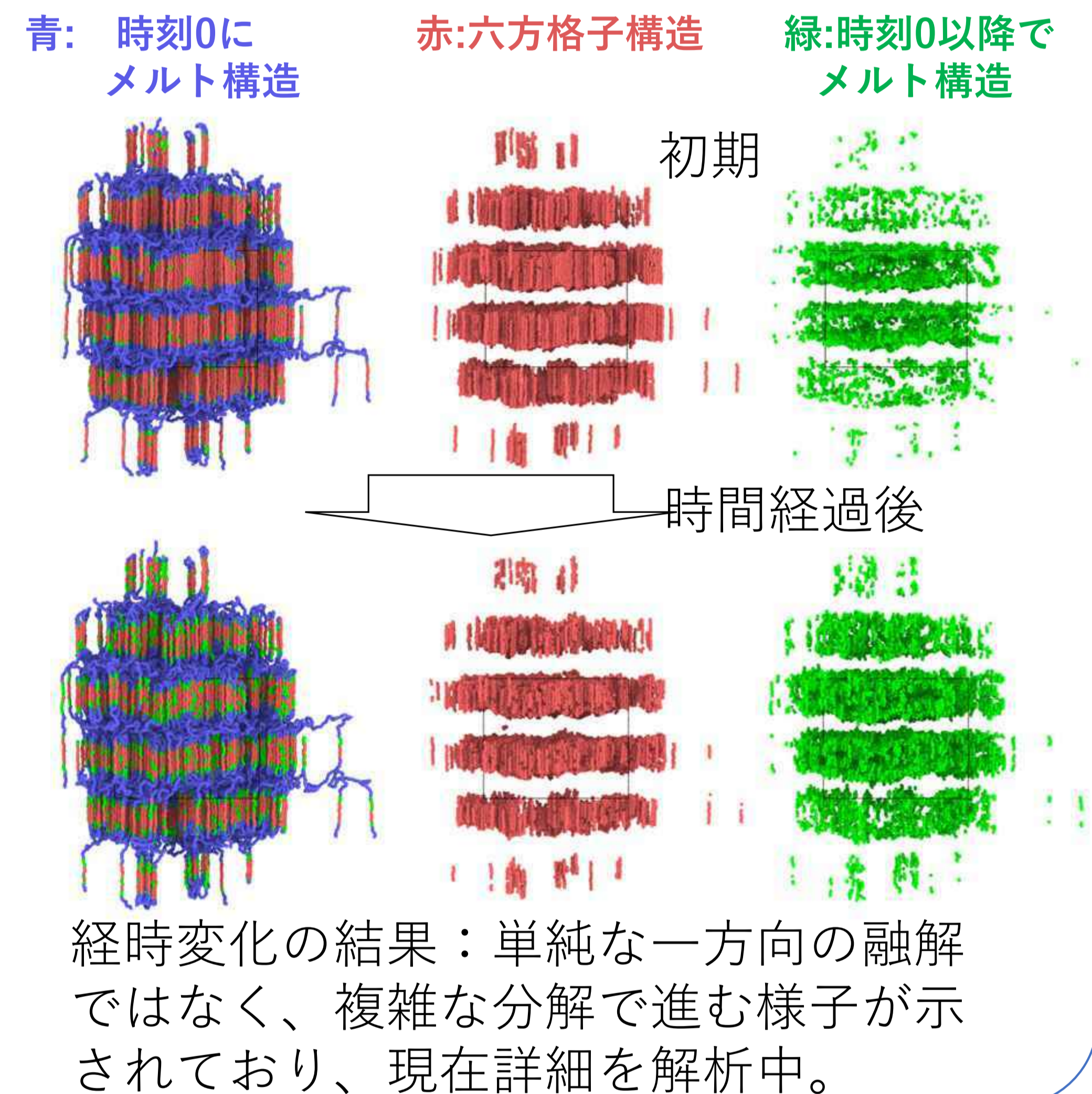
K. Z. Takahashi, Phys. Chem. Chem. Phys. (in press)
DOI: 10.1039/D2CP03696G

2.2 結晶部・非晶部の精密解析



各局所部のDを求め、wを使い、上式からoを求める
F. Takano, et al. J. Chem. Phys., in press
<https://doi.org/10.1063/5.0121669>

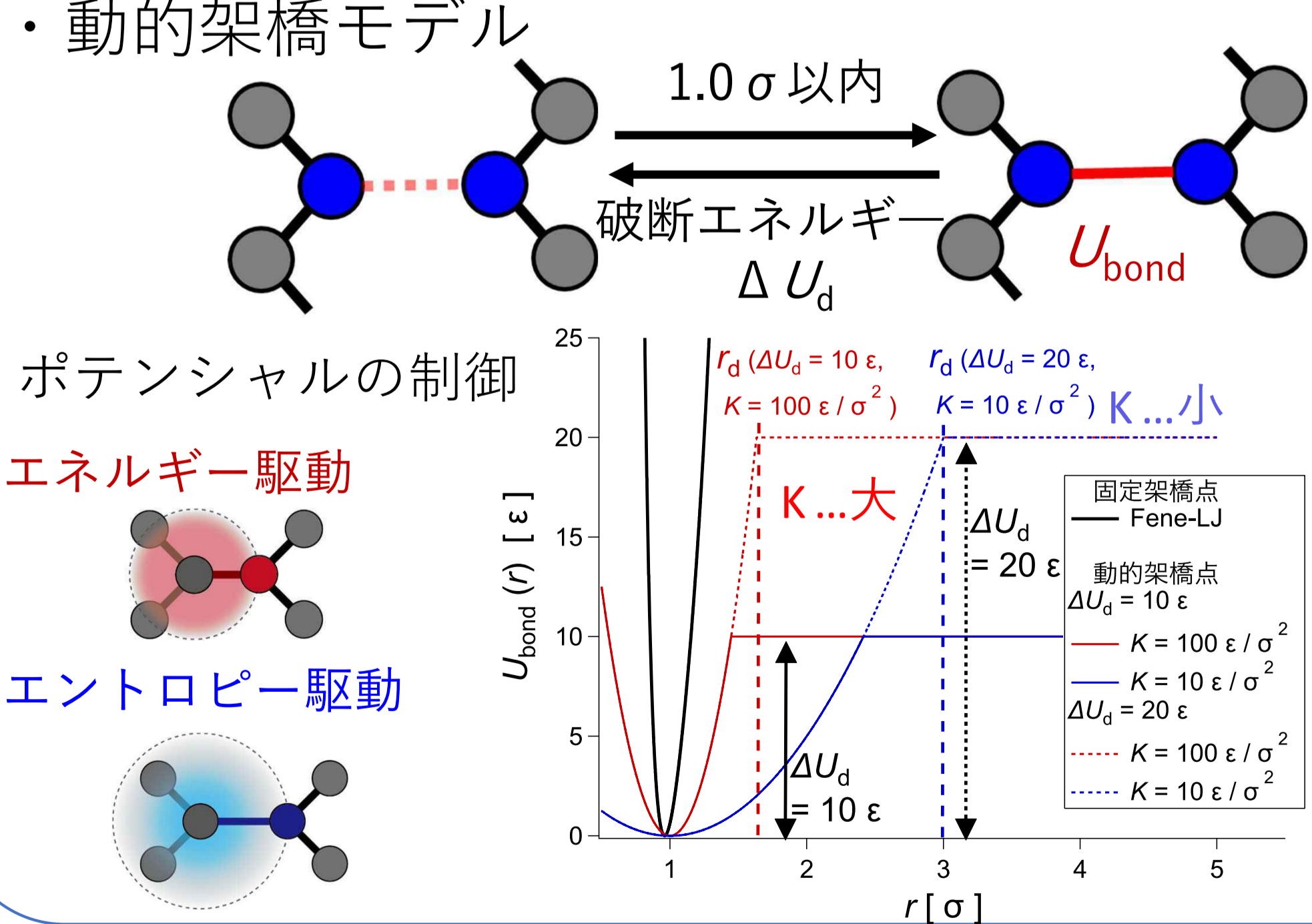
2.3 分解 (融解) ダイナミクス解析



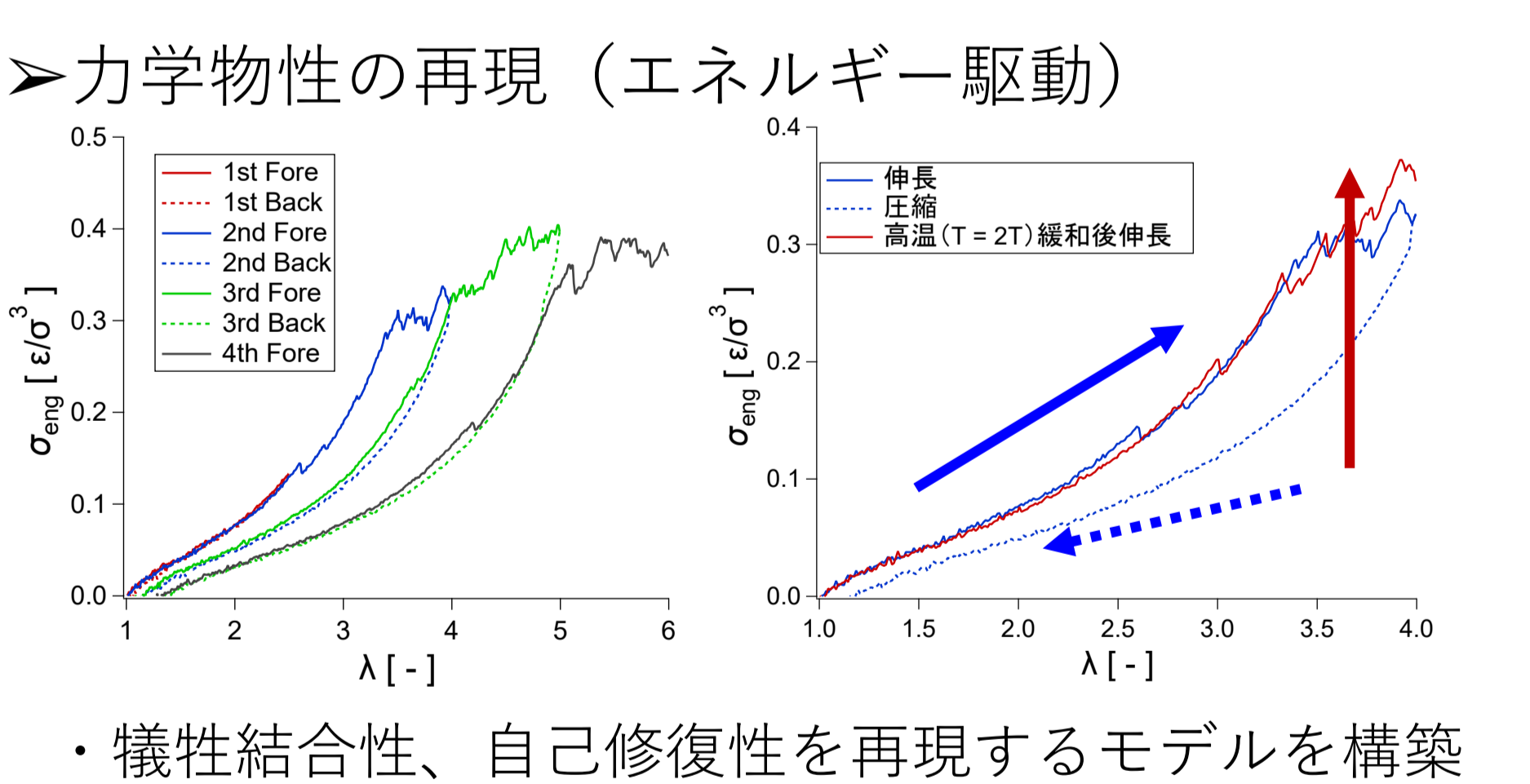
3. 進捗 2 : マルチロックポリマーの分解過程のモデル研究

3.1 動的架橋エラストマーモデルの構築

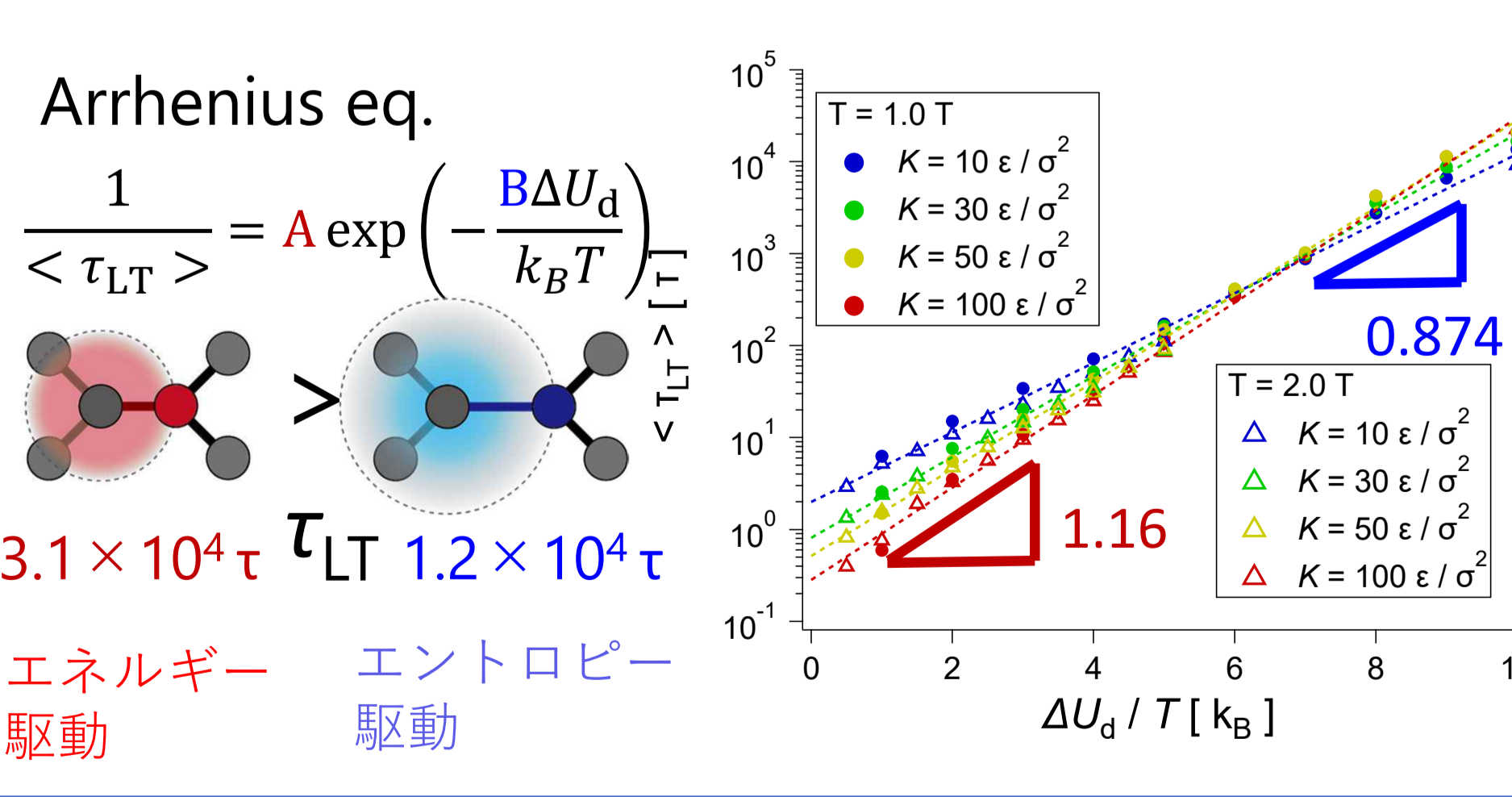
- ・ 吉江Gで開発中の動的架橋エラストマー
- ・ エネルギー駆動型 (UPy系)
- ・ エントロピー駆動型 (ビシナルジオール系)
- ・ 動的架橋モデル



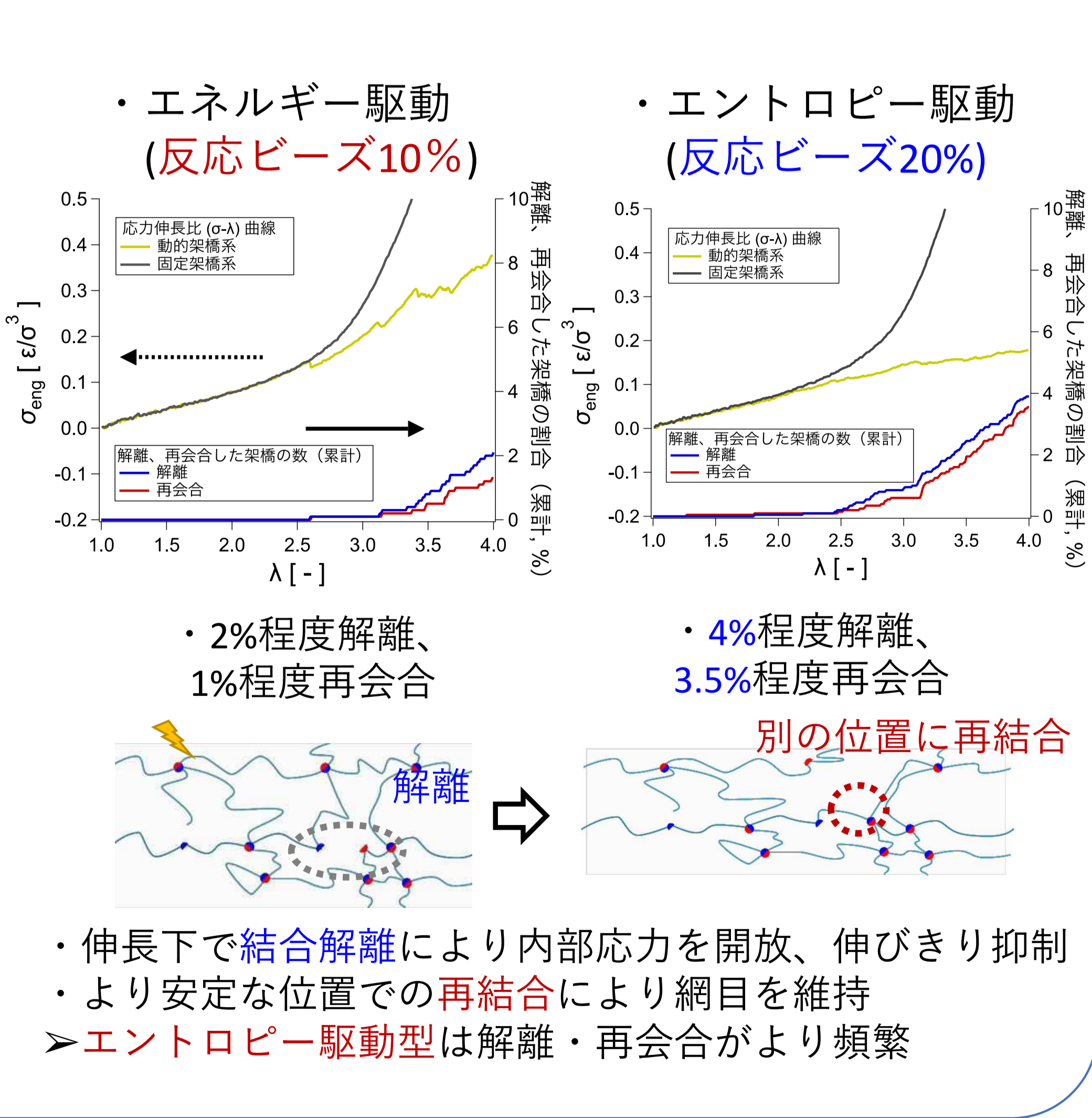
3.2 モデルの検証 (実験の再現)



3.3 結合寿命の解析



3.4 各駆動モデルにおける解離・再会合



4. まとめと今後の予定

高分子結晶体の分解過程のモデル研究

- ・ 結晶部・非晶部の精密解析が行えるMALIOを開発
- ・ 分解のダイナミクスに適用中。複雑な分解過程が見えている。
- 今後の予定
- ・ 様々なポリマーの分解過程にMALIOを適用し解析を実施予定。
- ⇒ロック解除効果による分解加速の提案を検討する

マルチロックポリマーの分解過程のモデル研究

- ・ エネルギー駆動・エントロピー駆動に対応するモデルを構築
- ・ 実験ではわからない会合の状態の詳細を解析可能
- 今後の予定
- ・ 各モデルにおける精密化と動的架橋の導入設計の検討
- ⇒企業検討中材料への適用と材料最適化提案を検討する。

番号: A-11-12J

PJ: 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

テーマ名: 再生可能植物由来化合物を原料とした分解性ユニットを有するポリマーの開発

担当機関名: 名古屋大学大学院工学研究科

(E3-1)

問合せ先: 上垣外正己 kamigait@chembio.nagoya-u.ac.jp

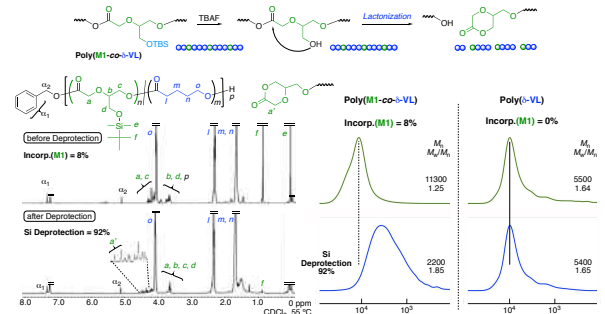
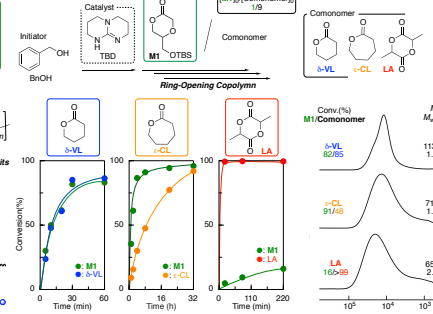
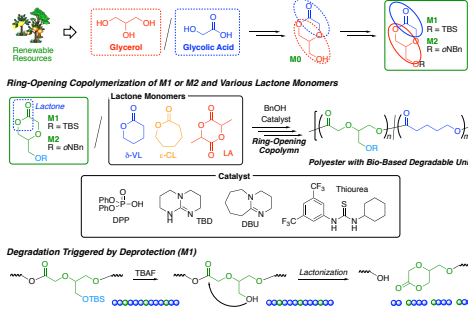


バイオマス由来水酸基保護ラクトンの合成と開環重合による脱保護誘起型分解性ポリマーの合成

イントロダクション

シリル基で保護された水酸基を有するラクトンの開環共重合

脱保護により誘起されるポリエステルの主鎖分解



汎用モノマーのハロラクトン、カポラクトンと良好な共重合性

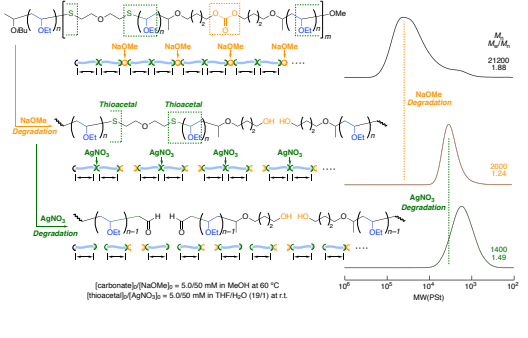
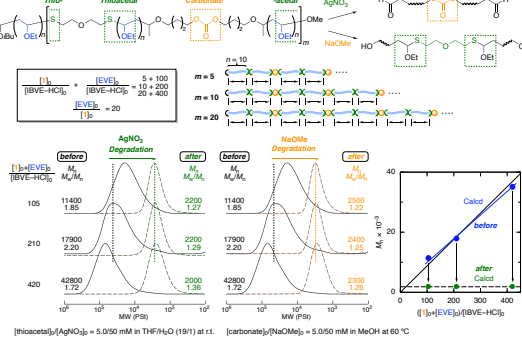
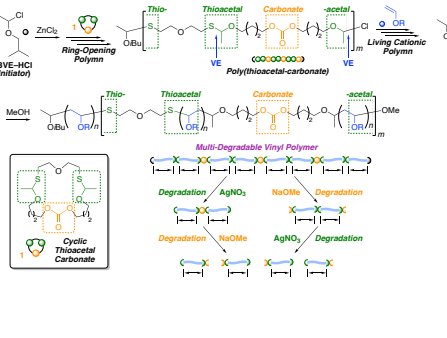
シリル基の脱保護によりアノックされ、主鎖分解が進行

カーボネート結合を有する環状チオアセタールのリビングカチオン共重合によるマルチ分解性ビニルポリマーの合成

イントロダクション

分解前後の分子量の制御

カーボネート結合とチオアセタール結合に基づくマルチ分解性ビニルポリマー



開始剤、環状チオアセタール、ビニルエーテルの仕込み比で分解前後のポリマーの分子量が自在に制御可能

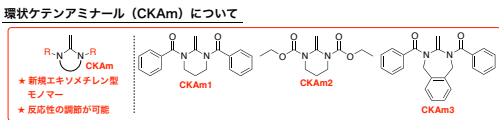
塩基と金属塩(または酸)によりマルチ分解性を示すビニルポリマー

環状ケテンアミンの合成とラジカル共重合による分解性ビニルポリマーの合成

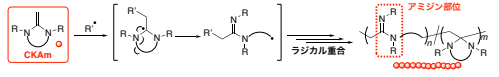
イントロダクション

環状ケテンアミンとビニルモノマーのラジカル共重合

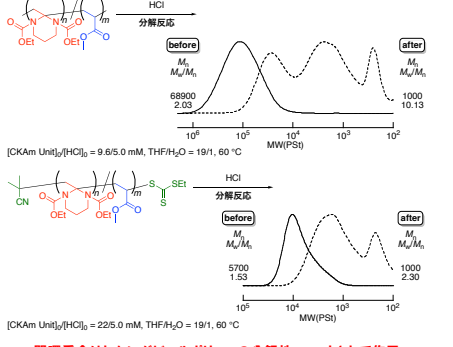
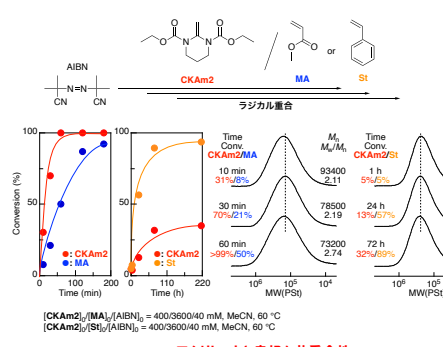
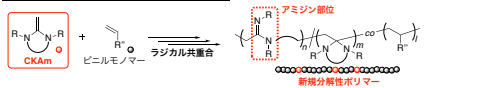
環状ケテンアミンとアクリレートの共重合体の分解



CKAmを用いたラジカル(開環)重合



CKAmと汎用モノマーのラジカル共重合



アクリレートと良好な共重合性

開環重合はないがビニルポリマーの分解性ユニットとして作用

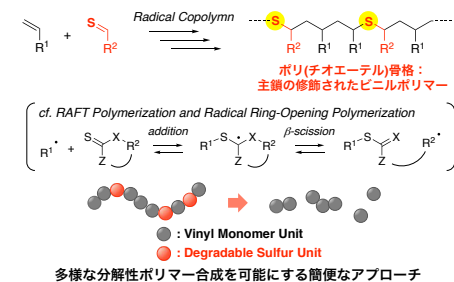
炭素-硫黄二重結合の直接ラジカル重合による分解性ビニルポリマーの合成

イントロダクション

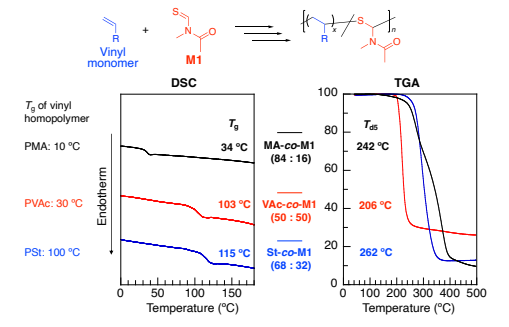
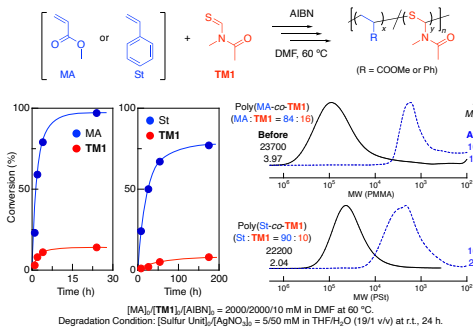
チオアミドとビニルモノマーのラジカル共重合と共重合体の分解

チオアミドとビニルモノマーの共重合体の熱物性

ビニルモノマーとチオカルボニル化合物の直接ラジカル共重合による主鎖分解性ビニルポリマー



多様な分解性ポリマー合成を可能にする簡便なアプローチ

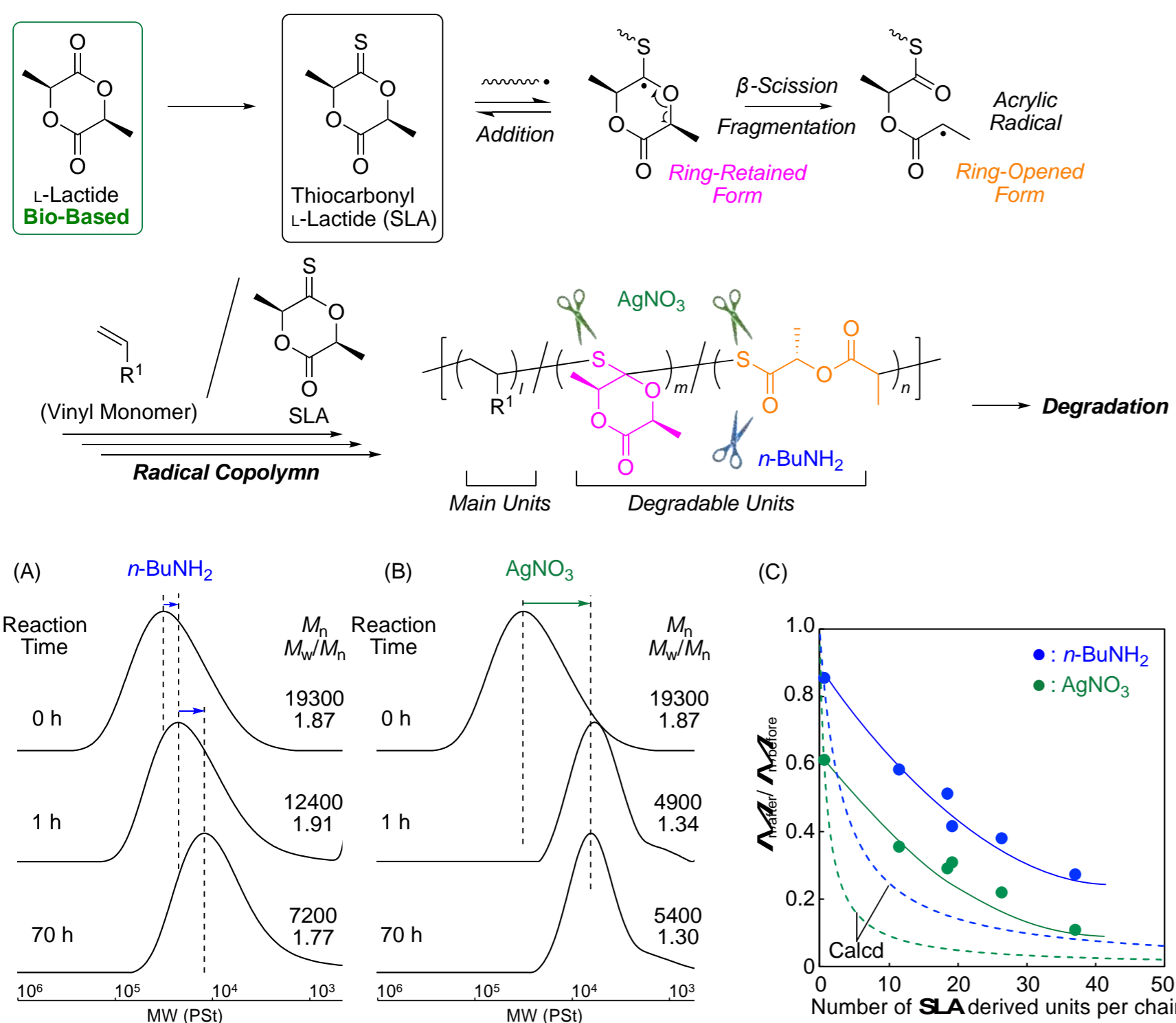


アクリレート、スチレンなど広範囲のビニルモノマーと共重合し、分解性ビニルポリマー

チオアミドの導入によりガラス転移温度の上昇と熱分解温度の低下

本グループでは、非可食性バイオマス由来マルチロック型分解性ポリマーの開発を目的として、石油化学品の反応で培った技術・知見・ノウハウを活かして精密重合を用いたマルチロック分解性技術を開発し、非可食性バイオマス为原料とした精密重合に展開することにより、海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの製造手法のコンセプトを提案、産業界と官民一体で連携して実証する。

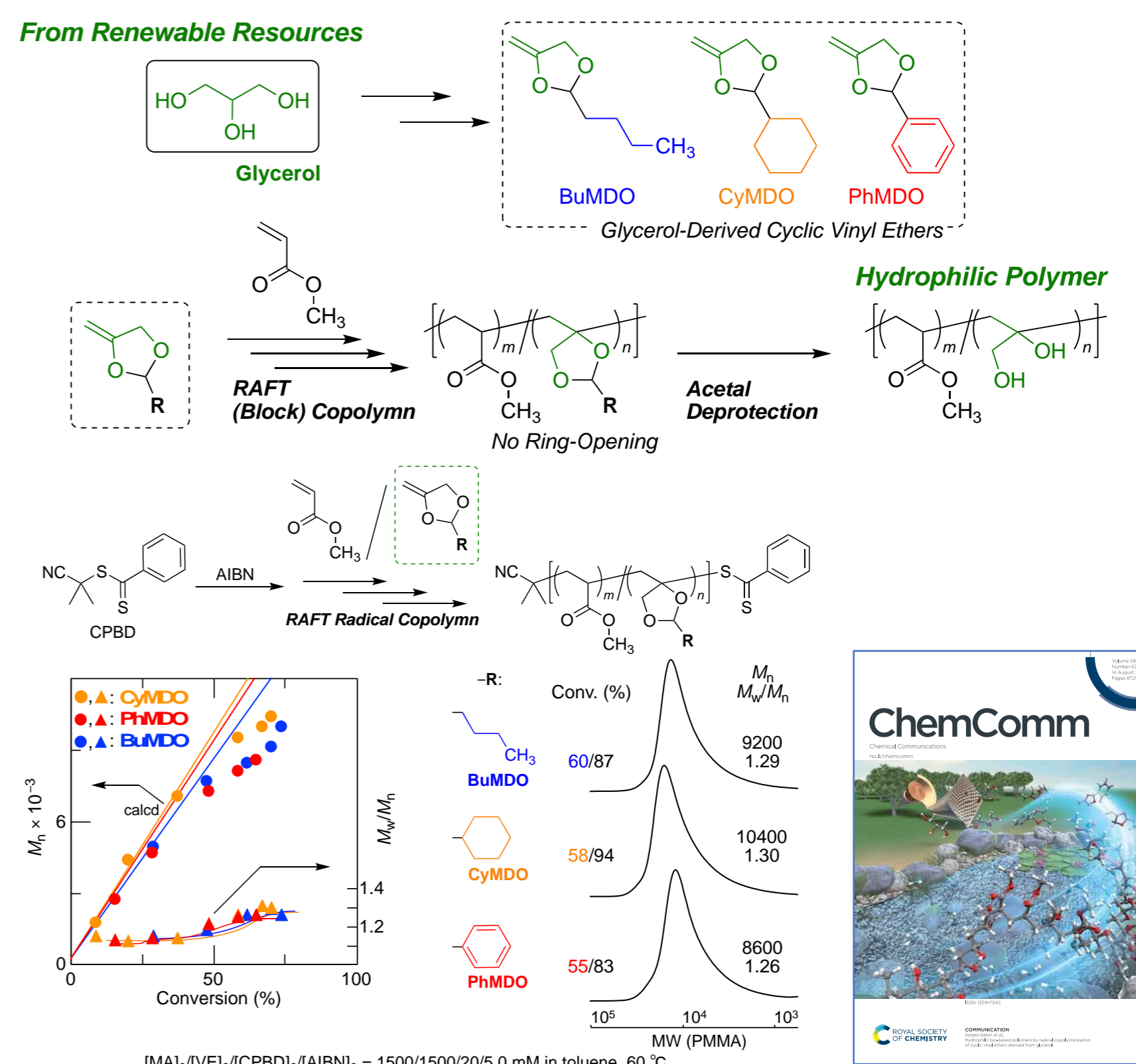
植物由来環状チオカルボニルモノマーのラジカル共重合によるマルチ分解性ビニルポリマーの合成



特願 2021-131293

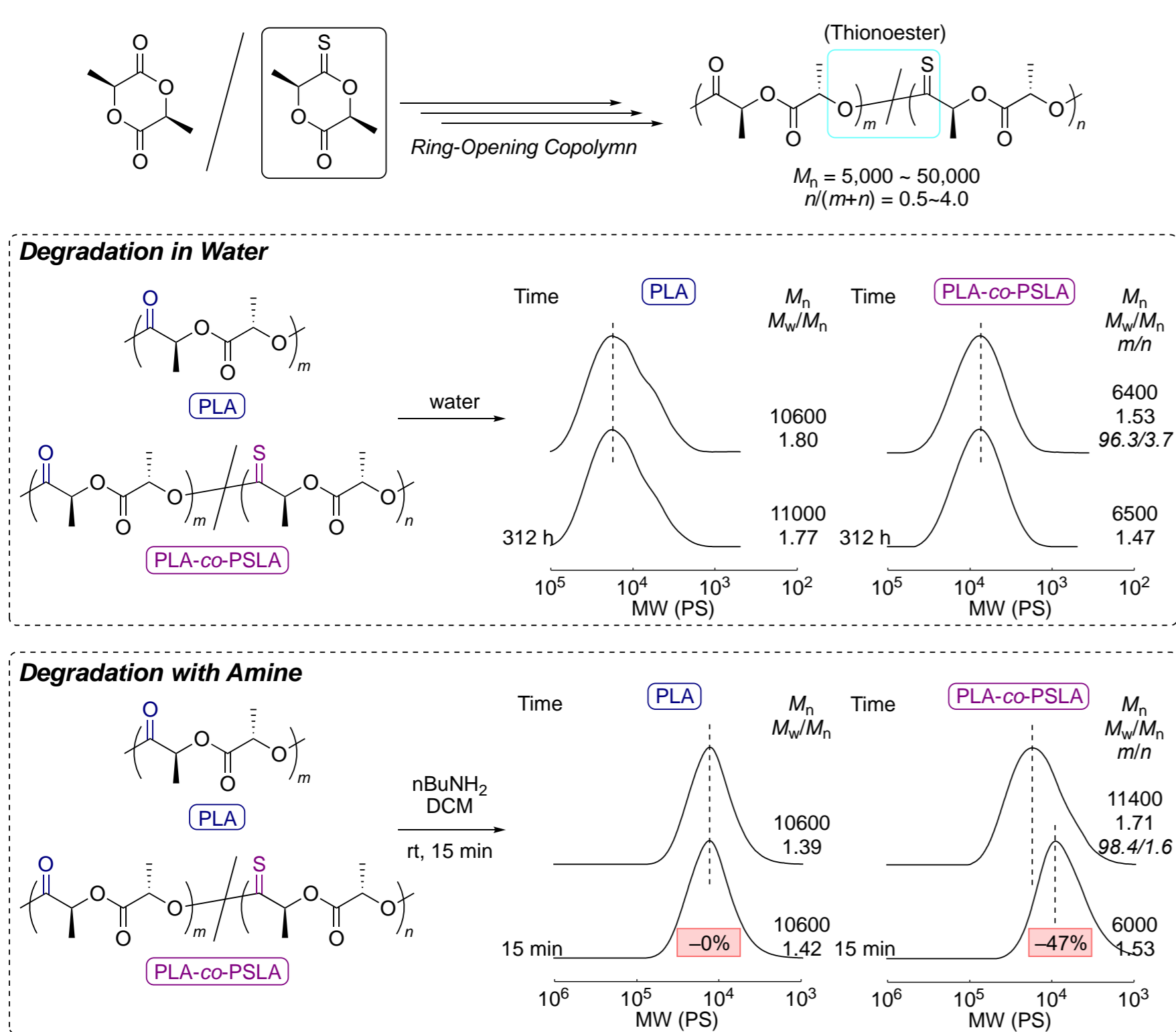
Macromol. Rapid. Commun. 2022, in press.

グリセロール由来環状ビニルエーテルの精密重合による親水性バイオベースポリマーの合成



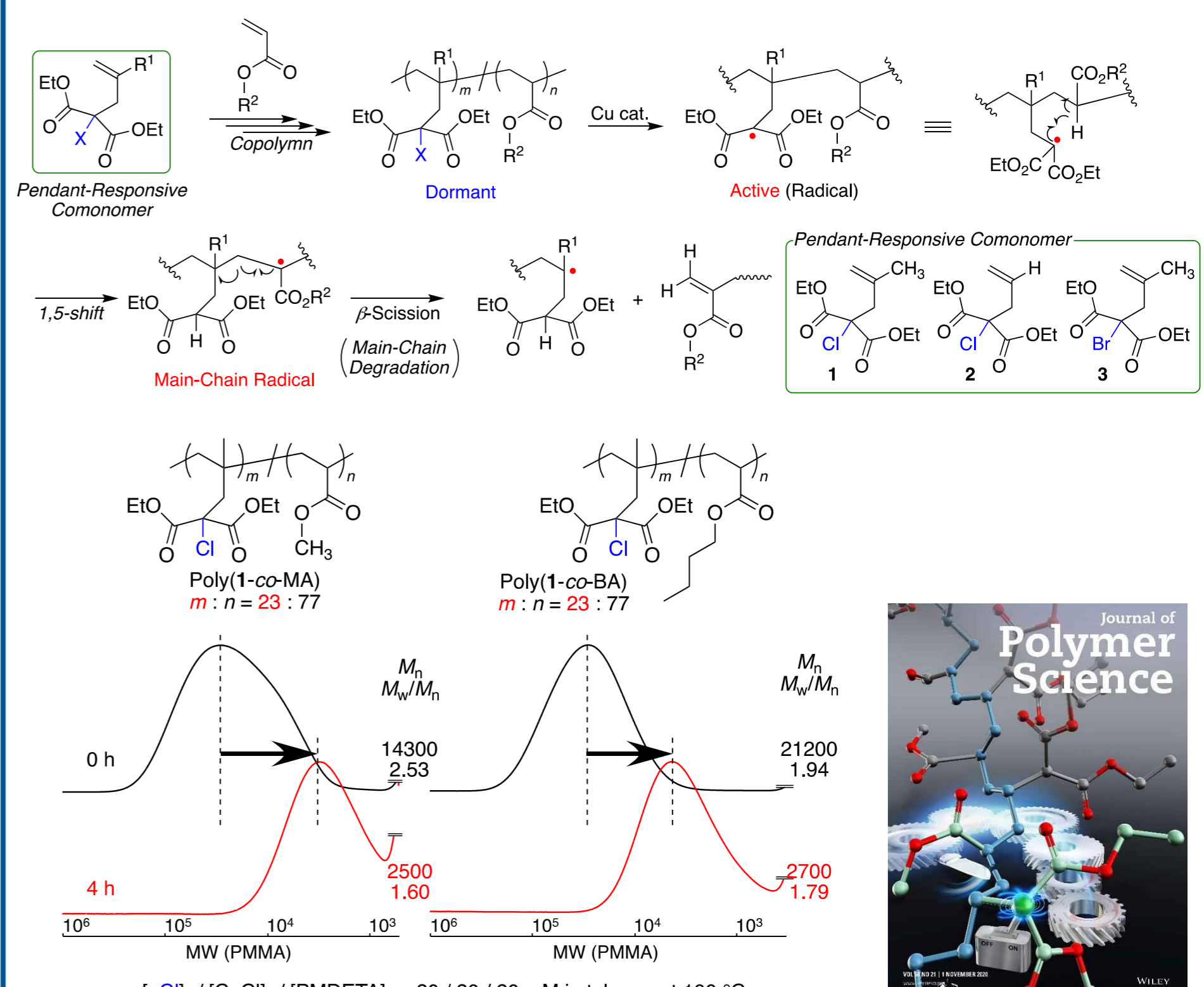
Chem. Commun. 2022, 58, 8766.

植物由来環状チオカルボニルモノマーの開環共重合による易分解性ポリ乳酸の合成



特願 2021-131293

トリガー分解型モノマーの導入によるビニルポリマーの連動型主鎖分解



J. Polym. Sci. 2022, in press.