

# SAXS による高分子ブロック共重合体の圧力誘起相転移現象の評価

谷口育雄

カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、九州大学

ある種の高分子ブロック共重合体は加圧により、相分離状態から相溶状態へ相転移する。そして、相溶状態が室温付近で流動状態である場合、この高分子材料は常温成形することが出来る。このような高分子材料はバロプラスチック(*baroplastics*)<sup>1)</sup>と呼ばれている。

ポリカプロラクトン誘導体とポリ乳酸からなる分解性脂肪族ポリエステルブロック共重合体は 30 MPa の加圧下、室温で成形出来る分解性バロプラスチックであり、その圧力誘起相転移メカニズムを、SAXS を用いて評価した。Fig. 1 に示すブロック共重合体は、常温常圧ではマイクロ相分離構造に起因するピークが確認される。その平均構造周期は 14 nm であった。次に、25、50、75 MPa と加圧して行くとピーク強度が減少した。これはこの高分子二相系が、相分離状態から相溶状態へと相転移していることを示唆する結果である。また、除圧過程では加圧時の散乱曲線と同一となり、この相転移現象は可逆的であることがわかる。以上より、SAXS 測定は、高分子ブロック共重合体の圧力誘起相転移メカニズムの解明に非常に有用な測定手法である。

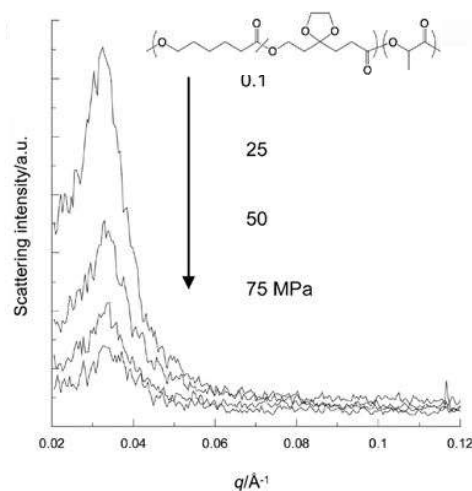


Fig. 1. SAXS spectra of poly( $\epsilon$ -caprolactone) derivative-*b*-poly(*L*-lactide) block copolymer under various pressures at 308 K.

ポリ乳酸に代表される脂肪族ポリエステルは融（流動）点と分解点が近接しており、種々の添加剤により熱分解を抑制している。ここで報告する分解性脂肪族ポリエステルブロック共重合体は室温で成形可能であるため、成形加工時の熱分解の懸念が無い。また、Fig. 2 のように種々の生理活性物質を失活無く複合化出来るため、薬物除放システムへの応用が期待されている。

タンパク質やホルモンなど、熱に弱い生理活性物質のスカフォールド

生体内での分解による薬物の除放

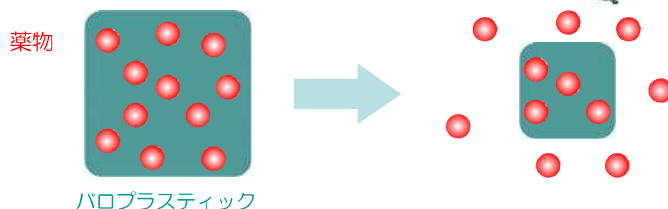


Fig. 2. Application of degradable baroplastics as scaffolds of various bioactive agents.

1. Gonzalez-Leon, J. A. et al. *Nature* **2003**, 426, 424–428.
2. Taniguchi, I., Lovell N. G. *Macromolecules* **2012**, 45, 7420–7428.

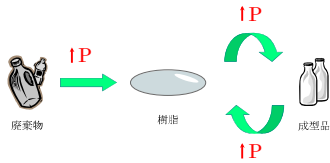
# SAXSによる高分子ブロック共重合体の圧力誘起相転移現象の評価

谷口育雄

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所  
〒819-0395 福岡市西区元岡744  
Tel&Fax: 092-802-6879; e-mail: ikuot@i2cner.kyushu-u.ac.jp

## バロプラスチックとは？

加圧により常温で成形出来るプラスチック



## プラスチック産業に関する諸問題

- 日本におけるプラスチック樹脂生産量 (2012年)  
1,054万トン/年
  - プラスチック成形に要するエネルギー  
~21,200 kcal/kg
  - 再生樹脂量 (2012年)  
40万トン/年 (3.8%)
- (社) プラスチック処理促進協会 (2014)

## バロプラスチックの代表例

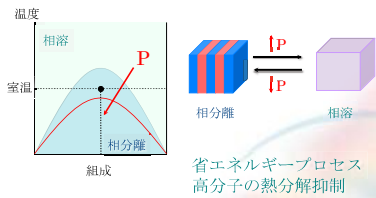
PEHA-b-PS

High  $T_g$ : 100°C  
Low  $T_g$ : 70°C

成形条件: 室温, 34.5 MPa, 5分間

Gonzalez-Leon, J. A., et al. Nature, 426, 424 (2003)

## 圧力誘起相転移



## Compressible Regular Solution (CRS) model

$$\Delta g_{mix} = kT \left[ \frac{\phi_A \bar{v}_A}{N_A v_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B \bar{v}_B}{N_B v_B} \ln \phi_B \right] + \phi_A \phi_B \bar{v}_A \bar{v}_B (\delta_{A,D} - \delta_{B,D})^2 + \phi_A \phi_B (\bar{v}_A - \bar{v}_B) (\delta_A^2 - \delta_B^2)$$

1st term: classical combinatorial entropy in mixing  
2nd term:  $\gamma$  term, incompatibility and LDOT if large  
3rd term: compressibility term, (+) or (-), can switch sign

→ LDOT possible

Ruzette A. V., et al., J. Chem. Phys. 114, 8205 (2001); Macromolecules 34, 1894 (2001)

## Key Factors

- UDOT phase diagram
- High degree of interface
- Similar ambient density ratio:  $0.94 < \frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B} < 1.06$
- Negative third term of the CRS  
 $\phi_A \phi_B (\bar{v}_A - \bar{v}_B) (\delta_A^2 - \delta_B^2) \leq 0$
- Combination of low- and high- $T_g$  components

## 室温成形性ポリエステルブロック共重合体

室温で成形可能

PmCL-b-PLLA

成形性および物性は化学構造、組成、分子量に依存

Taniguchi, I. Lowell, G.N. Macromolecules, 45, 7420 (2012)  
Taniguchi, I., J. Japan Soc., Polym. Process., 22, 373 (2010)

## 生分解性バロプラスチックの設計

ソフトセグメント (low- $T_g$ )

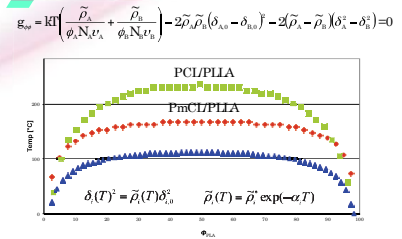
PDXO  $T_g$ : -38°C

PmCL  $T_g$ : -58 ~ -40°C

ハードセグメント (high- $T_g$ )

PLLA  $T_g$ : 65°C

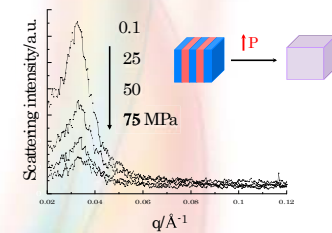
## 生分解性セグメントの相図



## 生分解性バロプラスチックの室温成形

固体 → 流動体 → 固体

## 圧力誘起相転移現象のメカニズム



## 再生可能資源からなるバロプラスチック

全再生可能資源

PTMC-b-PLLA

室温, 5 MPa, 10秒

## ポリリン酸/ポリ乳酸バロプラスチック

PIP scaffold substitutes as biomaterials in the in vivo implantation at the desired sites. The scaffold shows good biocompatibility and mechanical properties. The scaffold is made of PIP and PLLA. The scaffold is made of PIP and PLLA. The scaffold is made of PIP and PLLA.

Code	IPP : LLA (mol)		$M_n \times 10^{-4}$ (a)	$M_w/M_n$ (b)	Yield (%)
	in feed	in copolymer			
PIPP <sub>80</sub> -b-PLLA <sub>102</sub>	80 : 75	80 : 102	2.80	1.59	66.0
PIPP <sub>80</sub> -b-PLLA <sub>124</sub>	80 : 100	80 : 124	3.20	1.69	66.2
PIPP <sub>80</sub> -b-PLLA <sub>142</sub>	80 : 125	80 : 140	3.34	1.51	41.6
PLLA <sub>102</sub>	0 : 100	0 : 103	1.48	1.35	48.2

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR  
<sup>b</sup> Determined by gel-permeation chromatography

## 生分解性バロプラスチックのDDSへの展開

生体内での分解による薬物の除放

分解

薬物

バロプラスチック

タンパク質やホルモンなど、熱に弱い生理活性物質のスケラポールド

## 再生可能資源からなるバロプラスチック

Fossil resource protection

Energy saving

Low CO<sub>2</sub> emission

Environmentally Benign

Renewable resources

**Degradable Baroplastics**

謝辞

Prof. Anne M. Mayes  
Dr. Nathan G. Lovell  
Dr. Juan Gonzalez-Leon  
Dr. William A. Kuhlman

Prof. Yoshiharu Kimura

National Science Foundation  
MEXT