

## ●高分子R&Dのキーワード … 「環境保護」・「Sustainable Economy」

課題	解決策	具体策の例
化石資源への依存	<ul style="list-style-type: none"> <li>燃料や化学品原料を再生可能な生物資源（バイオマス）に転換する</li> <li>天然高分子を活用する</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>バイオマス由来原料を用いた高分子材料</li> <li>バイオマス系複合材料（CNF強化プラ、木粉充填プラ）</li> <li>植物や微生物が作り出すポリマー（NR, フアルネセン等）</li> </ul>
環境負荷（環境汚染・破壊）	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃プラ・海洋ゴミ対策として生分解性ポリマーを活用</li> <li>有害物質の含有や発生がない材料を使用する</li> <li>製造から廃棄まで環境負荷の低い材料を使用する</li> <li>二酸化炭素の固定化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>バイオマス由来の生分解性ポリマーの開発と活用</li> <li>安全性の高い原材料への代替</li> <li>材料構造と製造プロセスの見直し</li> <li>CO<sub>2</sub>を原料とした高分子合成法の開発（カルボニル源）</li> </ul>
省資源・省エネルギー（資源の有効利用）	<ul style="list-style-type: none"> <li>未利用資源の有効活用</li> <li>リサイクル（再利用、原料・モノマー化）</li> <li>長く使える材料</li> <li>製造時の消費エネルギーとロスを低減させる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>未利用バイオマスの資源化（廃棄物、木質バイオマス）</li> <li>リサイクルしやすい材料の開発</li> <li>使用環境下での耐久性を向上させる</li> <li>温和な製造方法や工程数の削減</li> </ul>

### バイオプラ合成



#### ●対象モノマーの例

フランジカルボン酸、コハク酸、乳酸、グリコール酸セパン酸、2-ピロン-4,6-ジカルボン酸、3-メトキシ-4-アセトキシチレン、イソソルバイト、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジアミン、2-ピロリドン、フェルラ酸

#### ●検討プロセス

- モノマーの合成と精製
- 重合触媒の検討（スクリーニング）
- 重合条件の検討（反応条件、濃度）
- ポリマー精製（残存モノマー除去）
- 成形性の評価
- 物性評価
- 重合処方へのフィードバック

#### DJKのリソース

- 合成・重合
- 成形加工
- 物性評価

### リサイクル可能なエラストマー（TPE）の合成

#### DJKで合成可能なTPE

分類（略称）	ハードセグメント	ソフトセグメント	ポリマー構造	合成方法
オレフィン系（TPV）	PP結晶相（Tm:165℃）	EPDM, EPR	高分子多相系	動的架橋
ウレタン系（TPU）	ウレタン構造 水素結合&結晶相	ポリエステル ポリエーテル	マルチ ブロック体	重付加
エステル系（TPEE）	ポリエステル結晶相（Tm:225℃）	ポリエステル ポリエーテル	マルチ ブロック体	重縮合 開環重合
アミド系（TPAE）	ポリアミド 水素結合&結晶相	ポリエステル ポリエーテル	マルチ ブロック体	重縮合 開環重合

#### ●検討項目

- 原料（ポリマー、オリゴマー）合成（少量）
- 組成および重合条件の検討
- 少量試作
- 成形性および物性評価

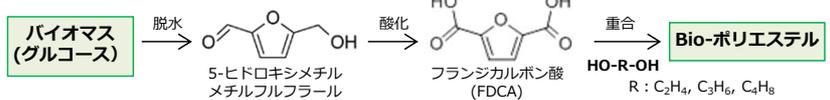
### ●事例-3 熱可塑性ポリウレタン（TPU）

セグメント	機能	特性	例
ソフトセグメント（SS）	ゴム弾性（エントロピー弾性）を発現	Tgが室温以下のポリマーグリコール	ポリエステル系・ポリエーテル系・PC系・脂肪族系（Mn=1000~4000）
ハードセグメント（HS）	HSが凝集して物理架橋点として機能	ジソシアネートと鎖延長剤の反応物（高Tg高融点）	MDIなど、低分子ジオール（1,4-BD）、ジアミン

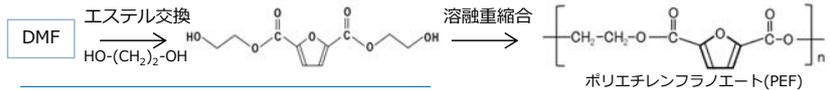
#### 【製法】

- プレポリマー法**…ポリマーグリコールとイソシアネートを反応させて末端NC基のプレポリマーを合成後、低分子ジオールを添加し鎖延長反応を進める方法。
- ワンショット法**…ポリマーグリコール、鎖延長剤の反応物、ジソシアネートを同時に重合させる方法（1段階）。

### ●事例-1 バイオポリエステル（PEF）



R=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の場合



	PET	PEF
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.36	1.43
O <sub>2</sub> バリア性	1	10倍
CO <sub>2</sub> バリア性	1	4倍
水蒸気バリア性	1	2倍
ガラス転移温度 (°C)	76	88
融点 (°C)	250-270	210-230
結晶弾性率 (GPa)	108	117

●PEFの特長…PETに比べてパッキングが高く、分子運動がしづらい剛直な構造。

●PETに比べて…

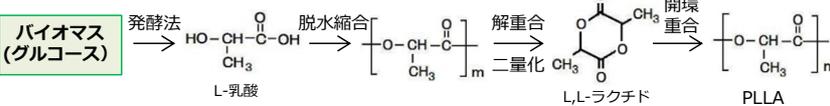
- ガラス転移温度(Tg)が約10℃高い
- 弾性率が高い
- ガスバリア性に優れている
- 結晶化速度が遅い

### ●事例-2 生分解性ポリマー（ポリ乳酸：PLA）

#### ●PLAの製法

- 直接重縮合法…簡便な方法だが高分子量体を得るのは容易ではない ⇒ 検討の余地
- ラクチド法（開環重合）…開環重合により高分子量体が得られる ⇒ PLA合成の主流

【ラクチド法によるPLA合成】



#### ●高分子量PLAを得るためには…

- 光学純度・化学純度の高い乳酸モノマーを用いる
- ラクチド合成プロセスでの熱異性化（ラセミ化）を抑制
- ラクチド精製プロセスでメソラクチドを除去する
- ラクチドの含有水分を出来るだけ低くする

バイオマス1kg ⇒ PLA収量 約0.4kg

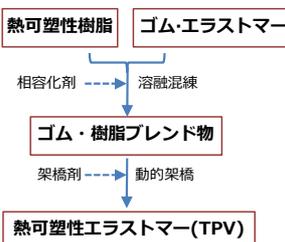
#### PLLAの特性

項目	代表値
結晶密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.29
Gラス転移温度(°C)	57
融点(°C)	176
分子量(Mw)	10万~30万

#### ●PLAの特性

エステル結合間には1個のメチン炭素有するのみで高分子鎖セグメント運動性に乏しい。このため、脂肪族ポリエステルとしては耐熱性が高く、高結晶性で力学特性に優れる。一方、硬くて脆く、結晶化速度は遅い。

### ●事例-4 動的架橋型熱可塑性エラストマー（TPV）



#### 熱可塑性樹脂とゴムの組み合わせ<sup>1)</sup>

樹脂	EPDM	IIR系ゴム <sup>2)</sup>	アクリル系ゴム <sup>3)</sup>	H-NBR	NR	ENR <sup>4)</sup>	SR
PA	●	●	●	●	●	●	●
PBT	●	●	●	●	●	●	●
PLA	●	●	●	●	●	●	●
PP	●	●	●	●	●	●	●
EVOH	●	●	●	●	●	●	●

1) ●⇒自動車ガラスランチャネル・ドアシール・内装材、●⇒ガスバリア性、●⇒耐油・耐熱・耐熱劣性・圧縮永久歪み、●⇒その他の用途、2) ブチルゴム(IIR), 臭素化ブチルゴム(BIIR), 臭素化イソブチルパラメチルスチレン共重合ゴム(BIMS), 3) ACM, ANM, 4) エポキシ化天然ゴム