

バイオマスを原料としたカーボンニュートラルな 新素材の開発

物質・材料

～リグニン誘導体・米糠・ひまし油から機能性ポリマーの創製～

SATテクノロジー・ショーケース2021

■ はじめに

バイオマスを原料としたポリマーはカーボンニュートラルな新素材として注目されている。例えばポリ乳酸やポリブチレンサクシネート、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘキサ酸)は代表的なバイオマスベースのポリエステルであり、近年、食品包装材やレジ袋、カトラリー等として利用される事例が増えてきている。しかしながら、バイオマスを原料としたポリマーは石油由来プラスチックに比べて、特に強度面に課題があり、実用例には限りがある。また、主鎖構造が物性に及ぼす効果についても、系統的な研究例は少ない。そこで、これらの課題解決に向けて、発表者が所属している産業技術総合研究所触媒化学融合研究センターでは、理化学研究所と共同でバイオマス由来の機能性モノマーを原料に用いた新規機能性ポリマーの開発に取り組んでいる。本研究ではその一環として、リグニン誘導体であるクマル酸やシナピン酸、米糠に含まれるフェルラ酸といったヒドロキシ桂皮酸類と、ひまし油を構成する不飽和脂肪酸であるリシノール酸というバイオマスベースの原料からなる新たな規則構造ポリマーを開発した。

■ 活動内容

1. モノマーの設計と合成

今回開発した交互構造をもつポリマーは、それぞれの分子の単独重合体やランダム共重合体が副生せずに、2種類の機能性モノマー分子が交互に規則的に配列した共重合体だけを得る必要がある。そこで、図1に示すようにヒドロキシ桂皮酸類(1a-3a)のヒドロキシ基をアセチル保護し、リシノール酸メチルと縮合させ、水酸化リチウムを用いてアセチル基とメチルエステルを一挙に加水分解することによって、重合体の前駆体であるヒドロキシ桂皮酸類とリシノール酸の縮合体(1d-3d)をあらかじめ調製した。

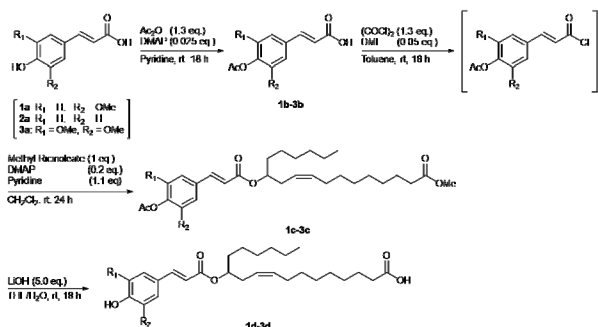


図1 ヒドロキシ桂皮酸類とリシノール酸の縮合体の合成

ノール酸の縮合体(1d-3d)をあらかじめ調製した。

2. モノマーの重縮合

1d-3dをモノマーとして用いた重縮合反応を検討した(図2)。種々条件を検討した結果、触媒に*N,N*-ジメチルアミノピリジンと*p*-トルエンスルホン酸の複合塩(DPTS)、溶媒にジクロロメタンを用いた条件が最も高分子量の共重合体を得る最適な条件であった。また、得られたポリマーの構造は、NMRを用いた解析により、ヒドロキシ桂皮酸骨格とリシノール酸骨格が交互に配列された共重合体であることが確認された。

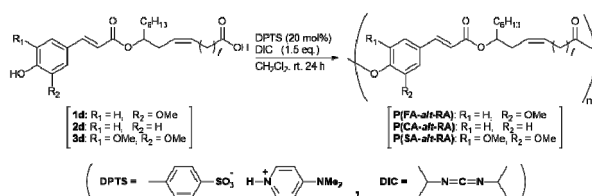


図2 縮合体(1d-3d)の重縮合

3. 熱物性

共重合体の熱物性を示差走査熱量測定(DSC)によって評価したところ、クマル酸(P(CA-*alt*-RA))、フェルラ酸(P(FA-*alt*-RA))、シナピン酸(P(SA-*alt*-RA))を、それぞれ部分構造に持つポリマーのガラス転移温度(T_g)は順に、 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-4\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $24\text{ }^\circ\text{C}$ であり、いずれもリシノール酸だけからなる単独重合体(PRA)の T_g ($-73\text{ }^\circ\text{C}$)に比べて $58\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $69\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $97\text{ }^\circ\text{C}$ 向上していた。また、P(CA-*alt*-RA)は融点(T_m : $58\text{ }^\circ\text{C}$)も観測された。これらの結果からヒドロキシ桂皮酸骨格上のメキシ基の数が增加するにつれて T_g が高くなる傾向にあり、ポリマーの結晶性にも関与していることが判明した。すなわち、メキシ基の数がポリマー分子設計上の重要な指針となることが明らかになった。

4. 熱分解挙動

共重合体の熱分解挙動を熱重量分析(TGA)によって評価したところ、PRAが $350\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で試料の約50%が分解し、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で完全に分解するのに対し、P(CA-*alt*-RA)、P(FA-*alt*-RA)、P(SA-*alt*-RA)は、PRAと同様に $350\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で試料の約50%が分解した後、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ を超えても完全には分解することなく、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 付近でようやく完全に分解した(図3)。このことから、今回開発したポリマーはPRAと比較して、完全な熱分解に至る温度が上昇していることが分かった。また、PRAの分解挙動は一段階であるのに対し、共

代表発表者
所属

山本 敦(やまもと あつし)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター
官能基変換チーム

問合せ先

〒305-8565
茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第5
TEL: 050-3659-3470
E-mail: atsushi.yamamoto@aist.go.jp

■キーワード: (1)非可食性バイオマスの活用
(2)重縮合
(3)エラストマー材料

■共同研究者: 根本耕司、吉田勝、佐藤一彦(産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター)、富永雄一、今井祐介(産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門)、阿多誠介(産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター)、竹中康将、阿部英喜(理化学研究所 環境資源研究センター)

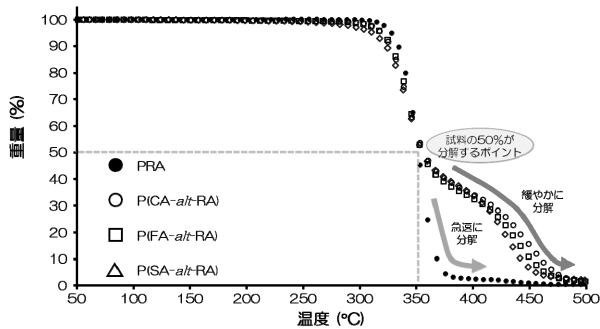


図3 共重合体の熱分解挙動（温度上昇に対する重量変化）

重合体の分解挙動はいずれも二段階であることが明らかになった。この特異的な挙動については、現在、より詳細な解析を行い、二段階分解となる原因を追究している。

5. フィルム成形加工と機械物性

PRAは室温で液状であるが、今回開発した共重合体はいずれも固体であることに加え、加熱プレスによって圧縮成形加工が可能であった。また、成形加工後のフィルムはいずれも無色透明であり、繰り返し折り曲げることが可能なほどの柔軟性を示した。そこで、機械物性評価としての引張試験を行った。その時の、形態変化の様子を図4に示す。P(CA-alt-RA)、P(FA-alt-RA)、P(SA-alt-RA)の引張強度は順に、2.3 MPa、0.4 MPa、15.4 MPaとなり、破断伸び率はそれぞれ、37%、800%以上、585%であった。これらの結果から、ヒドロキシ桂皮酸骨格上のメキシ基の数が異なる三つの共重合体の機械物性は大きく異なり、P(CA-alt-RA)はひずみに対して脆い一方で、P(FA-alt-RA)は伸張性に富み、さらにP(SA-alt-RA)は、伸縮性を保ちつつ切れにくい靱性を示した。また、このP(SA-alt-RA)は、破断後にゆっくりと縮み、元の大きさに戻る形状記憶性も示した。

6. 研究成果発表等

本研究の成果を基に論文発表[1]、PCT出願[2]及びプレス発表[3]を行い、日刊工業新聞[4]や環境ビジネスオンライン[5]等に記事が掲載されている。

7. 今後の予定

今後は、引き続き理化学研究所と連携し、今回得られたポリマーの生分解性評価や、より詳細な熱分解挙動の解析を進める一方で、希望する企業にサンプルを有償提供するなどの外部との連携を行いつつ、新たな分子設計を基軸に、実用化に向けて必要な物性を向上させていく。

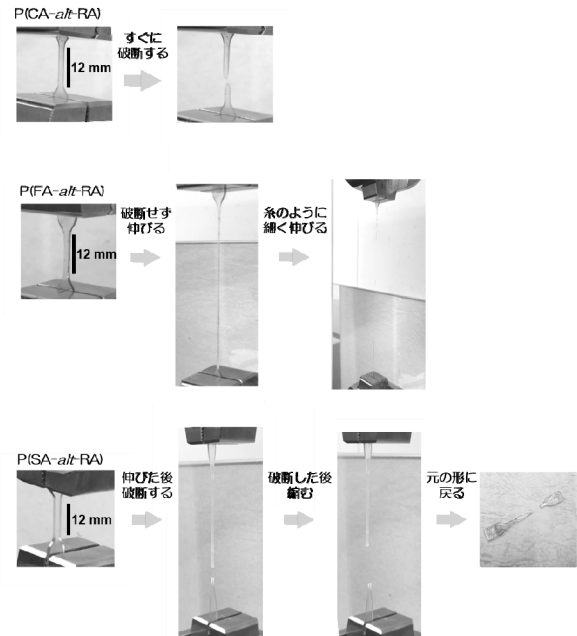


図4 開発したポリマーの引張試験の様子

■ 関連情報等(特許関係、施設)

- [1] A. Yamamoto, K. Nemoto, M. Yoshida, Y. Tominaga, Y. Imai, S. Ata, Y. Takenaka, H. Abe, K. Sato, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 36562–36570.
- [2] PCT出願番号:PCT/JP2020/041166
- [3] プレス発表、産総研・理研共同発表、「バイオマスベースの機能性ポリマーを開発 —カーボンニュートラルな新素材で持続可能な社会の実現に貢献—」(2020年10月12日)
- [4] 日刊工業新聞、「バイオマスで機能性高分子 産総研・理研 ゴム・フィルム材向け」(2020年10月15日、21面)
- [5] 環境ビジネスオンライン、「産総研と理研、米ぬかなど「非可食性」バイオマスベースの機能性ポリマー開発」(2020年10月14日)

■ 謝辞

本研究は、「理研-産総研チャレンジ研究」の平成30年度本格研究(「新・バイオマスニッポン総合戦略」の支援を受けて行いました。ここに謝意を表します。