

令和元年5月16日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03864

研究課題名(和文)トルキシリン酸を分子バネとして活用した透明かつ高強度高分子フィルムの作成

研究課題名(英文)Preparation of superstrong and transparent films using truxillic acid as a molecular spring

研究代表者

金子 達雄 (Kaneko, Tatsuo)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：20292047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：トルキシリン酸誘導体(トルキシニン酸を含む)を用いて種々の芳香族ポリアミド(アラミド)の合成を行った。中でも屈曲角が156度の型および屈曲角が101度程度の型の構造を含むアラミドに関しては重合が進みかつ透明フィルムが得られることが分かった。一方、屈曲角が70度程度の型に関しては重合及び成型が困難であることが分かった。以上により、型および型の構造が透明性と熱的力学的物性を併せ持つバランスの良い透明フィルムとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機ガラスは軽量で安全なガラスとして従来の無機ガラスに取って代わる重要な材料である。一方、既存の有機ガラスは透明であるがゆえに分子間力が小さくその熱的力学的物性が低い。そこで、本研究では剛直構造を維持しつつ着色のしにくいトルキシリン酸構造を積極的に取り入れた。その結果、屈曲角の小さい型トルキシリン酸と屈曲角が中程度の型トルキシニン酸を導入することが重合性、成型性、物性の観点から優れた有機ガラスを与えることが分かった。これにより、軽量の透明材料が得られ建材や輸送機器の窓剤などへの応用研究につながると思われる。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of various aromatic polyamides (aramids) was carried out using truxillic/truxinic acid derivatives. In particular, it was found to proceed polymerization for aramids including an -type having a bending angle of 156 degree and a -type structure having a bending angle of about 101 degree and their transparent film were obtained. On the other hand, polymerization and molding were difficult for -type having a bending angle of about 70 degree. As a result, the -type and -type structures provided well-balanced transparent films having both transparency and thermal/mechanical properties.

研究分野：高分子化学

キーワード：透明樹脂 バイオプラスチック 高分子合成 分子設計 パイ電子 シクロブタン 高性能高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

殆どの透明高分子材料はアモルファス高分子からなる。それは、結晶ドメインの光散乱による白濁化が透明性を下げるからである。また、一般にアモルファス高分子は強い分子鎖間相互作用を持つ結晶性高分子よりも力学強度が低い。結果として、「強い透明フィルム」を作るのは困難である。例えば、最も高性能な汎用の透明材料はポリカーボネート(PC)といえるが、PCの軟化温度は150程度であり力学強度も60MPa程度しかなく、光学的応用以外の分野における汎用性は極めて低い(光時代の透明樹脂 井出文雄監修 CMC 出版)。一方、PCの繰り返し単位中には硬い芳香環が二つあり、これらがPCの基本性能を向上させているため、他の透明高分子材料とは一線を画す。以下に、PCの分子設計論から透明高分子材料の分子設計を概観した特徴を示す。

- (1) イソプロピリデン基とカーボネート結合が芳香環の連続構造による π 共役を切断し、長波長の光吸収による着色が起こらず透明性を維持する。
- (2) 芳香環の電子密度が等価であり、電荷移動相互作用による着色が起こらない。
- (3) 硬すぎる構造は変形時に応力集中を招き材料に脆さを誘起するが、PCのイソプロピリデン基は分子鎖に変形可能な屈曲部位を与え、構造を乱すことで応力集中を緩和する。同時に、過度な凝集を防ぎ結晶化を阻害するはたらきも持つ。

その他透明フィルムには、ビニル付加型、シクロオレフィン型、フッ素含有型など種々のタイプがあるが、上記の分子設計は高熱力学性能を追求した透明フィルムに共通して言える分子設計指針である。しかし、いずれの透明樹脂も凝集力が低いために力学性能には限界がある。ただ、凝集力が低くても、十分な剛直性を保ちながらも変形可能な分子設計を行えば、これは「高性能分子バネ」として機能し、この問題を打破できると考える。

2. 研究の目的

トルキシル酸が2つの芳香環がシクロブタン環を挟むことで、V型バネの構造をとり、適度な剛直性を維持したまま変形も許し得ることに着目する。この骨格を導入したアラミド系ポリマーを合成し透明かつ高い力学強度を持つ高分子材料を作成することを目的とし、以下の3つのサブテーマを掲げ研究を進める。

- (1) 桂皮酸の置換基と光反応性との関係を明確にし、異なる立体構造と置換基を有するトルキシリン酸誘導体を得る
- (2) 合成した種々のトルキシリン酸誘導体からアラミド系ポリマーを得る条件を明確にする
- (3) トルキシリン酸の立体構造とアラミド主鎖骨格の形状に主眼を置き、フィルムとしての光学特性、熱力学物性との相関を明らかにする

3. 研究の方法

トルキシル酸のようにシクロブタンに異なる置換基がある場合には、いくつかの異性体が考えられる。これらを作り分けて得られる種々のモノマーから、異なる立体構造のアラミド系ポリマーを得、作成される透明フィルムの構造物性相関を明確にする。

- (1) 異なる置換基を持つ桂皮酸誘導体の光二量化によるトルキシリン酸の立体構造制御シン付加の頭部-尾部方向の制御を行いトルキシリン酸構造を作り分ける。
- (2) トルキシル酸モノマーからのアラミド型ポリマーの合成と物性評価
1で得たトルキシル酸モノマーから得たポリマーの諸物性を評価する
- (3) アラミド型ポリマーの成形および力学物性評価
フィルムやファイバーへの成形と、これらの光学的、熱力学物性の相関解明を行う。

4. 研究成果

4-アミノ桂皮酸塩酸塩、4-ニトロ桂皮酸メチル、4-ニトロ桂皮酸スクシンイミドエステルを固相光二量化反応させ、所定の化学処理を施すことで、屈曲角が156度というほぼ直線型の型、70度および101度と強く屈曲した構造の型、型の芳香族ジアミンおよびジカルボン酸を選択的に得た。次に、これらの屈曲型桂皮酸二量体をビルディングブロックとしたポリアミドの合成および熱物性評価を行った。具体的には得られた型、型ジアミンと、型ジカルボン酸を重縮合させることで、屈曲構造を有するポリアミドの合成を行った。得られた各種ポリアミドの構造はNMRおよびサイズ排除クロマトグラフィー測定により目的のものと確認された。また、ポリアミドの熱物性を評価したところ、直線に近い構造の型ポリアミドは型および型二量体を含んだポリアミドと比べて5%、10%重量減少温度が高い傾向にあった。これは、屈曲型モノマーのシクロブタン周辺の構造の差異により、熱分解反応に対する反応性が増加したためだと考えられる。また、透明度に関しては全てが有機ガラスと言えるレベルの高い値を示したが、型のものが最も黄色みが小さい傾向にあった。これは、ベンゼン環の存在する炭素が隣接することが原因と考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Fluorinated and Bio-Based Polyamides with High Transparencies and Low Yellowness Index, K. Takada, Y. Mae, T. Kaneko, *Polymers*, 10, 1311 (2018). 査読あり

〔学会発表〕(計 14 件)

- 1 Tatsuo Kaneko Macromolecular design of high-performance, degradable plastics VISTEC seminar (招待講演)(国際学会) 2019 年
- 2 Tatsuo Kaneko Superhigh performance bioplastics having deformable rigid backbone JWC2018 (招待講演)(国際学会) 2019 年
- 3 Tatsuo Kaneko Exotic Amino Acids Leading to Water-Soluble High-Performance Polymers Seminar for Chulalongkorn University (招待講演)(国際学会) 2019 年
- 4 Tatsuo Kaneko Organic glass innovation made by white-biotechnology Mini-Symposium in Macromolecular Science (招待講演)(国際学会) 2019 年
- 5 舟橋靖芳・吉中陽平・高田健司・金子達雄 4-アミノ桂皮酸由来バイオポリアミド共重合体のフィルム化と光・力学物性 第 67 回 高分子討論会 2018 年
- 6 Kenji Takada, Tatsuo Kaneko アミノ酸誘導体のビルディングブロックを利用したバイオベースポリマーの分子設計 第 67 回 高分子討論会 2018 年
- 7 Kenji Takada, Tatsuo Kaneko 桂皮酸誘導体をベースとした高性能バイオプラスチックの開発 第 67 回 高分子討論会 2018 年
- 8 野田拓海・奥田淳也・高田健司・金子達雄 キラルな桂皮酸二量体を用いた芳香族バイオベースポリマーの合成と熱力学物性 第 67 回 高分子討論会 2018 年
- 9 野田拓海 微生物産生資源を用いた高透明・高耐熱性材料の開発 第 1 回 COI 学会 2018 年
- 10 野田拓海・奥田淳也・高田健司・金子達雄 屈曲型桂皮酸二量体の光学分割と芳香族バイオベースポリマーの合成 第 67 回 高分子学会北陸支部研究発表会 2018 年
- 11 野田拓海・高田健司・金子達雄 屈曲型 4-アミノ桂皮酸二量体から設計したバイオベースポリアミドの構造物性相関 18-3 エコマテリアル研究会 2018 年
- 12 舟橋靖芳・高田健司・金子達雄 4-アミノ桂皮酸由来水溶性ポリアミドの合成と光学物性評価 平成 30 年度 高分子若手研究会 2018 年
- 13 舟橋靖芳・高田健司・金子達雄 4-アミノ桂皮酸由来水溶性バイオポリアミドの合成と物性評価 18-3 エコマテリアル研究会 2018 年
- 14 Tatsuo Kaneko How to create bioplastics having degradability and durability Jiangnan Univ seminar (招待講演)(国際学会) 2018 年

〔図書〕(計 2 件)

1. 高田健司、金子達雄 微生物生産新奇物質をベースとした高性能バイオプラスチックとその可能性、次世代のポリマー・高分子開発、新しい用途展開と将来展望、503-512、(2019) 株式会社技術情報協会
2. 高田健司、金子達雄 アミノ酸をベースとした高耐熱・高強度・高透明性バイオプラスチックの開発、高耐熱高分子材料の最新技術動向 第 1 章総論、50-59、(2018) シー・エム・シー出版

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：桶葭 興資

ローマ字氏名：Kosuke Okeyoshi

所属研究機関名：北陸先端科学技術大学院大学

部局名：先端科学技術研究科

職名：講師

研究者番号（8桁）：50557577

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。