

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00612

研究課題名(和文) 外部刺激による可逆応答性を示す新規バイオベース材料の創製

研究課題名(英文) Development of novel bio-based materials having reversible response properties by heating and photo-irradiation

研究代表者

井上 陽太郎 (Inoue, Yohtaro)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：00372136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：熱または光などの外部刺激により自己修復機能を有する植物油ベース材料の開発を目的とし、研究を行った。まず、新規なフラン骨格を有する植物油誘導体とビスマレイミドから熱刺激による可逆応答性を示す植物油ベースネットワークポリマーを開発した。なお、植物油誘導体とビスマレイミドの組み合わせを変えることで、機械的特性に顕著な差が現れることがわかった。また、人為的に傷をつけたネットワークポリマーの塗膜に対し、加熱すると傷は修復されることが明らかとなった。また、アントラセン骨格を有する植物油誘導体は光照射によりネットワークポリマーを形成し、220℃の加熱に伴い、容易に解体することがわかった。

研究成果の概要(英文)：We developed new network polymers based on vegetable oil having self-repairing by heating and photo-irradiation. Newly vegetable oil derivatives with furan groups were polymerized with bismaleimide by Diels-Alder reaction. Mechanical properties showed a remarkable difference by changing a combination of vegetable oil derivatives and bismaleimide. The damaged coating film of the network polymer was repaired by heating at 130℃. Irradiation of soybean oil derivatives having anthracene groups on quartz plate afforded the network polymer via [4+4] photocycloaddition, and were dismantled easily by heating at 220℃. These network polymers developed in this study was applied to be as the available adhesion repeatedly by heating and photo-irradiation.

研究分野：環境保全学、環境材料・リサイクル

キーワード：バイオベース材料 植物油 ディールス-アルダー反応 接着剤 自己修復性 光環化付加反応

### 1. 研究開始当初の背景

石油由来製品である汎用高分子材料は機能およびコスト面を重視しており、リサイクルを前提に設計されていない。プラスチック製品が破断または損傷を受けると、初期状態に戻すことは不可能である。家電リサイクル法、容器リサイクル法が施行されて以来、使用済みプラスチックの再資源化は進展している。しかしながら、回収された容器包装プラスチックのうち、熱エネルギー源として約60%、リサイクルされた容器包装プラスチックは約20%利用されているにすぎない。また、元の製品に再生されることはほとんどない。しかし、将来の持続可能社会の構築のためには、従来の高分子材料としての機能を保ちつつ、環境負荷のさらなる低減が望まれる。

高分子材料を循環させるには、ケミカルリサイクルが最適の手法であるが、破損部分の接着や補修による再利用も重要な手法である。既存の汎用高分子材料中に熱、光などの外部刺激により共有結合の形成-解離を起こす基質を導入し、身体のように負った傷を自身で修復できる自己修復能を材料に持たせることができれば、補修の手間をかけずに製品の耐久性や寿命を延ばすことが期待でき、製品の廃棄-交換サイクルの低減にも繋がる。このような観点から、外部刺激による可逆的な自己修復性材料の研究が活発に行われている。

本申請者は、これまでにフラン-マレイミド間の可逆的な Diels-Alder 反応に着目し(図1)、硬化ひまし油の水酸基にフラン骨格を導入し、多官能性マレイミドとの熱刺激可逆性ネットワークポリマーを作製し、自己修復性や、ケミカルリサイクル(架橋-解重合)時の挙動について、検討を行ってきた(図2)。しかし、1分子当たりのフラン官能基の数が約2.7個と少ないため、柔らかいネットワークポリマーしか得られなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、不飽和基数の異なる菜種油、大豆油、ひまわり油、ひまし油を修飾することにより、植物油ポリオールを合成し、図1のように加熱温度の制御により可逆性を示

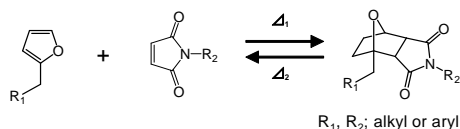


図1 フラン-マレイミド間の可逆的 Diels-Alder 反応

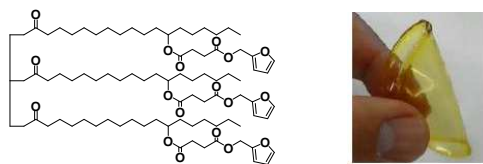


図2 フラン骨格を有する硬化ひまし油の化学構造および作製したネットワークポリマー

す基質や、図3~4に示されるように、照射光の波長領域によって可逆反応性を示す基質を導入し、熱または光などの外部刺激により、植物油ベースネットワークポリマーを創製する。さらに、得られたネットワークポリマーに対し、引張試験、引張せん断接着強さ試験により、機械的特性の評価を行った。併せて、架橋および分解反応における挙動を、FT-IR および UV-Vis 測定により追跡した。

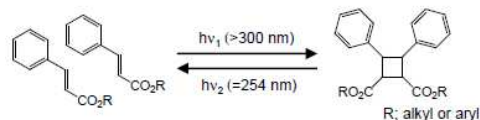


図3 けい皮酸誘導体間の可逆反応

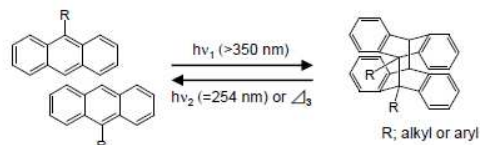


図4 アントラセン誘導体間の可逆反応

### 3. 研究の方法

菜種油、大豆油、ひまわり油およびひまし油などの植物油とメルカプトエタノールとのチオール-エン反応により水酸基を導入し、新規な植物油ポリオールを合成した。これらの植物油ポリオールを出発原料とし、以下の3点について検討した。

(1) 植物油ポリオールに対し、熱による可逆反応性を示すフラン官能基を導入し、別途合成したビスマレイミド誘導体との Diels-Alder 反応によりネットワークポリマーを作製した。引張試験により機械的特性の評価を行い、油種やビスマレイミド誘導体との組み合わせによる、ネットワークポリマーの特性の違いについて評価した。さらに、人為的に傷つけたネットワークポリマーの加熱による自己修復性に関して検討した。

(2) (1)で得られた熱刺激可逆応答性ネットワークポリマーを接着剤として活用し、その接着特性について引張せん断接着強さ試験により検討した。架橋部位が可逆反応性を有することから、接着-破断-熱分解-再接着のプロセスを繰り返したときの接着強度変化を追跡し、易解体性接着剤、繰り返し使用可能な接着剤への可能性を調べた。

(3) 植物油ポリオールに、けい皮酸、クマリン、アントラセンなど可逆的光二量化可能な部位を導入し、植物油ベース光硬化性ネットワークポリマーを作製した。さらに、製膜後、光照射下での硬化挙動を追跡した。硬化後のネットワークポリマーに対し、架橋部位に関して逆反応条件を見出し、硬化-解体プロセスを繰り返したときの挙動を調査した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 植物油ポリオール<sub>2</sub>の合成と熱刺激可逆応答性ネットワークポリマーの作製と評価

植物油の不飽和基に対し、温和な反応条件での官能基の導入を検討した。植物油（菜種油、大豆油、ひまわり油およびひまし油）と大過剰のメルカプトエタノールとのチオール-エン反応により、植物油ポリオールを得た。得られた植物油ポリオールの不飽和基は95%以上反応していることを<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。さらに、植物油ポリオールとフルフリルコハク酸との反応により、フラン骨格を導入した（図5）。得られた植物油誘導体（**1**～**4**）のうち、菜種油誘導体（**1**;FMERSO）は3.6個、大豆油誘導体（**2**;FMESBO）は4.1個、ひまわり油誘導体（**3**;FMESFO）は4.3個、ひまし油誘導体（**4**;FMESBO）は5.3個のフラン官能基を有していることを<sup>1</sup>H-NMR測定により確認した。

植物油誘導体（**1**～**4**）と別途合成したビスマレイミド（**M1**～**M6**）の官能基当量を合わせ、

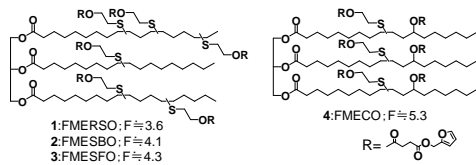


図5 フラン官能基を有する植物油誘導体

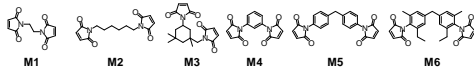


図6 ネットワークポリマー作製に使用したビスマレイミド誘導体

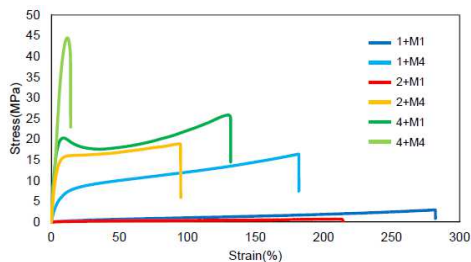


図7 作製したネットワークポリマーの応力-ひずみ曲線

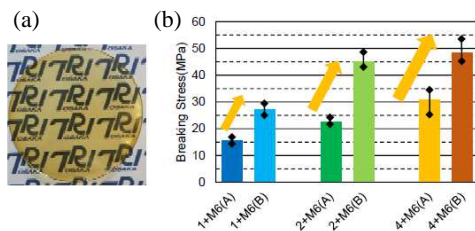


図8 (a)キャスト加熱硬化のみで**3**と**M6**から作製したネットワークポリマー、(b)作製方法の違いによる破断強度の変化;(A)THF溶液70°C、24時間⇒キャスト加熱硬化、(B)キャスト加熱硬化

THF中、70°C、24時間加熱させた。得られた反応混合物をテフロン製シャーレにキャスト後、加熱硬化させることにより、淡黄色透明なネットワークポリマーが得られた[図8(b)条件(A)]。次に、引張試験によりネットワークポリマーの機械的特性の評価を行った(図7)。脂肪族ビスマレイミド(**M1**～**M3**)から作製したネットワークポリマーでは、応力は小さいが、伸度は大きく、特に**1**と**M1**から作製したネットワークポリマーは伸度が約270%であった。一方、芳香族ビスマレイミド(**M4**～**M6**)から作製したネットワークポリマーでは、10 MPa以上の破断強度を示した。架橋点の少ない**1**から作製したポリマーは、伸度が約200%、破断強度が16 MPaであったのに対し、架橋点の多い**4**と**M5**から作製したポリマーの伸度は約14%、破断強度は44 MPaに達し(図7)、植物油誘導体とビスマレイミドの組み合わせを変えることにより、ネットワークポリマーが有する機械的特性に顕著な差異が現れることがわかった。

次に、ネットワークポリマーの作製工程の簡略化を目的とし、キャスト加熱だけで作製したネットワークポリマーの機械的特性について検討した[図8(b)条件(B)]。THFに対する溶解性が低い**M1**や**M5**では透明なネットワークポリマーを作製することができなかった。一方、芳香環上にアルキル基を持つ**M6**は溶媒や植物油誘導体(**1**～**4**)に対し相溶性があり、得られたネットワークポリマーは透明性を有していた[図8(a)]。引張試験により機械的特性を評価すると、図8(b)に示すように、条件Aで作製するよりも、条件Bで作製したネットワークポリマーの破断強度が大幅に向上することがわかった。

ネットワークポリマーの自己修復性について検討するために、ガラス上にネットワークポリマーを作製し(図9左)、得られた塗膜を基盤目状にクロスカットした。傷つけた後、130°C、30分間加熱し、続いて75°C、15時間加熱したところ、人為的につけた傷はほぼ修復された(図9右)。130°Cでの加熱でretroDiels-Alder反応が進行し、ネットワークポリマー中の環化付加体がフランとマレイミドに戻り、75°Cの加熱により、再架橋の進行が示唆された。

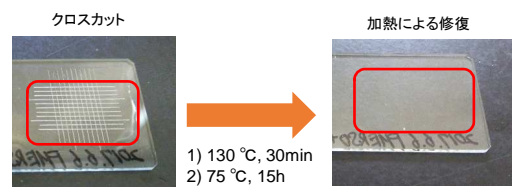


図9 人為的に傷をつけたネットワークポリマーの加熱による修復

## (2) 熱刺激可逆応答性ネットワークポリマーの接着特性

フラン-マレイミド間の可逆的 Diels-Alder 反応を活かし、ステンレス鋼板に対するネットワークポリマーの接着特性について、引張せん断接着強さ試験により評価した。マレイミドとして **M6** を用い、**1**~**4** と官能基当量を合わせ、接着溶液を調製した。ステンレス鋼板に塗布し、75 °C、15 時間の加熱により接着させた。

架橋点が最も少ない **1** では、接着強度が小さく、5 MPa 程度であったのに対し、架橋点の数が多くなると、接着強度が大きくなる傾向にあった[図 10(a)]。

また、接着試験片を 140 °C で 20 分間加熱すると、retroDiels-Alder 反応による解重合(図 2)が進行し、ネットワークポリマーがフラン誘導体とビスマレイミド(**M6**)に戻り、荷重をかけずに容易に試験片を解体できた。このことから易解体性接着剤への応用が可能であることが示唆された。

さらに、接着試験後の試験片の破断面を合わせて、固定した後、140 °C、20 分間加熱し、続いて、75 °C、15 時間加熱すると、試験片は再び接着した。同様に引張せん断接着強さ試験で評価すると、再接着後の接着強度は **1**~**4** のいずれの場合も初期値より向上することがわかった。さらに、解重合-再接着を合計 5 回繰り返しても、接着強度は低下せず、初期の接着強度よりも大きな数値を示し、繰り返し接着可能なバイオベース接着剤として有効であることが明らかとなった[図 10(b)]。

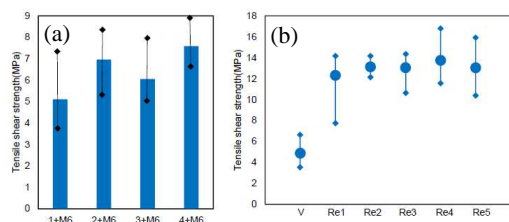


図 10 (a) 植物油誘導体(**1**~**4**)と **M6** から作製したネットワークポリマーの接着強度、(b) **1** と **M6** から調製した接着剤の解重合-再接着を繰り返した時の接着強度の変化

## (3) 光刺激可逆応答性ネットワークポリマーの作製と評価

照射光の波長領域により反応の平衡状態について制御できる官能基(けい皮酸、クマリン、アントラセン)を植物油ポリオールに導入した。光反応性基を有する **5**~**8** はいずれも油状物質として得られ、<sup>1</sup>H-NMR 測定により

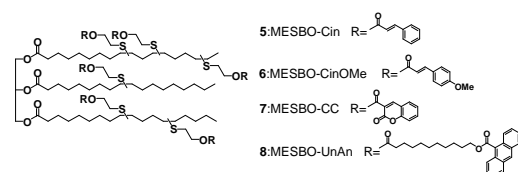


図 11 光反応性基を有する大豆油誘導体(**5**~**8**)

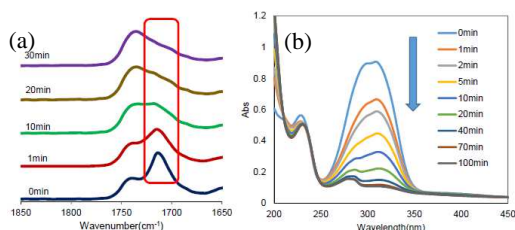


図 12 (a) **5** の光照射時における FT-IR による経時変化、(b) **6** の光照射時における吸光度の経時変化

目的生成物の構造を確認した。

**5** を NaCl 板上に製膜し、>300 nm 光を照射したところ、照射時間の経過に伴い、(2π+2π) 光環化付加反応が進行し、シナモイル基の共役カルボニル基に由来する吸収が減少した[図 12(a)]。また、**5**~**7** を石英基板上に製膜し、光照射すると、吸光度は経時的に減少した。光照射後の石英基板上的 **5**~**7** の皮膜をアセトンに浸漬したところ、硬化した塗膜は不溶であり、(2π+2π)光環化付加反応が進行し 3 次元ネットワークの形成が示唆された。しかし、ラビングすると容易に剥がれてしまい、密着性に欠けることがわかった。

また、アントラセン誘導体 **8** についても同様に石英基板上に製膜し、>350 nm 光を照射すると、アントラセンの光二量化反応が進行し、溶媒に不溶なネットワークポリマーが得られた。このネットワークポリマーに対し、ホットプレートで 220 °C、5 分間加熱すると、アントラセン二量体の分解により(図 4)、アントラセン骨格の吸収が現れた(図 13)。光二量化-熱分解を繰り返すと、ネットワークポリマーは褐色に呈色し、吸収曲線のベースラインが上昇した。高温での加熱により、コア骨格である植物油の酸化とアントラセンの酸化によるアントラキノンの生成が起り、着色したものと考えられる。

さらに、**8** をスライドガラスに塗布し、貼りあわせ、>350 nm 光を照射するとアントラセンの光二量化反応が進行し、ガラス同士が接着した。この接着試験片を 220 °C で 5 分加熱すると、容易に解体でき、光硬化-熱解体性接着剤への応用が可能であることがわかった。

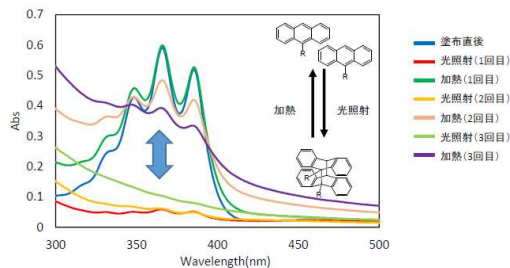


図 13 石英基板上に製膜した **8** の光照射-加熱による吸光度変化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 19 件) (うち招待講演 2 件)

- ① 井上陽太郎、舘秀樹、フラン-マレイミド間の可逆的 Diels-Alder 反応を利用したバイオベース接着剤の開発、日本化学会第 98 春季年会、2018 年 3 月 20 日、日本大学 (船橋市)
- ② 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆反応部位を組み込んだ植物油ベース接着剤の開発、第 9 回接着学会若手の会、2017 年 11 月 29 日、大阪市立大学 (大阪市)
- ③ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆的な反応部位を有するバイオベースネットワークポリマーの作製と接着剤への応用、第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月 20 日、愛媛大学 (松山市)
- ④ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆的光反応部位をもつ植物油誘導体の合成とその光化学的挙動、The Asian Conference on Oleo Science 2017 & 第 56 回日本油化学会年会 2017 年 9 月 12 日、東京理科大学 (東京都新宿区)
- ⑤ 井上陽太郎、自己修復能を有する植物油ベースネットワークポリマーの合成と特性、プラスチック成型加工学会第 28 回年次大会 (招待講演)、2017 年 6 月 15 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
- ⑥ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、光環化付加反応を利用した植物油ベース光硬化材料の合成、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日、慶応大学 (横浜市)
- ⑦ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆反応性バイオベースネットワークポリマーの作製、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶応大学 (横浜市)
- ⑧ 井上陽太郎、熱による可逆応答能をもつ、植物油ベースのネットワークポリマー、平成 28 年度 産官金ネットワークによる産総研・公設試の橋渡し機能強化事業第 2 回公設試等シーズ発表会、2017 年 1 月 20 日、ドーンセンター (大阪市)
- ⑨ 井上陽太郎、可逆反応部位を架橋点とする植物油ベースネットワークポリマーの合成とその特性、産技連 近畿地域部会ナノテク分科会第 20 回技術交流キャラバン (招待講演)、2016 年 12 月 12 日、

兵庫県立工業技術センター (神戸市)

- ⑩ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆反応部位を架橋点とする植物油ベースネットワークポリマーの合成とその特性、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日、神奈川大学 (横浜市)
- ⑪ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、熱刺激による応答性を示すネットワークポリマーの作製とその特性、日本油化学会第 55 回年会、2016 年 9 月 8 日、奈良女子大学 (奈良市)
- ⑫ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、フランマレイミド間の可逆反応を利用したネットワークポリマーの作製、第 5 回 JACI/GSC シンポジウム、2016 年 6 月 3 日、ANA クラウンプラザホテル神戸 (神戸市)
- ⑬ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆的 Diels-Alder 反応を利用した脂肪酸ベース重付加ポリマーの合成、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日、同志社大学 (京田辺市)
- ⑭ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆的 Diels-Alder 反応による植物油ベースネットワークポリマーの合成と機械的特性、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学 (京田辺市)
- ⑮ 井上陽太郎、舘秀樹、新規な植物油ポリオール合成と可逆反応部位をもつネットワークポリマーの作製、大阪市立工業研究所・大阪府立産業技術総合研究所合同発表会、2015 年 12 月 1 日、大阪産業創造館 (大阪市)
- ⑯ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、動的共有結合をもつ脂肪酸ベースポリマーの合成とその特性、接着学会若手の会、2015 年 11 月 27 日、兵庫県立大学 (姫路市)
- ⑰ 井上陽太郎、舘秀樹、可逆反応を利用した植物油ベースケミカルリサイクル材料の開発、2015 年 9 月 29 日、大阪府立産業技術総合研究所 技術フォーラム、クリエイションコア東大阪 (東大阪市)
- ⑱ 井上陽太郎、舘秀樹、新規な植物油ポリオール合成と可逆反応部位を有するネットワークポリマーの作製、第 64 回高分子討論会 2015 年 9 月 15 日、東北大学 (仙台市)
- ⑲ 井上陽太郎、中橋明子、舘秀樹、可逆的 Diels-Alder 反応による脂肪酸ベースポリ

マーの合成と植物油ベースネットワークポリマーの作製、第 54 回油化学会年会、2015 年 9 月 8 日、名城大学（名古屋市）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

井上 陽太郎 (Yohtaro Inoue)  
地方独立行政法人大阪産業技術研究所・高分子機能材料研究部・有機高分子材料研究室・主任研究員  
研究者番号：00372136

### (2)研究分担者

舘秀樹 (Tachi Hideki)  
地方独立行政法人大阪産業技術研究所・高分子機能材料研究部・有機高分子材料研究室・主幹研究員  
研究者番号：60359429

### (3)連携研究者

なし

### (4)研究協力者

なし