

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00624

研究課題名(和文) リサイクル可能な解架橋性植物由来ネットワークポリマーの開発

研究課題名(英文) Development of decrosslinkable bio-based network polymers for recycling

研究代表者

森長 久豊 (MORINAGA, Hisatoyo)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：20396584

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)：植物由来の多官能エポキシ化合物や多官能ヒドロキシ化合物の開発とその架橋反応によるネットワークポリマーの合成および、その解架橋反応を目的として、下記の研究成果を得た。

1) 植物由来化合物リモネンオキシドやリモネングリコールを出発物質として、各種多官能エポキシ化合物や多官能ヒドロキシ化合物の合成に成功した。2) それらの架橋反応は、対応する植物由来ネットワークポリマーを与えた。3) 光酸発生剤を含有する多官能ヒドロキシ化合物由来ネットワークポリマーは、UV照射によって発生した酸が空气中で加水分解性基を分解することで解架橋できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

植物由来未利用資源である柑橘類の搾りかすに含まれるリモネンを用いて合成したネットワークポリマーは、石油の消費を低減でき循環型社会の形成に寄与できる。また、使用後の分解によって溶媒に可溶性ポリマーへ変換することができ、ポリマーの除去・回収・再利用を可能とする環境にやさしい材料といえるので、工業的利用分野を飛躍的に広げることが期待される。得られた研究成果は、有機化学および高分子化学全体の発展に波及すると期待される。

研究成果の概要(英文)：This study was carried out to develop bio-based multi-functional epoxides and polyhydric alcohols and to synthesize their network polymers, followed by their de-crosslinking reaction. Specific conclusions are as follows:

1) Bio-based multi-functional epoxides and polyhydric alcohols were successfully derived from limonene oxide and limonene glycol, respectively. 2) Cross-linking reaction of multi-functional epoxides and polyhydric alcohols resulted in the corresponding network polymers. 3) De-crosslinking reaction of the network polymers derived from polyhydric alcohols containing photo acid generator successfully proceeded by UV radiation under air.

研究分野：高分子化学

キーワード：植物由来 ネットワークポリマー 架橋 解架橋

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ポリマー材料は石油資源から通常作られる。しかしながら、石油は非再生可能資源であり、近い将来に枯渇する懸念がある。植物に代表される再生可能資源を用いてポリマー材料を作るとは、石油枯渇問題に対処できるだけでなく、循環型社会の形成にとっては有効な手段の一つと考えられる。植物は、水と二酸化炭素と光があれば何度でも再生できる資源である。また、植物から作られたポリマー材料をたとえ焼却処理しても、大気中の二酸化炭素濃度を増加することはない。いわゆるカーボンニュートラルを達成できる。

柑橘類は世界中で最も栽培されている植物の一つであり、年間 8,800 万トン以上生産されている。<sup>1</sup> そのうち、加工過程で 1,500 万トン以上の搾りかすが排出されているといわれている。この搾りかすのほとんどは廃棄されているのが現状であり、その有効活用が望まれている。柑橘類の搾りかすから抽出される精油には、主成分としてリモネンが 80~90% 含まれる。<sup>2</sup> リモネンは、香料や食品添加物として利用されているとともに、化学改質によってポリマー材料への変換も検討されている。

ネットワークポリマーは、高い機械的強度、靱性、耐熱性を持っていることから、接着剤や封止剤などの用途として工業的に有用な機能性ポリマーと位置付けられている。しかしながら、元来持つ不溶不融の性質がリサイクルを困難にしている。

### 2. 研究の目的

本研究では、再生可能資源である柑橘類精油主成分リモネンの酸化物(リモネンオキシド:LO)およびその加水分解物(リモネングリコール:LG)を原料として、植物由来ネットワークポリマーの簡便な合成とその解架橋を目的とする。

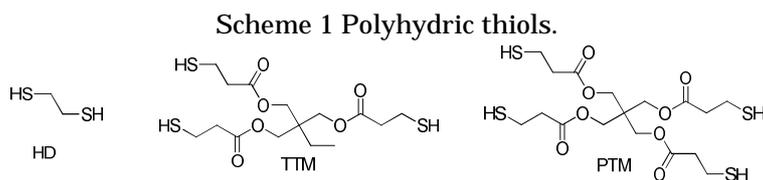
### 3. 研究の方法

#### (1) 植物由来多官能エポキシ(ヒドロキシ)化合物の合成

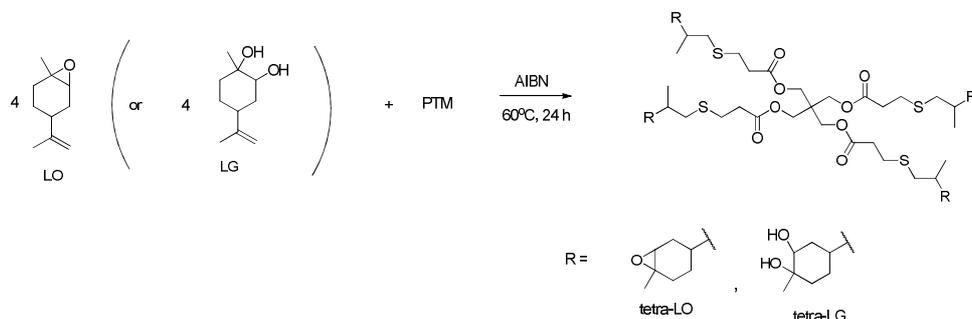
酸加水分解性基として、エステル基とアセタール基の2パターンで合成を行った。

##### エステル基

Scheme 1 に示す多価チオール(EDT、TTM、PTM)とリモネンオキシド(LO)あるいはリモネングリコール(LG)のチオール・エン反応によって、植物由来多官能エポキシ化合物(二官能:bis-LO、三官能:tri-LO、四官能:tetra-LO)および、多官能ヒドロキシ化合物(四官能:tetra-LG)の合成を行った。代表例として、tetra-LO および tetra-LG の合成方法を Scheme 2 に示す。LG は、LO を加水分解することで得た。



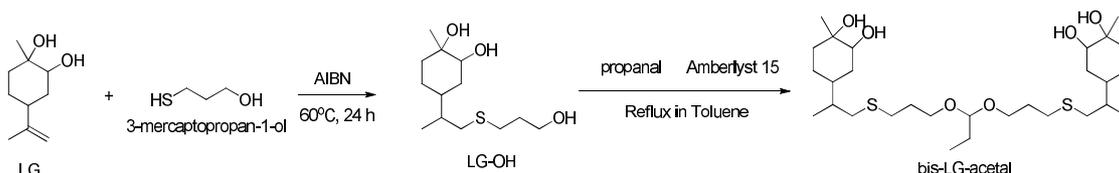
#### Scheme 2 Synthesis of tetra-LO and tetra-LG.



##### アセタール基

LG と 3-メルカプト-1-プロパノールを、チオール・エン反応によって、LG-OH を合成した。その後、LG-OH とプロパノールのアセタール化反応によって、植物由来多官能ヒドロキシ化合物(bis-LG-acetal)の合成を行った(Scheme 3)。

#### Scheme 3 Synthesis of LG-OH.



## (2) 植物由来多官能エポキシ(ヒドロキシ)化合物の架橋反応

### エステル基

多官能エポキシ化合物(bis-LO, tri-LO, tetra-LO)の架橋反応は、ポリエチレンイミン(BPEI)(平均分子量 600)あるいは2-エチル-4-メチルイミダゾール(EMI)を架橋剤として加え、100℃、24 h 空気中で行った。また、多官能ヒドロキシ化合物(tetra-LG)の架橋反応は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート(HD)を架橋剤として、50℃、24 h 空気中で行った。

### アセタール基

アセタール基を有する多官能ヒドロキシ化合物(bis-LG-acetal)の架橋反応は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート(HD)を架橋剤として、50℃、72 h 空気中で行った。

## (3) ネットワークポリマーの解架橋反応の検討

光酸発生剤(*N*-hydroxynaphthalimide trifluoromethanesulfonate: NITf)を10%含有した各種ネットワークポリマーに、空気中でUV照射(365 nm)した。その後、テトラヒドロフラン(THF)に溶解できた分を解架橋したものとみなした。

## 4. 研究成果

### (1) 植物由来多官能エポキシ(ヒドロキシ)化合物の合成

#### エステル基

まずは、モデル反応として、EDTとLO(シス・トランス混合異性体)のチオール・エン反応を行った(AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)存在下、60℃、24 h)。その結果、対応する二官能性エポキシド(bis-LO)を収率46%で得た。そこで同様の反応を、エステル基を有する多価チオール(TTM, PTM)とLOを用いて行ったところ、目的とする多官能エポキシ化合物(tri-LO, tetra-LO)を定量的に得た。LOのシス・トランス異性体のうち、特にトランス異性体はアミン等との反応性が高いことが知られている。そこで、トランス異性体に限定した多官能エポキシ化合物(bis-trans-LO, tri-trans-LOおよびtetra-trans-LO)の合成も行い、目的物をそれぞれ76%、99%、100%で得た。

また、エステル基を有する多価チオール(PTM)とLGのチオール・エン反応によって、目的とする多官能ヒドロキシ化合物(tetra-LG)を収率98%で得た。

#### アセタール基

アセタール基を有する多官能ヒドロキシ化合物の合成においては、まずLGと3-メルカプト-1-プロパノールのチオール・エン反応によって、対応するLG-OHを収率76%で得た。その後、LG-OHとプロパノールのアセタール化反応によって、目的とする多官能ヒドロキシ化合物(bis-LG-acetal)を収率52%で得た。

## (2) 植物由来多官能エポキシ(ヒドロキシ)化合物の架橋反応

### エステル基

BPEIを架橋剤とした場合、bis-LOは対応するネットワークポリマーをほとんど得ることができなかった。tri-LO, tetra-LOでは、同架橋反応において収率100%、95%でそれぞれネットワークポリマーを得た。それらの耐熱性を評価した結果、10%重量減少温度( $T_{d10}$ )でそれぞれ202.2℃、226.8℃だった。バイオマスプラスチック度(ネットワークポリマーに含まれるバイオマス由来成分の質量の全質量に対する割合)は、それぞれ35%、36%だった。一方、trans-LOのみに限定して合成したbis-trans-LOはBPEIで架橋することで対応するネットワークポリマーを収率98%で得た。このとき、バイオマスプラスチック度は、44%に相当する。 $T_{d10}$ 値は304.7℃だった。これは、trans-LOとアミンの反応性が高いため、効率よく架橋したといえる。同様に、tri-trans-LO, tetra-trans-LOの同架橋では、対応するネットワークポリマーを収率80%、85%でそれぞれ得た。 $T_{d10}$ 値はそれぞれ206.3℃、197.8℃だった。tri-LOおよびtetra-LOの架橋反応では、原料のLOをトランス体に限定するしないにかかわらず、ポリマー収率および耐熱性に大きな差はなかった。これは、BPEIのアミノ基がエポキシ基と反応するだけでなく、エステル基とも反応してしまったためであった(FT-IRで確認)。

一方、tetra-LOはEMI(エポキシ基に対して5mol%)を架橋剤とした場合、単独架橋しなかったが、市販のビスフェノールAジグリシジルエーテル(BPADE)と共重合([BPADE]<sub>0</sub>: [tetra-LO]<sub>0</sub>=1:1 wt:wt)でネットワークポリマーを収率56%で与えた。元素分析の結果、ネットワークポリマーの53%がtetra-LOを構成成分に持つことが分かった。 $T_{d10}$ の値は、294.4℃だった。本ネットワークポリマーはエステル基を残存していることを確認できた。

tetra-LGは、HDとの架橋反応によって収率37%でネットワークポリマーを得ることができた。 $T_{d10}$ 値は262.8℃だった。

#### アセタール基

bis-LG-acetalとHDとの架橋反応によって、ネットワークポリマーを収率5%で得た。 $T_{d10}$

値は 256.5 だった。

### (3) ネットワークポリマーの解架橋反応の検討

#### エステル基

tetra-LO と BPEI から得られたネットワークポリマー、および tetra-LO/BPADE を EMI で架橋して得たネットワークポリマーでは、ほとんど解架橋されなかった。tetra-LO と BPEI の系では、ポリマー中にエステル基がほとんど残存していなかったためと考えられる。tetra-LO/BPADE と EMI の系ではエステル基を残存できていたが、BPADE をモノマーとしたことから強固に架橋し、解架橋できなかったと考えられる。

tetra-LG と HD から得られたネットワークポリマーでは、UV 照射後 74% が THF に可溶したことから部分的に解架橋したといえる。

#### アセタール基

bis-LG-acetal と HD から得られたネットワークポリマーでは、UV 照射後すべて THF に可溶したことから、十分解架橋したといえる。

#### < 引用文献 >

- 1 . Marín, F. R., Soler-Rivas, C., Benavente-García, O., Castillo, J., Pérez-Alvarez, J. A., *Food chemistry*, **2007**, 100, 736-741.
- 2 . Lan-Phi, N. T., Shimamura, T., Ukeda, H., Sawamura, M., *Food Chemistry*, **2009**, 115, 1042-1047.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hisatoyo Morinaga, Natsumi Ogawa, Mayu Sakamoto, Hiroshi Morikawa	4. 巻 51
2. 論文標題 Cross-linking Network of Bio-based Bis-functional Epoxides derived from trans-limonene oxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2466 ~ 2473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/pola.29494	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Morinaga Hisatoyo, Sakamoto Mayu	4. 巻 59
2. 論文標題 Co-cross-linking of bio-based multi-functional epoxide and bisphenol A diglycidyl ether with 2-ethyl-4-methylimidazole	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 3889 ~ 3891
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.09.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Morinaga Hisatoyo, Sakamoto Mayu	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of multi-functional epoxides derived from limonene oxide and its application to the network polymers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 2438 ~ 2440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.05.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 森長久豊	4. 巻 63
2. 論文標題 植物由来未利用資源を活用したポリマー材料の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 25 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 森長久豊、坂本茉優
2. 発表標題 イミダゾールによるリモンンオキシド由来多官能エポキシ化合物の硬化反応
3. 学会等名 第67回高分子討論会（札幌）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森長久豊、坂本茉優
2. 発表標題 リモンンオキシド由来多官能エポキシドの合成とその架橋
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Crosslinkable composition and cured product using thereof	発明者 Hisatoyo Morinaga, Mayu Sakamoto	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US15/885,593	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----