

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：33501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05996

研究課題名(和文) 植物油脂を利用した形状記憶複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of bio-based shape memory polymer from plant oil

研究代表者

辻本 敬 (Tsuji moto, Takashi)

帝京科学大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：90425041

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)：再生可能資源である植物油脂から形成されるソフトネットワークを利用し、形状記憶性を有するバイオベース複合材料を開発した。ポリ塩化ビニル存在下にエポキシ化油脂の架橋反応を進行させて淡黄色透明な複合材料を合成した。得られた複合材料の力学強度はエポキシ化油脂とポリ塩化ビニルの混合比やエポキシ化油脂の架橋密度に依存することがわかった。また、本材料は油脂ネットワークのひずみとポリ塩化ビニル成分のガラス転移を利用することで形状記憶性を発現することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能資源であるバイオマスを利用し、形状記憶性を有するバイオベース複合材料を開発した。植物油脂を架橋することで得られるソフトネットワークの架橋密度を変化させることで形状記憶性の制御が可能であった。本研究はバイオマスプラスチックの機能化を実現するものであり、持続的に発展可能な社会の構築に貢献できるものとして期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, the bio-based shape memory materials were synthesized from epoxidized plant oil. The crosslinked plant oil-based materials were prepared from epoxidized soybean oil (ESO) by an acid-catalyzed curing in the presence of poly(vinyl chloride) (PVC). During the reaction, PVC scarcely reacted with ESO to form semi-interpenetrating network structure. The incorporation of the PVC components improved maximum stress and strain at break of the ESO-based network polymers. Furthermore, the polyESO/PVCs exhibited excellent shape memory properties, and the strain fixity and the recovery rate depended on the feed ratio of ESO and PVC. The shape memory-recovery behaviors were repeatedly practicable. The resulting materials are expected to contribute to the development of biodegradable intelligent materials.

研究分野：高分子材料

キーワード：高分子材料 バイオベースポリマー 形状記憶材料 植物油脂

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は化学工業の主要分野を担うと共に、日常生活では欠かせないものである。しかし、その多くが自然環境では分解しないため、廃プラスチックによる環境汚染は二酸化炭素濃度の上昇による温暖化やフロンガスによるオゾン層破壊と共に環境破壊に対する原因のひとつとして大きく社会問題化している。また、地球環境保護の立場から、毒性の危惧されるモノマーおよび触媒の使用、高エネルギーを必要とする高温、高圧下での製造方法は早急な改善を求められている。そのような背景の下、再生可能なバイオマスを利用したエネルギーやマテリアルの開発が注目されている。高分子分野においてもバイオマスからつくられる樹脂（バイオマスプラスチック）が注目されている。バイオマスプラスチックは再生可能な生物資源を原料として合成されるため、持続可能な社会の構築に貢献する材料として期待されている。

植物油は生産量が多く安価であるため、環境調和型材料の原料ソースとして高い潜在性を有している。油脂の脂肪酸由来の不飽和基を酸化することで硬化塗膜を形成するが、油脂のみから得られた材料は経時安定性や力学物性に問題があり、植物油を高分子原材料と利用するにはその改善が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は植物油が形成する軟質なネットワーク構造を利用し、バイオベース形状記憶複合材料を創製することである。また、得られる複合材料の構造や形状記憶性の発現メカニズムを明らかにすることにより、バイオベース形状記憶複合材料の高性能化を目指す。

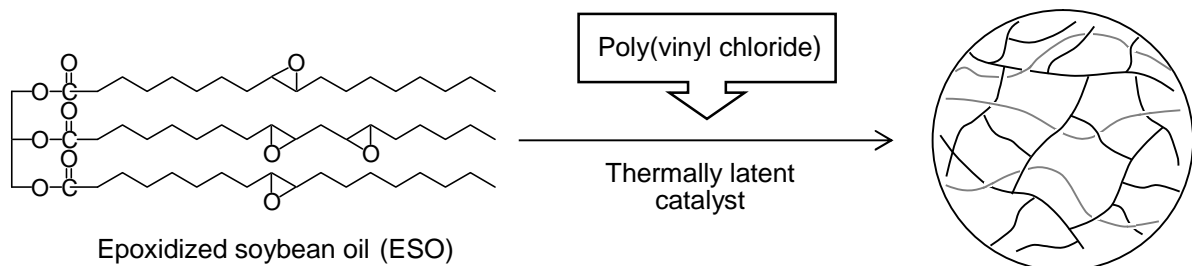
3. 研究の方法

油脂成分としてエポキシ化油脂を用いて複合材料を合成した。テトラヒドロフラン中でエポキシ化大豆油（ESO）とポリ塩化ビニル（PVC）を任意の割合で混合した後、熱潜在性重合開始剤を添加した。キャスト法により溶媒を留去した後、150°Cで2時間加熱することで複合材料を得た。

ESOとPVCの混合比やエポキシ基の数の異なる他の油脂種を用いても複合材料を調製した。得られた複合材料の示差走査熱量分析（DSC）や動的粘弾性の測定を行い、熱的性質や力学的性質を調べ、作製条件が物性や機能に与える影響を評価した。

4. 研究成果

本研究では植物油として脂肪酸側鎖の不飽和基を反応性の高いエポキシ基に変換したエポキシ化油脂に着目し、他の直鎖状高分子との複合化を行った。ポリ塩化ビニル存在下、エポキシ化大豆油に少量のカチオン性熱潜在性開始剤を添加して熱処理を行ったところ、架橋反応が進行し淡黄色透明な硬化物が得られた。反応前後にFT-IR測定を行ったところ、エポキシ化大豆油のエポキシ基に由来するピークが大きく減少していることがわかった。また、複合材料をテトラヒドロフランに浸漬したところ、ポリ塩化ビニルの溶出による重量減少が確認された。上述の結果は油脂成分とポリ塩化ビニルの間には共有結合は存在せず、本材料が油脂ネットワーク中にポリ塩化ビニル鎖が分散した構造を有していることを示唆している（Scheme 1）。



Scheme 1

複合材料の動的粘弾性測定を行ったところ、 $\tan \delta$ 曲線において油脂硬化物とポリ塩化ビニルのガラス転移に由来する2つのピークが観察された。ポリ塩化ビニル添加系では油脂単独硬化物と比較し常温領域において貯蔵弾性率が上昇していることがわかった（Figure 1）。また、ポリ塩化ビニルのガラス転移温度である85°C以上でも比較的高い貯蔵弾性率を示しており、耐熱性も保持されていることが確認された。エポキシ化大豆油とポリ塩化ビニルの組成を変化させたところ、各々のガラス転移温度に大きな変化がなく、貯蔵弾性率の転移幅のみが変化することがわかった。DSCにおいても複合材料では油脂硬化物とポリ塩化ビニルに由来する転移が存在することが確認された。これらの結果は植物油成分とポリ塩化ビニル成分は非相溶であり、油脂の架橋ネットワーク中に直鎖状のポリ塩化ビニルが分散したセミ相互侵入高分子網目構造（セミIPN構造）を形成していることを示している。引張試験を行ったところ、エポキシ化大豆油の単独硬化物と比較してポリ塩化ビニルの添加により強靱化していることが明らかとなった。また、ポリ塩化ビニルの割合が増加するにつれ初期弾性率と破断強度が増加した。

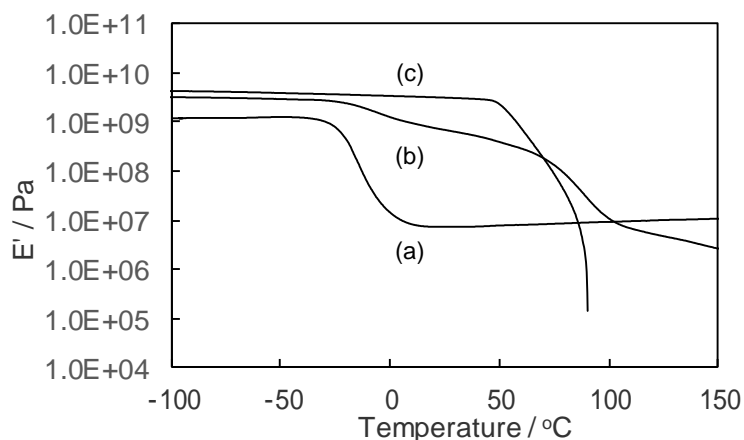


Figure 1. Dynamic viscoelasticity of (a) ESO homopolymer, (b) polyESO/PVC (50/50 wt %), and (c) neat PVC.

大豆油は不乾性油であり、一分子当たり約 4 個の不飽和基を有している。そこで一分子当たりの不飽和基数が約 6 個のアマニ油と約 2.5 個のパーム油を選択し、*m*-クロロ過安息香酸をエポキシ化試薬として用いて植物油のエポキシ化を行った。その後、エポキシ化大豆油を用いた場合と同様に複合材料を合成した。エポキシ化パーム油を用いた場合には油脂の架橋反応は進行したものの硬化が不十分であり粘着性のある材料となった。一方、エポキシ化アマニ油を用いた場合には架橋反応が進行し、淡黄色透明の複合材料となった。エポキシ化大豆油を用いて合成した複合材料と比較して硬質であった。DSC 測定を行ったところ、油脂成分に由来するガラス転移温度もエポキシ化アマニ油を用いた複合材料の方が高く、油脂ネットワークの架橋密度が大きくなったことが確認された。

次に得られた複合材料の形状記憶性を調べた。コイル状に調製した(Permanent Shape)を PVC のガラス転移温度以上(100°C)で外力により変形させた後、急冷するとその形状(Temporary Shape)が保持された。その後、再び加熱すると自発的に Permanent Shape に形状が復元し、本複合材料が形状記憶性を有していることが明らかとなった。エポキシ化大豆油とポリ塩化ビニルの組成の異なる複合材料を形状記憶性能の評価を行ったところ、いずれの複合材料でも形状回復温度に変化はなかった。一方、形状の回復は油脂成分の割合が増加するにつれて速くなった。ポリ塩化ビニルの成分の割合が極端に低い場合には一時的な形状である Temporary shape を維持できず、形状記憶性は発現しなかった。油脂成分としてエポキシ化大豆油よりもエポキシ基の数が多いエポキシ化アマニ油を用いた場合には、形状回復温度は高温側へシフトし、速やかに形状回復することがわかった。以上の結果は本複合材料ではポリ塩化ビニルは形状固定、油脂ネットワークが形状回復機能を担っており、油脂ネットワークのエントロピー弾性が形状回復の駆動力となっていることを示している。

以上のように、植物油の架橋により形成されるソフトネットワークを利用することで、植物油を基盤とするバイオベース形状記憶材料を開発することができた。バイオマス材料の特性を活かした材料設計を行うことでバイオマスプラスチックの高性能・高機能化が可能であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Takashi Tsujimoto, Tomo Kitagawa, Shinya Yoneda, Hiroshi Uyama	4. 巻 24
2. 論文標題 Fabrication of Amine-Functionalized Acrylic Monoliths via Thermally Induced Phase Separation and Their Application for Separation Media	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 233-239
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10934-016-0256-2	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------