

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05210

研究課題名(和文)非可食性バイオマスから誘導可能な含芳香族アクリルモノマーの精密重合技術の開発

研究課題名(英文)Development of controlled polymerization method for aromatic acrylic monomers derived from non-edible biomass resources

研究代表者

竹中 康将 (Takenaka, Yasumasa)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・上級研究員

研究者番号：40392021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、桂皮酸エステル、カフェ酸エステルなどの非可食性バイオマスから誘導可能な 位に芳香族置換基を有する、-不飽和カルボン酸エステル(含芳香族アクリルモノマー)の高効率、高選択的かつ高立体規則的な重合法を開発し、従来のアクリル樹脂(PMMA)の性能を凌駕する様な非可食性バイオマス由来の新規な高機能・高性能バイオベース含芳香族アクリル樹脂の合成技術を確認する事を目的とした。本研究の成果として、含芳香族アクリルポリマーの合成を達成し、各種測定機器を用いた物性評価を行うとともに、世界で初めて 位に芳香族置換基を有する含芳香族アクリルモノマーの炭素炭素二重結合部位での重合を初めて達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、重合が難しいといわれていた桂皮酸エステルやカフェ酸エステル誘導体の炭素-炭素二重結合部位での単独重合が進行した新規なアクリルポリマーの合成に成功した初めての例である。得られた重合体の主鎖構造に直接結合する芳香環により、従来のアクリル樹脂とは異なる特徴的な物性の発現が期待できる。本合成技術を用いることで、バイオ生産が可能な同様の化学構造を持つアクリルモノマーあるいは食糧問題と競合しない非可食性バイオマスから誘導される同様の化学構造を持つアクリルモノマーを原料とした新たな機能性アクリル樹脂の製造技術開発が進むと期待される。

研究成果の概要(英文)：We focus on the development of new high-quality bio-based plastic materials from non-edible biomass resources. In this study, it was found that some organic acid catalysts produce the polymerization of various -substituted-, -unsaturated carboxylates such as alkyl cinnamates. Various alkyl cinnamates were successfully polymerized to give the corresponding polymers in good yields. We show that homopolymers of these compounds with molecular weights (Mw) of ~34,000 g/mol and controlled polymer backbones can be synthesized by the group-transfer polymerization (GTP) technique using organic acid. These homopolymers are shown to have high heat resistance comparable to that of engineering plastics. And then, we show the mechanistic and kinetic analyses for GTP of -substituted-, -unsaturated carboxylates.

研究分野：高分子合成

キーワード：アクリル樹脂 バイオベースポリマー グループトランスファー重合 非可食性バイオマス リグニン誘導体

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

天然資源の利用を目的とする植物由来のオレフィンモノマーを重合する研究は、古くから注目を集めてきた。近年、リモネンやピネンなど再生可能資源である植物から採取可能なオレフィンモノマーの新規重合法が開発されており、テルペン類の重合にさらに注目が集まっている。しかし、植物から採取されるテルペン類の多くは、生産量が少なく、コストが高いことが問題であり、バイオ合成等による大量生産が可能な合成システムの構築が課題である。また、最近では、セルロースから直接的かつ効率的にレプリン酸誘導体およびフルフラール誘導体などの様々な有用な有機化合物群に変換する技術が盛んになっており、レプリン酸をそのままモノマーの一つとして用いたポリアミド合成なども報告されるようになってきた。しかし、合成可能なバイオベースモノマーの種類は未だ少なく、得られるバイオベースポリマーの汎用性・多様性・バイオマス度には課題がある。さらに、石油由来の汎用プラスチックであるアクリル樹脂をセルロースやリグニンなどの非可食性バイオマスから合成する技術開発も盛んになっているが、まだ達成されていない。本研究では、一般に広く普及した化石資源由来のプラスチック(アクリル樹脂など)と同等以上の機能・性能を有するバイオベースプラスチックを非可食性バイオマスから合成する技術開発を実施する。

2. 研究の目的

本研究は、非可食性バイオマスから誘導可能なアクリル系モノマーである 位に置換基を有する α -不飽和カルボン酸エステルを精密重合する技術を用いて、バイオマス度の含芳香族アクリル樹脂を開発することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 高収率、高選択的かつ高立体規則的に二重結合部位で単独重合が進行する開始剤及び触媒の探索を行い、様々な分析手法を用いて、重合メカニズム及びポリマー主鎖の立体規則性が決定される要因について考察する。

(2) (1)の結果を基にして、様々な材料特性の評価を行う事が可能な重量平均分子量 50 kg/mol 程度の高立体規則性の含芳香族アクリル樹脂を高効率で得る触媒システムを構築し、スケールアップを検討する。

4. 研究成果

有機酸を触媒に用いて低温下で 位に芳香環を有する α -不飽和カルボン酸エステル類(桂皮酸エステル誘導体)の精密重合を検討した(図1)。桂皮酸メチルの GTP において、ルイス酸として *N*-トリメチルシリルピストリフルオロメタンスルホニルイミド(TMSNTf₂)を用いたところ、収率 81%で重量平均分子量 34,000 程度の重合物を得ることに成功した。



図1. 桂皮酸エステル誘導体の GTP

桂皮酸メチルの GTP で合成されたポリ桂皮酸メチルは、 T_g を 165 に持ち、汎用エンジニアリングプラスチックである PC に匹敵あるいはそれ以上の熱物性を示す耐熱性樹脂材料としての高いポテンシャルを持っていることが明らかとなった(表1)。得られた含芳香族アクリルポリマーは、熱プレスによるフィルム成形も可能であり、フィルムの機械的性質から高強度材料となる可能性が示唆された。フィルムの透明性は低下したものの、位に存在する芳香環の影響およびポリマー主鎖構造の規則性などにより、液晶性の様な物性が発現することも明らかとなった。本結果により、桂皮酸骨格と炭素-炭素二重結合を有する含芳香族アクリルモノマーの GTP により得られる含芳香族アクリルポリマーは、耐熱性と高強度を兼ね備えた高性能な機能性アクリル樹脂材料となり得るポテンシャルが示唆された。

表1. 桂皮酸エステル誘導体の GTP により合成される含芳香族アクリルポリマーの分子量と物性

含芳香族アクリルポリマー	分子量 ^a g/mol	多分散度 ^a	ガラス転移点 ^b	5%熱重量減少温度 ^c
ポリ桂皮酸メチル	25,400	1.69	165	340
ポリ桂皮酸エチル	4,200	1.10	122	327
ポリ <i>p</i> -メチル桂皮酸メチル	9,600	1.16	194	339
ポリ <i>trans</i> - <i>O</i> -メチル- <i>p</i> -クマル酸メチル	4,400	1.48	145	358

^a 重量平均分子量: SEC 測定により取得, 標準物質: ポリスチレンスタンダード。 ^b DMA 測定により取得。 ^c TGA 測定により取得。

得られた重合物の NMR 解析および MALDI-TOF-MS 解析の結果から、PMMA と同様の連鎖構造を有する目的の重合物であることが示唆された。重合物の連鎖構造の決定を確実なものとするために、10 量体以下のオリゴマーの取得を狙って合成を実施し、高速液体クロマトグラフィーを用いて分画分取することで、桂皮酸メチルの 2 量体から 6 量体のオリゴマーを単離することに成功した。そのなか 4 量体、5 量体および 6 量体の桂皮酸メチルオリゴマーの単結晶を取得し、単結晶 X 線構造解析を実施することにより、4 量体、5 量体および 6 量体の桂皮酸メチルオリゴマーの分子構造の決定を行った (図 2)。これらの結果から GTP により合成されるポリ桂皮酸メチルは、炭素-炭素二重結合部位で重合が進行した連鎖構造になっていることが明らかとなった。

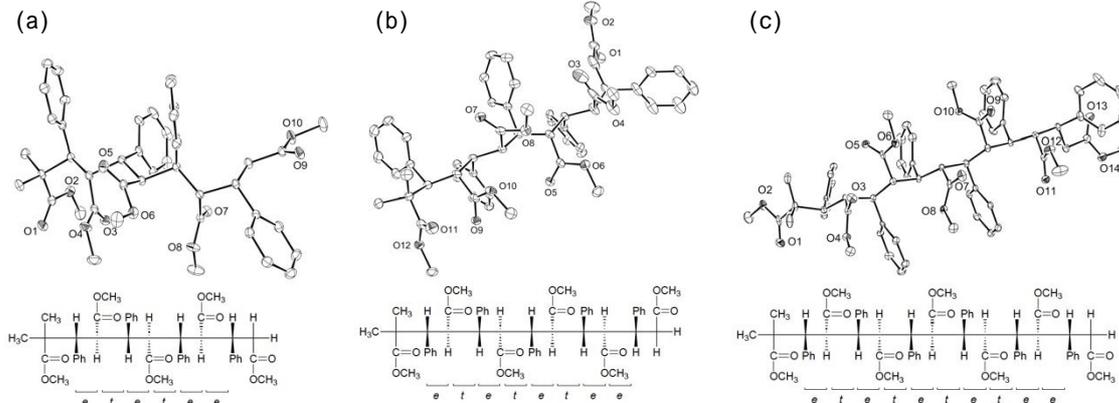


図 2 . 桂皮酸メチルオリゴマー (a) 4 量体、(b) 5 量体および (c) 6 量体の分子構造

位に置換基を有する，-不飽和カルボン酸エステルに対する有機酸を用いた GTP のメカニズムを明らかにするために、クロトン酸エチルの GTP について、生成するポリマーの分子量の経時変化を観察した。その結果、時間経過とともに狭い分子量分布を維持したまま分子量が増加している様子が明らかとなり、クロトン酸エチルの GTP におけるリビング性が示唆された。さらに、クロトン酸エチルの GTP で得られた重合物を解析した結果、有機酸を触媒として用いた GTP では、重合が進行する途中で分子内の末端環化反応が起こることによって、ポリマーの伸長が阻害されていることを明らかにした。推定される重合メカニズムを図 3 に示す。開始剤として用いた 1-trimethylsiloxy-1-methoxy-2-methyl-1-propene (MTS) と有機酸 1-[bis(trifluoromethanesulfonyl)methyl]-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene ($C_6F_5CH(SO_2CF_3)_2$) が反応し、系中でルイス酸が生成する。用いた有機酸の量に応じた開始剤が消費される。次に生成したシリルルイス酸によりクロトン酸エステルが活性化され、開始剤またはポリマー成長末端のシリルケテンアセタール構造を鍵とするクロトン酸エステルへの向山-マイケル反応によってポリマー伸長反応が進行する。しかし、ポリマー成長末端のシリルケテンアセタール構造からの分子内環化反応やシリル基の異性化反応が起こると、ポリマー伸長反応の反応速度が低下または反応が停止し、生成するポリマーの分子量に大きな影響を与える。そのため、我々は、開始剤およびエステル置換基の高さによる立体障害の影響を調べ、重合反応の速度論解析を行った。分子内の末端環化反応は、開始剤のトリアルキルシリル基とエステル基の置換基の高さに大きく影響を受け、高さが増すにつれて分子内の末端環化反応は阻害されるが、それと共にポリマー伸長反応速度は低下する。これらの知見を踏まえて、重合条件を決定することにより、様々なエステル置換基を持つポリクロトン酸エステルの高分子量体 ($M_w > 100,000$) を合成することに成功した。

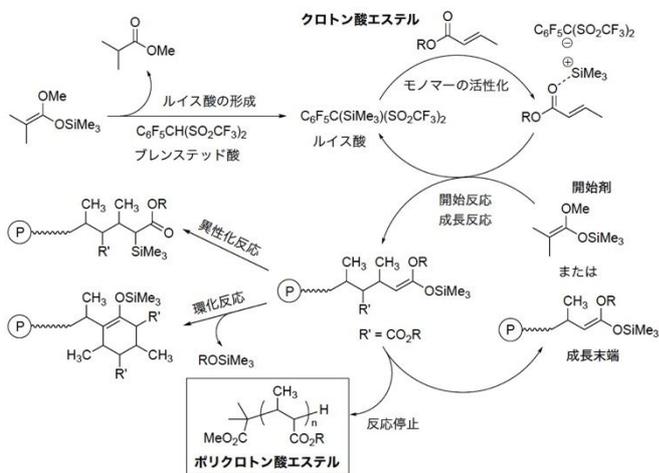


図 3 . 有機酸を用いた 位に置換基を有する，-不飽和カルボン酸エステルの GTP の推定メカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Imada Motosuke, Takenaka Yasumasa, Tsuge Takeharu, Abe Hideki	4. 巻 53
2. 論文標題 Effect of Disyndiotacticity on the Glass Transition Temperature of Poly(ethyl crotonate)s Synthesized by Group-Transfer Polymerization Catalyzed by Organic Acids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7759 ~ 7766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01122	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Imada Motosuke, Takenaka Yasumasa, Tsuge Takeharu, Abe Hideki	4. 巻 11
2. 論文標題 Kinetic modeling study of the group-transfer polymerization of alkyl crotonates using a silicon Lewis acid catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5981 ~ 5991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY00353K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takenaka Yasumasa, * Abe Hideki	4. 巻 52
2. 論文標題 Group-Transfer Polymerization of Various Crotonates Using Organic Acid Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4052 ~ 4058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00272	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Imada Motosuke, Takenaka Yasumasa, * Hatanaka Hidehito, Tsuge Takeharu, Abe Hideki	4. 巻 2
2. 論文標題 Unique acrylic resins with aromatic side chains by homopolymerization of cinnamic monomers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-019-0215-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 竹中康将	4. 巻 Vol. 68, No. 2
2. 論文標題 リグニン誘導体から合成される新規アクリル樹脂素材	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 エネルギー・化学・プラントの総合技術誌 JETI	6. 最初と最後の頁 73-76
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14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 竹中康将、今田基祐、阿部英喜
2. 発表標題 有機酸触媒を用いたグルーブトランスファー重合によるバイオベースアクリル樹脂の合成
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹中康将、阿部英喜
2. 発表標題 再生可能資源を原料とするバイオベースアクリル樹脂合成
3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹中康将、阿部英喜
2. 発表標題 非可食性バイオマスを原料とするバイオベースポリクロトン酸エステル合成
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasumasa Takenaka, Hideki Abe
2. 発表標題 Group-Transfer Polymerization of Various Crotonates using Organic Superacid
3. 学会等名 IUPAC 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasumasa Takenaka, Hideki Abe
2. 発表標題 Preparation and Characterization of Bio-based Poly(ethyl Crotonate) from Non-edible Biomass
3. 学会等名 The 33rd Polymer Degradation Discussion Group (PDDG) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Hidehito Hatanaka, Takeharu Tsuge, Hideki Abe
2. 発表標題 Synthesis and structural analysis of unique acrylic resins from cinnamic monomers with high thermal resistance
3. 学会等名 The 33rd Polymer Degradation Discussion Group (PDDG) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasumasa Takenaka, Hideki Abe
2. 発表標題 Group-Transfer Polymerization of Various Crotonates Catalyzed by Organic Superacid
3. 学会等名 The 13th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康将、阿部英喜
2. 発表標題 有機酸触媒を用いたクロトン酸エステル類のグループトランスファー重合と得られるポリマーの物性評価
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康将、阿部英喜
2. 発表標題 有機酸触媒を用いたグループトランスファー重合によるポリクロトン酸エステルの合成と物性評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasumasa Takenaka, Hideki Abe
2. 発表標題 Preparation of Bio-based Poly(ethyl Crotonate) by Organic Acid Catalyzed Group-transfer Polymerization
3. 学会等名 The 7th International Conference on Bio-based Polymer (ICBP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Hidehito Hatanaka, Takeharu Tsuge, Hideki Abe
2. 発表標題 Structural Analysis and Thermal Property of Unique Acrylic Resin with Aromatic Side Chain from Cinnamate
3. 学会等名 The 7th International Conference on Bio-based Polymer (ICBP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasumasa Takenaka, Hideki Abe
2. 発表標題 Group-transfer Polymerization of Various Alkyl Crotonates Using Organic Superacid Catalysts
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasumasa Takenaka
2. 発表標題 Development of High-Performance and Specific Functional Bioplastic Materials from Biomass Resources
3. 学会等名 Invited lecture, National Taiwan University (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康将、阿部英喜
2. 発表標題 バイオマスから誘導可能な , - 不飽和カルボン酸エステル重合体の合成と物性評価
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 置換不飽和カルボン酸エステルの重合体の製造方法	発明者 竹中康将、今田基 祐、阿部英喜	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-200017	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

リグニン誘導体からアクリル樹脂の開発に成功
https://www.riken.jp/press/2019/20191017_2/index.html

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
---------	---------