

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05618

研究課題名(和文) バイオベース高性能高分子からなるディンプル型微粒子の調製

研究課題名(英文) Preparation of biobased high-performance polymer fine particles having dimple morphology

研究代表者

新 史紀 (Atarashi, Hironori)

岡山大学・環境生命科学学域・助教

研究者番号：40723268

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)：バイオマスであるフェルラ酸を原料として用い、重合相変化法により表面に凹凸のある球状微粒子を調製することができた。この調製プロセスでは、モノマーと溶媒に熱をかけるだけという極めて簡便な手法ではあるものの、フェルラ酸に含まれる二重結合が鍵となり、反応系中においてオリゴマー結晶や架橋体が生成することで形態が形成されたことが分かった。球状微粒子の直径は重合条件により数マイクロメートルから10マイクロメートル程度まで変化させることができ、また、球状微粒子の表面に形成されている凹凸のサイズや数も変化させることができた。このディンプル型球状微粒子はバイオベースポリマーでありながら高耐熱性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により得られたディンプル型球状微粒子は、高性能高分子を素材とするものとしてはほとんど報告がない。また、モノマーと溶媒を試験管に入れて熱をかけるだけという極めて簡便な方法により調製できている。モノマー分子が重合しながら多様なオリゴマー構造を経由することで自発的に凹凸を形成することから、モノマーのもつ化学構造に起因したとても興味深い現象によるものといえる。また、原料のフェルラ酸はバイオマスであり、バイオマスを原料とした特徴的な形態や特性をもつプラスチック調製法の一つとして、環境問題に対しても寄与できる。

研究成果の概要(英文)：A spherical fine particle having dimple structure on the surface were prepared using ferulic acid, which is a kind of biomass, as a starting material by reaction-induced phase separation of oligomers during solution polymerization method. Although this method is simple, just leaving a monomer in a solution at a polymerization temperature for several hours, the formation mechanism is complex. The double bond in the ferulic acid would be a key of dimple structure, which makes crosslink in the particles phase separated from the solution. The diameter of the particle could be controlled from several micrometer to 10 micrometers by changing the polymerization conditions. Also, the size and number of dimples on the surface of the particle could be changed. This dimple particle has excellent thermal stability despite a full biobased polymer.

研究分野：高分子化学

キーワード：フェルラ酸 バイオマス 重合相変化 ディンプル型球状微粒子 バイオマスポリマー 高性能高分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

表面に凹凸の形状をもつディンプル型高分子微粒子は、その特異な表面形状によって物質吸着や粘度、触感、光拡散を調整できることから塗料や化粧品、光拡散材として用いられている。宇宙航空や原子力は重要な産業分野であり、そこでは高温・高圧・放射線等の過酷環境下に耐える素材が必要となる。また、軽量であることは動きやすさや燃費向上にも大きな影響を与えるため、無機物やセラミックスよりも密度の低い高性能高分子素材への期待は大きい。これまでに調製されているディンプル型高分子微粒子は主に主鎖が脂肪族系であるポリスチレンを素材としたものであり、過酷環境下では使用することができない。また、そのような過酷環境下でも使用可能な優れた耐熱性や耐候性、力学的強度をもつ芳香族系の高性能高分子からなるディンプル型高分子微粒子の報告例はこれまでにない。そのような微粒子ができれば、それは今後の産業発展を担うキーマテリアルとしても期待できる。一方で、最近では持続可能な開発目標（SDGs）に代表されるように環境に対する意識が世界的に高まっている。その中でも高分子材料は、海洋中のマイクロプラスチック問題や廃プラスチック問題としてニュースでも取り上げられ、世間からの風当たりも強くなってきている。高分子材料に関してはこれまでも石油の枯渇や二酸化炭素の排出等の問題について議論されてきたが、これらの問題についてもより一層の検討が必要になってくると考えられる。このような諸問題を解決する手段として、バイオマスを原料とした高分子材料であるバイオマスプラスチック、特に非可食性バイオマスの利用が注目されている。これまでも非可食性バイオマスからポリエチレン等のプラスチックが合成されているが、耐熱性などの特性は高くない。リグニン由来物質は非可食性バイオマスの芳香族系分子であり、そのプラスチックは高性能高分子であることが期待され、その報告例もわずかにある。しかしながら高性能高分子は耐熱性の高さがゆえに成形加工が困難であるとされており、特にマイクロメーターオーダーになるとトップダウンでの加工はできない。重合と同時に様々な形態を発現する重合相変化法はマイクロメーターオーダーで形態形成させることができる。ディンプルの形態は結晶形成には見られないことから、そのような形態をもつ高性能高分子微粒子を調製することはとても興味深い。

2. 研究の目的

本研究ではリグニン由来物質であるフェルラ酸を原料としたディンプル型高性能高分子微粒子の簡便な調製方法を提供することを目的とした。

3. 研究の方法

ディンプル形態をもつ球状微粒子の重合条件は分かっていたもののその形成メカニズムは未解明な部分が多く、また、微粒子の直径やディンプルのサイズや数の制御方法については分かっていた。そこで、形成メカニズムを解明するために、重合時間におけるポリマーの形態やオリゴマーの化学構造を評価した。また、考えられる形成メカニズムに応じて重合条件（温度、時間、濃度）を変えることで得られた微粒子の形態を評価した。

原料のフェルラ酸をアセチル化することでモノマーを得た。溶媒として流動パラフィンを用いた。重合管にモノマーと流動パラフィンを入れ重合した。形態の観察には走査型電子顕微鏡を用い、化学構造の評価にはフーリエ変換赤外吸収分光光度計を用いた。

4. 研究成果

(1) ディンプル型球状微粒子の形成メカニズム

重合時間に対する生成物の形態を観察した。図1は各重合時間における微粒子の形態である。重合初期である重合時間が30分までは微粒子の表面にディンプルは見られなかったが、30分のものの表面には円状の模様が観察された。また、微粒子の直径が増加していたことから微粒子の合一も起こったと考えられる。一方、重合時間が1時間になると微粒子の表面にはディンプルが観察されはじめ、3時間をこえるとあまり変化は見られなかった。また、わずかながら微粒子の直径も減少した。各重合時間の微粒子の広角X線回折を評価したところ、重合時間が3時間のサンプルまではピークが観察され、6時間ではピークが消失した。これは重合時間とともに微粒子内部において結晶性成分がなくなっていることを示しており、微粒子内部の重合反応により構造が変化したといえる。赤外吸収分光法にもとづき化学構造変化についても評価したところ、芳香環由来のピーク強度に対するフェルラ酸の二重結合に由来するピーク強度も減少しており、二重結合が開裂し、架橋体を形成していることが示唆された。

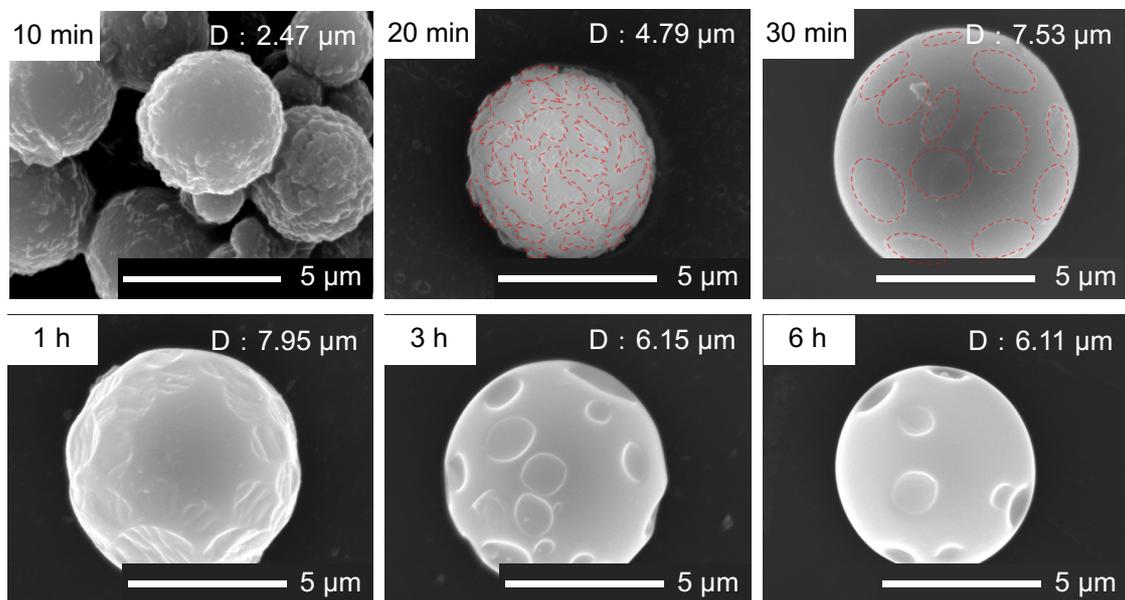


図1. 重合時間に対する微粒子の形態と直径

重合初期において、溶液中に残っていた未反応のオリゴマーの二重結合の残存率についても評価したところ、重合時間が30分までの間においてポリマーでは二重結合の割合が増えていたのに対し、オリゴマーは減少していることが分かった。これは重合初期において二重結合が開裂していないオリゴマーが微粒子に取り込まれていることを示している。図1の重合時間が30分の微粒子に見られる円状の模様は結晶性の成分であると予想される。重合時間が1時間の微粒子を見ると円状の模様に対応した部分でくぼみが生じていることが分かる。架橋体は網目構造となっているため溶媒に再溶解しないため、円状の模様の中に存在した結晶性オリゴマーが溶媒に再溶解したと考えられる。重合時間が30分以降では二重結合の割合がポリマーでもオリゴマーでも減少したことから再溶解したオリゴマー中の二重結合は開裂し、溶解性が高まった結果、溶媒に残存したと考えられる。これらのことから、球状微粒子表面におけるディンプルの形成メカニズムを明らかにできた。

(2) ディンプルの直径の制御

ディンプルの形成メカニズムから重合初期におけるオリゴマー結晶成分が重要であることが分かった。そこで、重合初期において二重結合が開裂していないオリゴマー成分を増加させるこ

とでディンプル形成を促進できないかと考えた。そこで、濃度を変化させて重合し、生成物の形態を評価した。図2は濃度が1.0、1.5、2.0 wt%における生成物の形態である。濃度が1.0 wt%のものは明確なディンプルを形成しなかったが、濃度が高くなるにつれてディンプルの直径と微粒子の直径がともに大きくなっていることが分かる。重合初期においてポリマーに含まれる二重結合の割合を評価したところ、濃度が高くなると二重結合の割合も増加することが分かった。これらのことから重合初期に反応系中におけるオリゴマーの結晶性成分が多くなるようにすることでディンプルのサイズを増加させることができた。また、系中に存在するモノマー量が増えることから微粒子の合一も進んだことで微粒子の直径も増加した。

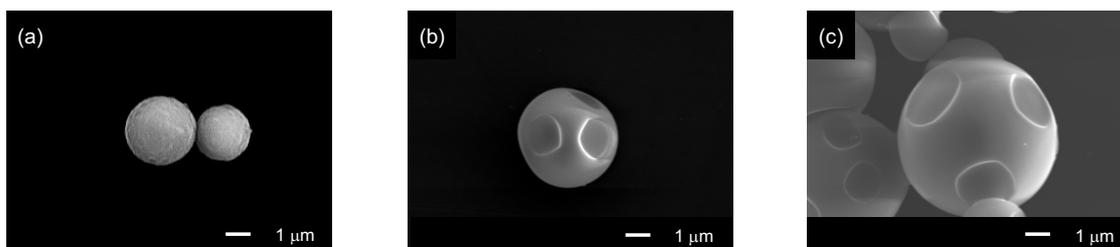


図2. (a)1.0、(b)1.5、(c)2.0 wt%で重合して得られた微粒子

(3) ディンプルの数の制御

2と同様に重合初期において結晶性オリゴマー成分が多くなるため、温度を変化させて重合した。図3は(a)320、(b)310、(c)320→310→320 °Cで重合して得られた微粒子である。310 °Cにおいては板状結晶も生成しているが、ここでは球状のものを選択している。重合温度が310 °Cの場合、320 °Cと比較すると溶解性が低くなるため、オリゴマー結晶が析出しやすくなり、板状結晶も同時生成すると考えられる。重合温度を変化させたものは微粒子表面でディンプルが多く生成していることが分かる。これは、重合初期において温度を一旦下げることでオリゴマー結晶を析出しやすくさせ、その析出したオリゴマー結晶が微粒子に取り込まれたことにより、微粒子表面でオリゴマー結晶の再溶解が起こった結果、ディンプルが多数形成されたと考えられる。

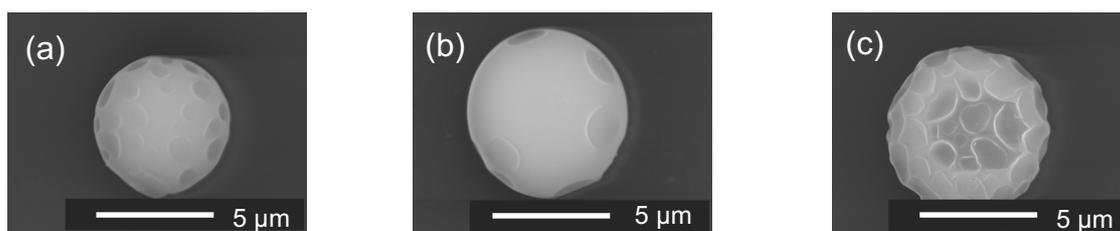


図3. (a)320、(b)310、(c)320→310→320 °Cで重合して得られた微粒子

以上のことから、本研究ではディンプル型球状微粒子の形成メカニズムを明らかにし、その知見をもとに微粒子の直径や、ディンプルのサイズや数を変化させることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hironori Atarashi, Masahaya Sugimoto, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura
2. 発表標題 Microsphere with Dimple Morphology Prepared from Ferulic Acid
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新 史紀, 池田 侑季子, 松田 敬裕, 山崎 慎一, 木村 邦生
2. 発表標題 ディンプル型球状微粒の形態制御
3. 学会等名 2021年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

〔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
研究協力者	木村 邦生 (Kimura Kunio)	岡山大学・環境生命科学学域・教授	
研究協力者	山崎 慎一 (Yamazaki Shinichi)	岡山大学・環境生命科学学域・准教授	

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