

機関番号：32503

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550194

研究課題名（和文） オールバイオベース超分子ナノファイバー補強プラスチック材料の
創製研究課題名（英文） Synthesis and properties of all-bio-based plastic materials reinforced
with supramolecular nanofibers

研究代表者

柴田 充弘 (SHIBATA MITSUHIRO)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：60286143

研究成果の概要（和文）：バイオベース樹脂として光硬化性エポキシ化大豆油、アクリレート化大豆油エポキシ樹脂、あるいは熱可塑性ひまし油変性ポリカプロラク톤を用い、それらのバイオベース樹脂とひまし油あるいはアミノ酸由来の低分子ゲル化剤からなる新規な複合材料を作製した。それらの複合材料中においてゲル化剤が超分子的相互作用により自己組織化して繊維状ネットワークを形成すること及びゲル化剤添加により力学物性が改良されることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Novel composites of bio-based resins such as photocured epoxidized soybean oil, acrylated epoxidized soybean oil, and thermoplastic castor oil-modified polycaprolactone with castor oil- and aminoacid-based low-molecular-weight gelators were prepared. The gelator molecules formed the self-assembled fibrous network by the supramolecular interaction in the composites. The mechanical properties of the composites were improved by the addition of the gelators.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：環境材料、超分子化学、複合材料・物性、植物

1. 研究開始当初の背景

将来の石油資源枯渇の懸念、二酸化炭素濃度の増加による地球温暖化および大量に発生するプラスチック廃棄物の処理による環境問題への対応策として、現在大量に消費されているプラスチックを再生可能資源であるバイオマスを原料に用いたバイオベースポリマーに変換していくことが重要である。しかしバイオベースポリマーは石油由来のプラスチックに比べて力学物

性に劣るため、植物繊維と複合化してバイオコンポジットにすることがよく行われている。しかし、バイオコンポジットは熱溶解によるマテリアルリサイクルが困難であることや界面の密着性が充分でないといった問題点があった。本研究では、今まで有機溶媒のゲル化にしか用いられていなかった植物やアミノ酸由来の低分子有機ゲル化剤の添加による分子補強について検討した。

2. 研究の目的

(1) バイオベース光硬化性樹脂として大豆油エポキシ樹脂 (ESO)、低分子有機ゲル化剤としてひまし油由来の *R*-12-ヒドロキシステアリン酸 (HSA) を用い、今までに例のない新しいオールバイオベース超分子繊維補強ネットワークポリマーを創製することを第1の目的とする。

(2) バイオベース熱可塑性樹脂としてひまし油変性ポリカプロラクトン (CO-PCL)、低分子有機ゲル化剤として HSA を用い、自己修復性などの機能をもった新しいオールバイオベース超分子繊維補強熱可塑性ポリマーを創製することを第2の目的とする。

(3) バイオベース光硬化性樹脂としてアクリル化大豆油エポキシ樹脂 (AESO)、低分子有機ゲル化剤として HSA 以外にアミノ酸由来の *R*-カルボベンジロキシ-L-イソロイシルアミノオクタデカン (CIA) を用いて作製した超分子複合材料の特性を比較することにより、本研究で開発したオールバイオベース超分子複合材料の材料物性を向上させるための手法を明らかにすることを第3の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 室温で液状の光硬化可能なバイオベース樹脂として ESO を用い、ESO に光カチオン重合触媒と HSA を添加して加熱溶解した後、冷却してゲル化させ、室温にて照射を行うことにより、架橋 ESO/HSA 超分子複合材料 (cESO/HSA) を作製した (図1)。得られた cESO/HSA の示差走査熱量分析 (DSC)、透過型電子顕微鏡観察 (TEM)、引張試験、動的機械分析 (DMA) などを行うことにより特性を明らかにした。

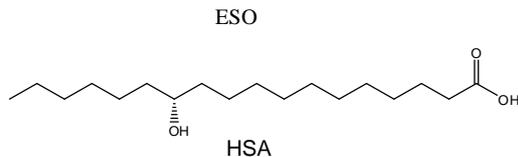


図1 ESO と HSA の化学構造

(2) ひまし油 (CO) とカプロラクトン (CL) を用いた開環重合によりひまし油変性ポリカプロラクトン (CO-PCL) を合成し (図2)、有機ゲル化剤として HSA を加えて熱溶解してから冷却して CO-PCL/HSA 超分子複合材料を作製した。得られた超分子複合材料のレオロジー測定、偏光顕微鏡観察により超分子繊維形成を確認し、ヒートサイクル試験により超分子繊維が再生されるかどうか調べた。さらに力学試験、熱分析によりその特性を明らかにした。

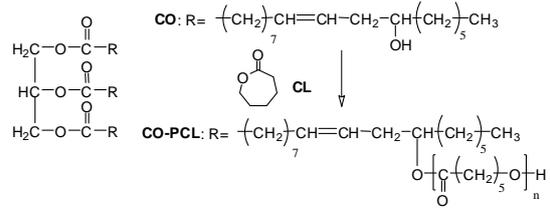


図2 CO-PCL の合成スキーム

(3) 有機ゲル化剤として HSA 以外に CIA を用い、AESO と熱溶解してから冷却してゲル化させた後、照射して架橋反応を行い、架橋 AESO/HSA 超分子複合材料 (cAESO/HSA) および架橋 AESO/CIA 超分子複合材料 (cAESO/CIA) を作製した (図3)。得られた超分子複合材料について、偏光顕微鏡観察により超分子繊維形成を確認し、さらに力学試験や熱分析によりその特性を明らかにした。

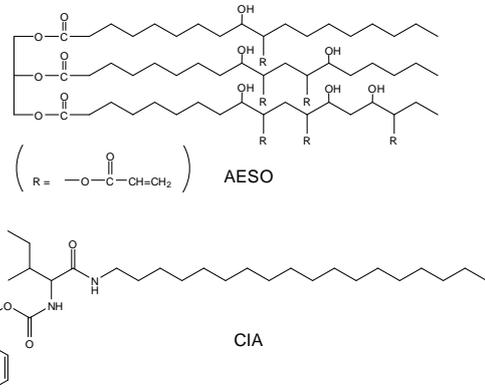


図3 AESO と CIA の化学構造

4. 研究成果

(1) cESO/HSA の DSC 測定の結果、HSA の融点よりも低い温度で HSA ナノファイバーの等方性液体への転移が観測され、TEM 観察により ESO マトリックス中に HSA ナノファイバー集合体が樹枝状に形成されていることを確認することができた (図4)。

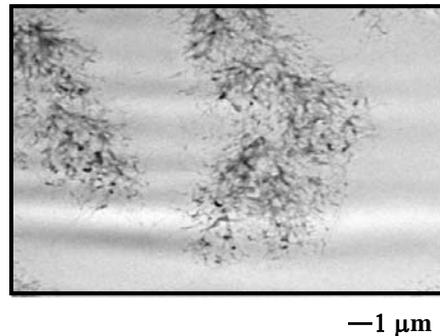


図4 cESO/HSA (10/1) の TEM 写真

DMA では HSA 添加による貯蔵弾性率 (E') の増加が観測された (図5)。

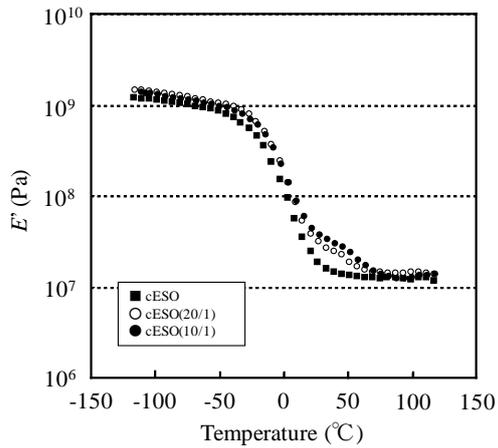


図5 cESO/HSA のDMA 測定による貯蔵弾性率

さらに引張り物性においても HSA 超分子ナノファイバーによる補強効果が確認された。本成果は、我々の知る限りにおいて超分子ナノファイバーにより補強されたプラスチック材料の初めての例であり、有審査論文 (*J. Polym. Sci. Part B*, 47, 2009) に受理され、既に公開されている。

(2) 合成した CO-PCL に HSA を添加し、熱溶解した後、冷却することにより CO-PCL/HSA 混合物を得た。レオメーターを用いて CO-PCL/HSA の熱溶解状態からの冷却過程を観察した結果、粘性が増大してゲル化することが確認できた (図 6)。

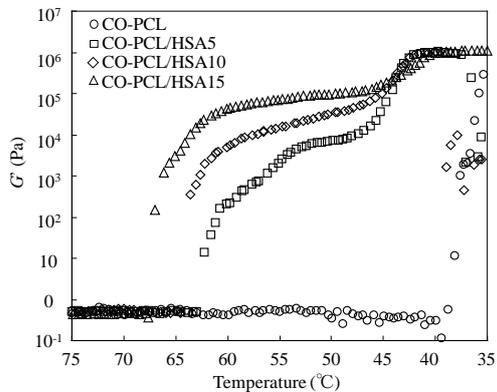


図6 冷却過程における CO-PCL/HSA のレオロジー特性

さらに、CO-PCL/HSA の DSC を測定した結果、HSA の融点よりも低い温度で HSA ナノファイバーの

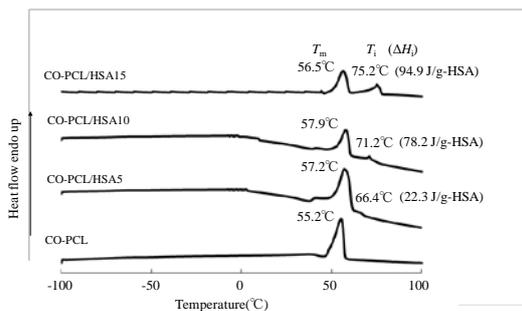


図7 CO-PCL/HSA の DSC 曲線

等方性液体への転移が観測された (図 7)。また、曲げ試験においても HSA 超分子ナノファイバーによる曲げ弾性率の上昇がみられた (図 8)。

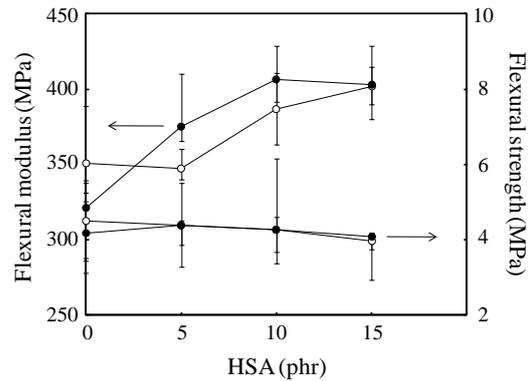


図8 CO-PCL/HSA の曲げ物性

CO-PCL/HSA の光学および偏光顕微鏡観察を行った結果、熱溶解状態からの冷却過程において、HSA ファイバーが成長することが確認できた (図 9)。

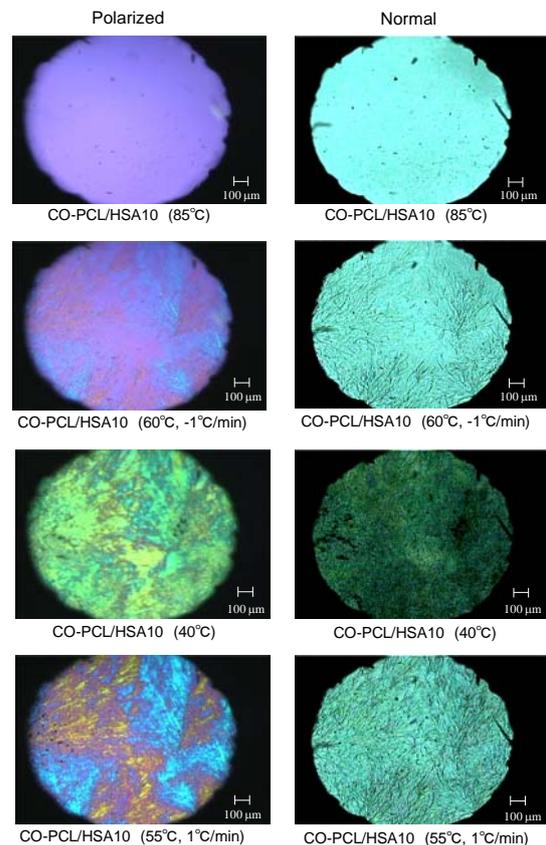


図9 CO-PCL/HSA の光学 (偏光) 顕微鏡写真 (85°Cからの冷却過程と 40°Cからの昇温過程)

また、形成された HSA ファイバーは加熱することにより溶解し、再び冷却することで再生されることを確認した。本研究による CO-PCL/HSA 複合材料は、有機低分子化合物の自己組織によ

り形成されるファイバーを用いた今までにない新しい複合材料であり、マテリアルリサイクル可能や自己修復性など、今までの繊維補強複合材料にない興味ある特性をもっている。本成果については、有審査論文 (*J. Polym. Sci. Part B*, 48, 2010) に受理され既に公表されている。

(3) cAESO/HSA と cAESO/CIA の FT-IR スペクトルを測定した結果、cAESO/HSA では水素結合による OH 基や C=O 基の伸縮振動による吸収ピークの顕著なシフトはみられなかったが、cAESO/CIA では CIA 成分のアミド C=O 伸縮とアミド NH 変角振動による吸収ピークが大きく低波数側にシフトしていた。このことから CIA 分子同士が水素結合により超分子組織構造を形成していることが示唆された (図 10)。

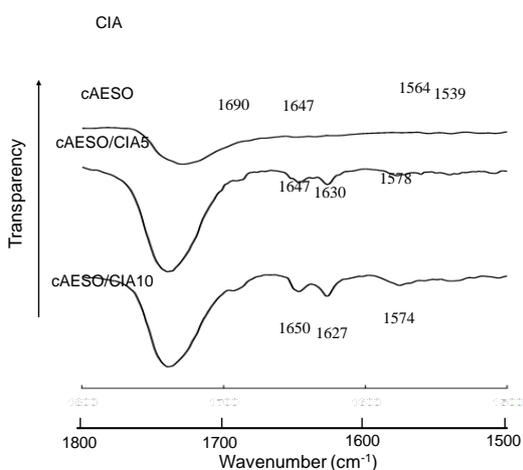


図 10 cAESO/CIA の FT-IR スペクトル

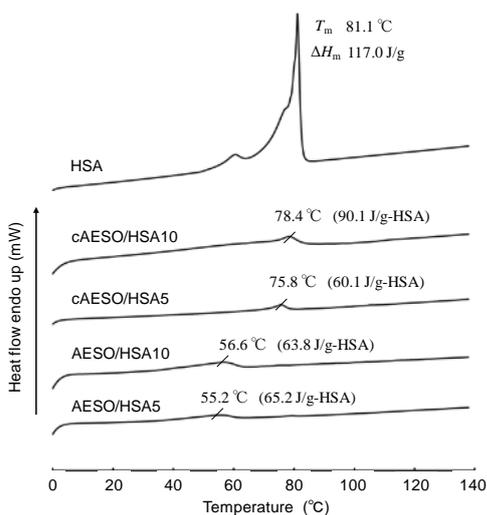


図 11 cAESO/HSA の DSC 曲線

また、DSC を測定した結果、cAESO/HSA では HSA の結晶化が進行し、cAESO/CIA では CIA の超分子的自己組織化により中間相が形成されていることが分かった (図 11 と図 12)。

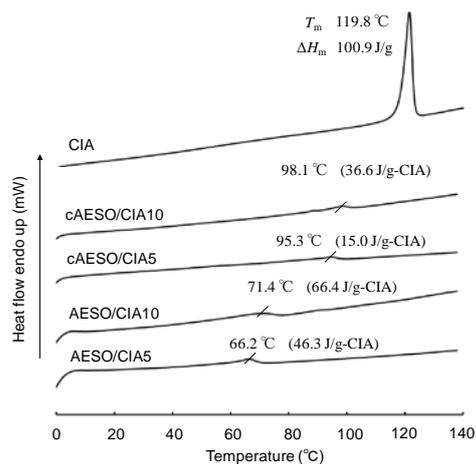


図 12 cAESO/CIA の DSC 曲線

さらに、光学および偏光顕微鏡観察を行った結果、cAESO/HSA では板状結晶が、cAESO/CIA では繊維状ネットワーク構造が形成されていることが明らかとなった (図 13)。両者の構造の違いに対応して、DMA 測定において cAESO/HSA では HSA 添加量増加による E' の低下、cAESO/CIA では CIA 添加量増加による E' の上昇がみられた (図 14)。

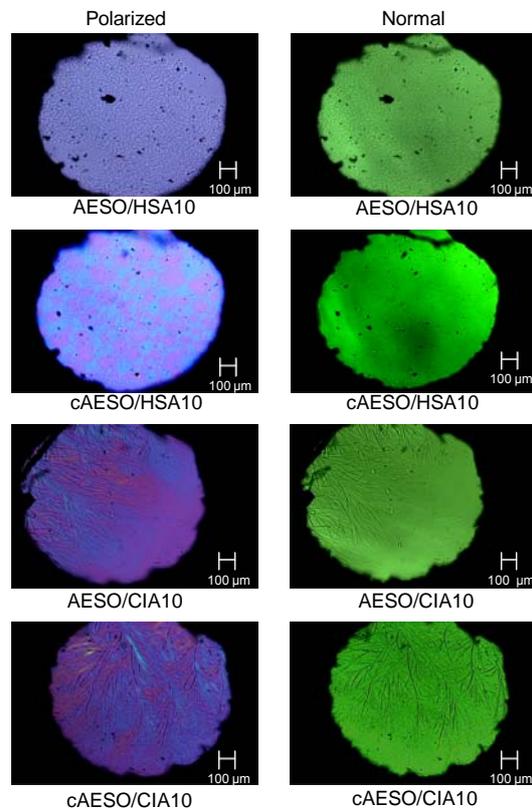


図 13 cAESO/HSA と cAESO/CIA の光学 (偏光) 顕微鏡写真

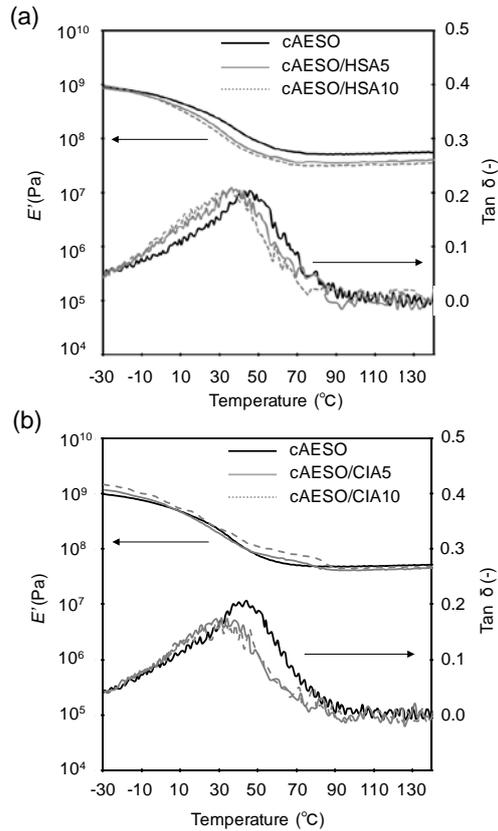


図 14 cAESO/HSA と cAESO/CIA の DMA 曲線

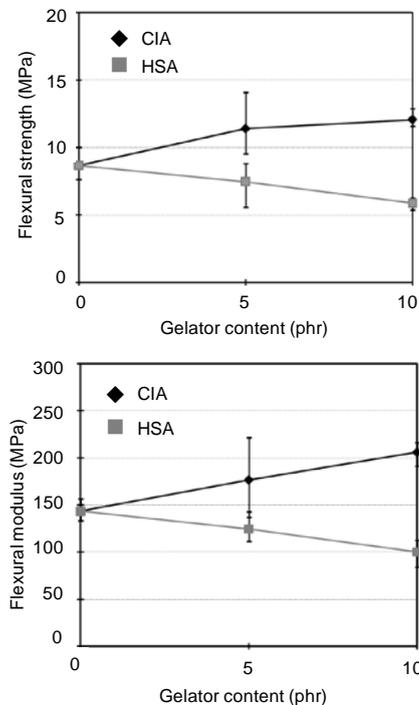


図 15 cAESO/HSA と cAESO/CIA の曲げ物性

さらに cAESO/CIA では CIA 含量の増加により

引張強度と弾性率の上昇がみられるのに対し、cAESO/HSA では逆に HSA 含量の増加により引張強度と弾性率が低下した(図 15)。

以上より、光硬化した AESO の分子補強には低分子有機ゲル化剤の結晶化ではなく超分子的な自己組織化による繊維状ネットワーク構造の形成が重要であることが明らかとなった。本研究により開発された低分子有機ゲル化剤を用いた超分子補強複合材料はバイオマス由来、生分解性、マテリアルリサイクル可能や自己修復性などの興味ある特性をもった今までにない新しい複合材料である。本成果については、有審査論文 (*Polymer Journal*) に受理され、現在、印刷中であり、2011 年 6 月号の表紙を飾る論文として選ばれた。

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 5 件)

- ① Supramolecular composites of photocured acrylated epoxidized soybean oil and fibers formed by the self-assembly of low molecular-weight organic gelators, Mitsuhiro Shibata, Katsuyuki Kaneko, Takuya Kakihara, *Polymer J.* 査読有、in press.
- ② Preparation and properties of biocomposites composed of glycerol-based epoxy resins, tannic acid, and wood flour, Mitsuhiro Shibata, Naozumi Teramoto, Yoshiro Takada, S. Yoshihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 査読有, Vol.118, 2010, 2998-3004.
- ③ Molecular composites composed of castor oil-modified poly(ϵ -caprolactone) and self-assembled hydroxystearic acid fibers, Mitsuhiro Shibata, Naozumi Teramoto, Katsuyuki Kaneko, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 査読有, Vol. 48, 2010, 1281-1289.
- ④ Preparation and properties of biocomposites composed of bio-based epoxy resin, tannic acid, and microfibrillated cellulose, Mitsuhiro Shibata, Koichi Nakai, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 査読有, Vol.48, 2010, 425-433.
- ⑤ Bio-based nanocomposites composed of photo-cured epoxidized soybean oil and supramolecular hydroxystearic acid nanofibers, Mitsuhiro Shibata, Naozumi Teramoto, Yoshihiro Someya, Sakuya Suzuki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 査読有, Vol. 47, 2009, 669-673.

[学会発表] (計5件)

- ① ポリ(ε-カプロラクトン)と分子ゲル化剤の自己組織化により形成される繊維からなる分子複合材料の作製と物性、金子 勝幸、平山和也、寺本直純、柴田充弘、第19回ポリマー材料フォーラム(高分子学会)、2010.12.2、名古屋国際会議場
- ② 低分子ゲル化剤の自己組織化を利用した光硬化エポキシ化大豆油アクリレートに基づくバイオコンポジットの創製、柿原卓哉、金子勝幸、宮崎裕介、寺本直純、柴田充弘、第19回ポリマー材料フォーラム(高分子学会)、2010.12.2、名古屋国際会議場
- ③ 植物資源のネットワークポリマー材料への応用、柴田充弘、10-3 精密ネットワークポリマー研究会講演会(高分子学会)、2010.11.17、東京工業大学蔵前会館
- ④ 低分子ゲル化剤の自己組織化を利用したバイオコンポジットの創製、柴田充弘、寺本直純、金子勝幸、第59回高分子討論会(高分子学会)、2010.9.17、北海道大学
- ⑤ ひまし油変性ポリカプロラクトンとヒドロキシステアリン酸からなる超分子ナノファイバー補強プラスチックの熱および力学的性質、金子勝幸、寺本直純、柴田充弘、第18回ポリマー材料フォーラム(高分子学会)、2009.11.27、タワーホール船堀

[図書] (計2件)

- ① Bio-nanocomposites using bio-based epoxy resins, In Vikas Mittal, Ed., Nanocomposites with Biodegradable Polymers: Synthesis, Properties and Future Perspectives, Oxford University Press, New York, Mitsuhiro Shibata, Chapter13, 2011, pp. 329-347, ISBN:978-019-9581924
- ② Bio-Based Nanocomposites Composed of Photo-Cured Soybean-Based Resins and Supramolecular Hydroxystearic Acid Nanofibers, In Soybean - Molecular Aspects of Breeding, InTech-Open Access Publisher, Mitsuhiro Shibata, Chapter 21, 2011, pp. 473-494, ISBN 978-953-307-240-1.

[その他]

ホームページ:

<http://www.ic.it-chiba.ac.jp/yo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴田 充弘 (SHIBATA MITSUHIRO)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号: 60286143

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し