

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：34316  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22710084  
 研究課題名（和文） 植物由来芳香族ヒドロキシ酸の重合による高強度・高耐熱性プラスチックの創製  
 研究課題名（英文） Development of High-tenacity and Thermally Stable Plastics by Polymerization of Plant-derived Aromatic Hydroxy Acids  
 研究代表者  
 石井 大輔 (DAISUKE ISHII)  
 龍谷大学・理工学部・助教  
 研究者番号：70415074

## 研究成果の概要（和文）：

米ぬかやコーヒー粕等の農産廃棄物から取得可能な芳香族ヒドロキシ酸である、カフェエ酸およびフェルラ酸の重縮合によるポリエステル化を行い、耐熱性および機械的特性を検討した。フェルラ酸に関してはグリコール酸との共重合体化により熱可塑性および液晶性が発現し、460℃において50%の重量残存率を示す高耐熱性ポリエステルが得られた。ポリ（カフェエ酸）は110℃付近に軟化温度（ガラス転移点）を有する一方、熱分解開始温度が最大で320℃に達する高耐熱性を示した。さらに加熱下でせん断を加えることで液晶構造を形成する外場応答型の液晶ポリマーであることも明らかとなった。

## 研究成果の概要（英文）：

Development of aromatic polyesters from ferulic and caffeic acids, both of which can be obtained from agricultural wastes such as rice bran and extracted coffee beans, was performed. Poly(caffeic acid) showed glass transition at about 110 °C but was not thermally degraded below 320 °C. While copolyester of ferulic acid and glycolic acid spontaneously showed thermotropic liquid crystalline phase, poly(caffeic acid) formed liquid crystalline phase under shear above the glass transition temperatures.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	100,000	30,000	130,000
年度			
年度			
総計	1100,000	330,000	1,430,000

## 研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：循環再生材料設計・バイオマスプラスチック・フェルラ酸・カフェエ酸・重縮合・ポリエステル・耐熱性・機械的特性

## 1. 研究開始当初の背景

近年、石油資源の安定供給に対する懸念の増大や、石油資源の消費に伴う二酸化炭素排出による地球温暖化が深刻化していることから、植物などの再生産可能で二酸化炭素固

定に寄与する天然資源を工業原料として利用することが求められている。特に、プラスチック等の高分子材料の製造および廃棄による石油資源の消費と二酸化炭素排出を抑制するために、植物バイオマスを出発原料と

する高分子材料の開発が急務となっている。しかしながら、現状で実用化されているバイオマス由来のプラスチックであるポリ乳酸は、60 °C 付近に軟化点（ガラス転移温度）、170 °C 付近に融点を持ち、さらに 240 °C 付近で熱分解を起こし、既存の石油由来のプラスチックに比較して耐熱性が劣っている。このためバイオマスプラスチックの普及拡大のためには耐熱性の向上が不可欠である。一方、既存の石油由来プラスチックにおいては、耐熱性向上のためにベンゼン環などの芳香環骨格を主鎖構造に組み込むことが行われている。植物においても抗菌性などに寄与する芳香族化合物として、フェルラ酸やカフェ酸などの芳香族ヒドロキシ酸が含まれている。これらの化合物は米ぬかやコーヒー粕等の農産廃棄物から抽出可能であり、プラスチック原料としての利用により農産廃棄物の新規用途開発にもつながる。

## 2. 研究の目的

本研究では、植物バイオマスから得られる芳香族化合物である、フェルラ酸やカフェ酸などの芳香族ヒドロキシ酸に着目し、これらを重縮合によってポリエステル化し熱的特性および機械的特性の検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) ポリ（カフェ酸）（PCA）の合成

カフェ酸に無水酢酸、酢酸ナトリウムを加えて窒素雰囲気下で 160 °C で 18 時間攪拌還流した。反応混合物をクロロホルムとフェノールの混合溶媒に溶解させ、メタノールで再沈殿後、80 °C で一晩真空乾燥してアセチル化カフェ酸（ACA）を得た。

ACA を減圧下種々の温度および時間（160 °C ないし 200 °C、2~22 時間）減圧加熱し、ポリ（カフェ酸）（PCA）を得た。

### (2) フェルラ酸・グリコール酸共重合ポリエステル（PFG）の合成

フェルラ酸とカフェ酸の混合物を酢酸ナトリウム存在下無水酢酸中 160 °C で 18 時間攪拌還流し、アセチル化を行った。得られたアセチル化物はクロロホルムに溶解後メタノール中で沈殿させ精製した。この精製したアセチル化物を 160 °C ないし 180 °C で 18~26 時間減圧加熱し PFG を得た。上記の手順をフェルラ酸 / グリコール酸 = 50 / 50 ~ 25 / 75（モル比）の範囲で仕込み比を変えて行った。

## 4. 研究成果

### (1) PCA の熱物性および力学物性の評価

PCA の熱物性と重合条件の関係を調べたところ、160 °C で重合したものでは 60 °C 付近でガラス転移を示し、160 °C 付近に融点を

示した。一方重合温度が 200 °C の場合溶解性は失われ高温下でも固体状態であったが、110 °C 付近でガラス転移を示し熱可塑性が保持されていることがわかった。

偏光顕微鏡による昇温過程における光学的特性の変化を調べたところ、ガラス転移点より上の 110 °C 以上でずりを加えることにより複屈折が観察された。このことから PCA が外場によって配向し液晶構造を形成する外場応答型液晶ポリマーであることが明らかとなった。この外場応答性は温度によって異なり、120 °C 付近で最も速い応答を示し、それより高温では液晶構造は形成されにくくなった。これは高温下での分子運動性の増大によりせん断配向の緩和が加速したためと考えられる。

高温かつ長時間重縮合を行った PCA では架橋による不融化が起こったが、加熱下のせん断場において液晶配向が観測される液晶エラストマー様の挙動が観察された。この液晶エラストマー様の PCA についてホットプレスによりフィルム状試料を作製し、動的粘弾性測定を行った。その結果 120 °C 付近までほぼ一定の引張貯蔵弾性率（2GPa）を示し、ガラス転移に伴い弾性率は低下するものの、300 °C においても 1 kPa 程度の高い引張弾性率を維持することが示された。

熱重量分析により PCA の熱分解開始温度を調べたところ、160 °C で重合したものでは 270 °C 付近となり、重合温度および時間の増大と共に最大で 320 °C まで上昇した。

### (2) PFG における分子量および共重合組成比の制御と熱物性の評価

フェルラ酸とグリコール酸の仕込みモル比を 50 対 50 とし、重合温度を 160 °C から 180 °C（反応時間は 26 時間）に設定したところ、PFG の分子量は最大 8000 まで増大した。しかしながら、分子量 700 程度の低分子量 PFG で見られた液晶形成能及び熱可塑性は高分子量 PFG には見られなかった。これは剛直性および  $\pi$ - $\pi$  相互作用の大きなフェルラ酸の仕込み比が大きすぎるためであると考え、フェルラ酸の仕込み比を 5 部ずつ低下させて 160 °C ないし 180 °C で重縮合を行った。その結果いずれの温度においてもフェルラ酸仕込み比が 35% 以下で熱可塑性が発現した。この時得られた PFG の分子量は概ね 2000 程度であった。さらに、フェルラ酸仕込み比 30%・重合温度 160 °C にて作製した PFG では 130 °C から 160 °C で液晶相の発現が見られた。

合成された PFG 中のフェルラ酸モル分率を赤外スペクトル測定により調べたところ、重合時のフェルラ酸仕込み比（25~50 mol%）によらず概ね 30~40% と算出された。これはフェルラ酸とグリコール酸で酸解離定数が

異なるために重合の際の反応性に違いがあるためと考えられた。そこで、PFG中のフェルラ酸分率をより小さくし、なおかつ高分子量化を達成するために、あらかじめグリコール酸のみ還流を行いオリゴマー化し、得られたオリゴグリコール酸とアセチル化したフェルラ酸・グリコール酸混合物を所定の比率で混合し重縮合を行った。その結果、重量平均分子量が1万を上回るPFGを得ることに成功した。

上記の方法で得られたPFGは、共重合組成比や分子量によらず、概ね240℃付近に熱分解開始温度を有していた。その一方、460℃においても50%の重量残存率を示した。これはフェルラ酸残基に含まれる芳香環骨格が炭化を抑制したためと考えられ、フェルラ酸に由来する芳香族主鎖骨格による高耐熱化が確認された。

### (3) まとめ

植物由来芳香族ヒドロキシ酸であるフェルラ酸およびカフェ酸の重合によるポリエステル化を行い、重合条件と熱物性および機械的特性の関連を検討した。その結果、軟化温度110℃・熱分解開始温度最大320℃を有し、軟化温度以下で2GPa、300℃において1kPaの引張弾性率を示す高強度・高耐熱性ポリ(カフェ酸)の合成に成功した。ポリ(カフェ酸)は軟化温度以上でせん断を加えることで液晶相を形成する外場応答型液晶ポリマーとしての性質を示した。

フェルラ酸に対してもグリコール酸との共重合体化を行い、分子量1万以上、130~160℃にて液晶相を形成し、460℃において50%の重量残存率を示す高耐熱性ポリエステルへの作製に成功した。

## 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1件)

①Daisuke Ishii, Hiroki Maeda, Hisao Hayashi, Tomohiko Mitani, Naoki Shinohara, Koichi Yoshioka and Takashi Watanabe, Effect of Polycondensation Conditions on Structure and Thermal Properties of Poly(cafeic acid), ACS Symposium Series "Green Polymer 2", in press (2013). [査読有]

[学会発表] (計23件)

①石井大輔, 林久夫, 吉岡康一, 渡辺隆司「MALDI-TOF-MS および NMR によるポリ(カフェ酸)の主鎖構造解析」第62回高分子学会年次大会, 2013年5月29日, 京都国際会館(京都市)

②石井大輔, 三崎公大, 前田拓希, 林久夫, 三谷友彦, 篠原真毅, 吉岡康一, 渡辺隆司「リグニン由来芳香族ヒドロキシ酸ポリエステルマイクロ波重合および分子構造解析」第217回生存圏シンポジウム(招待講演), 2012年11月17日, 京都大学宇治キャンパス(京都府宇治市)

③Daisuke Ishii, Hiroki Maeda, Hisao Hayashi, Tomohiko Mitani, Masaki Shinohara, Koichi Yoshioka, Takashi Watanabe, "Poly(cafeic acid): Thermotropic Liquid Crystalline Polyester from Lignin Precursor", Lignobiotech Two Symposium, 2012年10月15日, アクロス福岡(福岡市)

④Kota Misaki, Daisuke Ishii, Hiroki Maeda, Hisao Hayashi, Tomohiko Mitani, Masaki Shinohara, Koichi Yoshioka, Takashi Watanabe, "Synthesis of poly(ferulic acid-co-glycolic acid) by microwave irradiation", Lignobiotech Two Symposium, 2012年10月15日, アクロス福岡(福岡市)

⑤石井大輔, 三崎公大, 前田拓希, 林久夫, 三谷友彦, 篠原正毅, 吉岡康一, 渡辺隆司「リグニン関連化合物の重縮合による耐熱性ポリエステル合成」第61回高分子討論会, 2012年9月20日, 名古屋工業大学(名古屋市)

⑥D. Ishii, H. Maeda, H. Hayashi, T. Mitani, M. Shinohara, K. Yoshioka, and T. Watanabe, "Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(cafeic acid)", The 244th ACS national meeting and Exposition, 2012年8月21日, Philadelphia Convention Center(フィラデルフィア, ペンシルバニア州, 米国)

⑦石井大輔, 前田拓希, 林久夫, 三谷友彦, 篠原正毅, 吉岡康一, 渡辺隆司「ポリ(カフェ酸)の重縮合条件が分子量および熱物性に及ぼす影響」第58回高分子研究発表会(神戸), 2012年7月13日, 兵庫県民会館(神戸市)

⑧石井大輔, 前田拓希, 林久夫, 三谷友彦, 篠原正毅, 吉岡康一, 渡辺隆司「サーモトロピック液晶性ポリ(カフェ酸)の主鎖構造解析」平成24年度繊維学会年次大会, 2012年6月8日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

⑨三崎公大, 石井大輔, 林久夫, 三谷友彦, 篠原正毅, 吉岡康一, 渡辺隆司「マイクロ波照射によるフェルラ酸・グリコール酸共重合ポリエステルの合成」平成24年度繊維学会

年次大会, 2012年6月8日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

⑩ Daisuke ISHII, Hiroki MAEDA, and Hisao HAYASHI, Effect of polycondensation condition on thermotropic liquid crystalline properties of poly(caffeic acid), 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月29日, パシフィコ横浜 (横浜市)

⑪ 石井大輔, 前田拓希, 林久夫, 三谷友彦, 篠原正毅, 吉岡康一, 渡邊隆司「ポリ(カフェ酸)における重縮合条件が分子量および熱物性に及ぼす影響」第62回日本木材学会大会, 2012年3月15日, 北海道大学 (札幌市)

⑫ 前田拓希, 石井大輔, 林久夫「サーモトロピック液晶性ポリ(カフェ酸)の合成と構造解析」第60回高分子討論会, 2011年9月30日, 岡山大学 (岡山市)

⑬ 石井大輔, 河村奈々絵, 前田拓希, 林久夫「リグニン由来芳香族ヒドロキシ酸の重縮合による熱可塑性液晶ポリエステル製の作製」第60回高分子討論会, 2011年9月29日, 岡山大学 (岡山市)

⑭ 石井大輔, 前田拓希, 河村奈々絵, 林久夫「フェルラ酸およびカフェ酸をモノマーとするポリエステルの高分子量化」第56回リグニン討論会, 2011年9月16日, 山形大学農学部 (山形県鶴岡市)

⑮ 石井大輔, 前田拓希, 河村奈々絵, 林久夫「フェルラ酸あるいはカフェ酸をモノマーとする熱可塑性ポリエステルの合成と物性」第57回高分子研究発表会 (神戸), 2011年7月15日, 兵庫県民会館 (神戸市)

⑯ 石井大輔, 河村奈々絵, 林久夫「ポリ(フェルラ酸-co-グリコール酸)の熱物性に対する分子量およびモノマー組成の影響」平成23年度繊維学会年次大会, 2011年6月9日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

⑰ 前田拓希, 石井大輔, 林久夫「カフェ酸をモノマーとする液晶性ポリエステルの合成」平成23年度繊維学会年次大会, 2011年6月9日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

⑱ Daisuke Ishii, Hiroki Maeda, Nanae Kawamura, Hisao Hayashi, Thermotropic Liquid Crystalline Aromatic Polyesters from Lignin Precursors, 第60回高分子学会年次大会, 2011

年5月26日, 大阪国際会議場 (大阪市)

⑲ 石井大輔, 前田拓希, 河村奈々絵, 林久夫「リグニン前駆体をモノマーとする液晶性ポリエステルの作製」第61回日本木材学会大会, 2011年3月19日, 京都大学農学部 (京都市)

⑳ D. Ishii, H. Fukui, M. Nakagawa, H. Maeda, K. Nose, H. Hayashi, "Preparation of liquid crystalline polyesters and cellulose derivatives from plant-derived phenolic compounds and cellulose", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem 2010), 2010年12月16日, Honolulu Convention Center (ホノルル, ハワイ州, 米国)

㉑ 石井大輔, 中川瑞己, 林久夫「セルロースの芳香族ヒドロキシ酸エステルにおける熱的特性と液晶性」第55回リグニン討論会, 2010年10月21日, 京都大学百周年時計台記念館 (京都市)

㉒ 河村奈々絵, 石井大輔, 林久夫「フェルラ酸・グリコール酸共重合体の合成および特性解析」2010年10月21日, 京都大学百周年時計台記念館 (京都市)

㉓ 前田拓希, 石井大輔, 林久夫「カフェ酸をモノマーとする多分岐型ポリエステルの合成及び構造解析」2010年10月21日, 京都大学百周年時計台記念館 (京都市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石井 大輔 (DAISUKE ISHII)  
龍谷大学・理工学部・助教  
研究者番号: 70415074