

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651084

研究課題名（和文）

セルロースを原料としたスーパーエンジニアリングプラスチックの調製

研究課題名（英文） Preparation of super-engineering plastics from cellulose

研究代表者

木村 邦生 (Kunio Kimura)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号：40274013

研究成果の概要（和文）：バイオマス由来の化合物であるフランジカルボン酸を用い、石油系モノマーと組み合わせることによって既存の芳香族ポリエステルと比較しても遜色ない熱特性及び力学特性を有するハーフバイオマスポリエステルを調製することができた。中間共重合組成では、異方性融体が観察され、サーモトロピック液晶性が示唆された。また、イオン液体中での Friedel-Crafts 重合により、耐熱性及び化学安定性に優れた結晶性かつ熱可塑性のハーフバイオマスポリエーテルケトン合成することができた。

研究成果の概要（英文）：Aromatic polyesters and poly(ether-ketone)s were successfully prepared by the polymerization of 2,5-furanedicarboxylic acid which was derived from biomass. They exhibited excellent thermal stability and chemical resistance comparable with conventional super-engineering plastics derived from the monomers synthesized from petroleum. They possess a great potential to replace the super-engineering plastics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,100,000	630,000	2,730,000

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：バイオプラスチック，高性能プラスチック，ポリエステル，ポリエーテルケトン，フランジカルボン酸，セルロース

1. 研究開始当初の背景

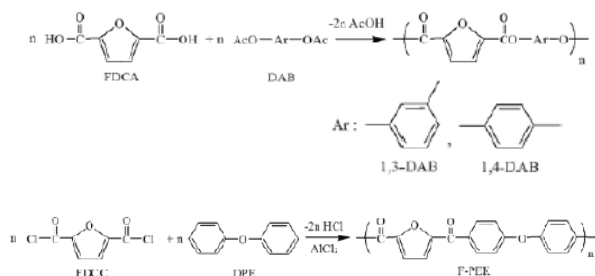
耐熱性及び化学安定性、ならびに力学特性等に優れた高性能プラスチックはスーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンブレ）と呼ばれ、過酷環境下でも利用できる材料として、近年、構造材料のみならず、電気電子材料や航空宇宙材料など様々な分野に用途が拡大している。その中でも、芳香族ポリエーテルケトンや熔融液晶性を示す芳香

族ポリエステルは、スーパーエンブレとして工業用材料に広く使用されている。一方、これらの高分子材料は石油由来原料から調製されており、持続的資源循環型社会への移行や石油枯渇化問題を考慮すると、バイオマスからのスーパーエンブレの調製が重要である。しかしながら、バイオマスから調製される化合物で、スーパーエンブレの原料となり得る芳香族化合物は少ない。セルロースやフ

ルクトースから誘導できる 2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) は、スーパーエンブラの原料として利用できる数少ないバイオマス由来の芳香族ジカルボン酸である。これまでに、FDCA およびその誘導体から石油由来の汎用樹脂代替として、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアゾメチン等の樹脂が調製されている。しかし、FDCA を原料とした高性能プラスチックについての研究は殆ど行われていない。FDCA を必須成分とし、非バイオマス系原料との組み合わせによって芳香族ポリエステルや芳香族ポリエーテルケトン等のハーフバイオマス高性能プラスチック群を調製することができれば、上記問題を低減できる。

2. 研究の目的

本研究では、FDCAを原料とした全芳香族ポリエステル及びポリエーテルケトンの調製と評価を行い、高性能プラスチックとしての可能性について検討した。



3. 研究の方法

(1) 全芳香族ポリエステルの調製

モノマーには FDCA、1,3-ジアセトキシベンゼン (1,3-DAB) 並びに 1,4-ジアセトキシベンゼン (1,4-DAB) を使用した。三口フラスコに等モル量の FDCA と DAB を仕込み、窒素気流下で 230°C ~ 250°C で 6 時間重合した。その後、重合温度を 270°C に上げ、0.5mmHg 以下の減圧状態で 12 時間加熱した。得られた生成物をアセトン及びメタノールで洗浄した。

(2) 全芳香族ポリエーテルケトンの調製

FDCA を 2,5-フランジカルボン酸ジクロリド (FDCC) に変換し、FDCC とジフェニルエーテル (DPE) をモノマーとした。触媒は AlCl₃ を用いた。また、重合溶媒は、1,2-ジクロロエタン (DCE)、ニトロベンゼン (NB)、或いはイオン液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([bmim]Cl) を用い、所定時間、所定温度で重合を行った。重合終了後、反応溶液を冷メタノールに注いだ。得られた析出物を濾過後、ソックスレー抽出器を用いて熱メタノールで 20 時間洗浄した。

(3) 生成物の評価

ポリマー及びオリゴマーの化学構造は FT-IR 及びマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) により測定した。窒素雰囲気中での 10% 重量減少温度 (T_{d10}) は TGA を、融点 (T_m) 及びガラス転移点 (T_g) は DSC を、また、軟化温度 (T_s) は融点測定器を用いて目視にて評価した。結晶性については、CuKα を線源とする広角 X 線回折装置により分析した。溶解液晶性は、ホットステージを備えた光学顕微鏡を用い、直交ニコル下で観察した。樹脂の力学特性は、メルトプレスによって調製したフィルムを引張速度 0.5 mm/min で引張試験を行った。

4. 研究成果

(1) 全芳香族ポリエステル

工業的には、芳香族ポリエステルの殆どが熔融重合と固相重合によって生産されていることから、本研究においても熔融重合と固相重合の組み合わせによってポリエステルを調製することとした。第一に、FDCA と石油由来原料の 1,3-及び 1,4-DAB の反応速度解析を溶液で行った。いずれの重合系においても、反応は 2 次の反応速度式に従い、両重合系を比較すると、活性化エネルギーは約 2 倍異なり、

FDCAと1,4-DABの反応速度の温度依存性が高いことが分かった。共重合系において、これらの反応速度差に由来する連鎖の偏りを防ぐため、FDCAと1,3-と1,4-DABの仕込みモル比率(χ)を変えて無溶媒下230-250°Cで重合を行った。溶媒を用いなかったために重合初期は不均一状態で重合が進行するが、脱酢酸重合とエステル交換反応が進行するに従って熔融状態となり、重合中期以降は固相状態で重合が進行した。IR測定により目的とする芳香族ポリエステルを調製できたことを確認した。これらは、汎用の有機溶媒に不溶で、 T_{d10} が400°C以上と高い耐熱性を有していた。FDCAと1,4-DABのみからなるポリマーは結晶性であるが T_{d10} 以下で融解はせず、FDCAと1,3-DABのみからなるポリマーは、 T_g が157°Cと融解挙動を示すが、非晶性で液晶性を示さなかった。これに対して、共重合組成領域では、融解状態で光学的な異方性相が観察され、サーモトロピック液晶性を示すことが分かった (Fig. 1)。

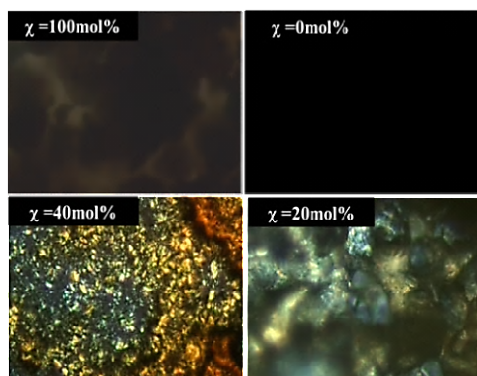


Fig. 1 Polarizing optical micrographs of molten polyesters under cross polarization

また、液晶性を制御するために、剛直構造を導入することができる

p-アセトキシ安息香酸を第4成分として共重合したところ、同様にサーモトロピック液晶性を示し、主鎖骨格構造の多様性による性能の制御が可能であることが分かった。 $\chi = 20$ mol%の場合についてメル

トプレス法により厚さ400 μm のフィルムを作製し、引張強度試験を行ったところ、引張弾性率1.2 GPa、引張強度26.0 MPa、及び破断伸度2.9 %であった。比較として、FDCA の代わりにイソフタル酸を用いて同様にポリエステルを調製した。 $\chi = 20$ mol%のときに T_g が140°C、 T_{d10} が415°C であり、熱分解点以下で光学的異方性相を示さなかった。また、この樹脂の力学的性質は、引張弾性率1.0 GPa、引張強度27.8 MPa、及び破断伸度3.1 %であった。スーパーエンプラの性能基準は、熱変形温度 $\geq 150^\circ\text{C}$ 、引張強度 $\geq 49\text{MPa}$ 、並びに曲げ弾性率 $\geq 2.4\text{GPa}$ であり、FDCA とDAB との重縮合により調製されるハーフバイオマスポリエステルは性能基準を十分には凌駕してはいないが、スーパーエンプラを代替しうる性能を有していることが分かった。また、 χ の値を変えることで熱可塑性の結晶性樹脂から非晶性樹脂まで調製でき、融解温度も制御可能であった。

(2) 全芳香族ポリエーテルケトン

芳香族ポリエーテルケトンの合成には主に2通りの手法が取られている。カルボン酸塩化物と芳香族化合物を塩化アルミニウム(AlCl_3)存在下で重合する芳香族求電子置換重合 (Friedel-Crafts重合)と、金属アルコキシドと芳香族ハロゲン化物との芳香族求核置換重合である。本研究では、FDCAを原料とすること、主鎖構造に多様性を付与できること、並びに比較的温和な条件下で高分子体のポリマー調製が可能なることから、Friedel-Crafts重合を用いてポリエーテルケトンを調製した。一般的に用いられるDCEを溶媒とし、従来報告されている条件を参考にしてFDCCとDPEの重合を行なった。しかし、 AlCl_3 の添加量及び重合濃度を変化させて重合を行ったが、ポリマーの収率及び還元粘度の値が低く、IR測定により末端基のメチルエステルのカルボニル基

由来の伸縮が見られたことから、高分子量体は調製できなかった。また、重合時間を延ばして重合を行ったところ、収率及び還元粘度の値が増大したものの、同様に末端基のカルボニル基の伸縮が見られ高分子量化しないことが分かった。さらに、芳香族求電子置換反応による低分子化合物合成において溶媒として良く用いられるNBを重合溶媒に用いて重合を行ったが、高分子量体を得ることはできなかった。得られた生成物にメチルエステル末端が見られたことから、直鎖状ポリマーが生成していると考えられる。しかし、FDCCがキルク構造を有しているため、環状オリゴマーの生成による重合停止の可能性も考えられる。MALDI-TOF MSによって生成物を分析した結果、環状オリゴマーの生成は確認できなかった。Friedel-Crafts重合は、重合の進行に伴いポリマーと $AlCl_3$ の複合ゲルが析出し、この膨潤したゲル中でさらなる重合が進行する特異的な重合である。一般的には、ゲルの膨潤度と分子量には相関があり、溶媒にDCEを用いた場合にはゲルの膨潤度が高く、高分子量体を得られる。FDCCの場合では、オリゴマーのDCEへの親和性が低いため、膨潤性が非常に低い結晶性のオリゴマーが析出し、重合が進行しなかったと推察された。最近になって、溶媒にイオン液体 ([bmim]Cl)を用いたテレフタル酸及びイソフタル酸由来のポリエーテルケトンの調製が報告された。イオン液体は通常の分子性溶媒とは異なる性質を有することで知られている。イオン液体中でFDCCを重合すると、オリゴマーの溶媒への高い溶解性よりゲルの膨潤度を上げることができ、高分子量のポリエーテルケトンが調製できると考えられる。そこで、イオン液体中で重合を行った。重合結果をTable 1に示す。重合濃度が7%、 $AlCl_3$ と[bmim]Clの重量比率が2:1の時、重合時間が24hで最も高分子量のポリエーテルケ

Table 1 Results of polymerization in [bmim]Cl^a

Polymerization time [h]	Conc. [%]	Yield [%]	T ₁₀ [°C] ^b	T _g [°C] ^c	T _m [°C] ^c	η_{sp}/c [dL/g] ^d
24	3.5	80	451	- ^e	170	0.11
12	7.0	93	460	147	230	0.17
24	7.0	99	470	161	236	0.31
48	7.0	97	451	157	230	0.24
24	14.0	93	462	149	228	0.15

^a Polymerizations were carried out at 60°C. ^b Temperature at which 10% weight loss recorded in nitrogen on a TGA. ^c Glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_m) were recorded in nitrogen on a DSC. ^d Measured in 97% H₂SO₄ at a concentration of 0.1 g/dL at 25 °C. ^e Not detected

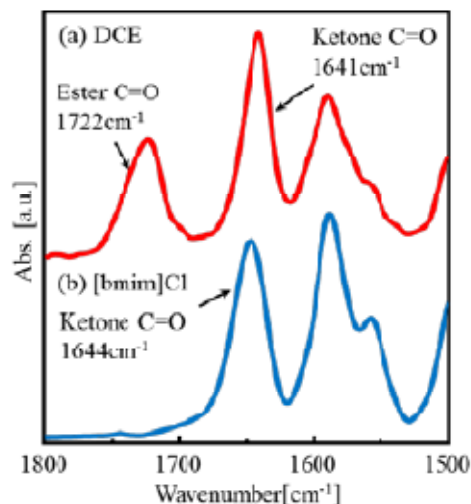


Fig. 2 FT-IR spectra of F-PEK prepared in (a) DCE and (b) [bmim]Cl

トンが得られた。IR測定より、末端基のメチルエステル基が観測されず、ケトン基の生成が確認でき、目的とする高分子量ポリエーテルケトンの生成が確認できた (Fig. 2)。得られたポリマーは、汎用の有機溶媒に不溶であり、粉末広角X線回折によって結晶性樹脂であることが分かった。さらには、T₁₀が450°C以上と良好な耐熱性を有しており、熱変形温度も150°C以上であったことから、熱的特性の点においてはスーパーエンブレとして十分なポテンシャルを十分に有していることが分かった。溶媒による重合挙動の違いを調べるために、イオン液体中とDCE中でのFDCCとアニソールのモデル反応の反応速度と重合終了時におけるゲルの膨潤度を比較した。モデル反応では、反応は2次の反応速度式に従い、60°Cでの

両溶媒中の2次の反応速度定数 (k_2)は、DCE中では $k_2=9.8\times 10^{-3}$ [L/(mol・min)] であるのに対し、イオン液体では $k_2=3.1\times 10^{-2}$ [L/(mol・min)]と約3倍大きな値を示した。また、重合中期以降において、イオン液体中の方がDCE中より膨潤したゲルが生成していることが分かった。このゲルの広角X線回折測定の結果より、DCE中で生成するゲルの強度曲線には $AlCl_3$ の結晶に由来する回折ピークの他に結晶性ピークが見られたのに対して、イオン液体を含んだゲルは $AlCl_3$ 結晶由来のピークや結晶性のピークは殆ど見られなかった。このことは、イオン液体中で生成するゲル内においては、 $AlCl_3$ によるポリマー末端の活性化が効率的に起きていることが示唆された。以上の結果より、イオン液体を溶媒に用いることで、反応性、ならびにゲルの膨潤度がDCEに比べ向上するため、高分子量体が生成したと考えられる。テレフタル酸やイソフタル酸とDPEとの芳香族ポリエーテルケトンでは、溶媒にイオン液体よりDCEを用いた場合の方が得られる高分子量体が生成し、FDCCの場合とは逆の結果となる。従って、FDCCをモノマーとした場合においては、イオン液体中で重合することが、高分子量体を得るために重要な要素であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等 〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称：ポリエステル及びその製造方法
発明者：木村邦生，山崎慎一，内田哲也，兼高 悠輔
権利者：岡山大学
種類：特許
番号：特願2012-175655号
出願年月日：24年8月8日
国内外の別：国内

名称：ポリエーテルケトン及びその製造方法
発明者：木村邦生，山崎慎一，内田哲也，兼高 悠輔

権利者：岡山大学

種類：特許

番号：特願 2012-238242 号

出願年月日：24年10月29日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 邦生 (KIMURA KUNIO)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号：40274013

(2) 研究分担者

山崎 慎一 (YAMAZAKI SHINICHI)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：40397873

内田 哲也 (UCHIDA TETSUYA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：90284083