

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410199

研究課題名(和文) 高効率触媒反応を利用した非可食性バイオマスからのバイオベースアクリル樹脂合成

研究課題名(英文) Development of Bio-based Acrylic Resins 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・研究員

研究者番号：40392021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高効率触媒反応を利用した非可食性バイオマスから有用なオレフィン系モノマーを高選択的に合成する技術開発を行い、得られるバイオマス由来のオレフィン系モノマーを精密に重合する新規触媒を開拓し、バイオマス度の高い新規バイオベースポリマーを合成する技術の確立を目的とした。本研究の成果として、非可食性バイオマスを原料に用いたバイオマス度の高いバイオベースアクリル樹脂合成を達成し、各種測定機器を用いた物性評価を行うと同時に、一位にアルキル基およびアリール基を有する新規なアクリル樹脂合成を達成し、各種測定機器を用いた物性評価を行った。

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 α -substituted-, β -unsaturated carboxylates such as alkyl crotonates and alkyl cinnamates. And also, the synthetic method of the bio-based acrylic resin from non-edible biomass resources was shown. Various alkylcrotonates were successfully polymerized to give the corresponding polymers in good yields with highly molecular weight and narrow molecular weight distribution. The films of the obtained poly(alkylcrotonate)s are highly transparent. Additionally, the bio-based acrylic resin, bio-based poly(ethyl crotonate), was given in good yield with narrow molecular weight distribution in our method. The value of 50% weight loss degradation temperature of the obtained bio-based poly(ethyl crotonate) is higher than the respective poly(ethylmethacrylate) by about 15 °C.

研究分野：高分子合成

キーワード：バイオベースポリマー 非可食性バイオマス アクリル樹脂

1. 研究開始当初の背景

植物由来のオレフィン系モノマーを重合する研究は、再生可能資源からの有用化成品の製造プロセスとして古くから注目を集めてきた。しかし、植物から採取するテルペン類は、生産量が少なくコストが高いという問題がある。つまり、石油由来のオレフィン系ポリマーをバイオベースポリマーで代替するには、バイオベースモノマーを安価で大量に生産する技術の開発が必要であると言える。一方で、植物資源などから直接的にバイオベースモノマーに変換する技術が開発されているものの、それらのオレフィン類は重合活性が低く、工業的な生産を行えるような技術には至っていない。本研究では、植物由来の非可食性バイオマスから誘導可能な位に置換基を有する多置換オレフィン類を高効率かつ高選択的な重合する技術開発を達成し、石油由来のポリマーと同様以上の機能性を有する新たなバイオベースポリマーの合成技術を開発する事を目指した。

2. 研究の目的

本研究は、高効率触媒反応を利用した非可食性バイオマスから有用なオレフィン系モノマーを高選択的に合成する技術開発を行い、得られるバイオマス由来のオレフィン系モノマーを精密に重合する新規触媒を開拓し、バイオマス度の高い新規バイオベースポリマーを合成する技術の確立を目的としている。

3. 研究の方法

(1) 非可食性バイオマスを原料に用いて、金属圧力中、有機酸、有機塩基、固体酸、固体塩基など様々な触媒を用いた化学変換プロセスを検討する事により、高選択的かつ高効率でアクリル酸誘導体および桂皮酸誘導体を得る。

(2) 非可食性バイオマスから誘導可能な位にメチル基を有するクロトン酸エステル、プロピル基を有する *trans*-2-ヘキセン酸エステルおよびフェニル基を有する桂皮酸エステルをベースに高立体選択的に精密重合可能な触媒群の探索を行う。

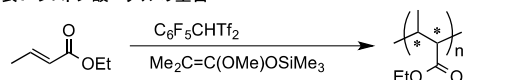
(3) (1)で得られたバイオベースモノマーを(2)で探索した精密重合触媒を用いて重合し、バイオベースアクリル樹脂の合成を検討する。得られたバイオベースアクリル樹脂を加工成形し、既存のアクリル樹脂と性能を比較し、物性評価を行う。

4. 研究成果

(1) 有機酸を触媒に用いて低温下で位にメチル基を有するアクリル酸エステルであるクロトン酸エチルの重合を行ったところ、リビング的に重合が進行した。その結果を表1に示す。クロトン酸エチル、開始剤および

触媒の仕込み比(M/I/C)を 100/1/0.1 とした時、重合は時間と共に狭い分子量分布(M_w/M_n)を保ったまま進行し、36 時間後には定量的にポリクロトン酸エチルを与えた(表 1、実験 1-7)。用いる触媒量を増やしたところ、得られるポリマーの分子量に増加が見られた(表 1、実験 6,8 および 9)。

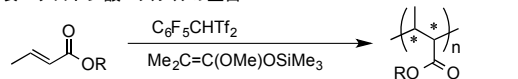
表1 クロトン酸エチルの重合



実験 Run	仕込み比 M/I/C	時間 hour	収率 %	数平均分子量 (M_n) kg/mol	分子量分布 M_w/M_n
1	100/1/0.1	1	5	0.9	1.21
2	100/1/0.1	3	12	1.9	1.17
3	100/1/0.1	6	21	3.3	1.17
4	100/1/0.1	12	41	6.5	1.15
5	100/1/0.1	18	57	9.6	1.16
6	100/1/0.1	24	72	13.5	1.20
7	100/1/0.1	36	>99	21.6	1.24
8	100/1/0.2	24	>99	29.8	1.14
9	100/1/0.5	24	93	43.2	1.35

(2) 各種クロトン酸エステルを用いて高分子量体の合成を検討した結果、比較的狭い分子量分布を持つ数平均分子量(M_n)にして 30.4 kg/mol から 124.4 kg/mol の各種ポリクロトン酸エステルを得る事に成功した(表 2)。

表2 クロトン酸エステルの重合



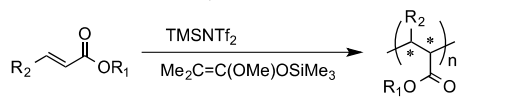
実験 Run	モノマー R	収率 %	数平均分子量 (M_n) kg/mol	分子量分布 M_w/M_n	T_g °C	T_{d5} °C
1	Me	68	40.8	1.24	121.7	359
2	Et	86	59.3	1.32	81.6	330
3	ⁱ Pr	40	124.4	2.02	48.5	338
4	^t Bu	65	50.8	1.22	17.6	347
5	ⁱ Pr	60	41.2	1.23	120.9	293
6	^t Bu	19	30.4	1.13	73.2	349
7	^t Bu	40	48.7	1.17	96.7	315

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、および *n*-ブチル基とエステル置換基のアルキル鎖が長くなるにつれて、対応するポリクロトン酸エステルのガラス転移点(T_g)は、それぞれ 121.7、81.6、48.5、および 17.6 と低くなり、エステル部位の置換基に大きく依存する事が明らかとなった(表 2)。また、立体的に嵩高い置換基を有する *iso*-プロピルポリマー、*iso*-ブチルポリマーおよび *sec*-ブチルポリマーのガラス転移点(T_g)は、それぞれ 120.9、73.2、および 96.7 であった。熱分析の結果から、*iso*-プロピルポリマーの 5%熱重量減少温度(T_{d5})は、293 と若干低かったものの、その他のポリマーは 315~359 と一般的なアクリル樹脂の原料である PMMA と同等以上の高い熱安定性を示す事が明らかとなった(表 2)。いずれのポリマーからも全光線透過率が 90%以上と透明度

の高いフィルムを作成する事ができた。

(3) 位に中長鎖のアルキル基を有するエチル-2-ヘキセノエート(EtHex)、エチル-2-オクテノエート(EtOct)、エチル-2-デセノエート(EtDec)の重合を検討した。位のアルキル鎖が長くなると、その立体障害の影響により重合活性が低下することが明らかとなった。重合条件の最適化を行った結果、表3に示すように、数平均分子量(M_n)が5.2~6.1 kg/mol、分子量分布(M_w/M_n)が1.21~1.26と比較的立体構造が制御されたポリマーが得られた。得られたポリマーのガラス転移点(T_g)は、それぞれ48.0、16.2、および-33.5に観察され、位のアルキル鎖の炭素数が増加するにつれて、低温側にシフトすることが明らかとなった。熱分析の結果から、5%熱重量減少温度(T_{d5})は、それぞれ342、314、および313と高い熱安定性を示す事が明らかとなった。

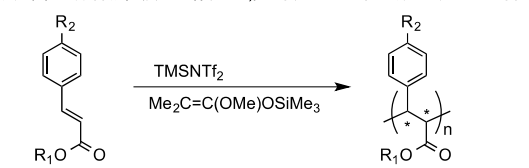
表3 3位に置換基を有する α,β -不飽和カルボン酸エステルの重合



実験 Run	モノマー R ₁	モノマー R ₂	収率 %	数平均分子量 (M_n) kg/mol	分子量分布 M_w/M_n	T_g °C	T_{d5} °C
1	Et	ⁿ Pr	10	11.4	1.27	48.0	342
2	Et	ⁿ Pen	27	7.8	1.46	16.2	314
3	Et	ⁿ Hep	50	10.0	1.61	-33.5	313

(4) 位に芳香族置換基を有する桂皮酸エステル類を用いて重合の検討を行った。その結果を表4に示す。

表4 4位に芳香族置換基を有する α,β -不飽和カルボン酸エステルの重合



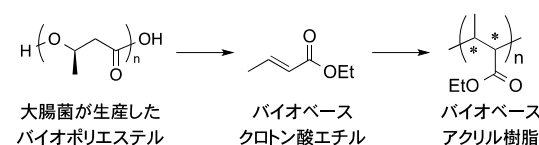
実験 Run	モノマー R ₁	モノマー R ₂	収率 %	数平均分子量 (M_n) kg/mol	分子量分布 M_w/M_n	T_g °C	T_{d5} °C
1	Me	H	81	18.0	1.90	151.4	329
2	Me	<i>p</i> -Me	79	11.1	1.40	185.0	314
3	Me	<i>p</i> -OMe	66	3.0	1.48	151.7	340
4	Et	H	6	3.8	1.10	126.0	317

桂皮酸メチル、パラメチル桂皮酸メチル、およびパラメキシ桂皮酸メチルの重合では、66~81%と高収率で目的のポリマーが得られた。エステル置換基をメチル基からエチル基にしたところ、ポリマーの収率が低下した。芳香環上の置換基が水素およびパラメチル基の時、分子量分布(M_w/M_n)は、1.40~1.90と広がったものの、数平均分子量(M_n)が10 kg/mol以上のポリマーを与えた。得られたポリマーの熱分析の結果から、エステル部位の置換基がメチル基のポリマーは、いずれも151以上であり、エチル基でも126と一

般的なアクリル樹脂の原料であるPMMAと比べて、高いガラス転位点(T_g)を示す事がわかった。また、いずれのポリマーも5%熱重量減少温度(T_{d5})が、314以上と高い熱安定性を示した。

(5) 非可食性バイオマスからアクリル樹脂を合成するために、バイオ生産されたポリエステルを分解し、バイオベースクロトン酸エチルの合成を検討した。その結果、目的のバイオベースクロトン酸エチルを原料のポリエステルから60%の収率で合成する事に成功した(式1)。得られたバイオベースクロトン酸エチル(バイオベースアクリル樹脂)を重合したところ、数平均分子量(M_n)が23.2 kg/mol、分子量分布(M_w/M_n)が1.15のバイオベースアクリル樹脂(バイオベースポリクロトン酸エチル)が得られた。合成されたバイオベースアクリル樹脂は、同様な構造を有するアクリル樹脂と比較して同等以上の熱安定性を有することがわかった。

式1 バイオベースアクリル樹脂の合成



5. 主な発表論文等

[学会発表](計13件)

竹中康将、阿部英喜「位に置換基を有する α,β -不飽和カルボン酸エステルの重合と得られるポリマーの物性評価」、第66回高分子学会年次大会、2017年5月30日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)

竹中康将、阿部英喜「Chemical Synthesis of Bio-based Acrylic Resins from Non-edible Biomass Resources」、The 6th International Conference on Bio-based Polymers、2017年5月15日、Taoyuan (Taiwan)

竹中康将、阿部英喜「Development of Bio-based Acrylic Resins from the Non-edible Biomass」、IPC2016、2016年12月14日、福岡国際会議場(福岡県・博多市)

竹中康将、阿部英喜「位に置換基を有する α,β -不飽和カルボン酸エステルの重合と得られるポリマーの物性評価」、第65回高分子討論会、2016年9月15日、神奈川大学(神奈川県・横浜市)

竹中康将、阿部英喜「非可食性バイオマスを原料に用いるバイオベースアクリル樹脂合成への展開」、第5回JACI/GSCシンポジウム、2016年6月3日、ANAクラウンプラザホテル神戸(兵庫県・神戸市)

竹中康将、阿部英喜「バイオマスから誘導可能な α,β -不飽和カルボン酸エステル

を原料とするバイオベースアクリル樹脂の創製」、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 26 日、神戸国際会議場（兵庫県・神戸市）

竹中康将、阿部英喜「Preparation and Characterization of Bio-based Poly(crotonate)s from the Non-edible Biomass」、Pacifichem2015、2015 年 12 月 17 日、Honolulu (USA)

竹中康将、阿部英喜「バイオマスから誘導可能な β -不飽和カルボン酸エステルを原料とするバイオベースアクリル樹脂の合成と物性」、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日、東北大学（宮城県・仙台市）

竹中康将、阿部英喜「Development of Bio-based Acrylic Resins from the Non-edible Biomass」、The 5th International Conference on Bio-based Polymers、2015 年 6 月 26 日、Kent Ridge (Singapore)

竹中康将、阿部英喜「非可食性バイオマス由来のモノマーを原料とするバイオベースアクリル樹脂の合成と物性」、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 28 日、札幌コンベンションセンター（北海道・札幌市）

竹中康将、阿部英喜「非可食性バイオマスを原料とするバイオベースアクリル樹脂合成への展開」、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日、長崎大学（長崎県・長崎市）

竹中康将、阿部英喜「有機酸触媒を用いた 1 位に置換基を有するアクリル酸誘導体のグループトランスファ重合」、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 29 日、名古屋国際会議場（愛知県・名古屋市）

竹中康将、阿部英喜「1 位に置換基を有するアクリル酸誘導体のグループトランスファ重合」、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、2014 年 5 月 23 日、東京国際フォーラム（東京・千代田区）

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：1 位に置換基を有する β -不飽和カルボン酸エステル重合体及び共重合体の製造方法

発明者：竹中康将、阿部英喜

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014-093764

出願年月日：2014 年 4 月 30 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 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・研究員

研究者番号：40392021