

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：32658

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05863

研究課題名(和文)環境調和型プロセスによる植物バイオマス由来炭素繊維の開発

研究課題名(英文)Development of Plant Biomass-derived Carbon Fiber by Environmentally Friendly Process

研究代表者

石井 大輔 (ISHII, Daisuke)

東京農業大学・生命科学部・准教授

研究者番号：70415074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、植物バイオマスを原料とする、環境調和型の高分子材料および関連材料の開発プロセスを構築することを目的として、植物由来芳香族化合物の一つであるカフェ酸を用いた芳香族ポリエステル製の作製および、特に炭素繊維製造への展開を見据えた溶融紡糸によるカフェ酸由来ポリエステルの溶融紡糸工程の検討を行った。その結果、カフェ酸のアセチル化および減圧加熱によるエステル交換反応により、カフェ酸に対してほぼ定量的にポリカフェ酸を得ることに成功した。さらに重合および溶融紡糸条件の最適化によりポリカフェ酸の連続紡糸に成功した。得られたポリカフェ酸繊維は引張弾性率2GPa、引張強度50MPaを示すものであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で検討を行ったカフェ酸のアセチル化および減圧加熱によるポリエステル化は、現在食品系廃棄物として大量に排出されているコーヒー粕を有効資源として利用できる可能性を示すものであり、かつその製造過程においては無水酢酸と微量の酢酸ナトリウムを必要とするのみで、かつ酢酸は重合過程において回収及び再利用が可能である。現状のバイオマスプラスチック製造システムにおいては副生物の発生や多段階反応が必要なことによる生産効率の低さが普及を妨げる要因の一つとなっているが、廃棄物から抽出可能な原料を有効活用できる本プロセスは今後のバイオマスプラスチック製造の一つの方向性を示すと言える。

研究成果の概要(英文)：The present work aims to develop environmentally friendly process of polymeric materials based on utilization of plant biomass. To this aim, preparation of aromatic polyester from caffeic acid (CA) and investigation of melt-spinning condition of CA-derived aromatic polyester as a precursor for carbon fiber were performed. As the result, poly(caffeic acid) was quantitatively obtained from caffeic acid by the acetylation followed by ester exchange. Furthermore, successive melt-spinning of poly(caffeic acid) was attained by the optimization of polymerization and melt-spinning condition. The melt-spun poly(caffeic acid) fiber showed tensile modulus of 2 GPa and tensile strength of 50MPa.

研究分野：バイオマス化学

キーワード：バイオマスプラスチック 芳香族化合物 カフェ酸 芳香族ポリエステル 溶融紡糸 繊維化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維は、軽量・高強度・高耐久性材料として、航空機の翼などの強度部材や、プラスチック材料の補強のための充填材として広汎に利用されている。

炭素繊維の製造においては、原料を溶融紡糸などの方法で繊維化した後、400-600 における熱処理により不融化を行い、さらに不融化した繊維を 1400 - 2000 の条件で炭素化する。

現在実用化されている炭素繊維は、ポリアクリロニトリル (PAN) を原料とする PAN 系炭素繊維と、石炭や石油から抽出されるピッチを原料とするピッチ系炭素繊維の 2 種に大別される。現在製品として主流となっているのは PAN 系炭素繊維で、市場規模の 9 割を占める。一方ピッチ系炭素繊維は流通量が限られているが、高強度グレードの炭素繊維として利用されている。

これら現状の炭素繊維における環境面での課題点として、PAN 系炭素繊維では熱処理時における毒性の高いシアン化水素の発生、ピッチ系炭素繊維では原料として化石資源である石炭や石油の使用が挙げられる。こうした課題点を解決する上で、炭素繊維製造においても前駆体であるプラスチックのバイオマス由来へのシフトが必須であると考えられる。

しかしながら、現在実用化が進められているバイオマスプラスチックである、ポリ乳酸やポリヒドロキシアルカン酸などの脂肪族ポリエステルと、セルロースアセテートに代表される多糖類誘導体は、300 付近まで初期重量を保持する一方、それ以上の温度域では顕著な熱分解による重量減少を示し、不融化の際の熱処理温度である 600 においてはほぼ灰化する。この理由としてはこれら既存バイオマスプラスチックの元素組成における炭素の割合が低いことが挙げられる。そのため炭素繊維製造のための前駆体としては、400 ~ 600 において高い重量残存率(50%以上)を示す、高耐熱性バイオマスプラスチックの開発および利用が不可欠である。

上記の課題を解決するための方法として、不飽和炭素からなる芳香環骨格の高分子主鎖への導入が有効であると見込まれる。石油系合成プラスチックにおいては、耐熱性や機械的強度を向上させる方法として主鎖中に芳香環骨格を含むプラスチックが開発され、高温曝露環境下での用途などに応用されている。こうした観点から、研究代表者は主鎖中に芳香環骨格を含む高耐熱性バイオマスプラスチックの開発にこれまでも取り組んできた。特に、種々の植物において代謝物質として産生される、カフェ酸やフェルラ酸などの芳香族ヒドロキシ酸に注目し、その重縮合による芳香族ポリエステルの創製に注力してきた¹。

カフェ酸やフェルラ酸などの芳香族ヒドロキシ酸は、植物体中にクロロゲン酸類や γ -オリザノールなどの配糖体の形で存在し、米ぬかやコーヒーかすなどの農産・食品系廃棄物からアルカリ抽出により単離が可能である。フェルラ酸に関してはすでに年産数十トンスケールの工業的生産が日本国内で実施されており、フェノール骨格に由来する抗菌性・抗酸化性・UV 吸収性などの特性を生かし食品添加物や化粧品配合成分として利用されている。いずれの芳香族ヒドロキシ酸に関しても、原料となる米ぬかやコーヒー粕の潜在的蓄積量は日本国内に限っても数十万トンオーダーで存在し、それぞれの原料から概ね 1 ~ 10 パーセント程度の収率で抽出が可能のため、プラスチック原料としての利用に必要な数万トンオーダーの取得ポテンシャルが存在する。

2. 研究の目的

1. に述べた背景をもとに、研究代表者は炭素繊維前駆体としての応用可能性につながる、バイオマス由来芳香族ポリエステルへの溶融紡糸法の適用および、そのための芳香族ポリエステルの合成条件の解明を目的とした。

3. 研究の方法

(1) ポリ(カフェ酸)の合成

市販のカフェ酸(和光純薬製) 23.7g と酢酸ナトリウム 0.1g を無水酢酸 100mL と混合して 100 で 1 時間攪拌還流を行った。反応混合物をメタノール 1L に溶解後エバポレータで 100mL 程度まで濃縮し、更に蒸留水 1L に滴下して生成した沈殿を No.5C ろ紙で自然ろ過により回収した。回収したアセチル化カフェ酸(ACA)は 80 のオープン中で 3 日間乾燥させた。

50mL 用ナス型フラスコに ACA5g を取って無水酢酸 5mL を加え、180 のオイルバスにセットし初め常圧下で攪拌して ACA を溶解させ、次いで約 3kPa まで減圧し所定の時間(0.5, 1, 2, 4 時間)加熱攪拌を継続した。なお溜去した酢酸は水酸化カリウムによりトラップした。

減圧加熱停止後、生成した PCA をクロロホルム 60mL に溶解させ、メタノール 600mL 中に沈殿後、No.101 ろ紙で回収し常温下で 1 時間程度減圧乾燥を行いメタノールをある程度除去し、再度クロロホルム 60mL に溶解させヘキサン 500mL 中で再沈殿させた。精製した PCA は No.5C ろ紙で回収後 1 晩ドラフト内で風乾させ、更に常温下で 1 晩真空乾燥を行った。

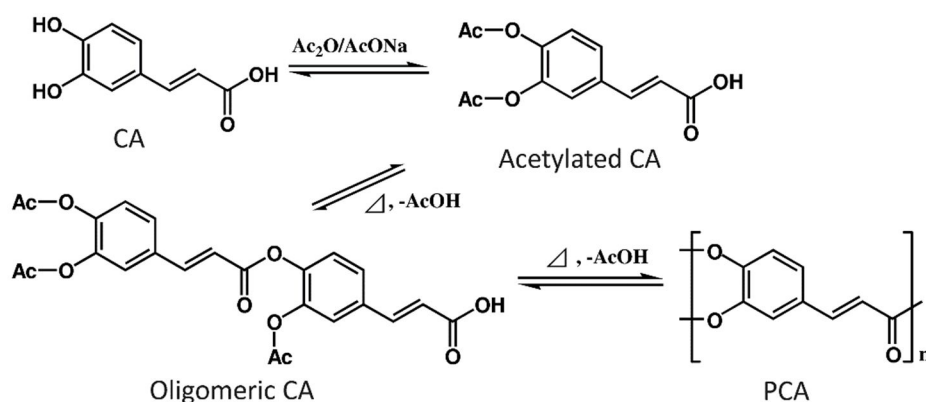


Fig. 1 Synthetic scheme of poly(caffeic acid) (PCA) from caffeic acid (CA).

(2) ポリ(カフェ酸)の物性解析

分子量はクロロホルム移動相による GPC (島津 LC-20 システム、カラム Shodex K-806M+K-802, 7.8mm × 300mm、流速 0.8mL/min、カラム温度 40、ポリスチレン標準)により算出した。TGA は PerkinElmer STA6000 により窒素気流下 10 /min で 40 から 800 まで昇温して測定した。DSC は PerkinElmer DSC8500 により 0~200 の範囲で昇温速度 20 /min により測定した。

(3) ポリ(カフェ酸)の溶融紡糸と溶融紡糸繊維のキャラクタリゼーション

溶融紡糸の条件

井元製作所製溶融紡糸装置および巻き取り装置を用い、以下の条件で繊維化を試みた。

炉温度：200 ダイ温度：200 使用ダイ：直径 1 mm、L/D (軸比) 2 エアギャップ：2 cm
押出速度：0.2mm/min 巻き取り速度：30 rpm

粉末状の PCA 約 1 g を押出機の炉に投入し、加熱しながら押し出して巻き取りを行った。

得られた繊維の一部は長さ 3cm 程度に切り、90 で 4 日間熱処理を行った。

PCA 繊維のキャラクタリゼーション

広角 X 線散乱 (WAXS) 測定はリガク Rotaflex RU-200 (50kV/100mA) を用い、カメラ長 44 mm で 4 時間 X 線 (CuK α 線: $\lambda = 0.154178$ nm) を照射することで行った。散乱強度の記録にはイメージングプレート (BAS 127 mm \times 127 mm、ピクセルサイズ 100 μ m) を用いた。

引張試験は島津 EZ-test を用い、スパン距離 10 mm、引張速度 10mm/min で行った。

4. 研究成果

(1) ポリカフェ酸の合成と基礎物性

カフェ酸 23.7 g からのアセチル化カフェ酸の収量は 34.7 g で、原料であるカフェ酸に対してほぼ定量的 (収率約 100%) に得られた。

減圧加熱によるポリカフェ酸の収量は 0.5 時間重合したもの (以下反応時間により PCA180C0.5h 等と表記する) が 3.1g (収率 83%) で、他の反応時間のものは概ね 3.7 ~ 3.9g の間 (収率 ~ 100%) であった。

得られたポリカフェ酸の分子量および熱物性値を Table 1 に示す。重量平均分子量は 4 時間減圧加熱した PCA180C4h で、最大 4.9×10^4 まで増大した。また T_g (ガラス転移温度) および $T_{d5\%}$ (5%重量減少温度) のいずれも分子量増大とともに向上した。これは重合の進行によりポリカフェ酸の高分子主鎖の分子運動が抑制されることおよび、脱離可能な末端基 (分子鎖両末端のアセチル基とカルボキシ基におけるエステル交換反応により重合が進行する) が減少することに対応する。

Table 1. Molecular weight and thermal properties of poly(cafeic acid) (PCA)

	Molecular weight		T_g ($^{\circ}$ C)	T_m ($^{\circ}$ C)	$T_{d5\%}$ ($^{\circ}$ C)
	M_w	M_w / M_n			
PCA180C0.5h	4.3×10^3	1.8	63	ND ^{*1}	213
PCA180C1h	1.2×10^4	1.9	74	ND	221
PCA180C2h	2.5×10^3	2.5	98	ND	270
PCA180C4h	4.9×10^4	3.1	101	ND	313

(2) ポリカフェ酸の熔融紡糸と得られた繊維の物性および構造

Fig. 2 に巻取り直後およびカットした繊維の写真と、光学顕微鏡観察による拡大像を示す。光学顕微鏡像から求められた繊維径は概ね 100 ~ 200 μ m 程度であった。

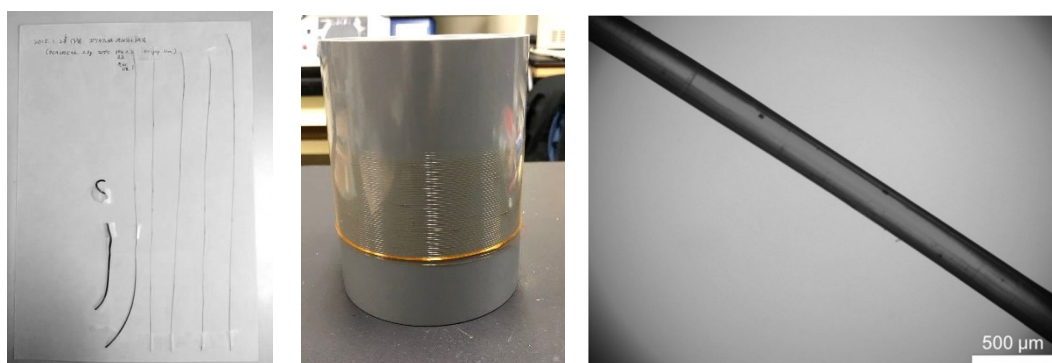


Fig. 2 Melt-spun fiber of PCA (left and center) and its magnified image by optical microscopy (right).

Table 2 に紡糸直後 (as-spun) および熱処理後 (annealed) の PCA 繊維の各種力学特性値を示す。

Table 2. Mechanical properties of poly(caffeic acid) (PCA) melt-spun fiber.

	Young's modulus (GPa)	Maximum Strength (MPa)	Elongation at break (%)
As-spun PCA	1.3 ± 0.6	53 ± 21	5.3 ± 2.1
Annealed PCA	2.0 ± 0.9	51 ± 34	3.9 ± 1.3
Vectran® ^a	69 - 84	1.1×10 ³ - 3.4×10 ³	1.7 - 3.7

a: Cited from ref. 2.

市販の芳香族ポリエステル繊維の物性値²と比較すると、破断伸びはほぼ同等であるのに対し、ヤング率（引張弾性率）と破断強度は1/5から1/6程度にとどまっている。これは今回用いたPCAの分子量が5万程度と、繊維として用いるにはやや小さいことに加え、分子構造そのものの違いも影響していると思われる。すなわち、市販の芳香族系繊維は主鎖骨格が直鎖であるが、PCAの場合はカフェ酸が水酸基を2つ持つことから、主鎖に分岐や屈曲が存在すると考えられるため、これが繊維の物性に影響していると思われる。また市販の芳香族系繊維では紡糸後に熱処理を行うことで高強度化がなされているが、今回設定した条件の熱処理においては余り顕著な物性変化は見られなかった。（より高温の140℃でも熱処理を行ったが、触っても崩れるほど脆くなっていた。）

Fig. 3にPCA繊維の2次元WAXSパターンとこれから得られる方位角方向および散乱角方向の散乱強度プロファイルを示す。PCAは融点を示さない非晶性の高分子であるが、紡糸時の分子配向に起因すると考えられる複数のアーク状の回折ピークが観測された。

各ピークに対応する面間隔や帰属など詳細な解析は今後の検討課題であるが、市販の芳香族ポリエステル繊維における検討事例³などを参考に解析を今後試みる。

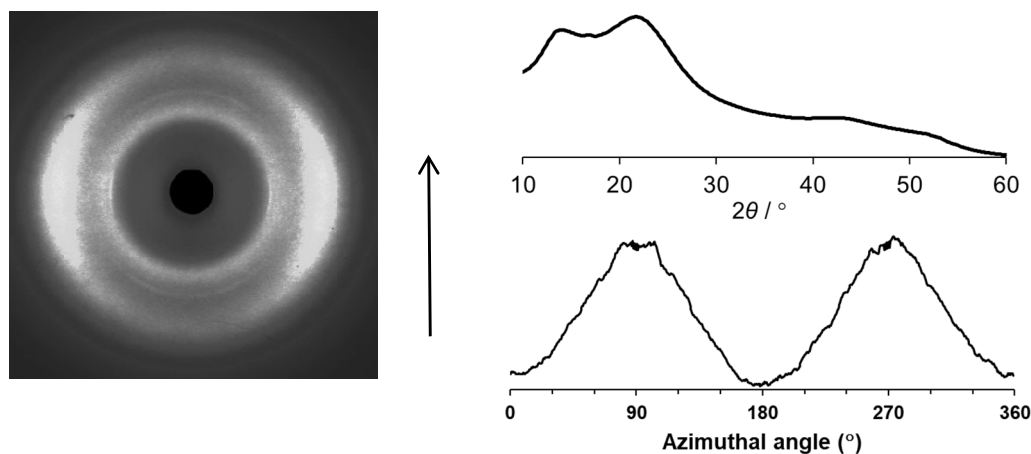


Fig. 3 WAXS profiles of melt-spun PCA fiber. Left: Two-dimensional WAXS pattern. Right up: Circular-averaged one-dimensional scattering intensity profile along scattering angle direction. Right down: One-dimensional scattering intensity profile azimuthal angle direction.

引用文献

1. D. Ishii, et al., *ACS Symp. Ser.* **1143**, 237 (2013)
2. A. Pegoretti, A. Zanolli, C. Migliaresi, *Comp. Sci. Technol.*, **66**, 1970 (2006)
3. I. Karakan, *J. Appl. Polym. Sci.* **100**, 142 (2006)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 ISHII Daisuke, YAMAZAKI Masao, IBAYASHI Kenta, NAKAOKI Takahiko, HAYASHI Hisao	4. 巻 92
2. 論文標題 Preparation of Glycoether Lignin from <i>Sugi</i> (<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don) Woodmeal by Acid-Catalyzed Solvolysis and Preparation of Heat-Resistant Polyester from the Glycoether Lignin	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 220 ~ 224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4011/shikizai.92.220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishii Daisuke, Iwata Tadahisa	4. 巻 75
2. 論文標題 Synthesis, Characterization and Fiber Spinning of Poly (caffeic acid)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 181 ~ 185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2019-0021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Daisuke Ishii, Tadahisa Iwata
2. 発表標題 Preparation, characterization and processing of poly(caffeic acid)
3. 学会等名 The 10th Symposium of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Ishii, Tatsuya Goto, Kotaro Ino, Yukiko Enomoto, Tadahisa Iwata
2. 発表標題 Development of Thermostable Polymers from Plant-Derived Aromatic Hydroxy Acids
3. 学会等名 The Fiber Society 2018 Spring Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井大輔、猪野光太郎、竹村彰夫、岩田忠久
2. 発表標題 フェルラ酸と炭素数の異なる直鎖脂肪族ヒドロキシ酸からなる交互共重合ポリエステル合成と物性評価
3. 学会等名 平成29年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 猪野光太郎、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久
2. 発表標題 フェルラ酸と6-ヒドロキシカプロン酸からなる共重合体の合成
3. 学会等名 第65回高分子学会年次大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 後藤達也、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久
2. 発表標題 フェルラ酸とメチレン連鎖数の異なる直鎖脂肪族アミノ酸を用いたポリエステルアミドの合成と物性
3. 学会等名 第65回高分子学会年次大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 猪野光太郎、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久
2. 発表標題 フェルラ酸と炭素数の異なる直鎖脂肪族ヒドロキシ酸からなる共重合体の合成
3. 学会等名 第65回高分子討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 猪野光太郎、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久
2. 発表標題 フェルラ酸と炭素数の異なる直鎖脂肪族ヒドロキシ酸からなる共重合体の合成と物性評価
3. 学会等名 高分子学会16-3エコマテリアル研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 石井大輔（分担執筆）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 306
3. 書名 プラスチックの環境対応技術	

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----