

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15052

研究課題名（和文）水素結合を導入した高強度バイオマスエラストマーの設計と開発

研究課題名（英文）Design and development of high-strength biomass elastomers by incorporating hydrogen bonding

研究代表者

黒川 成貴（Kurokawa, Naruki）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特別研究員

研究者番号：50837333

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、バイオマス由来の液状高分子であるPoly(4-methyl caprolactone) (PMCL) の分子鎖間に水素結合を導入することで、PMCLの固化とバイオマスエラストマーとしての利用を可能とした。両末端に水酸基を有するPMCLをプレポリマーとし、これをDiisocyanateを用いて連結することで水素結合を発現するウレタン基を導入でき、PMCLを固化したPMCL-PUの開発を達成した。このとき、PMCLプレポリマーの分子量変化によるPMCL-PU内の水素結合量の制御、およびDiisocyanateの種類を変更することでPMCL-PUを高強度化できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

汎用的な高分子材料の原料は石油に依存し、地球温暖化等の環境問題の原因となっている。この対策として、再生可能資源を原料とし、生分解性を有する高分子（バイオマスポリマー）が注目される。植物からパルプを作る過程で廃棄されるリグニンは芳香環を多く有する化学構造をしており、適切に分解することで多様な芳香族化合物が得られ、バイオマスポリマーの原料として有力視される。本研究では、リグニン由来のp-cresolから合成可能なPMCLに水素結合を導入することで固化を達成し、汎用性高分子の代替材料となるバイオマスエラストマーとしての利用できる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we introduced hydrogen bonds between the molecular chains of poly(4-methyl caprolactone) (PMCL), a liquid polymer which can be derived from biomass materials such as lignin, to develop a biomass elastomer. By using PMCL with hydroxyl groups at both ends as a prepolymer and linking it with diisocyanate, urethane groups that can form hydrogen bonds were introduced, resulting in the solidified PMCL (PMCL-PU). We discovered that the quantity of hydrogen bonds in PMCL-PU could be regulated by varying the molecular weight of the PMCL prepolymer, and that the strength of PMCL-PU could be improved by varying the quantity of hydrogen bonds and changing the type of diisocyanate used for the linking of PMCL prepolymer.

研究分野：高分子科学

キーワード：バイオマス エラストマー 水素結合 熱可塑性 力学特性 高分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エラストマー(ゴム)やプラスチックなどの高分子材料は、工業から医療に至るまで幅広く利用され大きな恩恵を我々の社会に与えている。一方、その原料は石油に依存し、地球温暖化など環境問題の原因となっている。

ゴムやプラスチックの利用に伴う環境問題への対策として、植物などの再生可能資源を原料とし、かつ生分解性を有する高分子材料(バイオマスポリマー)が注目されている。石油由来の高分子材料と比較して、バイオマスポリマーは製品の生産から廃棄までの過程で炭素循環を構築するため、廃棄後も大気中のCO₂濃度増加に寄与せず、また生分解性を有していれば環境中に排出されても分解され消失する。バイオマスポリマーの原料として有力視されるのが、植物からパルプを作る過程で廃棄されていたリグニンである。リグニンは図1に示すよう

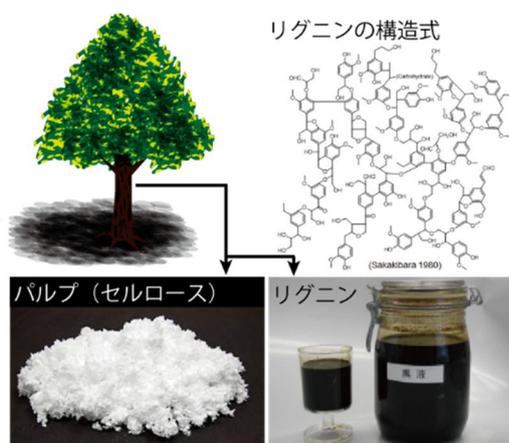


図1 木質から得られるリグニンとその構造式

に、芳香環を多く有する化学構造をしており、適切に分解することで多様な芳香族化合物が得られる。

Poly(4-methyl caprolactone) (PMCL) は、リグニン由来の *p*-cresol から合成可能なバイオマスポリマーで、その生分解性を活かしドラッグデリバリーシステムのミセルなどへの応用が検討されてきた。一方、PMCL はガラス転移点が-60 の非晶性高分子で、その形態は液状であるため固体材料として用いることができない。

液状高分子の固化には、ポリマー分子鎖間への架橋点の導入が必要とされる。中でも、水素結合のような可逆性の架橋は、加熱により架橋が崩壊し冷却により架橋が再形成される特徴から、熱可塑性エラストマーの開発に適している。水素結合は可逆性の架橋の中で最も強い結合を有するものの一つで、少量の導入で液状高分子の固化が期待できる。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は、バイオマス由来の液状高分子であるPMCLへの水素結合の導入による、石油由来汎用エラストマーに匹敵する力学特性を有するバイオエラストマーの設計・開発である。具体的には、モノマーとなる4-methyl caprolactone (MCL) を合成し、水酸基を二つ有する開始剤を用いてMCLを重合することで、両末端に水酸基を有するPMCLプレポリマーを得た。PMCLプレポリマーの両末端にある水酸基と反応する連結剤としてDiisocyanateを用いることで、水素結合を発現するウレタン基を導入し、これにより固化したPMCL (PMCL/PU) を合成した。このとき、PMCL/PU内で水素結合により構築された構造を制御することで、優れた力学特性を有するバイオマスエラストマーの開発を目指した。

3. 研究の方法

(1) PMCLプレポリマーの合成および水素結合を導入したPMCL/PUの合成方法の確立

PMCLプレポリマーおよび連結剤であるDiisocyanateを用いた分子鎖の連結によるPMCL/PUの合成過程を図2に示す。リグニンを適切に分解することで得られる *p*-cresol から合成が可能な4-methyl cyclohexanone (MCH) を原料として、*m*-chloroperoxybenzoic acid (*m*CPBA) を用いたBaeyer-Villiger酸化によりモノマーとなる4-methyl caprolactone (MCL) を合成した。その後、1,4-benzenedimethanol (BDM) を開始剤、Stannous octoate (Sn(Oct)₂) を触媒としてバルク状態での開環重合をおこない、PMCLプレポリマーを得た。このプレポリマーをHexamethylene diisocyanate (HDI)を用いて連結し、水素結合を形成するウレタン基を分子鎖中に有するPMCL (PMCL/PU) を得た。

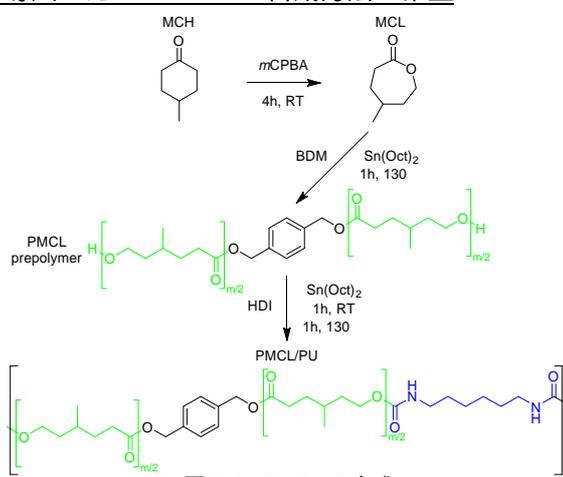


図2 PMCL/PUの合成

(2) PMCLプレポリマーの分子量変化によるPMCL-PU内における水素結合量制御の影響

PMCLプレポリマーの重合時に、開始剤のBDMとモノマーのMCLの比率を変化させること

で、2,000~10,000 g/mol まで様々な分子量を有する PMCL プレポリマーを得た。この PMCL プレポリマーを HDI を用いて連結し、PMCL/PU を得た。PMCL プレポリマーの分子量が xk g/mol のとき、最終的に得られる PMCL/PU のサンプル名は PMCL xk /PU と表記する。

得られた PMCL プレポリマーと PMCL/PU の化学構造は、核磁気共鳴法 (NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、およびフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) により解析した。PMCL/PU の熱物性は示差走査熱量測定 (DSC) を用いた。力学特性評価には静的引張を用いた自己修復性試験を実施した。得られた PMCL/PU は加熱圧縮成型によりフィルム状試料とし、これを短冊状に切り出したもの、およびこの短冊状試料を二つに切断し常温で 24 h 切り口を接着させたものをそれぞれオリジナルおよび修復後試料として用いて引張試験を実施した。

(3) 連結剤として用いる Diisocyanate の種類による影響

PMCL プレポリマーに対し反応させる連結剤の種類を変更したときの水素結合の構造及び力学特性への影響を調査した。ここでは、HDI、*m*-Xylylene diisocyanate (XDI)、Methylenediphenyl diisocyanate (MDI) を連結剤として用いて、それぞれの試料を PMCL/PU_H、PMCL/PU_X、PMCL/PU_M と命名した。得られた試料は (2) と同様に解析を実施した。

4. 研究成果

(1) PMCL プレポリマーの合成および水素結合を導入した PMCL/PU の合成方法の確立

PMCL プレポリマーおよび PMCL/PU の外観を図 3 に示す。PMCL プレポリマーは前述の通り液状高分子として得られたが、本研究で合成された PMCL/PU は固体材料として得られることが明らかとなった。以上の合成手技の確立を達成し、(2) および (3) においては PMCL/PU の物性に対する PMCL プレポリマー分子量変化による水素結合量の影響、Diisocyanate 種の影響をそれぞれ解析した。

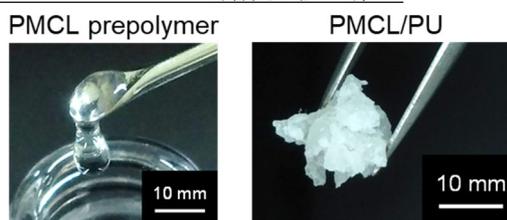


図 3 PMCL プレポリマーと PMCL/PU の外観

(2) PMCL プレポリマーの分子量変化による PMCL/PU 内における水素結合量制御の影響

PMCL プレポリマーの分子量を変化させることで、PMCL/PU 内における水素結合量の制御を試みた。得られた PMCL/PU の FTIR 測定結果を図 4 (a) に示す。3300~3500 cm^{-1} に存在するピークはウレタン基の N-H 結合の伸縮を反映するものであり、PMCL10k/PU から PMCL2k/PU まで、PMCL プレポリマーの分子量が低下していくにつれてウレタン基の量が増加していることを表している。また、図 4 (b) に示す PMCL/PU の DSC 曲線からは、PMCL プレポリマーの分子量低下にしたがい PMCL/PU のガラス転移点が上昇していく様子が確認された。これは、材料中のウレタン基量が増加するにつれて水素結合による分子鎖の拘束が増え、分子鎖運動性の低下によりガラス転移点が上昇したと示唆される。

静的引張による PMCL/PU の自己修復性評価の結果を図 5 に示す。オリジナルと修復後の試料の引張強度をみると、PMCL2k/PU、PMCL3k/PU、PMCL10k/PU においては修復前後においてほぼ同値の引張強度を示し、その自己修復率はおよそ 100% となったものの、全ての試料において 100 kPa 以下という比較的低い値となった。一方で、PMCL5k/PU および PMCL8k/PU ではオリジナルの試料で 200 kPa 以上という比較的高い引張強度を示したものの、修復後の試料においてはオリジナルの試料のほぼ半分程度の引張強度となり、自己修復率が 45% 程度となることが分かった。ウレタン基量の増加にともない単調に上昇したガラス転移温度の変化と異なり、引張強度及び自己修復性は PMCL5k/PU において極値を取ることがわかった。そのため、これらの力学特性には水素結合だけではなく別の要因が大きく関与すると示唆される。図 5 には GPC 測定から得られた各試料の重量平均分子量も示すが、これが引張強度および自己修復率と相関があると示唆される。分子量が大きいほど、材料中における分子鎖の絡み合いによる架橋点量が増加し、これが引張強度の向上に寄与していると考えられる。また、本研究の試料における予想される自己修復メカニズムを図 6 に示す。自己修復をするにはまず分子鎖の相互侵入が生じる必要があるが、分子量が大きい場合には分子鎖末端が極端に少なくなるため、この分子鎖の相互侵入が生じにくい。一方で、分子量が小さい場合には分子鎖末端が多くなり、分子鎖相互侵入が生じやすくなる。分子鎖の相互侵入により水素結合を生じるウレタン基同士の距離が近くなることで、その結果自己修復を発現すると考えられる。

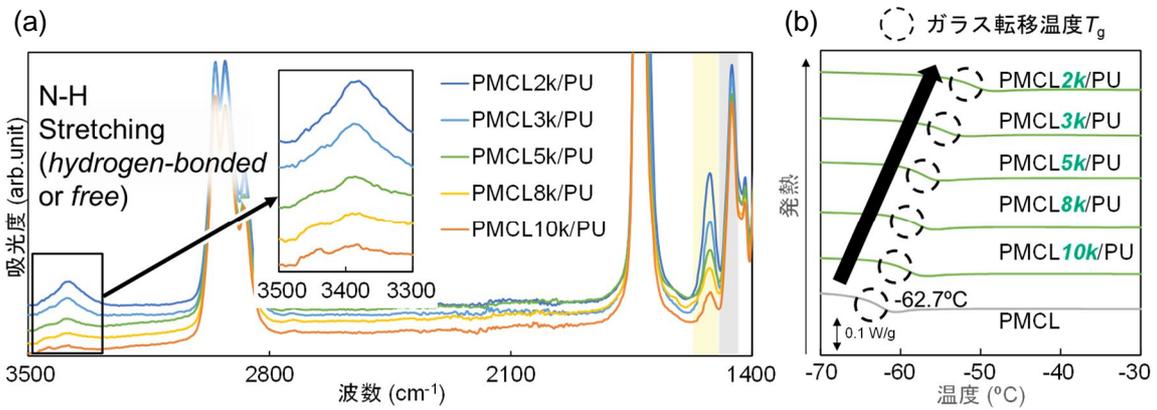


図4 分子量の異なるPMCLプレポリマーから合成したPMCL/PUの (a) FTIR 波形, および (b) DSC 曲線

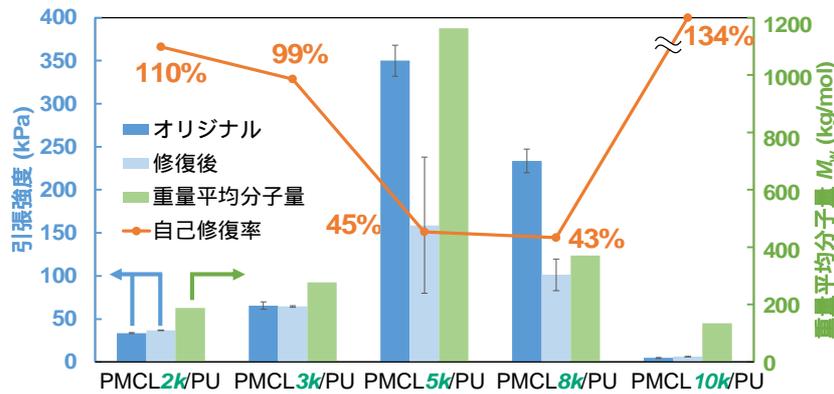


図5 分子量の異なるPMCLプレポリマーから合成したPMCL/PUの自己修復前後の引張強度, 自己修復率, および重量平均分子量

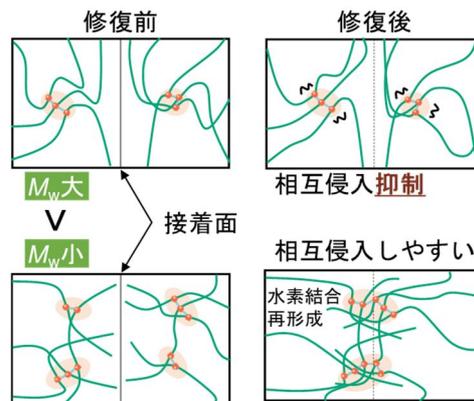


図6 PMCL/PUにおける予想される自己修復メカニズム

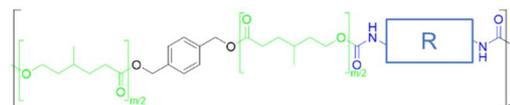
(3) 連結剤として用いる Diisocyanate (DI) の種類による影響

連結剤として用いるDIの種類によるPMCL/PUの物性への影響を評価した。アルキル鎖を有するHDI, および芳香環を有するXDI, MDIの三種類を連結剤として選定し, これらを用いて合成したPMCL/PUの構造と物性を解析した(表1)。このとき, PMCLプレポリマーの分子量は, 5,000 g/molとした。

各PMCL/PUの平均分子量を表2に示した。 M_w について, PMCL/PU_Xは569,000 g/molとなり, PMCL/PU_Hの279,000 g/molと比較して2倍以上大きくなったことがわかった。また, PMCL/PU_Mは移動相として用いていたクロロホルムに溶解

表1 DIの種類を変えたPMCL/PU

Sample name	DI	R
PMCL/PU_H	HDI	
PMCL/PU_X	XDI	
PMCL/PU_M	MDI	



しないため、測定は不可能であった。

各 PMCL/PU の FTIR スペクトルを図 7 に示した。各 PMCL/PU は 3410 cm^{-1} 付近にウレタン結合内の N-H の伸縮ピークが確認され、ポリウレタン化できたことがわかった。また、波形分離することで $3300 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 付近に水素結合性ピークが確認され、水素結合架橋を導入できたことがわかった。また、PMCL/PU_X と PMCL/PU_M は 1600 cm^{-1} 付近にベンゼン環の C-H の変角ピークが確認され、 - 相互作用の存在が示唆された。

各 PMCL/PU の T_g を表 3 に示した PMCL/PU_H が $-57.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$ と最も低くなり、ベンゼン環の濃度が増加するほど T_g が上昇し、PMCL/PU_X、PMCL/PU_M はそれぞれ -56.3 ± 0.2 、 $-51.5 \pm 0.9^\circ\text{C}$ となった。これは - 相互作用により PMCL/PU の分子運動性が低下したためであると考えられ、 - 相互作用が導入されたと推察された。

引張試験により得られた各 PMCL/PU のオリジナルおよび修復後フィルム弾性率とその自己修復率を図 8 に示した。PMCL/PU_H のオリジナル弾性率は $0.161 \pm 0.008\text{ MPa}$ 、自己修復率は 94% と解析された。それに対して、PMCL/PU_X、PMCL/PU_M はベンゼン環の濃度が高くなるほどオリジナル弾性率が 0.445 ± 0.045 、 $1.097 \pm 0.050\text{ MPa}$ とそれぞれ向上し、自己修復性は 90% 以上を維持した。弾性率の大小は M_w に起因するものと考えられ、PMCL/PU_M はより高い M_w を示すと推察される。また、自己修復率は弾性率と負の相関を示すことが知られているが、PMCL/PU は - 相互作用の導入により自己修復率 90% 以上を維持した上で弾性率が向上した。これは - 相互作用とその結合距離に起因するものであると考えられた。一般的に水素結合の結合距離は最大で 3.5 \AA 程度であるのに対して、 - 相互作用の結合距離は最大で 5.4 \AA 程度である。PMCL/PU_X、PMCL/PU_M は切断界面において、ベンゼン環により可逆結合点の量が増加し、さらにより長い距離において結合が可能であるため、可逆結合の再形成が促進されて、弾性率が向上しても自己修復性が維持したと考えられた。

表 2 DI の種類を変えた PMCL/PU の分子量

Sample name	M_n	M_w	PDI
PMCL/PU_H	139,000	279,000	2.01
PMCL/PU_X	214,000	569,000	2.66
PMCL/PU_M	(Insoluble in chloroform eluent)		

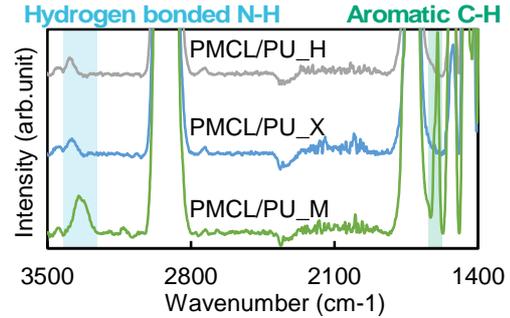


図 7 DI の種類を変えた PMCL/PU の FTIR 波形

表 3 DI の種類を変えた PMCL/PU の分子量

Sample name	T_g ($^\circ\text{C}$)
PMCL/PU_H	-57.4 ± 0.1
PMCL/PU_X	-56.3 ± 0.2
PMCL/PU_M	-51.5 ± 0.9

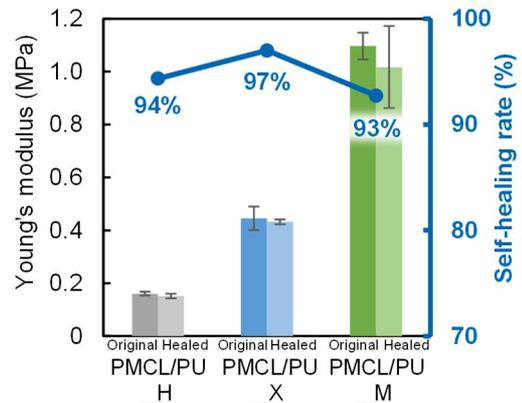


図 8 DI の種類を変えた PMCL/PU のヤング率および自己修復率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kurokawa Naruki, Matsumoto Kei, Hotta Atsushi	4. 巻 223
2. 論文標題 Highly-toughened and dimensionally-stable TEMPO cellulose nanofiber/bio-PBSA nanocomposites fabricated via Pickering emulsion process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Composites Science and Technology	6. 最初と最後の頁 109402 ~ 109402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compscitech.2022.109402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Inukai Shunya, Kurokawa Naruki, Endo Fuyuki, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 242
2. 論文標題 Morphology and mechanical property of quenched poly(L-lactide)/N,N-dimethylacetamide gels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124581 ~ 124581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2022.124581	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hashimoto Kenta, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi	4. 巻 233
2. 論文標題 Controlling the switching temperature of biodegradable shape memory polymers composed of stereocomplex polylactide / poly(,-lactide-co- -caprolactone) blends	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124190 ~ 124190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kurokawa Naruki, Endo Fuyuki, Bito Kenta, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 228
2. 論文標題 Antithrombogenic poly(2-methoxyethyl acrylate) elastomer via triblock copolymerization with poly(methyl methacrylate)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123876 ~ 123876
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123876	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamura Masaki, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi	4. 巻 11
2. 論文標題 Compensation for Orientation Birefringence of PMMA by Blending Bottlebrush Polymers Composed of Well-Controlled Graft Chains	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 799 ~ 804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.2c00270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Iku Ota, Shunya Inukai, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta
2. 発表標題 Fabrication of PLLA/dimethyl sulfoxide (DMSO) gels by quenching
3. 学会等名 The 3rd Asian Biomaterials Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Iku Ota, Shunya Inukai, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta
2. 発表標題 Controlling elastic modulus of PLLA/dimethyl sulfoxide (DMSO) gels fabricated by quenching
3. 学会等名 The 3rd Asian Biomaterials Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kei Matsumoto, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta
2. 発表標題 Mechanical and thermal properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/cyclo-olefin polymer nanocomposites fabricated via Pickering emulsion process
3. 学会等名 ACS Spring 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kei Matsumoto, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta
2. 発表標題 Highly transparent and thermally stable cyclo-olefin polymer nanocomposites with TEMPO-oxidized cellulose nanofibers
3. 学会等名 ACS Spring 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山裕也, 黒川成貴, 堀田篤
2. 発表標題 側鎖をヨウ素化しX線視認性を付与した生分解性ポリマーの開環重合法による合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Masaki Tamura, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta
2. 発表標題 Compensation for orientation birefringence of PMMA by bottlebrush polymers with high graft density
3. 学会等名 37th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-37) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Oyama, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta
2. 発表標題 Synthesis of iodinated poly(glycerol adipate) for drug delivery systems in interventional radiology (IVR)
3. 学会等名 ACS Fall 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Oyama, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta
2. 発表標題 Branched aliphatic polyester with biodegradability and radiopacity via enzymatic polymerization and condensation with iodine compounds
3. 学会等名 ACS Fall 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高村修平, 黒川成貴, 堀田篤
2. 発表標題 Poly(ϵ -methylcaprolactone) による水素結合型自己修復性エラストマーの作製
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山裕也, 黒川成貴, 堀田篤
2. 発表標題 アミノ基側鎖を有する直鎖状生分解性ポリマーの酵素触媒を用いた合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山裕也, 黒川成貴, 堀田篤
2. 発表標題 アミノ基を保護したモノマーを酵素触媒重合した親水性生分解性ポリマー
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高村修平, 黒川成貴, 堀田篤
2. 発表標題 水素結合量を変えた Poly(-methylcaprolactone) の合成: 力学物性と自己修復性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山裕也, 黒川成貴, 堀田篤
2. 発表標題 ヨウ素化合物を結合した X 線視認性と生分解性を有するポリグリセロールアジペートエラストマーの開発
3. 学会等名 第25回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒川成貴, 田村正樹, 堀田篤
2. 発表標題 ボトルブラシポリマーのブレンドにより実現したPMMAのゼロ配向複屈折
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 黒川成貴, 前田知貴, 堀田篤	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 8
3. 書名 エレクトロスプレー/スピニング法とその応用 第11編 第5章 ポリマーナノコンポジットの強化材	

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 ポリエステル	発明者 大山裕也, 黒川成貴, 堀田篤	権利者 学校法人慶應義塾
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-212772	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 放射線不透過性の生分解性ポリマーおよびその製造方法	発明者 黒川成貴，大山裕也，尾藤健太，長谷部光泉，堀田篤	権利者 学校法人慶應義塾
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-29448	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 低複屈折性光学材料用組成物	発明者 黒川成貴，田村正樹，堀田篤	権利者 学校法人慶應義塾
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-47162	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 放射線不透過性生分解性ポリマー及びその製造方法	発明者 大山裕也，黒川成貴，堀田篤	権利者 学校法人慶應義塾
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-97853	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関