

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：25503

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20000

研究課題名（和文）植物由来芳香族を活用した高耐熱性バイオマス由来アントラキノンポリエステルの新創

研究課題名（英文）The anthraquinone-based polyesters with high thermal stability from biobased aromatic compounds

研究代表者

後藤 達也 (Goto, Tatsuya)

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・助教

研究者番号：50844940

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、石油由来高耐熱性プラスチックに匹敵する高耐熱性バイオマスプラスチックの開発を目的として、没食子酸および3,5-ジヒドロキシ安息香酸より得られるアントラキノン誘導体を用いたポリエステルにおける側鎖数、側鎖構造、ジカルボン酸ユニットの導入効果を調べた。没食子酸および3,5-ジヒドロキシ安息香酸由来アントラキノンポリエステルにおいて、側鎖の導入位置、隣接分岐側鎖における分岐位置、主鎖への屈曲性導入が結晶性、液晶性、非晶性を制御する因子であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスプラスチックは、化石資源依存度低減や二酸化炭素排出量削減など持続可能な社会実現において重要な材料であり、より広範囲での利用を目指す上で耐熱性を始めとした材料物性の制御が求められる。本研究課題では天然物に特徴的な置換基の多さに着目し、置換基の数や構造に由来する材料物性への影響を調査したものであり、他の複雑な構造を有する天然物の利用における分子設計に寄与することが期待される。

研究成果の概要（英文）：The effect of the number and structure of side chains and diacyl units in the anthraquinone-based polyesters from gallic acid or 3,5-dihydroxybenzoic acid were studied in order to develop the biobased polymers with high thermal stability. The position of side chain on anthraquinone units, the branching position in the side chains, and flexibility of the main chain were found to be the factors to control high-order structure of the anthraquinone-based polyesters from gallic acid or 3,5-dihydroxybenzoic acid.

研究分野：高分子科学

キーワード：バイオマスプラスチック ポリエステル 没食子酸 3,5-ジヒドロキシ安息香酸 アントラキノン

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、地球環境保全等の観点から化石資源への依存度低減や二酸化炭素排出量の削減が求められている。このため、植物などの再生可能なバイオマス資源を原料として合成されるプラスチックであるバイオマスプラスチックが注目されている。しかし、多くのバイオマスプラスチックは、耐熱性などの材料物性が従来の石油由来プラスチックと比較して低く、応用範囲に制限がある。

2. 研究の目的

没食子酸由来アントラキノンポリエステル(図 1)は、没食子酸から 2 段階の反応により得られる任意のアルコキシ側鎖を 4 本と剛直なアントラキノン骨格を有するジオールモノマーと任意のジカルボン酸との重合により得られるバイオマスプラスチックである。このポリエステルの特徴は、アントラキノン骨格由来の高い剛直性や分子間相互作用による高すぎる熱物性を、天然物由来の置換基の多さを利用した柔軟なアルコキシ基導入により低減することで高熱物性と成形性を両立させている点にある。特に側鎖にブトキシ基を有し、ジカルボン酸ユニットに 4,4'-オキシビスベンゾイル基を有する没食子酸由来アントラキノンポリエステルでは、ガラス転移温度(T_g): 181 °C、液晶-等方相転移温度(T_i): 290 °C となり、高分子材料において最高クラスの熱物性を有するスーパーエンプラ(耐熱温度 > 150 °C)として利用可能な熱物性を示す熱成形可能なバイオマスプラスチックとなる。

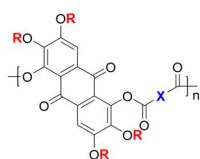


図 1 没食子酸由来アントラキノンポリエステルの化学構造

本研究では、没食子酸由来アントラキノンポリエステルを基準として、側鎖数、側鎖構造および主鎖構造が各種材料物性に与える影響を調査し、側鎖導入による材料物性制御のための分子設計に関する知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

3 - 1. 没食子酸または α -レソルシル酸を原料としたアントラキノンポリエステルの合成

側鎖数の違いとしてアントラキノン上の側鎖数が 2 本となる α -レソルシル酸、側鎖構造の違いとして分岐を有するアルコキシ基、主鎖構造の違いとして各種脂肪族および芳香族ジカルボン酸を選択し、各種アントラキノンポリエステルの合成を検討した。重合法としては、界面重合法、脱酢酸法による熔融重縮合を検討した。

3 - 2. 没食子酸由来アントラキノンポリエステルの大量合成に向けた合成法探索

側鎖にブトキシ基、ジカルボン酸ユニットとしてテレフタロイル基を使用した没食子酸由来アントラキノンポリエステル P(R_{Bu} -TP)の界面重合に対し、パッチアップを目的としたより高濃度での界面重合法の検討を行った。

3 - 3. 没食子酸または α -レソルシル酸由来アントラキノンポリエステルの物性評価

合成した没食子酸または α -レソルシル酸由来アントラキノンポリエステルの各種溶媒への溶解性、熱物性、溶液および熱成形における高次構造形成、機械物性を評価した。

4. 研究成果

4 - 1. 没食子酸または α -レソルシル酸を原料としたアントラキノンポリエステルの合成

側鎖数および側鎖構造の異なる没食子酸または α -レソルシル酸由来アントラキノンジオールモノマーは、没食子酸または α -レソルシル酸の硫酸中での脱水 2 量体化によるアントラキノン骨格の合成、ハロゲン化アルキルによる 1,5 位以外の水酸基における選択的エーテル化から成る 2 段階の反応により合成した(図 2)。

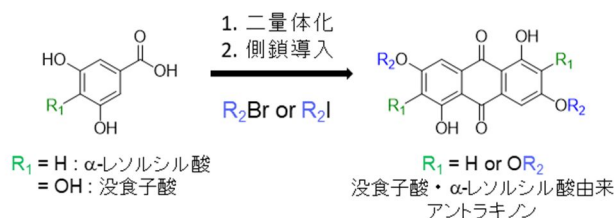


図 2 没食子酸または α -レソルシル酸由来アントラキノンジオールモノマーの合成

選択的エーテル化では、 α -レソルシル酸由来のアントラキノン誘導体を使用した場合に、2,6 位置置換基を持たないことから 1,5 位水酸基において部分的なエーテル化の進行が見られたが、反応温度を約 60 °C まで低下させることによりエーテル化反応の選択性が向上した。また、没食子

酸由来のアントラキノン誘導体に分岐アルキル側鎖の導入する場合に、直鎖アルキル側鎖導入時と比較して収率が低下する傾向が見られ、2,3 位および 6,7 位における立体障害が大きいことが示唆された。

続いて、没食子酸または α -レソルシル酸を原料としたアントラキノンポリエステル重合の界面重合により行った。 α -レソルシル酸由来アントラキノンジオールモノマーを使用した重合では、溶解性の著しい低下により十分な分子量が得られなかった。分岐側鎖を有する没食子酸由来アントラキノンジオールモノマーを用いた重合では、数平均分子量が 2.7 万以上の高分子量体を得られた。一方で、側鎖にネオヘキシロキシ基、ジカルボン酸ユニットにテレフタロイル基を導入した没食子酸由来アントラキノンポリエステルでのみ著しい溶解性の低下が見られた。 α -レソルシル酸由来アントラキノンポリエステルでは熱溶解性が見られたため、 α -レソルシル酸由来アントラキノンジオールをアセチル化し、脱酢酸による溶融重縮合を検討したが、数平均分子量が 1 万に達せず成形可能な高分子量体を得るに至らなかった。

4 - 2 . 没食子酸由来アントラキノンポリエステルの大量合成に向けた合成法探索

没食子酸由来アントラキノンポリエステル P(R_{Bu}-TP)の界面重合では溶剂量約 100 mL に対し得られる高分子の量は 1 g 程度であった。射出成形や溶融紡糸等の検討を行う上で、高分子は 20-30 g が必要となるが、十分量のポリエステルを得るには 2-3 L のバッチが必要となり高分子量の大量合成は難しい状況であった。このため、大量合成に向けた溶媒量、触媒量、塩基濃度に関して条件検討を行った。結果として、触媒量および塩基濃度が得られる P(R_{Bu}-TP)の分子量に大きく影響することが明らかとなり、触媒量は 10 mol% が最適であり、塩基濃度が高い程得られる P(R_{Bu}-TP)の分子量が低下した。上記条件を満たす界面重合法として、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を重合の進行に伴い適宜滴下することで反応系における塩基濃度を制御し、約 40 mL のバッチで数平均分子量が 7.5 万と高分子量の P(R_{Bu}-TP) 1.3 g が得られ、約 3 倍の濃縮条件での重合が可能となった。

4 - 3 . 没食子酸または α -レソルシル酸由来アントラキノンポリエステルの物性評価

没食子酸または α -レソルシル酸由来アントラキノンポリエステルの溶解性は、側鎖アルキル鎖長の減少、側鎖数の減少、テレフタロイル基の導入により低下する傾向が見られた。没食子酸由来アントラキノンポリエステルに芳香族ジカルボン酸ユニットを導入した場合には、結晶性が発現せず液晶性のみが発現したが、分岐側鎖の分岐位置が奇数位の場合には隣接側鎖との立体障害により液晶構造の形成能が低下する傾向が見られた。例外的に、側鎖にネオヘキシロキシ基、ジカルボン酸ユニットにテレフタロイル基を有する場合にのみ没食子酸由来アントラキノン全芳香族ポリエステルで結晶性が見られ、溶解性の特異的な低下が結晶化によることが示唆された。一方で、 α -レソルシル酸由来アントラキノンポリエステルでは、ジカルボン酸ユニットが脂肪族か芳香族かに影響されず結晶性を示した。

成形過程における高次構造の発現において、テレフタロイル基を有する没食子酸由来アントラキノン全芳香族ポリエステルでは溶液成形のみが可能であり、得られたキャストフィルムは砂状構造と呼ばれる液晶構造を示し、キャストフィルム側面からの X 線回折像より、面内と面外方向で異方性を有した。これは主鎖構造が剛直であり、柔軟性を持たない平板状の構造を有するため、キャストフィルム成形過程において分子鎖が横たわったことによると考えられる。また、4,4'-オキシビスベンゾイル基を有する没食子酸由来アントラキノン全芳香族ポリエステルの溶液成形では非晶フィルムが、熱プレス成形では液晶フィルムが得られた。また、4,4'-オキシビスベンゾイル基を有する没食子酸由来アントラキノン全芳香族ポリエステルでは、昇温降温過程において液晶形成が見られなかったことから、応力下に置いて液晶構造を形成することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 後藤達也、梅本彩花、奥村耀、橋本奈和、宮崎大季、白石幸英
2. 発表標題 没食子酸由来全芳香族バイオマスポリエステルにおける分岐アルキル側鎖の導入効果
3. 学会等名 第13回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 後藤達也、岩田忠久、阿部英喜
2. 発表標題 没食子酸由来全芳香族ポリエステルにおける側鎖および主鎖構造の違いによる 各種物性への影響
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuya GOTO, Tadahisa Iwata, and Hideki ABE
2. 発表標題 Solubility and Physical Properties of Anthraquinone-Based Polyesters Using Gallic Acid
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤 達也、岩田 忠久、阿部 英喜
2. 発表標題 没食子酸由来高耐熱性バイオマスポリエステルにおける側鎖およびコモノマーの影響
3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤 達也、岩田 忠久、阿部 英喜
2. 発表標題 没食子酸を用いた高耐熱性ポリエステルにおける側鎖およびモノマーの影響
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

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

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
---------	---------