

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05189

研究課題名(和文) 易分解性硬化物を与える芳香族系バイオベースカーボナート樹脂の開発

研究課題名(英文) Development of bio-based carbonate resins which provide easily degradable cured materials

研究代表者

松本 幸三 (Matsumoto, Kozo)

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号：90273474

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)：レスバトロールやチラミンなどの生物資源を出発原料と二酸化炭素を利用して新規な多官能性バイオベース5員環カーボナート樹脂を合成した。得られたカーボナート樹脂は2官能性アミンとともに100 程度に加熱すると容易に硬化反応が進行して、ヒドロキシウレタン系ネットワークポリマーからなる樹脂硬化物に変換可能であることが分かった。これらの樹脂硬化物は金属材料に対する優れた接着性を示すとともに200 以上に加熱することで、容易に熱分解し易分解性を示すことが明らかとなった。さらに、トリオキシエチレンジアミンを用いて硬化した樹脂は、リパーゼやプロテアーゼなどの酵素を用いて分解可能であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱硬化性樹脂は物性に優れた樹脂硬化物を与え幅広く利用されているが、安定な3次元網目の分子構造を形成するため分解性に乏しく廃棄時には問題となる。また、多くは石油原料から合成されるため資源枯渇やCO2排出量増大なども問題もある。本研究では、生物由来物質とCO2を利用して5員環カーボナート基を持つ樹脂を合成し、その硬化反応と硬化物の物性を検討した。その結果、ジアミン類硬化剤とともに100 程度に加熱すると接着性を持つ硬化物が得られること、さらに高温に加熱すると分解可能であること、酵素を用いて分解可能であることを見出した。これらの結果から、本材料が環境調和型樹脂として有用であることが示された。

研究成果の概要(英文)：We synthesized novel multi-functional bio-based 5-membered carbonate resins by using biomass compounds such as resveratrol or tyramine and carbon dioxide. The prepared carbonate resins could be transformed to cured materials, which were networked poly(hydroxyurethane)s, by heating with difunctional amines up to 100 degree celsius. These cured materials showed good adhesion properties toward metal substrates as well as good degradabilities when they were heated over 200 degree celsius. In addition, we found that the cured resins prepared with trioxethylene diamine were degradable by treatment with enzymes such as lipase and protease.

研究分野：高分子化学

キーワード：熱硬化性樹脂 カーボナート ポリヒドロキシウレタン ポリウレタン 分解性 酵素分解 接着性 二酸化炭素

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱硬化性樹脂は、加熱により安定な化学結合で分子ネットワークを形成し、耐熱性、機械的強度、電気特性に優れた硬化物を与え、接着剤や塗料、電子部品の封止剤、コンジット材料などに広く利用されている。しかしながら分解性に乏しく、廃棄処理や環境汚染などで問題となる。また、その多くは石油由来原料から合成されるため、資源枯渇の回避や二酸化炭素排出量の削減などの観点からも改善が求められる。一方、5員環カーボナートはアミン類と加熱することで優れた力学強度・電氣的安定性と分解性を持つヒドロキシウレタン型の化合物を生成することが知られている。そこで、生物由来原料から5員環カーボナートを持つ多官能性樹脂を合成し、アミン系硬化物を用いて熱硬化すれば、石油由来原料への依存度を低減しつつ、優れた機械・電気特性と分解性を併せ持つ樹脂硬化物が得られると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、環境汚染を引き起こすことなく、資源の枯渇の回避と二酸化炭素排出量の削減に寄与できる新しい硬化樹脂材料を創出することを目的としている。この目的達成のために、容易に入手可能なチラミンおよびレスベラトロール等を生物由来物質として取り上げ、それらを出発原料に利用して5員環カーボナート基を導入した3官能性の樹脂を合成し、その硬化反応と物性評価の検討を行った。

3. 研究の方法

チラミンは、赤ワインや熟成チーズ、チョコレート、ココアなどに多く含まれる化合物で、生体内では酵素によりアミノ酸チロシンから脱炭酸を経由して合成され、安価で大量に入手可能な生物由来の芳香族化合物である。また、レスベラトロールも赤ワインや赤ブドウの果皮に多く含まれるポリフェノールで安価大量に入手可能な生物由来芳香族化合物である。クエン酸は、柑橘類の皮などに含まれる脂肪族トリカルボン酸であるが、安価大量に入手可能で、3官能性カーボナート樹脂を合成するために有用なバイオマスである。

本研究においては、3種類のバイオベースカーボナート樹脂を合成する方法を確立し、それらの熱硬化反応が効率的に進行する条件の検討を行った。さらに、樹脂硬化物の基礎物性と化学分解性、酵素分解性に関する検討を行った。具体的には、生物由来物質を出発原料としてエピクロロヒドリンとの反応もしくは臭化アリルとm-クロロ過安息香酸の反応で3官能性エポキシドに変換した後、二酸化炭素を付加させることでカーボナート樹脂を合成する方法を検討した。次に、得られたカーボナート樹脂に対して種々のジアミンを用いて熱硬化反応が効率的に進行する条件を行った。また、得られた樹脂硬化物に関して、力学特性や接着強度などを評価するとともに、ガラス転移温度、熱分解温度などの熱特性を調べた。

4. 研究成果

1) レスベラトロールカーボナート樹脂

レスベラトロールに、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド存在下でエピクロロヒドリンと水酸化ナトリウムを作用させてレスベラトロールトリエポキシド(Res-TE)樹脂を合成した。得られたRes-TEのDMF溶液にLiBr触媒存在下で二酸化炭素を作用させることで目的とするレスベラトロールトリカーボナート(Res-TC)樹脂が得られた。Res-TCに4,7,13-トリオキサ-1,13-トリデカンジアミンを加え、60℃に加熱しながらよく練り混ぜて2枚のテフロン基板間に挟み100℃で24時間加熱したところ、均質なフィルム状硬化物が得られた。硬化物は、5%重量減少温度241℃、ガラス転移温度15.4℃、引張弾性率850MPa、破断強度38.3MPa、破断伸び0.068で、柔軟かつ丈夫で、比較的熱分解し易い材料であることがわかった。また、Res-TCとTODAの混合物を金属板の片末端に塗布し別の金属板をのせクリップ止めし100℃で24時間加熱して試験片を作成し、せん断接着強度を求めた。その結果、接着強度はステンレス板で9.6MPa、アルミニウム板で6.4MPaとなり、この硬化物が金属系被着体に対して高い接着強度を示すことがわかった。Res-TC/TODA硬化フィルムの小片(約10mm×20mm)を純水、Lipase(豚膵臓由来)、Lipase(糸状菌由来)、プロテアーゼ(ストレプトマイシン生産菌由来)の水溶液に35℃で7日間週間浸漬した後、生成フィルムを純水で洗浄後、膨潤したフィルムの含水重量を測定し吸水率を求めた。さらに、得られたフィルムを真空乾燥した後、乾燥重量を測定してフィルムの残存率を求めた。その結果、リパーゼ(豚膵臓由来)とプロテアーゼを用いた場合のフィルム残存率は、酵素なしの場合と比べて低下した。また、酵素を用いた場合すべてにおいて、酵素なしに比べて吸水率の増加が見られた。このことから、酵素を使用することによって、硬化物のネットワーク構造の崩壊が起こり、硬化物が分解することが示唆された。

2) チラミンカーボナート樹脂

チラミンとエピクロロヒドリン、触媒量のベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (TEBAC) を 40 で 48 時間攪拌後、NaOH 水溶液と触媒量の TEBAC を加えて 1.5 時間攪拌した。室温に放冷後、反応液を食塩水に注ぎ、有機物を酢酸エチルで抽出し、さらに有機層を食塩水で 2 回洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥、濃縮、真空乾燥を行い黄色粘性液体としてチラミントリエポキシド樹脂 (TTE) を得た。理想的な 3 官能性エポキシを仮定した粗収率は 50% であった。滴定により TTE 樹脂のエポキシ当量を求めたところ、152.1g/eq と見積もられた。チラミンエポキシ樹脂 (TTE) の N,N-ジメチルホルムアミド溶液を、LiB 存在下で二酸化炭素雰囲気中 100 にて 12 時間加熱攪拌し、室温に放冷後、反応液を食塩水に注ぎ、有機物を酢酸エチルで抽出し、さらに有機層を食塩水で 4 回洗浄し析出固体をアセトンで溶解し、得られた溶液を乾燥、濃縮することでチラミントリカーボナート樹脂 (TTC, カーボナート当量 196g/eq) が得られた。TTC に 4,7,10-トリオキサ-1,13-トリデカンジアミン (TODA) を加え 60 で混合後、テフロン型枠内に注液し昇温して 100 で 24 時間加熱し、フィルム硬化物 TTC/TOPDA を得た。同様の条件で、TTC と m-キシレンジアミン (mXDA) の混合物を加熱し、フィルム硬化物 TTC/mXDA を合成した。TODA 硬化物は mXDA 硬化物に比べて、熱分解温度が低く、柔軟な材料であった。TTC に TODA を加え 60 でよく混合した混合物をステンレス板 (50 × 100mm) の片端 (50 × 5mm) に塗布し、別のステンレス板にのせてクリップ止めた。同様に混合物をアルミ板 (50 × 100mm) の片端 (50 × 5mm) に塗布し、別のアルミ板にのせてクリップ止めた。両試験片を 100 で 24 時間加熱を行った後、引張試験機で各試験片のせん断引張強度を測定し接着強度を求めた。いずれの被着体に対しても接着性を示したが、接着強度は低い値で破壊形態は凝集破壊であった。これらの結果から、この硬化物は被着体への接着性は良好であるが、硬化物がゴム状で機械強度が低いため、接着力は低かったと考えられた。TTC 硬化物の酵素分解 TTC 硬化フィルムの小片 (約 20mm × 10mm) を 純水、Lipase (豚膵臓由来)、Lipase (糸状菌由来)、プロテアーゼ (ストレプトマイシン SM 生産菌由来) の水溶液に室温で 2 週間浸漬した後、フィルムの乾燥重量を測定して残存率を求めた。また得られたフィルムを再度純水に浸漬し、フィルムの吸水率を求めた。TODA 硬化物では糸状菌由来リパーゼとプロテアーゼによりフィルム残存率の低下と、吸水率の増加が見られ、これらの酵素で硬化物のネットワーク構造の崩壊が示唆された。一方、mXDA 硬化物はほとんど分解が進行しなかったが、これは mXDA 硬化物が室温でガラス状の硬い材料であるためだと考察された。

3) クエン酸カーボナート樹脂

クエン酸に対して DMSO 溶液中、炭酸カリウム存在下で臭化アリルを作用させることで、3 つのカルボキシル基をアリル化し減圧蒸留することでクエン酸トリアリル (CA-TA) を単離収率 63% で合成した。次に、得られた CA-TA にジクロロメタン溶液中でメタクロロ過安息香酸 (mCPBA) を室温で 7 日間作用させることでアリル基をエポキシ化し、粘ちょうな液体状のクエン酸由来 3 官能性エポキシド (CA-TE) 樹脂を合成した。粗収率は 83% であった。得られた CA-TE に対して、DMF 溶液中で触媒として臭化リチウムを添加し大気圧の二酸化炭素雰囲気下で 24 時間 80 に加熱し、エポキシ基のカーボナート化を行った。反応の後処理は、メチルエチルケトン抽出液に用いて純水と混合した後、分液することで行った。抽出液を濃縮、加熱真空乾燥 (70 /0.1mmHg) して、室温で固体状のクエン酸由来のトリカーボナート樹脂 CA-TC を粗収率 71% で合成した。次にジアミン硬化剤による CA-TC 樹脂の熱硬化反応の検討を行った。ジアミン硬化としては、トリオキシエチレンジアミン (TODA: 正式名称 4,7,10-トリオキサ-1,13-トリデカンジアミン) を用いた。50 に加熱して溶融した CA-TC に化学量論量の TODA を加え十分に練り混ぜた後、テフロン枠内に塗布し別のテフロン基板で覆い、80 で 24 時間加熱した。均質な CA-TC/TODA 硬化フィルムが得られた。

CA-TC/TODA 樹脂硬化物の熱物性を示差走査熱量分析 (DSC) と熱重量分析 (TGA) 測定により調べた。その結果、ガラス転移温度は -23.8 であると見積もられ、室温でゴム状の柔軟な材料であることがわかった。また、5% 重量減少温度は 223 であると見積もられ、比較的熱分解し易い材料であることが示唆された。硬化フィルムの引張試験を行った結果、引張弾性率 0.46MPa、破断強度 0.26MPa、破断伸び 0.68 と求まり、この硬化物は非常に柔軟でフレキシブルなゴム状材料であることがわかった。CA-TC/TODA 硬化物フィルムを、純水、リパーゼ (豚膵臓由来) 水溶液、リパーゼ (糸状菌由来) 水溶液、プロテアーゼ (ストレプトマイシン生産菌由来) 水溶液に室温で 14 日間室温浸漬後、純水で洗浄、真空乾燥して重量を測定し残存率を求めた。さらに、得られたフィルム試料を再度純水中に 24 時間浸漬し、得られた膨潤試料の重量を測定して試料の実験後吸水率を求めた。の純水 (酵素なし) では、試料の残存率が 75.8% となり、硬化物がほとんど分解せず、実験後の吸水率も 87% で低い値であった。のリパーゼ (豚膵臓由来) を用いた場合には、試料の残存率が 46.7% に減少しながら吸水率は 283% に急激に増加したことから、硬化物のネットワーク構造の分解が徐々に進行していることが示唆された。のリパーゼ (糸状菌) を用いた場合には、の純水での実験結果とほぼ同じで、酵素による分解はほとんど見られなかった。のプロテアーゼ (ストレプトマイシン生産菌由来) を用いた場合は試料が完全に溶解したことから、酵素分解反応が速やかに進行することがわかった。

以上の研究により、生物由来物質と二酸化炭素を利用して合成されるバイオベースカーボナート樹脂が環境調和型の新しい熱硬化性樹脂として有用であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 沖田 亮, 松本 幸三	4. 巻 45
2. 論文標題 クエン酸由来トリカーボナート (CA-TC) 樹脂の合成と樹脂硬化物の性質	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 0件）

1. 発表者名 沖田 亮, 松本 幸三
2. 発表標題 クエン酸を利用したバイオベースカーボナート樹脂の開発
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西岡 祐輝, 後藤 颯馬, 牧田 和真, 松本 幸三
2. 発表標題 芳香族系バイオベースカーボナート樹脂の合成と硬化
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 沖田 亮, 松本 幸三
2. 発表標題 クエン酸を利用したバイオベースカーボナート樹脂の開発
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 松本 幸三, 西岡 祐輝, 後藤 颯馬, 牧田 和真
2. 発表標題 芳香族系バイオベースカーボナート樹脂の合成と硬化反応
3. 学会等名 第71回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖田 亮, 松本 幸三
2. 発表標題 クエン酸を利用したバイオベースカーボナート樹脂の合成
3. 学会等名 第71回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 幸三, 野中 康平, 早田 隆晴
2. 発表標題 チラミンを出発原料としたバイオベースエポキシ樹脂の合成と性質
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牧田 和真, 松本 幸三
2. 発表標題 レスベラトロールを利用したバイオベースカーボナート樹脂の開発
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖田 亮, 松本 幸三
2. 発表標題 クエン酸から誘導されるバイオベースカーボナート樹脂の硬化反応と硬化物の物性
3. 学会等名 第72回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 竜樹, 西岡 祐輝, 松本 幸三
2. 発表標題 バイオベースカーボナート樹脂による易分解性ネットワーク材料の開発
3. 学会等名 第72回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 竜樹, 西岡 祐輝, 松本 幸三
2. 発表標題 易分解性ネットワーク材料を志向した芳香族バイオベースカーボナート樹脂
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 沖田 亮, 松本 幸三
2. 発表標題 クエン酸から合成したバイオベースカーボナート樹脂の硬化と硬化物の性質
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 沖田 亮, 松本 幸三
2. 発表標題 クエン酸を利用したバイオベースカーボナート樹脂の合成と硬化
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 沖田 亮, 松本 幸三
2. 発表標題 クエン酸を利用したバイオベースカーボナート樹脂の合成と硬化
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 竜樹, 西岡 祐輝, 松本 幸三
2. 発表標題 レスベラトロールを利用したバイオベースカーボナート樹脂の合成と硬化
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 木村俊範-監修, 松本幸三	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 バイオプラスチックの最新技術動向, 第15章, “バイオベースエポキシ樹脂”, pp165-174	

〔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
---------	---------