

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：82105

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20598

研究課題名（和文）ボトルブラシポリマーとの複合化によるバイオマスプラスチック材料の高機能化法の開発

研究課題名（英文）Development of Highly functionalization of biomass plastic materials by compounding with bottlebrush polymers

研究代表者

宮城 一真（Miyagi, Kazuma）

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・任期付研究員

研究者番号：60909266

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：ボトルブラシのような形状をした高分子であるボトルブラシポリマー（BBP）は、複合材料中でその表面に自発的に濃縮する特性（表面濃縮特性）を有することが報告されている。本研究では、木材主要成分であるセルロースの化学変換物（セルロース誘導体）を原料とするBBPの合成を確立した。さらに、機能性を持たせたBBPをバイオマスプラスチックと複合化し、BBPを表面濃縮させることで、バイオマスプラスチック材料を効果的に機能化する手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生物資源を原料とするプラスチックであるバイオマスプラスチックは、近年の環境問題解決の鍵を握る素材として注目を集めている。しかしながら、従来の石油プラスチックと比べると化学構造が限られるため、多様な機能発現は困難である。本研究成果は、ボトルブラシポリマーの表面濃縮特性を利用した様々な高機能バイオマスプラスチック材料の創出につながり、環境に優しい社会の実現に寄与することが期待される。

研究成果の概要（英文）：The macromolecules with bottlebrush-like architecture are called bottlebrush polymers (BBP). Previous studies reported that BBP spontaneously concentrate itself on the surface of its composite materials. This property of BBP is termed as surface segregation. In this research, we established synthesis of BBP from cellulose derivatives. Cellulose derivatives are chemically modified celluloses which is main component of wood. Furthermore, we developed a highly functionalization of biomass-plastic materials by compounding functionalized BBP with biomass-plastics and thus undergoing the surface segregation of BBP.

研究分野：バイオマス材料化学

キーワード：セルロース バイオマスプラスチック ボトルブラシポリマー 表面濃縮

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。

### 1. 研究開始当初の背景

近年、環境調和型の素材としてバイオマスプラスチックが注目を集めているが、合成高分子と比べると化学構造の多様性に乏しいため、多様な機能を付与するためには合成高分子との複合化が典型的な手法になる。しかしながら、多量の合成高分子を加えると材料中のバイオマスプラスチックの割合(バイオマス度)が低下することから、機能性とバイオマス度がトレードオフになる問題がある。一方、材料の表面は外部環境と最も迅速且つ頻繁に接触する部位であることから、少量の機能性成分をバイオマスプラスチック材料の表面に濃縮させることで、高機能と高バイオマス度の両立が実現し得る。

### 2. 研究の目的

主鎖と高密度な側鎖から成る分岐高分子であるボトルブラシポリマー(BBP、図1)は、複合材料中でその表面に自発的に濃縮する特性(表面濃縮特性)を有することが報告されている。そこで本研究では、機能性を持たせた少量のBBPをバイオマスプラスチックと複合化し、BBPの表面濃縮特性を利用したバイオマスプラスチック材料の高機能化法を開発する。材料のバイオマス度をより高めるため、本研究では木材主成分であるセルロースを主鎖としてBBPを合成する。さらに、具体的な機能材料の一例として、撥水性のバイオマスプラスチックフィルム の作製を試みる。

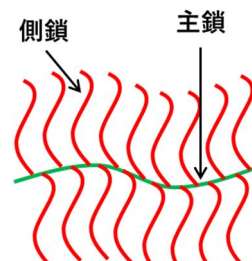


図1 ボトルブラシポリマーの模式図

### 3. 研究の方法

#### (1) セルロースを主鎖とするBBPの合成

セルロースを主鎖とするBBPは、まずセルロース誘導体に重合開始剤を導入し、それを起点にモノマーを重合する方法により、合成を試みた(図2)。セルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロース(HPC)と重合開始剤2-ブロモイソブチリルプロミドのエステル化反応により、重合開始剤で化学修飾されたHPC(BiB-HPC)を合成した。次に、BiB-HPCを重合開始点としてメチルメタクリレート(MMA)モノマーの重合を行うことにより、セルロースを主鎖、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を側鎖とするBBP(BBPMMA)の合成を行った。核磁気共鳴分光法(NMR)により合成試料の化学構造分析を、サイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱(SEC-MALS)により合成試料の分子量測定を行った。

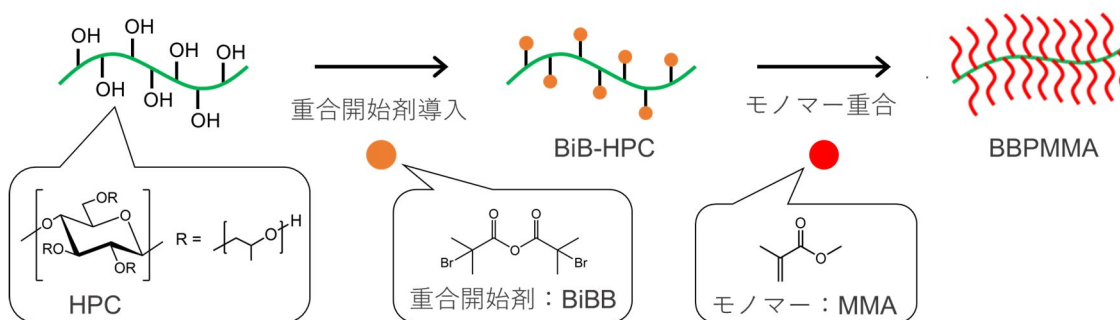


図2 セルロースを主鎖とするボトルブラシポリマーの合成

#### (2) バイオマスプラスチック/BBP複合フィルムの調製および構造・物性評価

バイオマスプラスチックの一種であるHPCと合成したBBPMMAを重量比7:3でジクロロメタンに溶解し、溶媒キャストにより複合フィルムを調製した。得られた複合フィルムを、全反射フーリエ変換赤外分光法(ATR-FTIR)を用いて分析し、BBPMMAの表面濃縮の有無を評価した。さらに、複合フィルムおよびHPCのみから成るフィルムに水を滴下し、濡れの度合いを観察することで、撥水性を定性的に評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) セルロースを主鎖とするBBPの合成

合成した試料のNMRスペクトルを図3に示す。PMMA由来のピークが顕著に見られたのに対し、HPC由来のピークは検出できないほど弱かったことから、高密度なPMMA側鎖を持つBBPMMAが合成できたことが明らかになった。SEC-MALSによって得られたクロマトグラム(図4)から、分子量は $2.0 \times 10^6$  g/mol、多分散度は2.5と算出された。

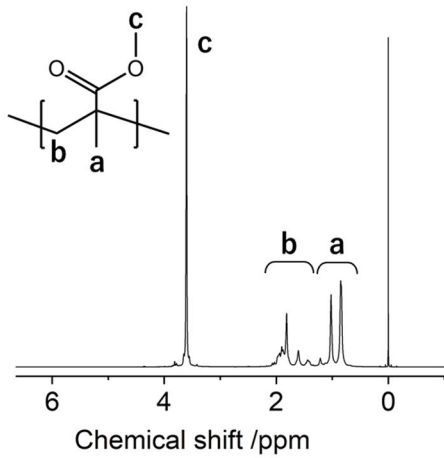


図3 合成したBBPMAのNMRスペクトル

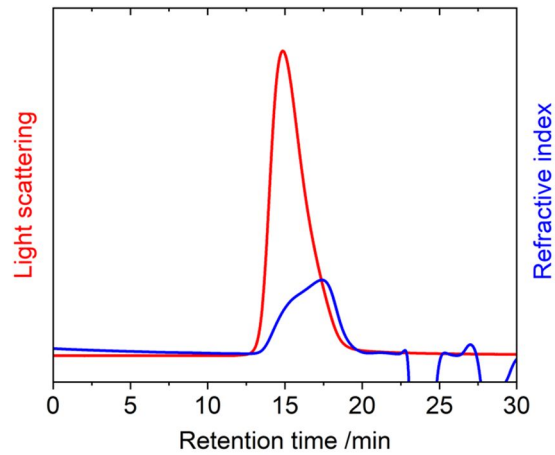


図4 合成したBBPMAのSEC-MALSクロマトグラム

(2) バイオマスプラスチック/BBP 複合フィルムの調製および構造・物性評価

HPC/BBPMA 複合フィルムのATR-FTIR スペクトルを図5に示す。赤線はプリズムにセレン化亜鉛 (ZnSe) を用いて測定したスペクトル、青線はプリズムにゲルマニウム (Ge) を用いて測定したスペクトルであり、後者の方がよりサンプルの表面を反映することができる。図5から、複合フィルムの表面では、BBPMA のカルボニル基に由来するピークの強度が増大した。したがって、BBPMA がフィルム中で表面濃縮特性を発現したと考えられる。

HPC/BBPMA 複合フィルムおよびHPCのみから成るフィルムに水を滴下した際の外観を図6に示す。複合フィルムはHPCフィルムに比べて水に濡れにくかったことから、BBPMA との複合によって撥水性が向上したことが定性的に明らかになった。

以上の結果から、BBPMA の表面濃縮特性を利用することにより、バイオマスプラスチックの機能化が可能であることが示唆された。本研究で得られた成果は、バイオマス度の高い高機能バイオマスプラスチック材料の創出につながり、SDGs やネット・エミッションゼロなどの環境面の課題実現に寄与することが期待される。今後の展望として、種々の分子構造のBBPの合成や、複合材料の接触角測定等による定量的な表面物性の評価により、BBPの分子構造と複合材料の表面構造・物性の関係をより詳細に明らかにし、高機能バイオマスプラスチック材料の設計指針を確立することが重要と考えている。

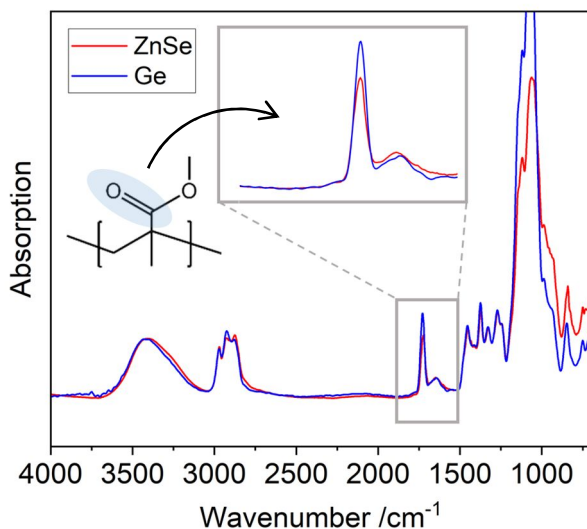


図5 HPC/BBPMA 複合フィルムのATR-FTIRスペクトル

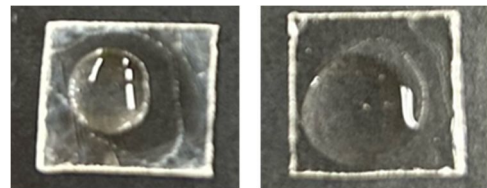


図6 水を滴下したHPC/BBPMA 複合フィルム(左)およびHPCフィルム(右)の外観

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|