

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710087

研究課題名(和文) バイオマス由来超分子ポリマーの創製と超分子構造による生分解性制御

研究課題名(英文) Construction of biobased supramolecular polymer and control of biodegradability by supramolecular structure

研究代表者

橘 熊野 (Tachibana, Yuya)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：60504024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：非可食バイオマス由来のフルフラールを出発物質として、新規バイオマス由来生分解性高分子を創生し、その物性および生分解性を評価した。また、末端に相補的相互作用を有する官能基を合成した2種類のバイオマスから合成できる生分解性高分子を合成した。末端官能基間の相補的相互作用によって自己集合をさせることで、高次構造が制御された超分子構造を有する生分解性高分子を創生した。自己集合挙動は、NMRスペクトル測定(DOSYスペクトル)および示差走査熱量測定によって証明した。また、外部刺激を加えることで、超分子構造が崩壊することを確認し、環境中での生分解制御に向けた基本的な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：First, Novel biobased and biodegradable polymers were synthesized from furfural produced from inedible biobased resources and their physical properties and biodegradability were evaluated.

Next, two kind of biobased-biodegradable polymers with functional groups on the end, which had complementary interaction, were synthesized. Self-assembly process formed by the complementary interaction between the functional groups on the end of polymer chain constructed supramolecular-biodegradable polymer of which higher-order structure was controlled by the interaction. Self-assembly process was evaluated by NMR spectra (DOSY spectra) and differential scanning calorimetry (DSC).

Furthermore, external stimuli deteriorated the supramolecular structure and this behavior indicates that the biodegradability of supramolecular-biodegradable polymer can be controlled by extra stimuli in environment.

研究分野：高分子化学

キーワード：循環再生材料設計 グリーンケミストリー 自己組織化高分子 環境関連高分子 高分子反応・分解
生分解性物質 高分子材料合成 非共有結合高分子

1. 研究開始当初の背景

(1) バイオマス資源

地球温暖化対策の二酸化炭素排出削減や化石資源の枯渇対策として、バイオマス資源が注目を集めている。化石資源を用いて供給されているエネルギーはバイオマスエネルギーに加え、太陽発電、風力発電などの自然エネルギーへと代替することが可能である。しかしながら、産業・日常生活に取って必要不可欠な高分子の炭素源の供給は、太陽や風力によるエネルギーでは現在の技術では不可能である。すなわち、バイオマス資源由来の有機化合物を用いた高分子の創成は、化石資源に依存しない環境調和型社会の構築にとって必須である(図1)。

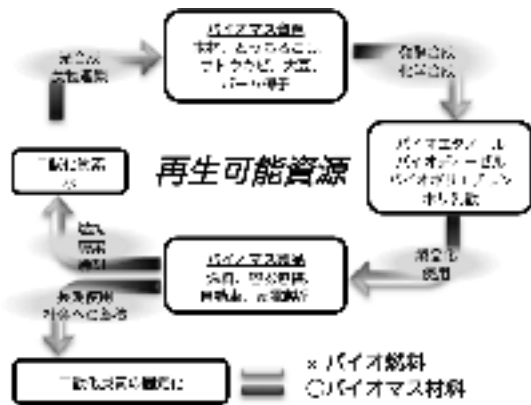


図1. バイオマス資源

(2) 生分解性高分子

図2に示すように、生分解性高分子は微生物により二酸化炭素にまで分解されるため、環境調和型材料の点から注目を集めている。しかしながら、生分解性制御が困難であるために、使用中に徐々に分解して性能が低下する、使用後の分解が特殊な環境下でしか分解しないなどの課題がある。それらを解決し、使用中は分解しないが使用後に自在に分解を開始することができる生分解性材料の開発が、生分解性高分子の研究者にとって究極の目標である。



図2. 生分解性プラスチック

(3) 超分子ポリマー

一方、超分子ポリマーは分子間相互作用やトポロジカルな結合を利用することで構築される新規材料として注目されている。特に、超分子構造の構築と崩壊は可逆的な反応で有り、外部刺激によって制御することが可能である。

2. 研究の目的

(1) 非可食バイオマス資源であるフルフラールからの新規バイオマス由来生分解性高分子の創成

19世紀からヘミセルロースの脱水反応によって工業製造されるフルフラールは、近年になり、非可食バイオマス資源由来化成品の出発化学物質として注目を集めている。そこで、フルフラールからオキサピシクロ骨格を有する酸無水物を合成し、それを用いたポリエステル合成と生分解性の評価を行う新規バイオマス由来生分解性高分子の創成と生分解性評価を実施した。

(2) バイオマス由来生分解性超分子ポリマーの創成と外部刺激による分解

バイオマス資源から生産されるポリ乳酸(PLA)は環境調和型材料として注目されており、汎用高分子の代替材料としての利用が検討されている。一方で、耐熱性の問題から用途が限定されている。PLAステレオコンプレックス(sc-PLA)結晶相形成は融点かが220℃以上に向上するため、PLAの耐熱性改善の有望な手段である。しかし、sc-PLA結晶相形成は完全には優先的ではなく、PLLA同士、PDLA同士が集合した融点が180℃以下のホモコンプレックス(hc-PLA)結晶相を形成する。その結果、hc-PLA結晶相がsc-PLA結晶相の耐熱性向上の効果を打ち消す。これは、ステレオコンプレックスを形成する相互作用が弱いためである。そこで、「より強い」相補的相互作用を導入して、PLLAとPDLAを強制的に近づけることでsc-PLA結晶相を優先的に形成できると予想される。また、相補的相互作用は、温和な外部刺激によって容易に可逆的に開裂・再結合が可能であり、外部刺激によってsc-PLA形成結晶相のon-off制御が可能になると予想される。

そこで、末端官能基間に働く酸塩基の相補的イオン対の自己集合によって形成されるPLAステレオイオンコンプレックス(sic-PLA)において、塩基性官能基およびPLAのエステル結合の方向性による違いを評価しながら、sc-PLA結晶相が優先形成するかを検討した(図3)。また、弱酸・弱塩基を用いてイオン対の形成阻害と、それによるsic-PLAの形成阻害能を評価した。

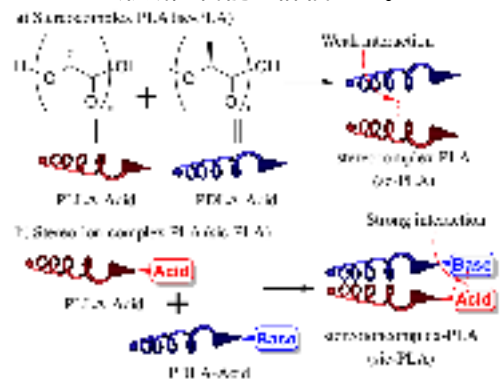


図3. ステレオイオンコンプレックス(sc-PLA)の概念図

以上の項目を実施することで、新規バイオマス由来生分解性高分子の創成と超分子構造制御による生分解性制御を目標に研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 非可食バイオマス資源であるフルフラールからの新規バイオマス由来生分解性高分子の創成

バイオマスから製造されていることを確認している市販のフルフラールから、5段階でオキサピシクロ骨格含有酸無水物 OBCA を合成した(図4)。OBCA と α,ω -ジオールをチタン酸イソプロポキド存在下、160 °C、1 Pa 以下で脱水縮合をして、ポリオキサピシクレート POBC を合成した(図4)。POBC の化学構造は、各種 NMR、MALDI-TOF-MS により決定した。熱的性質は示差走査熱量測定(DSC)によって評価した。110 °C、15 MPa の条件で熱プレス成形することで、厚さ 0.10 mm のフィルムを作成した。フィルムの透過率評価には紫外可視吸収スペクトルを用い、結晶化度評価には X 線回折(XRD)を用い、力学的特性評価には引張試験を用いた。また、生分解性評価には、クリアゾーン法および生物化学的酸素要求量(BOD)生分解度測定を用いた。

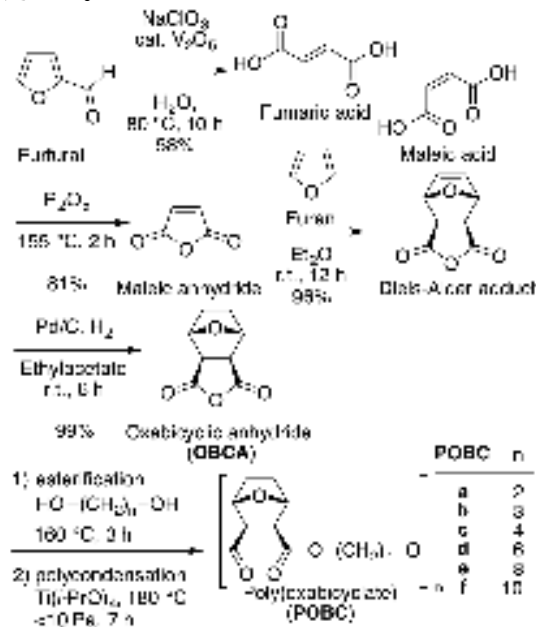


図4. フルフラールからの POBC 合成

(2) バイオマス由来生分解性超分子ポリマーの創成と外部刺激による分解

酸性末端官能基を有する PLA として、カルボン酸を有する PLLA-COOH と PDLA-COOH、および、結合の方向性が反対の HOOC-PLLA を合成した。末端が塩基性の PLA として、ピリジン環を有する PDLA-Py、1 級アミンを有する PDLA-NH₂ を合成した(図5)。sc-PLA および sic-PLA 形成の組み合わせを表1に示す。溶液中でのイオン対による自己集合と sc-PLA 優先形成の評価を

DOSY スペクトルを用いた拡散係数測定で行った。固体中でのイオン対による自己集合と sc-PLA 優先形成の評価を、DSC を用いた融解・結晶化ピークの測定で行った。また、外部刺激による sc-PLA 形成の on-off 制御は、弱酸として酢酸を、弱塩基としてトリエチルアミンの添加によって行い、DSC および DOSY スペクトル測定により、イオン対自己集合と sc-PLA 形成阻害挙動を評価した。

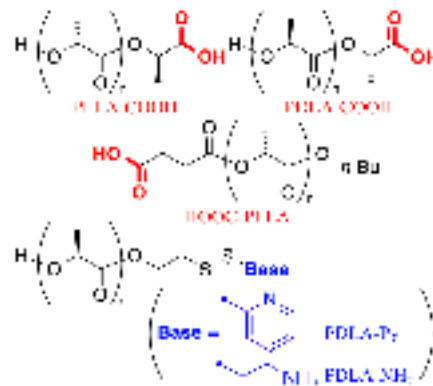


図5. 使用した PLA 類の化学構造

表1. 調整した sc-PLA の組み合わせ

sc-PLA	PLLA	PDLA
TT-sic-PLA	PLLA-COOH	PDLA-COOH
TT-sic-PLA-Py	PLLA-COOH	PDLA-Py
TT-sic-PLA-NH ₂	PLLA-COOH	PDLA-NH ₂
TH-sic-PLA	HOOC-PLLA	PDLA-COOH
TH-sic-PLA-Py	HOOC-PLLA	PDLA-Py
TH-sic-PLA-NH ₂	HOOC-PLLA	PDLA-NH ₂

4. 研究成果

(1) 非可食バイオマス資源であるフルフラールからの新規バイオマス由来生分解性高分子の創成(5. 主な発表論文等「雑誌論文」参照)

各種 NMR 測定および MALDI-TOF-MS の結果から、POBC の構造には直鎖構造以外の環状構造が含まれていることが示唆された。DSC 測定において各 POBC は吸熱ピークおよび発熱ピークを示さないことから、各 POBC は非晶性高分子であることを示している。POBC-b の引張強度は 0.12 N/mm²、破断伸びは 1970%であり、POBC-c の引張強度は 4.75 N/mm²、破断伸びは 320%であった(図6)。POBC-c は 350~1100 nm の範囲において 80% 以上の透過率を有しており、可視光領域において高い透明性を示した。BOD 生分解性試験による生分解性評価の結果(図7) 各 POBC は生分解性を有していた。以上より、非可食バイオマス資源であるフルフラールから POBC を合成し、それを重合することで、透明で柔軟性を有するバイオマス由来新奇生分解性高分子を創成するに至った。

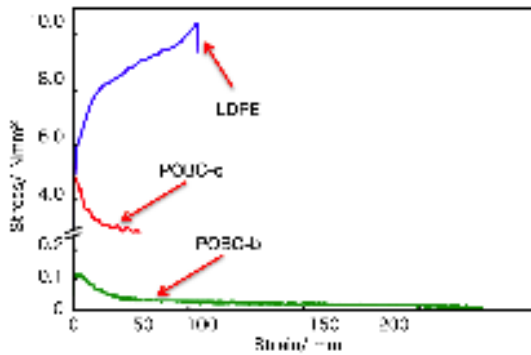


図6．応力ひずみ曲線

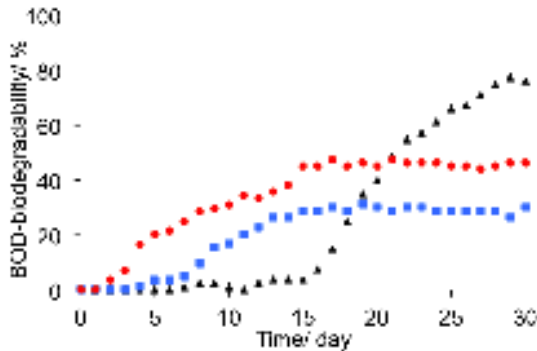


図7．POBC-c (赤)、1,4-ブタンジオール (黒)、オキサビシクロジカルボン酸 (青) の BOD 生分解度

(2) バイオマス由来生分解性超分子ポリマーの創成と外部刺激による分解 (5. 主な発表論文等「雑誌論文」参照)

DOSY 測定から求めた各 PLA および sc-PLA の拡散係数を表2に示す。拡散係数が小さいほど分子量が大きいことを示している。sc-PLA 形成に用いた PLA の分子量は約5万であり、その拡散係数はほぼ一定である。また、PLLA-COOH と PDLA-COOH を混合した sc-PLA においては、溶液中で相互作用が無いために拡散係数に変化はないために拡散係数に変化はない。一方、酸塩基イオン対を形成する sic-PLA の拡散係数が小さくなり、その値は分子量10万の PLA とほぼ同じである。すなわち、相補的イオン対は溶液中で形成し、PLLA と PDLA を自己集合させていることを示している。

固体中での挙動を評価するため、ジクロロメタン溶液中で sc-および sic-PLA を形成させた後、キャスト法で作成したサンプルの示差走査熱量測定 (DSC) 測定結果を図8に示す。相補的イオン対を有しない sc-PLA では hc 相と sc 相の二つの吸熱ピークが観察されており、sc-PLA 形成と同時に hc-PLA も形成している。一方、sic-PLA では末端塩基性官能基の違いに関わらず、sc-PLA のみの吸熱ピークが観察された。このことは、相補的イオン対形成によって sic-PLA が自己集合を形成し、sc-PLA 結晶相が優先的に形成したことを示している。また、各 sic-PLA に酸もしくは塩基を添加した後に DSC 測定を行うと、hc-PLA

および sc-PLA に由来する吸熱ピークが観察された。これは、外部刺激である弱酸もしくは弱塩基によって、相補的イオン対が解離し自己集合が起こらず、ステレオコンプレックス結晶相が優先的に形成しなかったことを示している。

表2．各 PLA のスピン-格子緩和時間 (T1) と拡散係数(DC)

PLA	T1 / ms		DC / (10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹)	
	CH ₂	CH	CH ₂	CH
PLLA-COOH	0.72	2.29	4.63	5.92
PDLA-COOH	0.73	2.34	3.89	5.57
PDLA-COOH	0.71	2.26	1.57	1.25
PDLA-Py	0.73	2.37	3.64	5.31
PDLA-NH ₂	0.73	2.23	4.27	5.06
T-sc-PLA	0.74	2.33	4.53	5.7
T-sc-PLA-Py	0.73	2.29	1.5	1.28
T-sc-PLA-NH ₂	0.72	2.29	2.13	2.19

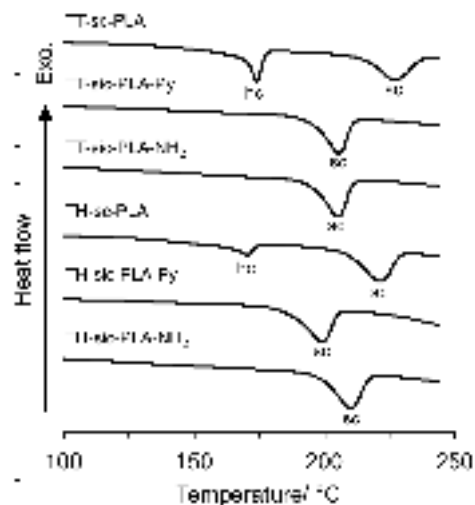


図8．sc-および sic-PLA の DSC チャート

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Yuya Tachibana, Hitomi Takayama, and Ken-ichi Kasuya, Poly(lactide) Stereocomplexation Facilitated by the Self-Assembly of Complementary Ion Pairs at the Terminal Group, *Polym. Degrad. Stab.*, **112**, 185-191 (2015). 査読有

10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.003

Yuya Tachibana, Masayuki Yamahata, and Ken-ichi Kasuya, Synthesis and Characterization of Renewable Polyester Containing Oxabicyclic Dicarboxylate Derived from Furfural, *Green Chem.*, **15**, 1318-1325 (2013). 査読有

10.1039/C3GC36938B

[学会発表] (計 22 件)

Yuya Tachibana, Biobased Polymers

synthesized from furfural, The 1st International Symposium on Biological Science and Technology 2015 (ISBT2015), Kaohsiung City, Taiwan, (18th Mar. 2015)
Yuya Tachibana, Masayuki Yamahata, Saori Kimura, Koji Nagayama, Hirofumi Ichihara, Junko Torii, Ken-ichi Kasuya, Bio-based Polymers Derived from Furfural, The 22nd annual meeting of BioEnvironmental Polymer Society, Kansas City, USA, (15th Oct. 2014)

橘熊野, 山畑 雅之, 市原 裕史, 粕谷 健一, フルフラール由来新規生分解性高分子材料の創成, 平成 26 年度繊維学会年次大会(創立 70 周年記念大会), 東京都, 2014 年 06 月 12 日

橘熊野, 山畑 雅之, 粕谷 健一, バイオマス由来フルフラールから生分解性を有するオキサビシクロ骨格含有ポリエステル合成, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋市, 2014 年 03 月 30 日

Yuya Tachibana, Masayuki Yamahata, Ken-ichi Kasuya, Synthesis of renewable polyester containing oxabicyclic dicarboxylate derived from furfural as inedible biomass American Chemical Society 247th National Meeting, Dallas, USA, (18th Mar. 2014)

橘熊野, 山畑雅之, 木村沙織, 粕谷健一, フルフラール由来オキサビシクロ骨格含有ポリエステルの合成と生分解性, 第 62 回高分子討論会, 金沢, 2013 年 09 月 11 日,

Yuya Tachibana, Masayuki Yamahata, Ken-ichi Kasuya, Synthesis and Characterization of Renewable Polyester Containing, 第 62 回高分子学会年次大会, 京都, 2013 年 05 月 29 日

その他 15 件

〔図書〕(計 2 件)

橘熊野, 他, 最新 材料の性能・評価技術, 宮入裕夫(編), 産業サービスセンター, 東京都, 665-672 (2014).

橘熊野, 他, 進化する医療用バイオベースマテリアル, 監修: 大矢祐一, 相羽誠一, シーエムシー出版, 東京都, 31-42 (2015).

〔その他〕

ホームページ等

<http://greenpolymer.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橘熊野 (TACHIBANA, Yuya)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号: 60504024