

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288080

研究課題名(和文)木質バイオマスを原料とする高機能性プラスチックの開発

研究課題名(英文) Development of polymers with good mechanical properties and functionalities from wood biomass

研究代表者

吉江 尚子 (Yoshie, Naoko)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20224678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスを原料として生産可能なフランジオールをジカルボン酸とともにポリエステル化し、フラン/マレイミド間の熱可逆反応により架橋して得られるネットワークポリマーの高機能/高性能化を検討した。フランポリエステル共重合化と5種類の架橋剤の利用により、剛性材料から延性材料まで、バリエーションに富んだ有用材料群を得た。また、書き換え可能な多形状記憶樹脂の加工法を開発するとともに、ガラス転移温度と修復性の関係に着目して、50℃という穏やかな加熱で20 MPaを超える破断強度を回復できる材料を開発した。

研究成果の概要(英文)：Bis(hydroxymethyl)furan, which is easily produced from carbohydrates available from biomass, was polymerized with biobased di carboxylic acids to obtain polyesters, which were further crosslinked with bis-maleimides by thermally reversible Diels-Alder reaction. Mechanical property enhancement of the network polymers were conducted through the comparison of the ones crosslinked with five different bismaleimides and the ones obtained by copolymerization with other biobased monomers. We also analyzed the relationship between glass transition temperature and self-healing ability of the network polymers and developed an efficient way to produce relatively tough materials with high healing ability under mild conditions, such as at 50 degree C. Further, a very simple method to fabricate multishape memory films with flexible design capabilities from the network polymer was proposed.

研究分野：環境高分子材料

キーワード：バイオベース 動的架橋 修復性ポリマー 形状記憶ポリマー フラン誘導体

## 1. 研究開始当初の背景

セルロースやヘミセルロースから化学変換により得られるフラン化合物は、その反応性の高さから化学原料やバイオ燃料として期待を集めている。フラン化合物の重合は十分な高分子化が難しく、実用的な性能のポリマーは得られていない。

研究代表者らは本研究の開始までに、プレポリマーを動的結合により連結し、リサイクル性、熱による硬質/軟質間の物性変換性、及び、修復性を有する機能性材料を開発してきた<sup>1,2</sup>。また、バイオマスを原料として生産可能なフランポリマーについても検討を開始し、2,5-ビスヒドロキシメチルフラン[BHF]とコハク酸から得たポリエステル[PFS]をビスマレイミド[M<sub>2</sub>]により可逆架橋したネットワークポリマー[PFS/M]が良好な力学特性を有していること、架橋度が低い場合には、自己修復性（室温における自発的な修復性）やビスマレイミド溶液を修復剤とする修復性を有することを明らかにしていた<sup>3</sup>。

## 2. 研究の目的

本研究では、これらの研究で得た知見に基づき、PFS 及びバイオマス生産可能なモノマーと PFS の共重合体を、フランとマレイミドの Diels-Alder(DA)反応を用いて架橋し、高機能/高性能材料を得る。架橋剤と架橋度の調整によって、剛性材料から延性材料まで、バリエーションに富んだ有用材料群を得るとともに、DA 反応の可逆性を利用して、修復性などの新たな機能も持たせる。

## 3. 研究の方法

### (1) PFS架橋体の化学構造多様性の拡張

PFSに対して、①バイオベースモノマーで

あるブタンジオールやプロパンジオールを共重合させ、あるいは、②可逆架橋に様々な M<sub>2</sub>を用いて、化学構造と材料性能・機能性の関係を明らかにするとともに、多様な材料群を得る。

### (2) 新たな機能性の探求

PFS/Mのガラス転移温度[T<sub>g</sub>]がフラン/マレイミドの存在比(M/F比)に依存して大きく変化する。PFS/Mの架橋度を追加的に上げる方法(追架橋法)を検討して、一つの試料内に異なるT<sub>g</sub>を持つ領域をつくり出し、多形状記憶樹脂とする。

### (3) 修復性能の向上

動的結合を利用した修復材料は幅広く検討されているものの、室温自発修復（または通常の使用環境で得やすい低刺激による修復）と良好な機械強度の両立は未解決課題として残されている。修復に必要な温度条件を、材料のガラス転移温度との比較から詳細に検討し、強度の修復性の両立を目指す。

## 4. 研究成果

### (1) PFS 架橋体の化学構造多様性の拡張①：様々な M<sub>2</sub>を用いた PFS の架橋

PFS を、マレイミド間のリンカーの異なる 5 種類の M<sub>2</sub> で架橋して、熱可逆性のネットワークポリマー、PFS/M を作成した。これらの物性を分析し、比較したところ、M<sub>2</sub> の分子構造が熱物性や機械特性に大きな影響を与えることを明らかにした(図 1)。この結果を、本研究以前の成果である、PFS に対する M<sub>2</sub> 添加量(またはマレイミド/フラン比=M/F 比)依存性と組み合わせることにより、多様性に富んだ材料を得ることができる。また、M<sub>2</sub> の分子構造は架橋体の修復性にも大きな影響を

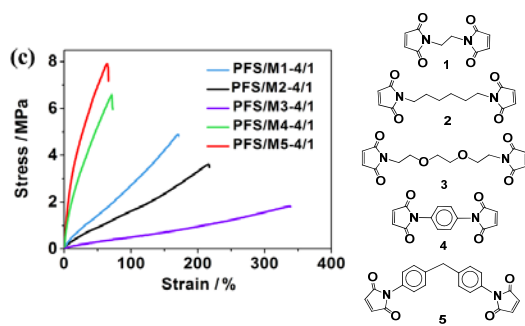


図1 各種  $M_2$  で架橋した PFS/M の応力-ひずみ曲線。F/M 比=4/1

与え、柔軟性の高い  $M_2$  を用いた場合には、破断面を接触させると室温で接合する自己修復性(室温自発修復性)を持つことがわかった。

## (2) 新たな機能性の探求：PFS/M の多形状記憶性

PFS/M は多数の形状を段階的に変換可能で、かつ、一時形状と永久形状の双方を書き換え

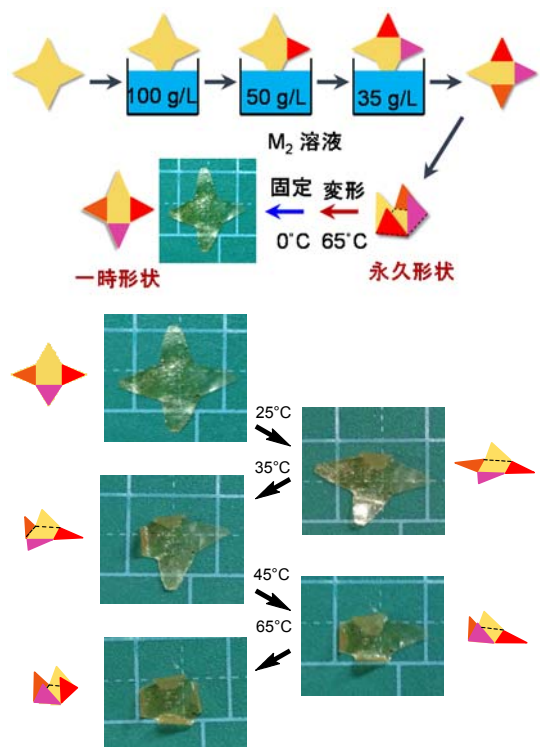


図2 PFS/M の追架橋による多形状記憶樹脂の作成(上)と形状回復の様子(下)

可能な自由度の高い多形状記憶樹脂に加工することができる(図2)。PFS/M の  $T_g$  は架橋密度に応じて大きく変化する。また、M/F 比の小さな PFS/M フィルムを部分的に濃度の異なる  $M_2$  溶液に浸すと、架橋度の異なる複数の領域からなるフィルムを容易に加工できる。これは、言架橋密度領域ごと、つまり、異  $T_g$  領域ごとに異なる温度で形状回復する多形状記憶フィルムである。更に、架橋の可逆性により、永久形状も書き換え可能である。

## (3) PFS 架橋体の化学構造多様性の拡張②：PFS の共重合化

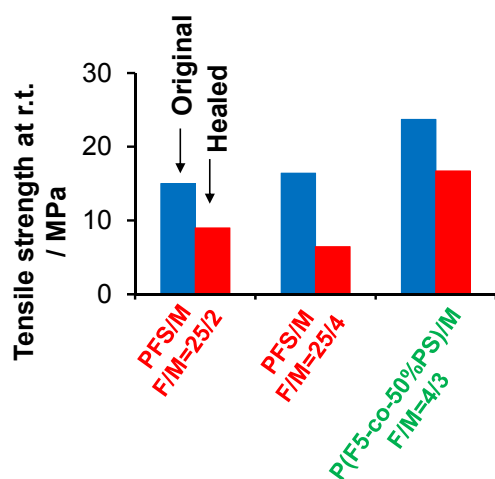
PFS の重合時にモノマーとして 1,4-ブタンジオールを加えた共重合体ポリ(フランジメチレンサクシネート-co-ブチレンサクシネート)[P(FS-co-BS)]も、ビスマレイミドで可逆架橋[P(FS-co-BS)/M]することにより、硬いプラスチックから柔軟なエラストマーまで、様々な機械特性を有する材料となる。P(FS-co-BS)も、BS 含量や M/F 比を調整すると自己修復性を持たせることが可能であった。また、溶媒による膨潤や加熱により修復性が向上することも確認した。

PFS/M 及び P(FS-co-BS)/M の検討結果より、より柔軟なモノマーの導入が性能と機能のバランスの取れた材料合成に役立つと考え、1,3-プロパンジオールを導入した共重合体ポリ(フランジメチレンサクシネート-co-プロピレンサクシネート)[P(FS-co-PS)]も合成した。FS 含率 50 mol% の共重合体において P(FS-co-BS)と比較したところ、P(FS-co-PS)では強度と修復性に明確な向上が認められた。

## (4) 修復性能の向上

さらに、F/M 比や共重合組成を様々に変えた PFS/M と P(FS-co-PS)/M を用意し、修復性

の温度依存性を検討した。いずれの架橋体においても  $T_g + 15^\circ\text{C}$  以上の温度でおおむね良好な修復性を発揮することを明らかにした。修復に  $T_g$  以上の温度が必要であることは、従来から広く研究者に認識されてきたが、必要な最低温度を定量化する試みは初めての物である。この結果として、 $T_g$  が室温直下の架橋体では、室温において 10 MPa を超える破断強度を保ちながら、 $50^\circ\text{C}$  という穏やかな加熱で修復できることが明らかとなった(図 3)。ガラス転移温度に注目した材料設計により、破断強度が 20 MPa を超える材料を  $50^\circ\text{C}$  加熱で修復



することにも成功した。

図 3 修復前後の破断強度の比較。完全に破断した試料の破断面を接触させ、 $50^\circ\text{C}$  に放置することにより修復した。破断強度は室温で測定。各試料の  $T_g$  は、左から  $21^\circ\text{C}$ 、 $33^\circ\text{C}$ 、 $28^\circ\text{C}$

<引用文献>

- ① 吉江尚子, 可逆反応性テレケリックスプレポリマーから合成したネットワークポリマーの機能, 日本接着学会誌, 45, 399-403, 2009.
- ② 吉江尚子, 動的結合を利用した修復性高

分子材料 — 自己修復性のための分子運動性制御 —, 化学と工業, 65(4), 311-313, 2012.

- ③ Chao Zeng, Hidetake Seino, Jie Ren, Kenichi Hatanaka, Naoko Yoshie Bio-based furan polymers with self-healing ability, *Macromolecules*, 46(5), 1794-1802, 2013.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計7件)

- ① 吉江尚子, 力づくで進める化学反応とそれを利用した機能性高分子材料, 化学と教育, 査読有, 64, 102-106, 2016.
- ② 吉江尚子, ポリフランジメチレンサクシネートのビスマレイミドによる架橋体の修復性-架橋剤の柔軟性と架橋密度がポリマーの修復性に与える影響-, ファインケミカル, 査読有, 43(12), 21-27, 2014.
- ③ 吉江尚子, 植物由来フランジオールをつかってつくる構造/機能デザイン性の高いネットワークポリマー, バイオプラジャーナル, 査読無, No.56, 11-14, 2014.
- ④ 吉江尚子, バイオベース生産可能な修復性ネットワークポリマー, 高分子学会超分子研究会アニュアルレビュー, 査読無, 2015, 35.
- ⑤ Chao Zeng, Hidetake Seino, Jie Ren\*, and Naoko Yoshie\*, Polymers with Multishape Memory Controlled by Local Glass Transition Temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(4), 2753-2758, 2014.
- ⑥ Tabito Ikezaki, Reishi Matsuoka, Kenichi Hatanaka, and Naoko Yoshie\*, Biobased poly(2,5-furandimethylene succinate-co-butylene succinate) crosslinked by reversible Diels-Alder reaction, *J. Polym. Sci. A: Polym.*

*Chem.*, 52(2), 216–222, 2014.

- ⑦ Chao Zeng, Hidetake Seino, Jie Ren, Kenichi Hatanaka, and Naoko Yoshie\*, Self-healing bio-based furan polymers cross-linked with various bis-maleimides, *Polymer*, 54(20), 5351–5357, 2013.

[学会発表] (計25件)

- ① °吉田祥麻, 江島広貴, 吉江尚子, フラン環を有するバイオベースポリマーを利用した高強度修復材料の開発, 高分子学会 15-3 エコマテリアル研究会, 2016.3.4, 東京大学 (東京都目黒区).
- ② Naoko Yoshie, Functional Materials from Bio-based Furan Polymers, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), 2015.12.17, Honolulu (USA).
- ③ Naoko Yoshie, Covalently Cross-linked Dynamic Polymers from Bio-based Furan, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), 2015.10.20, パシフィコ横浜 (横浜市).
- ④ °吉田祥麻, 江島広貴, 松岡浩司, 吉江尚子, バイオベースフランを原料とする修復性ポリマー材料, 第64回高分子討論会, 2015.5.28, 東北大学 (仙台市).
- ⑤ Naoko Yoshie, Dynamic Covalent Polymers from Bio-based Furan, The 5th International Conference on Bio-Based Polymers (ICBP2015), 2015.6.2, Singapore.
- ⑥ °吉田祥麻, 江島広貴, 松岡浩司, 吉江尚子, バイオベースフランポリマーを基盤とした自己修復材料の合成と特性評価, 第64回高分子学会年次大会, 2015.9.16, 札幌コンベンションセンター (札幌市).
- ⑦ 吉江尚子, 動的結合を利用した自己修復性エラストマー, 日本ゴム協会第211回ゴム技術シンポジウム, 2015.3.13, 東京電業会館 (東京都港区).
- ⑧ Naoko Yoshie, BioBased Furan Polymers with Self-healing Ability, 2015 EMN Meeting on Polymer, 2014.1.8, Orland (USA).
- ⑨ Naoko Yoshie, Biobased Furan Polymers with Self-healing Ability and Shape Memory, 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8) Thailand-Japan Polymer Initiative Session, 2014.12.15, Bangkok (Thailand).
- ⑩ 吉江尚子, Diels-Alder 反応を利用した修復性バイオベースポリマー, 高分子学会東北支部会員増強講演会, 2014.11.21, 秋田大学 (秋田市).
- ⑪ 吉江尚子, 動的結合を有する自己修復性高分子, 日本ゴム協会第117回配合技術研究分科会, 2014.11.13, 日本ゴム協会(東京都港区).
- ⑫ 吉江尚子, 動的結合を有するネットワークポリマーの機能性, 高分子学会第87回千葉地域活動高分子研究交流講演会, 2014.11.11, 日本大学生産工学部 (千葉県習志野市).
- ⑬ 吉江尚子, 動的結合で架橋したネットワークポリマーの機能性, 新化学技術推進協会先端化学・材料技術部会新素材分科会講演会, 2014.9.8, 新化学技術推進協会 (東京都千代田区).
- ⑭ Naoko Yoshie, Biobased Furan Polymers with Unique Functionalities, IUPAC World Polymer Congress(Macro2014), 2014.7.7, Chiang Mai (Thailand).

- ⑮ 吉江尚子, 動的結合を利用した修復性ポリマー材料 – 室温自発修復の条件と可能性 –, 第52回高分子材料自由討論会, 2014.6.24, 華やぎの章慶山 (山梨県笛吹市).
- ⑯ 吉江尚子, 動的結合を有する高分子の修復挙動, 第63回高分子学会年次大会特別セッション「高分子・今・未来」, 2014.5.30, 名古屋国際会議場 (名古屋市).
- ⑰ 吉江尚子, 動的結合を利用した修復性高分子材料, 高分子同友会第37回総合講演会プログラム, 2014.4.23, 化学会館 (東京都千代田区).
- ⑱ 吉江尚子, 動的結合を利用した修復性高分子材料 – 室温自発修復のための必要条件は何か –, 日本化学会第94春季年会ATPセッション, 2014.3.27, 名古屋大学 (名古屋市).
- ⑲ °Naoko Yoshie, Chao Zeng, Tabito Ikezaki, Hidetake Seino, Jie Ren, Kenichi Hatanaka, Biobased furan polymers with self-healing ability, International Symposium for Green-Innovation Polymers (GRIP2014), 2014.3.6, 近江町交流プラザ (金沢市).
- ⑳ Naoko Yoshie, Healing Polymers Based on Dynamic Bonds, Japan-Korea Joint Symposium 2013, 2013.10.31, 東京工業大学 (東京都目黒区).
- 21 Chao Zeng, Hidetake Seino, Jie Ren, Kenichi Hatanaka, °Naoko Yoshie, Biobased Network Polymers with Self-Healing Ability, 9th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-IX) & 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXIII), 2013.10.19, Shanghai (China).
- 22 Chao Zeng, Hidetake Seino, Jie Ren, Kenichi Hatanaka, °Naoko Yoshie, Healing Properties of Bio-based Furan Polymers, The 4th International Conference on Biobased Polymers (ICBP2013), 2013.9.27, Seoul (Korea).
- 23 °丹羽慶貴, 曾超, 清野秀岳, 任杰, 畑中研一, 吉江尚子, ビスマレイミドにより架橋したバイオベースフランポリマーの機能性, 第62回高分子討論会, 2013.9.12, 金沢大学 (金沢市).
- 24 Chao Zeng, Hidetake Seino, Jie Ren, Kenichi Hatanaka, °Naoko Yoshie, Bio-Based Furan Polymers with Self-Healing Ability, 4th International Symposium on Thermosets (Baekeland 2013), 2013.6.26, Niagara (USA)
- 25 °池崎旅人, 畑中研一, 吉江尚子, フラン含有バイオベースポリマーの共重合化による物性制御, 第62回高分子学会年次大会, 2013.5.30, 京都国際会議場(京都市)
- 〔図書〕 (計2件)
- ① 吉江尚子他, NTS, 高分子ナノテクノロジーハンドブック, 2014, 434-439.
- ② 吉江尚子他, 技術情報協会, 架橋の反応・構造制御と分析事例集-架橋プロセスの設計・架橋剤の配合-, 2014, 9章1節.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
吉江尚子 (YOSHIE Naoko)  
東京大学・生産技術研究所・教授  
研究者番号: 20224678
- (3) 連携研究者(H25年度)  
清野秀岳 (SEINO, Hidetake)  
東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号: 50292751