

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26740040

研究課題名(和文) 含複素環型バイオマスプラスチックの創製と極限材料物性評価に基づく高性能化

研究課題名(英文) Creation of Biomass Plastics with Hetero-Cyclic Structure and Their Property Improvements by Estimating Ultimate Material Properties

研究代表者

丸林 弘典 (Marubayashi, Hironori)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：00723280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、主鎖に環状構造を有する種々のバイオマスプラスチックを合成し、その化学構造から固体構造まで一貫通貫に制御し、構造学的見地から高性能化を達成することを目的とした。環状構造とアルキレン鎖長の異なる種々のバイオマスプラスチックについて、自立フィルムを形成可能な高分子量体を合成し、その熱物性を評価し、放射光X線を用いて詳細な固体構造解析を行った。さらに、理論的に取り得る最大の融点、平衡融点を決定し、固体構造制御と高性能化のための尺度として用いた。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed to synthesize various biomass plastics having a cyclic structure in the main chain, control the polymer structure all at once from the chemical structure to the solid-state structure, and achieve high performance from the structural point of view. For various biomass plastics differing in cyclic structure and alkylene chain length, high molecular weight polymers capable of forming a free-standing film were synthesized, their thermal properties were evaluated, and detailed solid-state structure analysis was carried out using synchrotron X-rays. Furthermore, the equilibrium melting point, i.e., the maximum melting point that can be theoretically expected, was determined for various biomass plastics and used as a scale for solid-state structure control and high performance.

研究分野：高分子結晶学

キーワード：バイオマスプラスチック バイオベースポリマー 2,5-フランジカルボン酸 イソヘキシド 結晶
固体構造 熱物性 平衡融点

1. 研究開始当初の背景

近年、石油資源の枯渇や地球温暖化への危惧から、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレート (PET) といった石油合成高分子の代替材料として、再生可能な生物資源 (バイオマス) を原料とした高分子材料 (バイオベースポリマー) が希求されている。これまで、ポリ乳酸を始めとするバイオポリエステルの研究が世界中で精力的に行われてきた。しかしながら、従来のバイオポリエステルは耐熱性や力学物性といった物性面での課題が多くあり、応用には限界がある。上記の物性面での課題を克服するためには、モノマーであるバイオマス由来物質の化学構造から根本的に改変する必要がある。近年、バイオリファイナリー基幹物質のように、様々なバイオマス由来物質の高分子材料や化成品への応用が期待されている。一般に、PET やポリカーボネートのように環状構造を主鎖に導入することで、高分子の剛直性が顕著に増大し、高強度・高耐熱性プラスチックが得られる。これより、環状構造を有するバイオマス由来物質 (図 1) から高性能バイオマスプラスチックが得られると期待される。

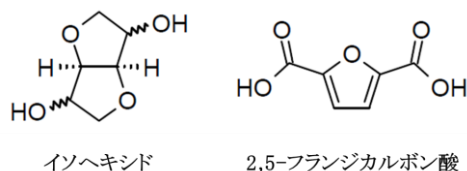


図 1. 含複素環型バイオマス由来物質の例。

結晶性高分子は結晶・高次・球晶構造といった複雑な階層構造を形成し、これが物性へ多大な影響を及ぼす。バイオベースポリマーは結晶性のものが多く、従って結晶階層構造を解明することは材料の高性能化を達成する上で必要不可欠である。バイオベースポリマーを合成するだけでなく、その固体構造を徹底的に調べ上げることで構造と物性の相関を解明し、固体構造制御により材料物性を最大限に引き出すことが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では新規高性能バイオマスプラスチックを得るために、高分子の合成から材料の高性能化まで一貫通貫に研究を実施する。

- (1) 新規バイオベースポリマーの高分子量体を得るため、重合条件を最適化する。
- (2) バイオマス由来物質の種類や、スペーサーであるアルキレン鎖の長さが高分子の構造と物性に及ぼす影響を解明する。
- (3) 新規バイオベースポリマーの平衡融点や完全結晶熱量といった極限材料物性 (理論的に取り得る極限的な物性値) を求め、高性能化の指標とする。
- (4) 新規バイオベースポリマーの構造制御技術を開発し、高性能プラスチックを製作する。

3. 研究の方法

(1) 高分子量体の合成・・・含複素環型バイオマス由来物質として、2,5-フランジカルボン酸 (FDCA)、イソソルビド、イソマンニド (いずれも市販品)、イソイジド (イソマンニドより合成) を用いた。表 1 のようにバイオマス由来物質の種類とアルキレン鎖長を変えて、種々のバイオベースポリマー (図 2) を合成した。反応条件を最適化して、自立フィルムを形成可能な高分子量体を合成した。

表 1. 含複素環型バイオマス由来物質からのバイオマスプラスチックの合成。

ジカルボン酸	ジオール/ ジアミン	ポリマー
2,5-フランジカルボン酸	直鎖脂肪族ジオール	ポリエステル (Fm)
2,5-フランジカルボン酸	直鎖脂肪族ジアミン	ポリアミド
直鎖脂肪族ジカルボン酸	イソソルビド、イソマンニド、イソイジド	ポリエステル (Sk, Mk, Ik)

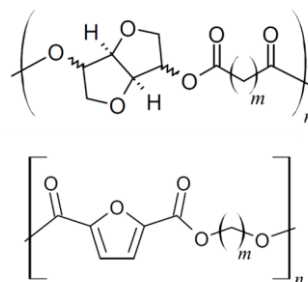


図 2. 合成したバイオベースポリマーの例。上) イソヘキシド由来ポリエステル、下) 2,5-フランジカルボン酸由来ポリエステル。

(2) 物性評価・・・合成した高分子の熱物性の評価を行った。示差走査熱量測定からガラス転移温度や結晶化温度、融点を評価した。熱重量測定から、目的高分子の熱分解温度を調べ、熱安定性を評価した。

(3) 構造解析・・・大型放射光施設での広角 X 線回折及び小角 X 線散乱測定に加えて、ラボで撮影した繊維図及びワイセンベルグ写真により、合成した高分子の結晶構造及び高次構造 (結晶と非晶からなる周期構造) を解析した。解析には申請者が開発した高分子結晶構造解析用ソフトウェアを用いた。球晶 (球状の結晶の集合体) 構造の観察には、偏光顕微鏡を用いた。

(4) 極限材料物性の評価・・・小角 X 線散乱測定と示差走査熱量測定から平衡融点 (理論的に取り得る最大の融点) を算出した。広角 X 線回折測定と示差走査熱量測定から完全結晶熱量 (理論的に取り得る最大の融解熱量) を求めた。

(5) 固体構造制御と高性能化・・・ここまで得られた構造と物性の知見に基づき、溶媒キャスト、熱プレス、延伸、熱処理などの方法で、目的高分子をフィルム形状に加工した。特に、延伸温度や熱処理温度の最適化に精力的に取り組み、目的高分子の材料物性を最大限に引き出す成形加工条件を検討した。

4. 研究成果

(1) 高分子量体の合成

環状構造を有するバイオマス由来物質から、環状構造を主鎖に有する高分子を合成するための条件検討を行った。まず、イソソルビド及びイソマンニドを原料としたポリエステル (Sk, Mk) については、目標としていた重量平均分子量5万を超える高分子量体の合成に成功し、自立フィルム (図3) を得ることができた。さらに、イソマンニドからイソイジドを合成し、イソイジド由来ポリエステル (Ik) の高分子量体も得ることができた。これにより、イソヘキシド (イソソルビド、イソマンニド、イソイジドの総称) の立体異性がポリエステルの構造と物性に及ぼす影響を系統的に調べることができた。そして、2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) 由来ポリエステル (Fm) については、溶媒に不溶なため正確な分子量は不明であるが、自立フィルムを形成可能な高分子量体を得ることができた。最後に、FDCA 由来ポリアミドについては、当初予定していた高分子量体の合成はできていないが、分子量数千のオリゴマーの合成を確認した。



図3. イソマンニド由来ポリエステルのキャストフィルム。

(2) 物性評価

得られた各種ポリエステルについて、熱物性の評価を行った。イソヘキシド由来ポリエステル (Sk, Mk, Ik) では、アルキレン鎖長により結晶性や融点が大きく変化するのに加えて、ジオール種 (イソソルビド、イソマンニド、イソイジド) により結晶化速度が変わることが分かった。FDCA 由来ポリエステル (Fm) の場合、融点や結晶化速度がアルキレン鎖炭素数の偶奇に強く依存し、これは石油合成系のテレフタル酸系ポリエステルよりも顕著であった。アルキレン鎖の短いポリエステルでは、200 °C前後の融点を有する高耐熱性プラスチックを得ることができた。

(3) 構造解析

イソヘキシド由来ポリエステルの構造解析の結果、結晶及び球晶構造がアルキレン鎖長の影響を強く受けることが分かった。さらに、ジオール種により主鎖の充填様式 (分子

鎖パッキング) に明確な違いが見られた。イソマンニド由来ポリエステル (Mk) については、2回らせん構造を確からしいモデルとして提案するとともに、繊維周期とアルキレン鎖長に明確な相関を見出した。さらに、結晶多形が見られた Mk について、多形の形成条件を解明するとともに、放射光 X 線を用いた等温・非等温結晶化その場観察実験により、多形間の結晶化速度の違いや、結晶転移のメカニズムを明らかにした (※当初の計画には無かったトピックス)。

FDCA 由来ポリエステル (Fm) の結晶構造にはアルキレン鎖炭素数に対する偶奇性が見られ、これが融点や結晶化速度の偶奇性の原因であることが強く示唆された。一方、Fm の高次・球晶構造はアルキレン鎖長に対して明確な依存性を示さなかった。

(4) 極限材料物性の評価

合成したポリエステルのほとんどが複雑な多重融解挙動を示したことから、信頼性の高い平衡融点を得るために、加熱下での放射光小角 X 線散乱測定や溶媒アニーリング処理など様々な工夫を行った。その結果、ほぼ全てのポリエステルについて信頼性の高い平衡融点の値を得ることができた。さらに、一部の FDCA 由来ポリエステルについて、完全結晶熱量を決定した。

(5) 固体構造制御と高性能化

得られた極限材料物性値を目標として、成形加工条件を最適化した。それぞれのポリマーについて、結晶化が完了し且つ実測の融点が最大となる (この時、結晶の厚さが最大となる) 結晶化温度を決定した。乾式 (熱プレス) 及び湿式 (溶媒キャスト) 法の条件を検討し、厚さムラと気泡の少ないフィルムを製作した。さらに、延伸温度と速度を検討することで、高度に配向した結晶化フィルムの製作に成功した。また、イソマンニド由来ポリエステル (Mk) では、結晶多形を厳密に作り分けることに成功した。

今後、平衡融点だけでなく結晶弾性率などの他の極限材料物性値を算出するとともに、熱物性だけでなく他の緒物性も総合的に評価することで、さらなる高性能バイオマスプラスチックの開発が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) Hironori Marubayashi, Takaaki Ushio, Dai Aoki, Shuichi Nojima. Structure Development of Bio-Based Polyester Derived from Isomannide and Succinic Acid Revealed by Synchrotron WAXD/SAXS Simultaneous Measurements, Photon Factory Activity Report, 査読

無, 33, 2016, 149,
http://pfwww.kek.jp/acr/2015pdf/part_b/pf15b0149.pdf

- (2) Hironori Marubayashi, Takaaki Ushio, Shuichi Nojima. Higher-Order Structure of Bio-Based Polymers Derived from Isosorbide and Isomannide Revealed by Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering, Photon Factory Activity Report, 査読無, 32, 2015, 123,
http://pfwww.kek.jp/acr/2014pdf/part_b/pf14b0123.pdf
- (3) Hironori Marubayashi, Takaaki Ushio, Shuichi Nojima. Higher-Order Structure Analysis of Bio-Based Polyesters Derived from 1,4:3,6-Dianhydrohexitols by using Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering, Photon Factory Activity Report, 査読無, 31, 2014, 237,
http://pfwww.kek.jp/acr2013pdf/part_b/pf13b0237.pdf

[学会発表] (計 13 件)

- (1) 篠塚 祐志, 牛尾 孝顕, 丸林 弘典, 野島 修一. イソヘキシド由来ポリエステルの結晶化に関する研究, 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 14 日, 神奈川大学横浜キャンパス(横浜市).
- (2) 青木 大, 丸林 弘典, 野島 修一. 2,5-フランジカルボン酸及び直鎖ジオールからなるポリエステルの結晶化に関する研究, 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 14 日, 神奈川大学横浜キャンパス(横浜市).
- (3) 丸林 弘典, バイオマスプラスチックの結晶化を紐解く, 関東高分子若手研究会 サマーキャンプ 2016, 2016 年 8 月 4 日, アカデミーハウス館山(千葉県館山市).
- (4) 丸林 弘典. X線回折・散乱法による結晶性バイオベースポリマーの固体構造解析, エコマテリアル研究会, 2016 年 7 月 22 日, 東京大学農学部中島董一郎記念ホール(東京).
- (5) 丸林 弘典, 青木 大, 野島修一. 2,5-フランジカルボン酸系ポリエステルの結晶化: ジオール炭素数が固体構造と結晶化速度に与える影響, 平成 28 年度繊維学会年次大会, 2016 年 6 月 8 日, タワーホール船堀(東京).
- (6) 篠塚 祐志, 牛尾 孝顕, 丸林 弘典, 野島 修一. イソヘキシド由来ポリエステルの結晶化, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 25 日, 神戸国際会議場・展示場(神戸市).
- (7) 青木 大, 丸林 弘典, 野島 修一. 2,5-フランジカルボン酸及び直鎖ジオールからなるポリエステルの結晶化, 第 65

回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 25 日, 神戸国際会議場・展示場(神戸市).

- (8) 丸林 弘典, 牛尾 孝顕, 野島 修一. 時分割 WAXD/SAXS 同時測定を用いたイソマンニド由来ポリエステルの結晶多形に基づく複雑な結晶化挙動の解明, PF 研究会「徹底討論! 小角散乱の魅力~基礎・応用・産業利用」, 2016 年 3 月 30 日, 高エネ研研究本館小林ホール(つくば市).
- (9) Hironori Marubayashi, Takaaki Ushio, Dai Aoki, Shuichi Nojima. Crystallization of biobased polymers with heterocyclic rings in the main chain, Pacificchem 2015, 2015 年 12 月 15 日, Hawaii (USA).
- (10) 青木 大, 丸林 弘典, 野島 修一. 2,5-フランジカルボン酸と直鎖ジオールからなるポリエステルの結晶化, 第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 15 日, 東北大学川内キャンパス(仙台市).
- (11) 丸林 弘典, 牛尾 孝顕, 野島 修一. 1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトール由来ポリエステルの結晶化に関する基礎的研究から探るバイオマスプラスチックとしての可能性, 平成 27 年度繊維学会年次大会, 2015 年 6 月 10 日, タワーホール船堀(東京).
- (12) 牛尾 孝顕, 丸林 弘典, 野島 修一. 1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトール由来ポリエステルの結晶化, 第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター(札幌市).
- (13) 牛尾 孝顕, 丸林 弘典, 野島 修一. 1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールと脂肪族ジカルボン酸からなるポリエステルの結晶化, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24 日, 長崎大学文教キャンパス(長崎市).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等: 丸林弘典 研究業績一覧
http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherpublicationlist.cgi?q_researcher_content_number=CTT100513758&alldisp=1&tab_yf=2016

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸林 弘典 (MARUBAYASHI, Hironori)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号: 00723280