

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成 28 年度博士課程進学

氏名 後藤達也
指導教員 岩田忠久

論文題目 植物由来芳香族化合物からの新規バイオポリエステル合成と物性解析

合成プラスチックは 20 世紀初頭に登場し、多くの技術開発により様々な機能の高度化を伴いながら世界で広く利用されるようになった素材であり、これからも人類にとって必要不可欠な素材と言える。しかし、現在利用される多くの合成プラスチックは石油を原料とし非生分解性であるため、様々な環境負荷を引き起こしている。2015 年 9 月に開かれた「国連持続可能な開発サミット」において採択された「持続可能な開発目標(SDGs)」の中でもゴール 12「持続可能な消費と生産パターンの確保」およびゴール 14「海洋・海洋資源の保全」で合成プラスチックの環境負荷が取り上げられている。

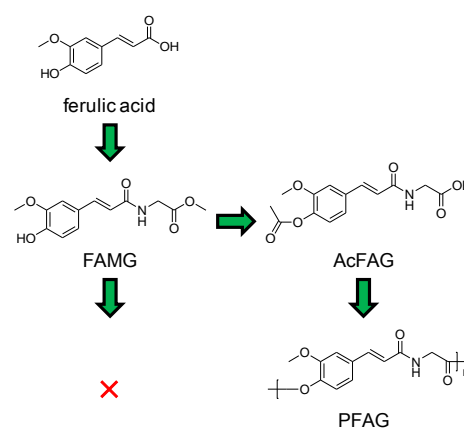
近年、このような合成プラスチックによる環境負荷を改善するため、世界中で植物バイオマス由来の原料を利用したバイオマスプラスチック(BP)が注目されており、BP は化石資源の枯渇や地球上の炭素循環サイクルの崩壊等の環境負荷に対する有効手段として考えられている。BP には多糖誘導体やバイオポリエチレン、ポリエチレンフラノエートなどがあり、今後、より広い範囲での BP 利用を促進する上で、高強度高耐熱性を持つエンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラとして利用可能な BP の開発が求められている。

しかしながら、BP において利用される芳香族モノマーの多くは糖を原料として合成されており、多くの植物由来芳香族化合物が有効利用されていない現状にある。これは、多くの植物由来芳香族化合物をターゲットとした BP 開発がリグニンモノマーを対象としている一方で、リグニンの効率的な分解方法が確立されておらず実用化が困難であることが原因として挙げられる。

このような背景から、本研究は大量生産可能な植物由来芳香族化合物を原料とした BP の新規合成法の開発および高強度高耐熱性 BP 開発に向けた分子設計を研究対象として行った。

第2章「フェルラ酸・グリシン由来ポリエステルアミド合成におけるモノマー構造の検討」では、植物由来芳香族化合物としてフェルラ酸をターゲットとしたポリエステルアミド合成における末端置換基の影響を調べた。フェルラ酸は米ぬかを原料とした米油の製造において発生する残渣から得られる芳香族化合物であり、工業的な製造技術が確立されている。フェルラ酸はカルボキシル基と水酸基を持つことから、ポリエステルビルディングブロックとしての利用が期待される。しかし、フェルラ酸ポリエステルは熱溶解性や汎用溶媒への溶解性を持たず成形不能という課題がある。

このような背景から第2章においては、フェルラ酸とグリシンのアミド化により得られる規則性モノマー (Scheme 1) を用いて重合条件下における副反応の追跡や重合条件に関して調べた。副反応の追跡では、フェルラ酸の2重結合において、フェルラ酸の水酸基が未保護の場合に 200 °C で開裂することが判明し、水酸基をアセチル基により保護することで2重結合の開裂を抑制した。また、グリシンのカルボン酸が未保護でフェルラ酸の水酸基をアセチル化した規則性モノマー (AcFAG) では 160 °C 以上の温度で触媒なしに重合反応が開始した。しかし、得られたフェルラ酸・グリシン由来ポリエステルアミドの溶解性は極めて低く、偏光顕微鏡観察において熱分解温度に至るまで溶融が観測されなかった。このことから成形性確保のためには、より長鎖の脂肪族アミノ酸の導入が必要と考えられるが、長鎖脂肪族アミノ酸においてカルボン酸が未保護の場合ではナイロンの重合と同様に環化解重合が起こると予測され、モノマー設計の見直しが必要となった。



Scheme 1 Synthesis of poly(ferulic acid-*alt*-glycine)

第3章「バニリン酸およびフェルラ酸を含むポリエーテルエステルアミド重合法の探索と物性解析」では、第2章より得られた知見を基にバニリン酸またはフェルラ酸、4-アミノ酪酸または6-アミノヘキサン酸、2-ハロゲン化エタノールをユニットとして含む規則性モノマー (Figure 1) を調製し、チタンおよびスズ系触媒を利用した溶融重合による規則性ポリエーテルエステルアミドの合成法の探索および物性解析を行った。重合法の探索は副反応 (2重結合開裂およびアミノ酸の環化脱離) が最も少ない VAC2-C6 を用いて行った。チタンおよびスズ

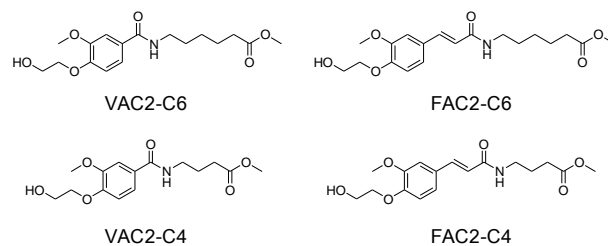
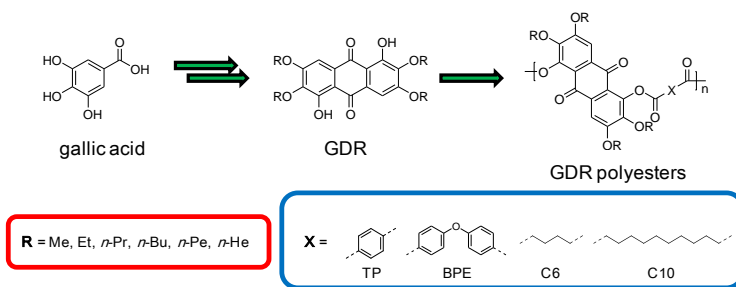


Figure 1 Chemical structures of regioselective vanillic acid- and ferulic acid-based monomers

ズ触媒計 3 種を選択し、200 °C、220 °C、240 °C の重合温度での重合を行った結果、チタン触媒では 240 °C でアミド結合の部分的な開裂が確認された。一方で、スズ触媒では 240 °C で収率低下が見られたもののアミド結合の開裂が確認されなかった。このため、スズ触媒ではエステル結合のみに作用し重合反応と分解反応が起こったことが示唆された。また、チタン触媒で 220 °C 以下の重合により得られたポリエーテルエステルアミドがやや着色していたことから、スズ触媒が最適であることが明らかとなった。続いて、VAC2-C4、FAC2-C6、FAC2-C4 を最適化条件で熔融重合し、得られたポリマーの化学構造を ^1H 、 ^{13}C NMR により解析し、二重結合の開裂やアミノ酸環化脱離などの副反応に関して調査した。FA ユニットでの二重結合の開裂は見られず、4-アミノ酪酸ユニットを含むモノマーにおいて環化脱離が確認された。このことから、フェルラ酸における副反応制御に成功し、環化脱離能の高いアミノ酸では副反応制御が不十分であることが分かった。今後、末端基設計や触媒設計を行うことでより精密な重合が可能になると期待できる。また、規則性ポリエーテルエステルアミドの合成に成功した P(VAC2-C6)および P(FAC2-C6)の熱物性解析は DSC 測定により共に熱可塑性の結晶性ポリマーであることが明らかとなり、当初の目的であるフェルラ酸由来の熱可塑性結晶性ポリマーの合成に成功したことが明らかとなった。

第 4 章「没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステル合成」では、没食子酸を原料として 2 段階の反応で得られる 1,5-ジオール-2,3,6,7-テトラアルコキシアントラキノン(GDR)を用いてアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、4,4'-ジカルボキシビフェニルエーテルと重合し、ポリエステルの調製を行った(Scheme 2)。没食子酸は加水分解性タンニンの一種であるガロタンニンの主要構成成分であり、お歯黒や没食子インクの原料から得られる芳香族化合物である。GDR を用いたポリマーはポリエーテルのみが報告されているが、液晶性の評価に留まり材料物性等の評価は行われていない現状にある。



Scheme 2 Synthesis of polyesters with anthraquinone derivatives from gallic acid

アントラキノンは 3 環式の芳香族化合物であり、その剛直性や強固な π - π スタッキングを持つことから、高強度・高耐熱性が期待される一方で、溶解性・熱可塑性の喪失する懸念があり物性制御が困難である。ここで、GDR ポリエステルは 4 つのアルコキシ基 R とジカルボン酸コモノマー X を必要とすることから、これらのパラメータを選択することで力学強度・耐熱性と溶解性・熱可塑性の制御が可能であると考えた。このような背景から、本研究では GDR ポリエステルの物性に側鎖 R および主鎖 X が与える影響を調べることを目的として、GDR および GDR ポリエステル調製法に関する調査を行った。

GDR ポリエステルの合成では熱可塑性や汎用溶媒への溶解性を持たない可能性があるため、回収が容易で副反応が起こりづらい温和な条件で重合が可能な界面重合を選択した。R が *n*-Bu、X が TP の組み合わせで重合条件の最適化を行い。その後、各種 GDR ポリエステルの合成を行った。得られた GDR ポリエステルのクロロホルムに対する溶解性は側鎖 R および主鎖 X の剛直性が低下するほど高くなり、側鎖 R および主鎖 X による溶解性の制御が可能であった(Table 1)。

Table 1 Solubility of GDR-based polyesters (CHCl₃)

		comonomer X			
		TP	BPE	C6	C10
side chain R	Me	-	-	+-	+-
	Et	-	+	+	+
	Pr	-	+	+	+
	Bu	+	+	+	+
	Pe	+	+	+	+
	He	+	+	+	+

+: soluble, + -: partly soluble, -: insoluble

第5章「没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステルの熱物性および力学的物性解析」では、第4章で合成した24種のGDRポリエステルの熱物性および力学的物性解析を行い、側鎖Rおよび主鎖Xが与える影響を調べた。熱重量分析により調べた熱分解温度は主鎖Xに影響され、主鎖Xが脂肪族で約300℃、芳香族で>350℃において熱分解が見られた。動的粘弾性測定(DMA)より得られたガラス転移点は側鎖Rおよび主鎖Xの剛直性と良い一致を示し50-308℃と非常に広い範囲で調製可能であった(Table 2)。また、一部のGDRポリエステルにおいて熱溶解性が確認され、特に主鎖Xに4,4'-ジカルボキシビフェニルエーテルを用いた場合にスーパーエンプラの中でも高い耐熱性を誇るポリエーテルエーテルケトンと近い融点を有するGDRポリエステルが得られた(Tables 3)。

Table 2 T_g of GDR-based polyesters (DMA, °C)

		comonomer X			
		TP	BPE	C6	C10
side chain R	Me	308	292	179	131
	Et	299	256	147	120
	Pr	250	234	131	107
	Bu	230	203	103	81
	Pe	195	167	94	58
	He	190	144	70	50

Table 3 T_m of GDR-based polyesters (DSC, °C)

		comonomer X			
		TP	BPE	C6	C10
side chain R	Me	n. d.	n. d.	273	146
	Et	n. d.	n. d.	249	242
	<i>n</i> -Pr	n. d.	n. d.	287	225
	<i>n</i> -Bu	n. d.	299	271/274	158
	<i>n</i> -Pe	n. d.	297	231	152
	<i>n</i> -He	n. d.	286	206	96/108

n. d.: not detected

また、熱可塑性GDRポリエステルよりもクロロホルム可溶性GDRポリエステルの種類の方が多いことから、キャストフィルムの作製を行い引張試験により力学的物性を調査した(Figure 2)。引張試験から、側鎖Rの鎖長の増加に伴いヤング率および引張強度が低下する傾向が見られた。一方で、破断のびに関しては側鎖Rが*n*-Buの場合に高いのびを示し、炭素数が増減するごとに減少し、側鎖長が結晶系や結晶性の高さなどの3次構造に影響していることが示唆された。今後、X線回折などの3次構造解析を行うことで、側鎖Rや主鎖Xがポリマー材料物性に与える影響がより詳細に明らかになると期待される。

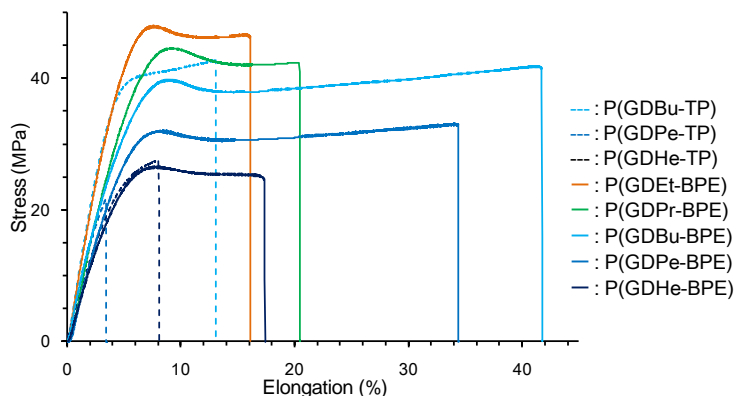


Figure 2 Stress-strain curves of GDR-based polyester cast films