

平成 25 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	有機・高分子物質専攻
研究者 (ふりがな)	丸林 弘典 (まるばやし ひろのり)
タイトル	含複素環型バイオマスプラスチックの創製と微細構造学的見地に基づく高性能化
助 成 名	新任助教研究助成
採択金額	1,000,000 円
研究の背景	近年、石油資源の枯渇や地球温暖化への危惧から、石油合成高分子の代替として、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（バイオマスプラスチック）が希求されている。本研究では、環状構造を有するバイオマス由来物質から新規高性能プラスチック材料を創製することを目的とする。上記のバイオマス由来物質として、1,4:3,6-ジアンヘキシトール（DAH）であるイソソルビドとイソマンニドに着目し、DAH 由来ポリエステル合成、物性評価及び固体構造解析を行った。
結果と考察	<p>重合条件を検討した結果、DAH（図 1）とジカルボン酸（炭素数 6, 10）から種々のポリエステルを合成することができた。数平均分子量 M_n は 1 万~3 万程度であり、$M_n \approx 3$ 万のポリエステルからは自立フィルムを作製することができた（図 2）。いずれのポリエステルもクロロホルムには可溶、低級アルコールには不溶であった。</p> <p>熱重量測定の結果、いずれの DAH 由来ポリエステルも 5%重量減少時の温度が 400 °C 程度という比較的高い熱分解温度を示した。これは汎用高分子であるポリエチレンテレフタレート（PET）やポリスチレン（PS）と比較しても、遜色ないレベルである。</p> <p>偏光顕微鏡観察の結果、C10 のジカルボン酸と DAH からなるポリエステル（DAH10）では球晶の形成が確認され（図 3）、結晶性の高分子であることが明らかになった。一方、C6 のジカルボン酸と DAH からなるポリエステル（DAH6）では球晶は形成されなかったため、非晶性の高分子であることが示唆された。このように、ジカルボン酸のメチレン鎖長が DAH 由来ポリエステルの結晶性に大きな影響を及ぼすことが分かった。</p> <p>示差走査熱量測定により DAH 由来ポリエステルの熱的特性の評価を行った。その結果、DAH10 ではガラス転移温度が 0 °C 程度、融点が 60 °C 程度に観測された。一方、DAH6 ではガラス転移温度のみが約 30 °C に見られた。これらの結果は、偏光顕微鏡観察の結果とよく一致する。DAH10 でジオール種（イソソルビド、イソマンニド）による違いに着目すると、イソソルビドを用いたポリエステル（IS10）の方が、イソマンニドを含むポリエステル（IM10）よりも結晶化が著しく速かった。これより、DAH の立体規則性もポリエステルの結晶性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。</p>

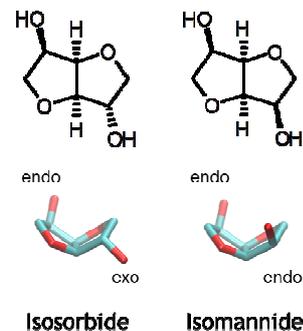


図 1. 本研究で用いた DAH の化学構造(上)と立体構造(下)。



図 2. IM10（イソマンニドと C10 ジカルボン酸のポリエステル）のキャストフィルム。

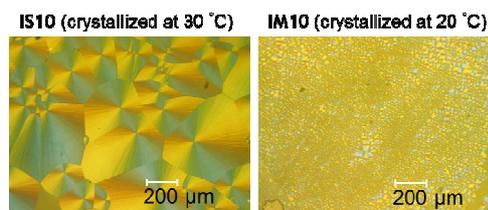


図 3. DAH10 の球晶の偏光顕微鏡写真。

広角 X 線回折測定の結果、DAH10 では $d \approx 1.6$ nm と $d \approx 0.5$ nm に鋭い回折ピークが観察された (図 4)。前者は主鎖方向の周期に対応し、後者は主鎖間の距離に対応すると考えられる。また、 $d \approx 0.5$ nm の回折ピークについては IS10 (主に3つのピーク) と IM10 (主に1つのピーク) の間で明確な違いが見られた。これは DAH の立体構造の違いが主鎖の充填様式に影響を与えていることを示唆している。全く結晶化していない試料 (一度溶融して非晶状態にした試料) と十分に結晶化した試料を用いて結晶化度を算出した結果、いずれの DAH10 も 40~50% という比較的高い結晶化度を有することが分かった。一方、DAH6 については広角 X 線回折測定からも結晶性を確認することはできず、非晶のハローパターンのみが観察された。

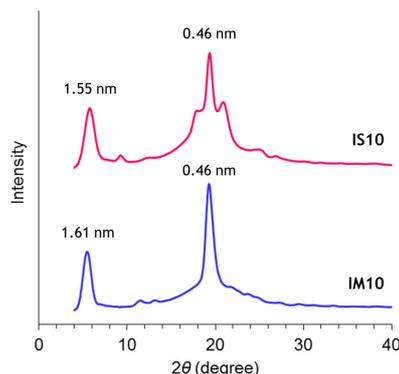


図 4. DAH10 の広角 X 線回折パターン。
 $\lambda = 0.1542$ nm (Cu K α).

小角 X 線散乱測定により DAH 由来ポリエステルの高次構造を調べた。その結果、DAH10 では長周期散乱が見られ、折り畳みラメラ結晶と非晶層が交互に並んだ積層ラメラ構造の形成が示された。長周期は 10~15 nm、ラメラ厚は 5~6 nm と算出された。広角 X 線回折で得られた $d \approx 1.6$ nm の面間隔を繊維周期と仮定すると、3~4 残基毎に分子鎖が折り畳まれたラメラ結晶であることが示唆された。

結論と今後の課題 1,4:3,6-ジアンヘキシトール (DAH) であるイソソルビドとイソマンニドから新規バイオマスプラスチックを合成し、自立フィルムを得ることができた。DAH 由来ポリエステルは PET や PS に匹敵する熱分解温度を有することが分かった。モノマーであるジカルボン酸のメチレン鎖長、そして DAH の立体規則性がポリマーの結晶性及び結晶構造に大きな影響を及ぼすことが分かった。

今後の課題としては、ジカルボン酸炭素数や DAH の立体構造が構造・物性に及ぼす影響を詳細に調べ、材料設計の指針を得る必要がある。さらに、もう一つの DAH であるイソジドのポリマー化にも取り組みたい。まだ予備実験の段階ではあるが、上記課題を検討することで融点や結晶化速度を大幅に改善することに成功している。また、平衡融点や完全結晶の融解熱量といった極限材料物性の評価も並行して進めており、構造学的見地から DAH 由来ポリエステルに潜在する物性を最大限に引き出したいと考えている。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品 1	電子比重計 MDS-300 (アルファーマイラージュ)	189,000
備品 2	低温恒温水槽 LTB-125A (アズワン)	200,550
消耗品	ガラス器具、試薬、イメージングプレートなど	610,450
旅費		0
その他		0
合計		1,000,000

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。
 差額が生じた場合は、消耗品で調整。
 消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。