

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2023 年 5 月 25 日

研究課題	自己修復性バイオプラスチックの開発	助成金額
		400 万円
ふりがな	みちのぶ つよし	研究助成申請年度
研究者氏名	道信 剛志	2021 年度 ・ 2022 年度
所属機関	東京工業大学	研究期間
		2022 年 4 月～2023 年 3 月
役 職	教授	
連絡先	〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 TEL 03 (5734) 3774 E-mail michinobu. t. aa@m. titech. ac. jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

化石資源に依存した二酸化炭素排出型社会からの脱却を目指し、カーボンニュートラル社会への転換が提言されて久しい。パリ協定に基づき、我が国は温室効果ガスの排出量を 2013 年比で 2030 年までに 46%以上の削減率達成を目標として掲げている。我々の身の回りには多くのプラスチック製品が存在し、それらは生活を快適で豊かなものとしてくれている。しかし、現行のプラスチック製品は主に石油から製造されており、製造過程で生じる二酸化炭素によって地球温暖化や関連する環境問題を引き起こしている。また、石油由来のプラスチックは生分解しないため、マイクロプラスチックによる海洋環境汚染が問題になっている。そのため、生分解性を有するバイオプラスチックへの転換が社会全体から望まれている。

バイオプラスチックの設計は生分解性を付与することを目的にしていることが多い。一方、材料物性を損なわず、繰り返し用いることができるようにするためには、自己修復性を付与するアプローチがある。分子間の弱い相互作用を利用して繰り返しプラスチックを成型加工できるようになるため、トータルで見ると二酸化炭素排出量の抑制に繋がる。また、物を大切にするという日本人の気質に合ったアプローチである。本研究では、分子間相互作用として水素結合に着目した。電気陰性度が大きい原子に共有結合した水素原子は、近傍に存在する窒素や酸素原子の孤立電子対と引力的相互作用を示す。この相互作用が複数個存在する時、多重水素結合を形成することになり、分子間相互作用はより強固になる。例えば、ウレイドピリミジノン (UPy) は四重水素結合により二量化する性質を持っており、疎水性溶媒中で 10^5 M^{-1} 桁の結合定数を示す。バイオマスとしては酢酸セルロースを選択した。セルロースは天然高分子の代表であり、非可食性のため材料としての応用に適している。水酸基の一部を酢酸でエステル化した酢酸セルロースは工業的に大量生産されており、土中や海中でも生分解性を示すことが知られている。本研究では、酢酸セルロースの側鎖に UPy 基を導入して自己修復材料としての機能を付与することを目的とした。

酢酸セルロース (CA) を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、イソシアネート基を有する UPy 誘導体 (UPy-CNO) と 110°C で反応させたが、生成物は溶媒に不溶となった。そこで、セルロース主鎖と側鎖 UPy の間にスペーサーを導入することとした。最近、水酸基を開始点としてバレロラクトン (VL) の開環重合を実施した後、イソシアネートと反応させると、ポリエステルスペーサーに由来する柔軟性を付与できることを見出した (*Polym. Chem.* **2022**, *13*, 6589)。そこで、同様の方法を用いて CA の側鎖にポリエステル鎖を導入した。CA と VL をフラスコに入れ、リン酸ジフェニル (DPP) 存在下、110°C で 2 時間攪拌した。室温に冷却後、クロロホルムを加えて得た均一溶液をメタノールに沈殿させてポリエステルがグラフトした CA (CA-g-PVL) を得た。さらに、CA-g-PVL を DMF に溶解させた後、UPy-CNO を加えて 110°C で 6 時間攪拌し、目的とする UPy を側鎖に有する CA (CA-g-PVL-UPy) を得た。

CA-g-PVL-UPy は DMF に可溶であったが、UPy 部位が室温で強く二量化していたため、前駆体 CA-g-PVL の ¹H NMR スペクトルから分子量を見積ったところ約 1800 (26 量体程度) であった。また、赤外吸収スペクトルにおいて UPy 由来のピークが明確に観測された。

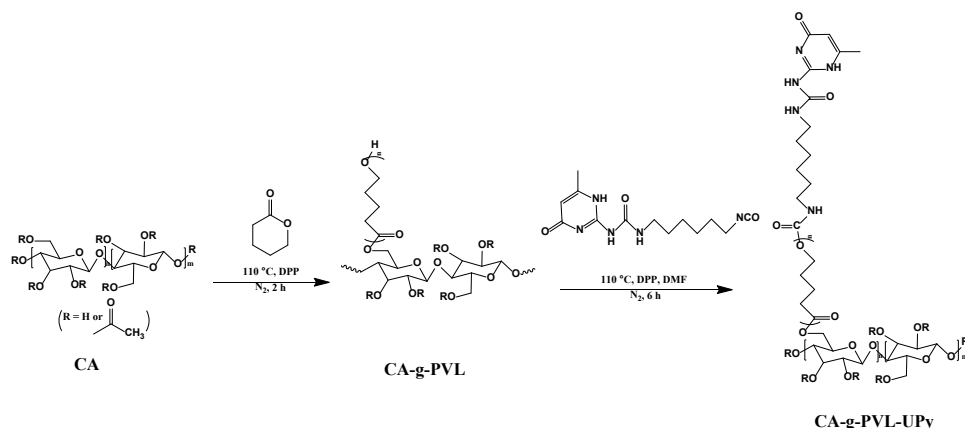


図 1 UPy を導入した可溶性セルロース誘導体の合成

熱重量分析したところ、PVL や UPy を導入すると CA の熱分解温度が減少することが分かった。また、DSC 測定では PVL に由来する融解ピークが 50°C 付近、結晶化ピークが 17°C 付近に現れた。UPy が置換すると結晶化エンタルピーが減少することが分かった。キャスト法 (CA : アセトン、CA-g-PVL : クロロホルム、CA-g-PVL-UPy : DMF) で自立膜を作製し、機械強度を評価した (図 2)。CA 膜のヤング率は約 2000MPa であったのに対し、PVL を導入するとヤング率は大きく低下して弾性を示した。PVL 導入による熱物性および機械物性の変化を利用して、形状記憶能を調査した。初期状態の CA-g-PVL-UPy 膜を変形させて固定化した後、70°C の温水に 30 秒浸したところ、迅速に元の形状に戻ることを確認した。

さらに、CA-g-PVL-UPy 膜を切断後、切断面を重ねてホットプレート上で 80°C に加熱し、自己修復性を評価した (図 3b)。加熱時間 4 時間と 12 時間を比較したところ、修復率はそれぞれ 58.3%、54.3% であり、4 時間の修復時間で十分であることが示された。CA および CA-g-PVL では同様の条件で自己修復性を示さないため (図 3a)、UPy の導入が自己修復性の発現に必須であることが示唆された。

以上より、酢酸セルロースを出発物として自己修復性を示すバイオプラスチックの開発に成功した。

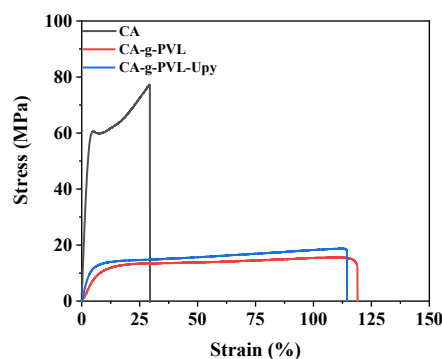


図 2 自立膜の機械強度測定

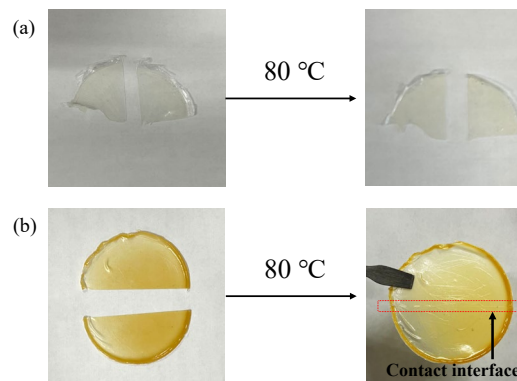


図 3 (a) CA-g-PVL および (b) CA-g-PVL-UPy の自己修復性評価

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

これからのパッケージ産業において重要視される概念は、環境に配慮し、人にやさしい製品を創出する点である。その観点においてバイオマス由来のプラスチック・樹脂を利用する本研究アプローチは、パッケージ産業への貢献の可能性があると考えられる。特に、安価な酢酸セルロースを用いているため、大量生産してもコスト面での負担が少ない。また、自己修復性を有するフィルムを開発することに成功したため、一度の使用で廃棄するのではなく、繰り返し使用するという新しい製品設計を考えることができる。

一方で、一年間の研究で課題も明らかになった。例えば、UPyを導入すると π 電子を有する骨格が分子間で近接するため、厚膜にすると黄色になってしまう。透明性が求められる場合には改良が必要である。また、PVLの長さで機械物性を調節できると考えられるため、さらに研究データを増やすことが求められる。バイオマスプラスチック全般に言えることであるが、バイオマス成分量が増えると耐熱性が低下する傾向がある。今回の酢酸セルロース誘導体についても当てはまるため、用途によっては熱物性の改善が求められる可能性がある。食品容器に用いる際には気体透過性のデータなども必要になる。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨記載してください。）

【学会発表】

1. Y. Cheng, S. Akasaka, K. Kuboyama, T. Araki, M. Nakamura, T. Michinobu, 2022年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2022年6月8-10日. One-pot Synthesis of Biomass-based Polyurethanes with Tunable Mechanical Properties.
2. 賈 瀚, 戸川 英二, 政井 英司, 中村 雅哉, 道信 剛志, 第31回ポリマー材料フォーラム, タワーホール船堀, 2022年11月15-16日. セルロースとリグニン由来代謝中間体から成るイオン伝導性有機ゲル.

【学会誌等への論文掲載】

1. Y. Cheng, K. Kuboyama, S. Akasaka, T. Araki, E. Masai, M. Nakamura, T. Michinobu, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 6589-6598. Polyurethanes Based on Lignin-Derived Metabolic Intermediate with Strong Adhesion to Metals.
2. Y. Jin, M. Joshi, T. Araki, N. Kamimura, E. Masai, M. Nakamura, T. Michinobu, *Polymers* **2023**, *15*, 1349. Click Synthesis of Triazole Polymers Based on Lignin-Derived Metabolic Intermediate and Their Strong Adhesive Properties to Cu Plate.
3. J. Han, T. Michinobu, *ChemNanoMat* **2023**, *9*, e202300020. Cellulose-Based Conductive Gels and Their Applications.
4. H. Jia, S. Shahi, L. K. Shrestha, K. Ariga, T. Michinobu, *RSC Adv.* 投稿中. Improved Supercapacitor Performances by Adding Carbonized C₆₀-Based Nanospheres to PVA/TEMPO-Cellulose Hydrogel-Based Electrolyte.

【産業財産権出願】

無し