

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 2025 年 5 月 21 日

研究課題	包装容器のバイオベース化に向けたポリブチレンフラノレートの応力印加による構造制御と物性相関	助成金額
		300 万円
助成名	研究助成	
ふりがな	まつもと たくや	研究助成申請年度
研究者氏名	松本 拓也	2024 年度
所属機関	神戸大学	研究期間
		1 年間
役職	講師	

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

近年、石油資源の枯渇や地球温暖化など深刻化する環境問題の解決のため、バイオマス資源の利用が進められている。このバイオマス資源は、地球上に豊富に存在し、長期的かつ安定的な供給が可能であるという特徴を有する。バイオマス資源を主原料とする高分子はバイオベースプラスチックと称され、植物により固定化された炭素源が原料となり、分解・焼却時の二酸化炭素の排出をゼロと見なせる、カーボンニュートラルな材料であるため、持続可能な循環型社会を目指すうえで重要な環境調和型材料として期待されている。

ところで、図 1 のようなポリブチレンフラノエート (PBT) などの芳香族ポリエステルは、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性に優れることから工業的に広く用いられている。そのモノマーであるテレフタル酸 (TA) が石油由来であるため、TA の代替として、バイオマス由来の芳香族ジカルボン酸である 2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) が注目されている。FDCA は、Avantium 社によって、サトウキビ等から多量に得られるフルクトースを酸触媒で脱水、さらに選択酸化することにより高効率に製造する方法が開発された。図 1 に示した PBT のバイオベースプラスチックとなるポリブチレンフラノエート (PBF) は、すべての原料がバイオマス由来の高分子として合成可能であり、今後の工業的用途拡大のためには、その力学物性ならびに構造について知見を得ることは非常に重要である。

PBT には、ブチレン鎖が短縮した α 型と、ブチレン鎖がオールトランスでほぼ伸び切り構造を有する β 型と呼ばれる、2 種類の結晶多形が存在する。これらは、 α 型に応力を付加すると β 型へと転移し、この応力を除荷すると再び α 型へ戻るといった可逆的な結晶転移が生じる。同じブチレン鎖を有する PBF においても類似の同様の結晶転移挙動が期待され、その応力誘起型の結晶転移挙動が期待される。

<合成と測定試料作製> ジメチルフランジカルボン酸 DMFDCA 4.10 g (22 mmol), 1,4-ブタンジオール 7.10 mL (88 mmol) に、触媒オルトチタン酸テトラブチル 5 μ L (14.7 μ mol) を加え、これらの反応物を、窒素雰囲気下、200 °C で 4 時間エステル交換反応を行った。続いて、真空中に減圧後、200 °C で 2 時間加熱するこ

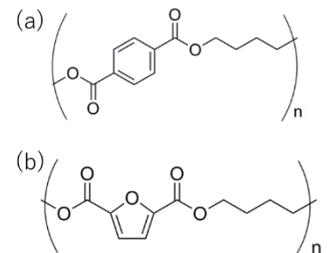


Fig. 1 Chemical structure of (a) PET and (b) PBF.

とで未反応の1,4-ブタンジオールを除去し、さらに250 °Cで36時間重縮合を進めることで、生成物3.46 gを収率75%で得た。これに対して、190 °C、5 MPaで1分間メルトプレス後、氷水

中で急冷することで、フィルム(厚さ100 μm)を作製した。乾燥空气中80 °C、延伸速度10 mm/minにてフィルムを5倍に延伸した後、一定応力下にて140 °Cで1時間の熱処理を施した。

図2に示したように、合成したPBFのNMRとIRスペクトルを示した。それらからPBFの合成が確認できた。

さらに、各試料の赤道方向および子午線方向のプロファイル測定については、X線回折装置を用いて、対称反射法で行った。この際、CuKα線(λ=1.5418 Å)の条件で測定を行った。X線回折プロファイルについて、以下の式を用い、横軸を回折角θから散乱ベクトルqに変換した。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

以下、すべてのX線回折プロファイルについて、横軸をqとした。

各試料のX線繊維図形は、大型放射光施設SPring-8のビームラインBL03XU第2ハッチ装置にて撮影を行った。X線波長は1 Å、試料-検出器間距離は0.30 m照射時間1 sの条件下で透過法にて測定した。X線検出器にはPilatus3 1Mを用いた。標準試料にはSiの(111)面(d = 3.136 Å)を使用した。

試料の配向度(Π)はSPring-8にて測定されたX線回折図形を利用して算出した。PBNの010反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線を得ることで、その半価幅H(°)より算出した。配向度Πは、次式を用いることにより求めた。

$$\Pi = (180 - H) / 180$$

図3には、配向結晶化フィルムの子午線方向と赤道方向のX線回折プロファイルおよび二次元回折像を示した。赤道方向のプロファイルにて観察されたq = 18 nm⁻¹のピークは、(100)面に帰属された。また、子午線方向に観察されたq = 22 nm⁻¹のピークは、(1̄04)面に帰属された。子午線方向のq = 22 nm⁻¹に観察された(1̄04)面のピークより、分子鎖軸方向の微結晶長の長さ(D)を算出したところ、D = 4.9 nmであった。また、二次元像よりスポット上の反射が観察されたことから、結晶性ならびに微結晶の配向性は良好であることが確認された。ここで、PBFは三斜晶に属する結晶構造をとることが知られており、Grossらによって各結晶形の結晶格子パラメ

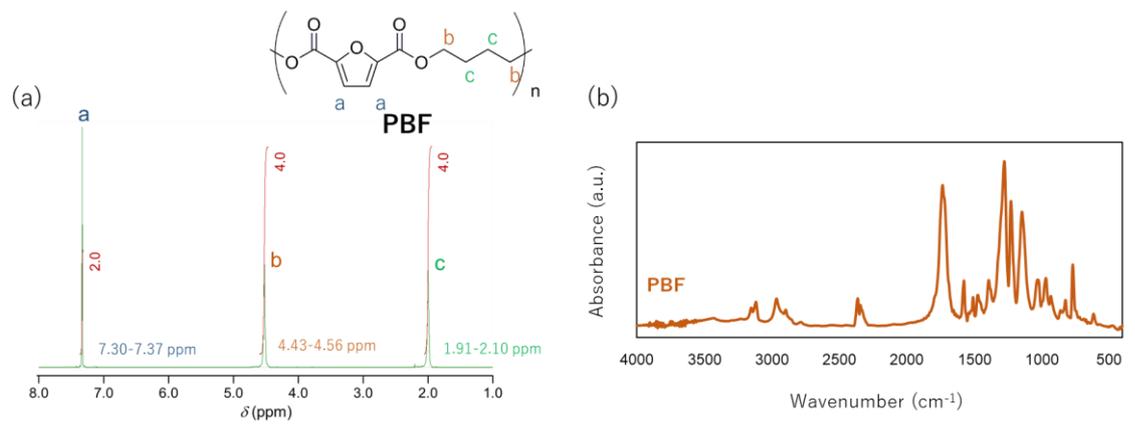


Fig. 2 (a) ¹H NMR spectrum of PBF in TFA-*d* and (b) FT-IR spectra of PBF in transmission method.

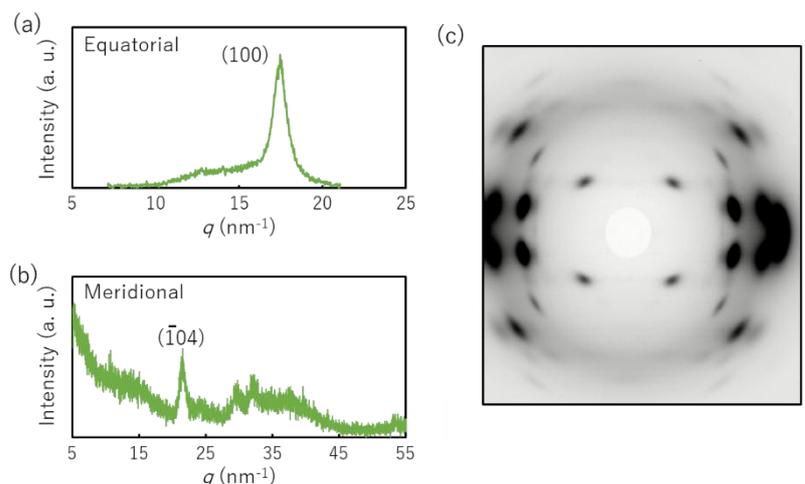


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of drawn-annealed PBF in (a) equatorial and (b) meridional direction and (c) 2D XRD pattern of drawn-annealed PBF.

ーターが過去に報告されている。その結果、 $q = 7.2 \text{ nm}^{-1}$, 18 nm^{-1} の回折がそれぞれ(001), (100)面由来と帰属され、試料が従来報告されていた結晶構造を有していることが明らかとなった。また、(001)面より配向度を算出したところ、配向度は $\Pi=0.97$ となった。

<応力誘起型結晶転移の評価> 応力誘起型結晶転移の評価のための引張 *in situ* WAXD & SAXS の同時測定では、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL03XU 第2ハッチ装置にて、引張荷重を付加しながら WAXD & SAXS を同時測定した。各試料を長さ 25 mm に切り出し、チャック間距離 15 mm, 25 °C の条件で測定を行った。顕微鏡用延伸ステージを用い、40 $\mu\text{m/s}$ の引張速度で試料に引張荷重を付加した。試料との距離が異なる2つの検出器を用いることで、WAXD と SAXS の同時測定を行った。X線波長は 1 Å で透過法にて測定した。なお、子午線方向の回折を測定する際、試料に対しての X 線の入射角が、目的的回折角 2θ に対して θ になるように、試料を検出器に対して傾けた。また、試料の断面積は、浮沈法により算出した試料の密度、および重量と長さから算出し、試料にかかる応力を求めた。

図4には、PBF 配向結晶化試料について、応力付加前および応力付加中の子午線方向における X 線回折プロファイルを示した。応力の付加により $q = 22 \text{ nm}^{-1}$ における $(\bar{1}04)$ 面に由来するピークの強度が減少し、その一方で $q = 26 \text{ nm}^{-1}$ のピーク強度は増大した。

結晶転移前の結晶構造を α 型、転移後の結晶構造を β 型と表記し、 β 型含有量 (C_β) を算出し、結晶転移の定量化をした。 C_β の算出方法は、子午線方向の $(\bar{1}04)$ 面、および $q = 26 \text{ nm}^{-1}$ のピーク面積を用いた。図5には、応力に対する C_β の変化、およびひずみ-応力曲線を示した。応力の付加により C_β は増大した。また、110 MPa 付近で応力に対するひずみの増加量が変化した。これは応力-ひずみ曲線のプラトー領域と対応している。さらに、110 MPa 付近で、応力に対する C_β の増加量も大きくなった。以上より、応力-ひずみ曲線に観察されたプラトー領域は、結晶転移によるものであることが明らかとなった。以上のことより、PBF の応力誘起型結晶転移を示すことが明らかとなった。

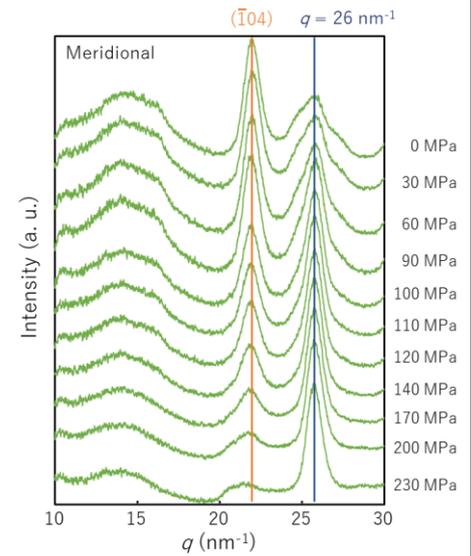


Fig. 4 Meridional XRD profiles of drawn and annealed PBF film during increasing stress.

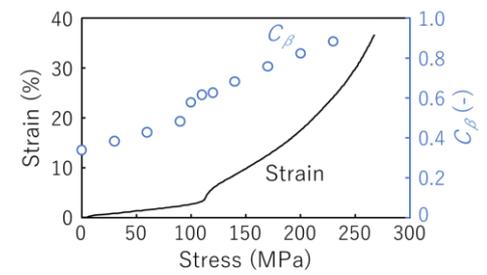


Fig. 5 Relationship between the applied stress and strain (black) and C_β (blue).

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究の成果は、フラン系バイオベース高分子である PBF の力学特性と構造の関係を明らかにするものである。フラン系バイオベース高分子としては、PET と類似構造を有する PEF に着目が集まっているが、脆性が問題となり、PET の直接的な代替として利用することが困難であった。本研究での応力転移を示す PEF は、その脆性に対して、変形時の結晶転移によるエネルギー吸収を利用することで、PEF で問題となった脆性を解決し、PET の代替となるフラン系バイオベース高分子としてのポテンシャルを示すものであると言える。PET 自身が、包装容器として利用されていることから、PBF も同様に包装容器として優れた特性を持つ可能性が示された。

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。）

特になし