

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2024年 5月 31日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関	横浜国立大学
職名	准教授
氏名	信田 尚毅



【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書（本紙）
添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書
添付書類：助成金を充当した経費の領収書
領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

植物由来成分をモノマーとする分解可能な高分子材料の創出

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年4月 ~ 2024年3月

(3) 本研究の目的

現代社会の根幹を支える高分子材料は、主に化石資源由来のモノマーを用いて生産されており、焼却に伴う環境中への放出が大気中の二酸化炭素増加の一因となっている。さらに、高分子材料の高い熱的・化学的安定性の弊害として、地中などに廃棄されたプラスチックが流出し、マイクロプラスチックとして環境中へ残留することが社会問題化している。このように、高分子材料開発は「カーボンエミッション」と「環境残留」という2つの観点から見直しを求められており、持続可能な高分子材料の開発が喫緊の課題となっている。さらに、Apple社が2030年までに再生可能エネルギー100%を要求していることや*1、EUにおいて炭素税の導入が本格的に議論される中で*2、植物由来の高機能高分子材料は、今後大きな産業的競争力を有することは想像に難くない。このことは、バイオマスプラスチック、国内出荷量ベースで2020年→2021年で52%、2021年→2022年で21%の急成長を続ける市場であることにも端的に示されている*3。

本研究では、持続可能な社会に貢献する高分子材料の開発を目的とし、植物由来の化学物質を原料とし、かつ必要に応じて分解が可能な高分子材料の創成を行う。具体的には、リグニン由来フェニルプロパノイド類を鍵骨格として元素リンカー有する2官能基化モノマーを新規合成し、その重合により新規高分子を創出する(図1)。さらに、適切な刺激によるオンデマンド分解を実現し、モノマーの回収・再利用を実証する。これら一連の研究を通じ、リグニン由来バイオマスを利活用した新たな可分解性高分子材料を提案し、持続可能な社会の実現に貢献する。本研究は、独自のアイデアに基づく精油由来原料を用いたモノマー化、重合、分解、アップサイクリングを一気通貫で実施する。これを通じ、最終的には高付加価値な高分子材料をアップサイクル可能なバイオマス由来高分子で置き換える「循環型バイオマスエンプラ」を創出することを目的とする。

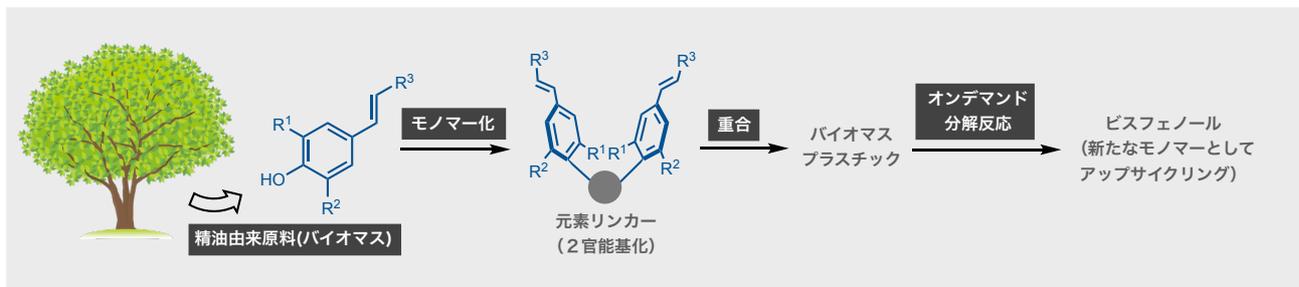


図1. 本研究の概要

*1 <https://www.apple.com/jp/newsroom/2022/10/apple-calls-on-global-supply-chain-to-decarbonize-by-2030/>

*2 <https://www.bloomberg.co.jp/news/articles/2022-12-13/RMU0ORT1UM0W01>

*3 https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/311

(4) 本研究の概要

植物由来の化学物質の中でも、フェニルプロパノイドは芳香環を含む化合物群であり、申請者はこれを有効に活用することで現代社会のニーズに応える環境に調和した高分子材料が創出可能になると考えた。本研究は、(a)植物由来原料を利用するモノマー合成、(b)重合反応の検討、(c)分解反応の検討の3つの段階に分割し推進した。

(5) 本研究の内容及び成果

本研究を通じて、モノマーの合成とその重合、および分解に関する検討を完了した。ここでは代表的な例として、*trans*-アネトールを原料としたモノマーおよびポリマーの合成について述べる。*trans*-アネトールの脱メチル化により得られるフェノールとジイソプロピルシランリンカーを反応することで、**モノマー1**をグラムスケールにて90%以上の収率で合成することに成功した。続いて、同モノマーを一電子酸化剤である magic blue と反応させることで、触媒的な電子移動反応により**ポリマー1**を合成することに成功した(収率93%)。数平均分子量は6100、分散度は4.16の高分子が得られている。重合機構解析から、本重合が連鎖重合で進行していることが示唆されている。得られた**ポリマー1**のバイオマス由来成分は70wt%であり、短工程で高いバイオマス含有率の新規高分子を創出することに成功した。また、シクロブタン環部分の立体構造は、分解生成物の分析、およびモデル低分子化合物の立体構造解析により決定しており、図に示した立体のものが選択的に生成していることを見出している。得られた**ポリマー1**は5%重量損失温度が347°Cであり、極めて高い熱安定性を示した。これは、この手法によって得られる高分子材料群のエンプラとしての利用可能性を示すものである。シクロブタン環は、環歪みのために一見すると熱的に不安定であるように見えるが、シクロブタンの開裂過程は熱的に禁制であり、このことが**ポリマー1**の高い熱安定性に寄与していると考えられる。また、**ポリマー1**とフッ化物イオンとの反応によりビスフェノール1が高収率で得られることを確認済みである。得られたビスフェノールはシクロブタン環を有する特異なモノマーであり、これを使ったりサイクルやアップサイクリングが可能である。類似の手法により多様な置換基を有するモノマーおよびポリマーの合成を完了し、またそれらはいずれも良好な熱物性、分解特性を示した。本技術に関して、特許出願を完了している。

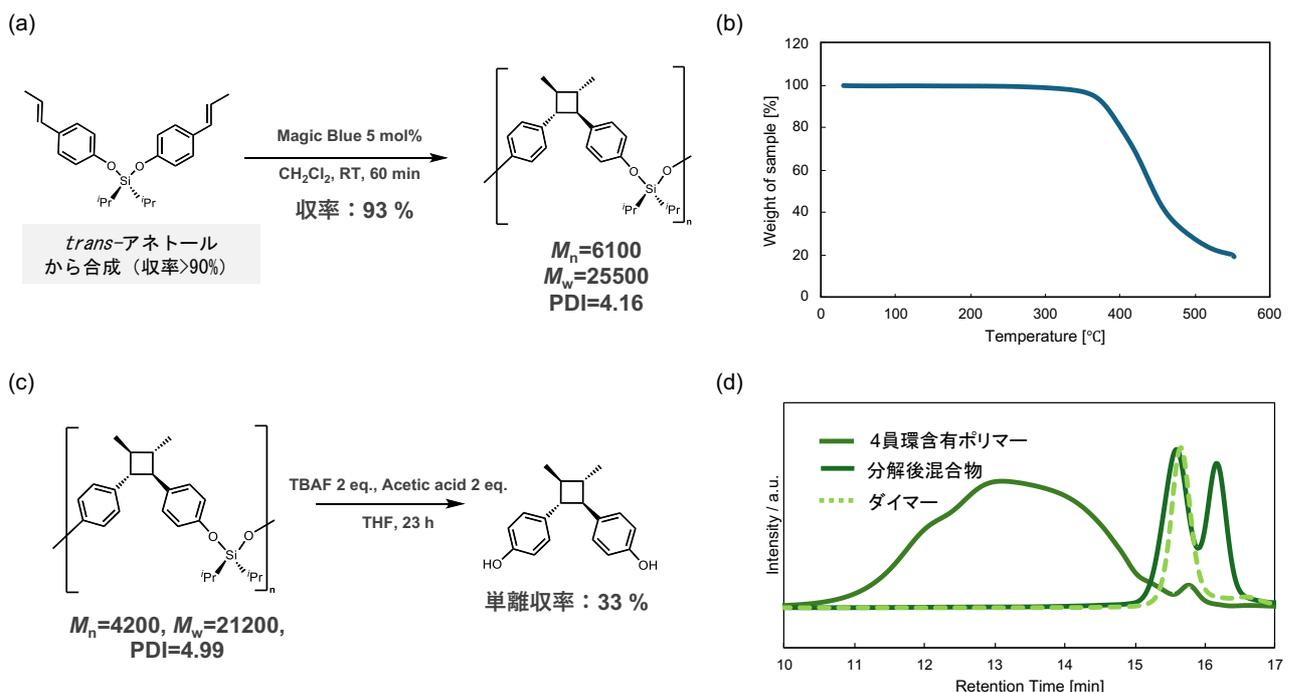


図2 実験結果 (a)重合反応、(b)熱重量分析、(c)分解反応、(d)分解前後のGPC

(6) 本研究の考察

本論文ではフェニルプロパノイドを利用して、高バイオマス含有率の可分解性ポリマーの新規合成を達成した。これは、バイオマス由来原料を効率的に高分子材料化し、それらを持続的に利用していくための新概念を提案するものである。今後、本ポリマーの実用化に向けた更なる検討を進めることで、将来的に化石資源由来の高分子材料を代替する再生可能な新素材とすることを目指したい。

また、学術的観点からも興味深い知見を獲得することができた。特に、今回実施した重合において、連鎖重合の挙動を示したことは特筆に値すると考えている。ここで用いている重合は、一電子酸化状態であるラジカルカチオンが分子間で移動し進行するものであり、このような重合は高分子合成のメカニズムとして報告例は非常に少ない。連鎖重合での反応の進行は、分子内でラジカルカチオン（ホール）が移動していることを示唆しており、将来的にはこの機構に基づく制御重合の開発も期待できる。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

- ・ 横浜国立大学 大学院工学研究院、教授、跡部真人
- ・ 横浜国立大学 大学院理工学府、博士課程前期学生、瀬古達矢
- ・ 横浜国立大学 大学院理工学府、博士課程前期学生、長屋亮

(8) 本研究の成果の公表先

「イソオイゲノール由来の二官能性モノマーを用いた正孔触媒的環化付加重合による高分子合成
長屋亮、瀬古達矢、信田尚毅、跡部真人
日本化学会第 104 春季年会 日本化学会」

「イソオイゲノール由来の二官能性モノマーを用いた電子移動反応による環化付加重合」
長屋亮、瀬古達矢、信田尚毅、跡部真人
電気化学会第 91 回大会
2024 年 3 月 名古屋大学

「精油由来原料を用いた難燃性高分子の創出における重合反応の最適化」
長屋亮、瀬古達矢、信田尚毅、跡部真人
第 13 回 CSJ 化学フェスタ
2023 年 10 月

「電気や光を用いた二官能基化フェニルプロパノイド類の重合による可分解性ポリマーの開発
信田尚毅
東工大物質理工学院若手交流会 / 第 1 回高分子学会神奈川地区若手の会
2023 年 1 月

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。