

研究報告書

「フルフラールを出発原料とする汎用高分子モノマーライブラリの構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 橘 熊野

1. 研究のねらい

「二酸化炭素資源化」のためには入り口である植物生産力強化と、出口であるバイオマス由来有機材料(バイオベース高分子)の利活用の双方が重要である。本さがけ研究では、非可食バイオマスから工業的に生産されているフラン誘導体を原料として汎用高分子モノマーを合成し、その合成ルートから得られる化合物群をライブラリ化し、そのライブラリを利用して機能性バイオベース高分子を創出することを目指す。

【フラン誘導体を利用するねらい】

バイオマスとして、食糧問題との競合を避けるために非可食バイオマスの利用が望まれている。フラン誘導体は非可食バイオマスであるセルロースやヘミセルロースから工業的に大量生産されているバイオベース化合物であり、高効率合成を目指した研究も進められている。そのため、二酸化炭素資源化のためにフラン誘導体の新規用途開発が望まれている。一方、フラン誘導体は、ヘテロ芳香環、アルデヒド基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基など多彩な官能基を有している。それらの官能基を利用すれば、多種多様な化合物群へと化学変換が可能である。すなわち、現在は化石資源由来である化合物を、フラン誘導体から化学変換によって合成されることが期待できる。本さがけ研究では特に、利用用途が限定されているヘミセルロースから製造されているフルフラールを出発原料として用いることにした。

【汎用高分子モノマーをバイオマスで合成するねらい】

バイオベース高分子によって二酸化炭素資源化を達成するには、大量生産を伴う産業化が求められる。バイオマスから高分子材料を生産するには、既存の汎用高分子をバイオマスから生産する手法の確立、もしくは、新規のバイオベース高分子の創出が考えられる。本さがけ研究では、既に用途や加工方法が確立していて、工業的に成立する生産方法さえ確立すれば即座にバイオマスから生産可能な「汎用高分子のバイオマス化」を先に進める。

【ライブラリ構築のねらい】

フルフラールから汎用高分子モノマーを合成する途中で多種多様なバイオベース化合物が合成されることになり、それをデータベース化することで「フルフラールからの化合物ライブラリ」が構築される。その化合物ライブラリを利用することで新規機能性バイオベース高分子を創出するアイデアが生まれ、バイオマス科学の分野に新たな研究領域が生まれると期待する。

2. 研究成果

(1) 概要

本さがけ研究の目標として、「1. フルフラールを原料とする汎用高分子のバイオマス化」、「2. フルフラール由来化合物ライブラリの構築」、「3. ライブラリを用いた新規機能性高分子の創出」を掲げている。

ポリエチレンテレフタレート(PET)は容器包装材料や繊維材料などの身近なところに使用されているために、多くの民間企業がバイオベース PET 生産を検討している。現在のところ、原料の一部のエチレングリコールのみがバイオマス化されて、Bio-PET として市販されている。もう一つの原料であるテレフタル酸(TPA)をバイオマスから合成する報告例は多いが、決定的なプロセスは開発されていない。本さがけ研究では、フルフラールを原料として TPA を合成する方法を開発し、合成した TPA が 100%バイオマスから生産されたことを証明した。

バイオベース高分子は環境調和型材料として注目されているが、環境中の微生物によって分解される生分解性高分子も重要な環境調和型材料である。フルフラールから合成可能な化合物としてライブラリに登録したオキサビシクロ酸無水物(OBCA)を用いて、生分解性高分子を創出した。OBCA、1,4-ブタンジオール(BD)とコハク酸無水物からなるポリ(ブチレンサクシネート-co-オキサビシクレート)(PBSO)は既存の生分解性高分子よりも優れた力学特性を示しつつ、生分解性を有していた。

エポキシ樹脂は電子部材から建築資材まで幅広い分野で利用されている。エポキシ主剤のバイオマス化は植物油を原料として検討されているが、エポキシ硬化剤、特に酸無水物のバイオマス化は報告例が少ない。エポキシ樹脂硬化剤として OBCA を用いて硬化されたエポキシ樹脂は類縁構造を有する石油由来エポキシ硬化剤よりも耐熱性を向上していた。

不飽和ポリエステルは船舶や建築資材などの構造材や、衣服のボタンなどに使われている。フルフラール从不飽和ポリエステルの原料である無水マレイン酸、無水フタル酸、ジオールを合成し、そこからプレポリマーを重合した。フルフラールから合成した 2-ビニルフランを架橋剤として熱硬化を行ったところ、スチレンを硬化剤に使用した時に比べて強度が向上していた。

以上の研究成果で得られたフルフラール由来の化合物や既存のフルフラール由来化合物をデータベース化しライブラリを構築した。構築したライブラリを利用して新規機能性バイオベース高分子を創出した。

(2) 詳細

【バイオベース PET に向けたバイオベース TPA の合成】

[(1)論文(原著論文)発表の2]

TPA とエチレングリコールから生産される PET はペットボトルや繊維、電子部材として日本国内においても年間 60 万トン近くも大量消費されている高分子である。原料の一つであるエチレングリコールは化石資源から生産するだけでなく、バイオエタノールを原料とする生産が進められており、それを用いた部分バイオベース PET が製品化されている。本さがけ研究では、もう一つの原料である TPA をバイオマスから生産することで、完全バイオベース PET の合成を検討した。

TPA の合成は図 1 に示すルートに従って行った。フルフラールを酸化することでフマル酸とマレイン酸の混合物を得た。混合物の脱水反応で定量的に無水マレイン酸を得た。フランは石油

由来のブタジエンもしくはバイオマス由来のフルフラールから生産されているが、使用したフランが 100%バイオマス由来であることを確認したため、市販のフランをその後の合成の原料に用いた。無水マレイン酸とフランとの Diels-Alder (DA) 反応によって DA 付加物が得られた。DA 付加物の脱水反応による芳香族化で無水フタル酸を得た。KOH 水溶液で加水分解後、CdI 触媒存在下、高温での転移反応を行うことによって、TPA を得た。フルフラールから TPA を合成する本手法は、簡便な反応と精製のみで行なわれているため工業的生産への転換も容易である。特に無水フタル酸からテレフタル酸の合成は数十年前には TPA の合成に利用されていた Henkel 法であり、工業化が容易である。

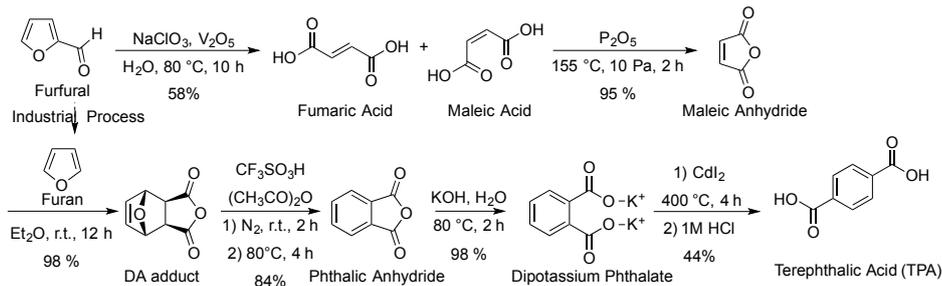


図1. フルフラールからテレフタル酸の合成スキーム

【バイオベース生分解性高分子】

[(3)その他の成果の【主要な学会発表】にて一部発表、【受賞】の発表内容]

微生物によって水と二酸化炭素などの無機物にまで分解される生分解性高分子は環境調和型材料として注目され、農業用資材をはじめ様々な用途への利用が進んできている。そして、生分解性高分子のさらなる環境低負荷化のために、原料のバイオマス化が進められている。

フルフラールから5段階で OBCA を合成し、OBCA とジオールとの重縮合で透明で柔軟性なポリエステルであるポリオキサビシクレート(POBC)の合成を報告していた(図2a) (Tachibana Y. et al., *Green Chem.*, **2013**, *15*, 1318)。また、BD もフルフラールから合成しており(Tachibana Y. et al., *Biomacromolecules*, **2010**, *11*, 2760)、OBCA と BD からなる POBC は完全バイオベース高分子となる。本さきがけ研究では当該 POBC の生分解性を詳細に評価したところ優れた生分解性を有していることが明らかとなった。すなわち、当該 POBC は完全バイオマス由来の生分解性高分子であった。次に、フルフラールから合成できる OBCA、BD とコハク酸無水物を共重合化することで PBSO を合成した(図2b)。PBSO は柔軟性と強度を併せ持ちながら、生分解性を有しており、既存の生分解性高分子の性能を凌駕する完全バイオベース生分解性高分子となる。

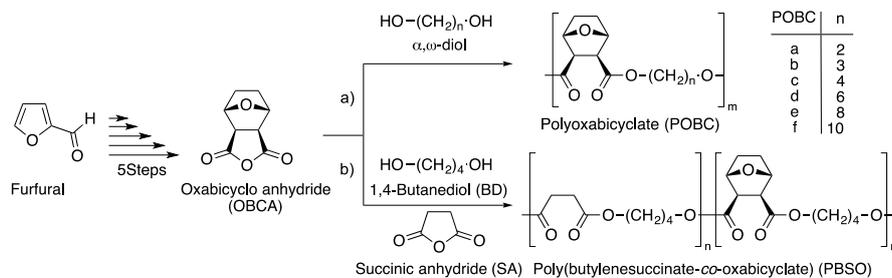


図2. フルフラールから生分解性高分子の合成スキーム

【バイオベースエポキシ硬化剤】

[(1)論文(原著論文)発表の1]

建築資材や電子部材として利用されているエポキシ樹脂は、エポキシ主剤を酸無水物などの硬化剤で架橋することで硬化させている。主剤中のエポキシ基をバイオマス由来のグリセリンから合成する手法や、スパーサーユニットとして多価アルコールを用いる研究が進められている。本さきがけ研究では、先に述べた OBCA をエポキシ樹脂用硬化剤として利用した(図3)。

2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパンの硬化剤として OBCA を、触媒としてテトラフェニルホスフォニウムブロミドを加えて硬化させたところ、バイオベースエポキシ樹脂 1 を得た。比較対照としてオキサビシクロ骨格を有しないシクロヘキサンジカルボン酸無水物を硬化剤として用いることで市販エポキシ樹脂 2 を得た。1 のガラス転移温度は 119℃であり、2 のガラス転移温度である 69℃から大幅に向上していた。引っ張り試験の結果、引っ張り強度と破断伸びはほぼ同じであるのに対し、ヤング率は 2 倍に向上していた。以上のことから、非可食バイオマス由来の OBCA はエポキシ樹脂の硬化剤として優れた特性を有しており、特にエポキシ樹脂の耐熱性を高めることに繋がった。

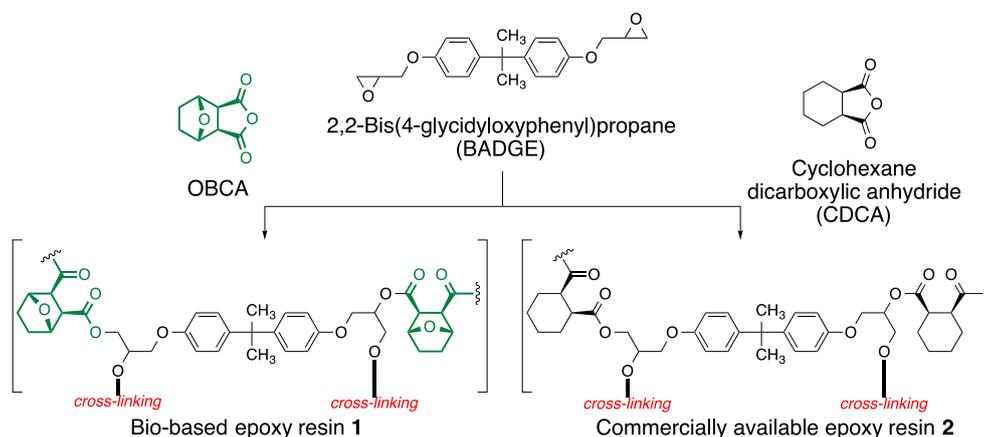


図3. バイオマス由来 OBCA によるエポキシ樹脂の硬化

【バイオベース不飽和ポリエステル】

不飽和ポリエステルは無水フタル酸、無水マレイン酸、ジオールからなるポリエステル(プレポリマー)をスチレンなどのビニルモノマーで硬化させることで得られる熱硬化性樹脂である。漁船や建築資材などの大型構造材だけでなく、衣服のボタンや日用品などの家庭用品にも利用されている。これまで述べてきたように、無水フタル酸、無水マレイン酸、BD はフルフラールから合成可能であるために、これらからバイオベースプレポリマーを合成し、フルフラールから合成した2-ビニルフランを架橋剤として用いることで、完全バイオベース不飽和ポリエステル樹脂の硬化反応を検討した。スチレンを架橋剤として用いた場合と比較して、硬化完了時間は伸びたが、貯蔵弾性率が向上していた。これは、フラン部位同士が Diels-Alder 反応によって架橋構造間で結合を形成し、強固なネットワークを形成したものと考えられる。

【フルフラール由来化合物ライブラリの構築】

以上の結果を利用して、フルフラール由来化合物ライブラリを構築した。さらに、フルフラールから合成が報告されている化合物のうち、合成効率が高く有用性がある化合物群をライブラリに導入した。構築したライブラリを利用して、新規バイオベース高分子の創出に用いた。

3. 今後の展開

低炭素社会実現には、非可食バイオマスから生産したバイオベース高分子を社会に蓄積することで大気中の炭素(二酸化炭素)を減少させる“カーボンマイナス”の概念が効率的である。全世界で1年間に生産されるバイオマスは 1000 億トン以上であり、単純に 20%がヘミセルロースであるとしても 200 億トンのヘミセルロースが光合成によって生産されている。食料の廃棄部分やパルプ廃液など廃棄物から生産できるフルフラールをバイオマス原料として使用することは食糧問題や自然破壊につながらない。すなわち、フルフラールからバイオベース汎用高分子やバイオベース機能性高分子を創出し、その利用拡大を進めることは、非可食バイオマスの利用につながり、低炭素社会実現に大きく貢献することになる。

本さがけ研究では非可食バイオマスの主成分の一つであるヘミセルロースから工業生産されているフルフラールを出発原料とし、汎用高分子モノマーの合成とそれらを用いたフルフラール由来化合物ライブラリを作成した。汎用高分子である PET をフルフラールから生産することは、実用化した際の二酸化炭素削減効果も大きい。一方で、化石資源から生産されている PET と性能が全く同じであるために、「コスト競争に勝たなければ利用拡大につながらない」という困難な課題が立ちだかる。そこで今後は、化学工学的手法を取り入れて合成プロセスの簡易化や省力化によるコスト削減を進める。

一方、既存の化石資源由来高分子とのコスト競争を避けるためには、バイオベース化合物の構造特性を活かした機能性高分子の開発が考えられる。フルフラールの構造的特徴であるフラン環は化石資源から構築したのではコスト的に合わない。すなわち、フルフラールを出発原料とし、そのフラン環を利用して高機能性高分子材料を創出すれば、化石資源由来高分子材料と競合せずに実用化につながると期待できる。構築したフルフラール由来化合物ライブラリを利用することで、フラン環の構造的特徴を利用した機能高分子創出の可能性が見出されたため、今後はライブラリを利用したバイオベース機能性高分子の創出を加速させる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

【研究目標の達成状況】

当初の研究目標として、(1)フルフラールを原料とする汎用高分子のバイオマス化、(2)フルフラール由来化合物ライブラリの構築、(3)ライブラリを用いた新規機能性高分子の創出を掲げていた。

(1)の汎用高分子の PET、不飽和ポリエステルエポキシ樹脂の開発は達成しており、目標としたほとんどの汎用高分子のバイオマス化を達成した。エンジニアリングプラスチックに分類される一部の汎用高分子の開発は途中である。これは、本さがけ研究開始後に合成ルートを設定した他の汎用高分子の方が大量生産されているため、途中からその開発に注力した結果である。当初の目標からは細かな点では完全に達成したとは言えないが、全体的な成果としては当初目標を達成したと考える。

(2)のフルフラール由来化合物ライブラリの構築は、当初目標は合成した化合物のデータベース化を主眼としていたが、本さがけ研究領域において分野の異なる研究者との交流を通じて、

データベースとしての内容を発展的に変更した。現状では、新規化合物だけではなく既存のフルフラール由来化合物もデータベース化しており、十分な成果を達成したと考える。一方で、現状でも権利関連の課題から一般公開ができておらず、科学技術成果の発信という点では今後は身長かつ重点的に検討すべき目標であると考えます。

(3)の機能性高分子としては、高力学特性の生分解性高分子の創出や、ライブラリを利用した機能性バイオベース高分子の創出が達成されており、その成果の一部を発展させて新たな研究開発をスタートしており、研究目標は達成していると考えます。

【研究の進め方】

(研究体制)

研究期間全般を通じて、さきがけ研究者の橘と研究補助員1名、学生2名が実験を行う体制を構築した。幸いにも第1年次に優秀な研究補助員を雇用できたために、初年度から論文発表につながる成果を出すことができた。また、学生2名は毎年入れ替わったが、橘の指導の下で高い実験技術を身につけてくれ、研究の推進に大きく貢献してくれた。さきがけ研究では、アドバイザーの先生と領域事務部門からの丁寧なフォローと支援を受ける事ができたために、大学での教育義務である学生の成長を促しながら研究を進めることができた。

(予算執行の有効性)

群馬大学では微生物学・遺伝学が専門の粕谷教授と研究を進めていたために、有機合成や物性評価に関する実験設備が不足していたが、本さきがけ研究で局所排気装置やグローブボックス、高温高圧リアクターなどの合成に必須の装置、熱物性評価関連の装置を導入することができた。現在では、それらの装置を駆使し、様々な条件での合成検討が可能になり、高分子物性評価も自前で行うことが可能になったために、急速に研究内容を深化させることができています。

【研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果】

外部発表として、国際学会7件(うち3件の招待講演)、国内学会11件、シンポジウムなどでの招待講演5件、記事執筆5件、投稿論文2件、また、TV出演が1件、新聞などの記事として取り上げられた回数12回であり、研究成果の社会への波及は十分に果たしたと考える。

本さきがけ研究の成果を発展させるには、ALCA「ホワイトバイオテクノロジー」において引き続きフルフラール由来の機能性高分子材料の開発を続ける。また、外部機関と協議しながら、バイオベース化合物ライブラリの一般公開と将来的な拡張に向けて成果普及を続ける。

【その他】

本さきがけ領域で、多様な研究的背景を有するさきがけ研究者たちと同じ目標に向けて研究を進める機会を得ることで、私自身の研究の幅が広がった。具体的には、植物科学を基盤とする研究者との意見交換や共同研究によって、植物研究の実験タイムスパンや統計誤差に関する概念、植物成長促進・阻害因子などを学ぶことができ、化学工学を基盤とする研究者との意見交換や共同研究によって、新たな化学合成手法を得ることができた。特にインフォマティクス分野の研究者との意見交換は本さきがけ研究の目標をより高いところに設定することになった。当初目標のフルフラール由来化合物ライブラリに最新のケモインファマティクスの研究を導入することで、さらなる発展に繋がるのがわかり、インフォマティクス分野への展開を進めるきっかけとなった。

(2)研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

橘氏は、本研究において、非可食性バイオマス資源から工業的に生産されているフラン誘導体を原料として得られる化合物群のライブラリ化とライブラリを利用した機能性バイオベース高分子の創出を目的とした。その結果、フルフラールから由来する汎用高分子モノマーの多様な合成に成功し、しかもそれらをライブラリ化して効率的な機能性バイオベース高分子の合成デザインに活用できる道筋をつけたことは高く評価できる。これらの成果は、一般社会にも発信されており、新規技術の開発など、産業化に向けて多方面との共同研究につながっている。橘氏は、さきがけ研究の成果を基盤に、ALCAの要素技術課題として採択されている。本さきがけの研究成果をさらに発展させ、イノベーションに直結する今後の応用展開に大いに期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Y. Tachibana, J. Torii, K. Kasuya, M. Funabashi, and M. Kunioka, Hardening Process and Properties of an Epoxy Resin with Bio-based Hardener Derived from Furfural, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 55723–55731, DOI: 10.1039/C4RA11636D
2. Y. Tachibana, S. Kimura, and K. Kasuya, Synthesis and Verification of Biobased Terephthalic Acid from Furfural, *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 8249, DOI:10.1038/srep08249
3. 橘 熊野, 林 千里, 粕谷健一, 有機合成化学者のための化合物データベース ~バイオベース化合物データベース構築に向けて~, *CICSJ Bulletin*, **2017**, 35(1), 127–132

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

(国際会議招待講演)

1. Y. Tachibana, Synthesis of biobased polymers from furfural, *EMN Biomaterials Meeting 2016*, Phuket, Thailand, Apr. (2016).
2. Y. Tachibana, Furfural-based polymers, *The 2nd World Congress on Materials Science, Polymer Engineering, and Microtechnologies*, Abu Dhabi, UAE, Nov. (2016).
3. Y. Tachibana, M. Yamahata, K. Saori, J. Torii, K. Kasuya, Bio-Based Polymers from Furfural, *6th International Conference on Bio-based Polymers (ICBP2017)*, Taoyuan, Taiwan, May (2017).

(国際会議一般講演)

4. Y. Tachibana, M. Yamahata, S. Kimura, K. Nagayama, H. Ichihara, J. Torii, and K. Kasuya, Bio-based Polymers Derived from Furfural, *The 22nd Annual Meeting of BioEnvironmental Polymer Society*, Kansas City, USA, Oct. (2014).

5. Y. Tachibana, M. Yamahata, S. Kimura, N. Nagayama, and K. Kasuya, Development of Furfural-based Polymers, The 23rd Annual Meeting of BioEnvironmental Polymer Society, Karlsruhe, Germany, Oct. (2015).

(国内招待講演等)

6. 橘 熊野, フルフラールからのバイオベースポリマーの開発 ～トウモロコシの芯からプラスチックへ～, 第74回 有機化学研究会(白鷺セミナー), 堺市, 2015年10月26日

【受賞】

1. 2014年6月 平成26年度繊維学会年次大会 若手優秀発表賞、発表題目「フルフラール由来新規生分解性高分子材料の創成」、授与団体:一般社団法人 繊維学会

【著作物】

1. 橘 熊野, トウモロコシの芯からポリエステルへ, 繊維学会誌, 72 (10), 468-469 (2016)
2. 橘 熊野, 粕谷健一, 非食用廃棄バイオマス由来であるフルフラールからのプラスチック, ペトロテック, 39(2), 103-108 (2016)
3. Y. Tachibana, K. Kasuya, Chemical Synthesis of Terephthalic Acid From Inedible Biomass: Towards Fully Biobased PET, *Convertech e-Pring*, 5(5), 78-81 (2015)
4. 橘 熊野, 粕谷健一, バイオマス資源をプラスチック原料に! —植物を通じたCO₂の資源化を目指して—, *月刊化学*, (8), 12-15, (2015)

【プレスリリース】

1. JST・群馬大学共同プレスリリース, 2015年2月4日「PET樹脂の原料を食用に適さないバイオマス資源から作る方法を開発」(論文発表2に関するプレスリリース)

【記事掲載・テレビ出演など】

1. TBS テレビ「未来の起源」(2015年3月22日)に出演
<http://www.tbs.co.jp/program/mirainokigen.html>
2. Nature Japan おすすめのコンテンツ(2016年2月4日ネット配信)
<http://www.natureasia.com/ja-jp/srep/abstracts/62090>
3. 日本経済新聞(2015年2月5日夕刊14面)
http://www.nikkei.com/article/DGXLASDG04H5U_V00C15A2CR0000/
4. Chemical Engineering(2016年4月号 P7)
5. <http://www.chemengonline.com/making-bio-based-pet-monomer-furfural/?printmode=1>
6. 月刊 Business i. ENECO(2016年5月号 P34-37)

【共同研究】

1. 国岡 正雄 博士(国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

2. 船橋 正弘 博士(国立研究開発法人産業技術総合研究所)
3. 笠原 竜四郎 博士(JST さきがけ研究者)

【その他】

1. 2016年11月からJST-戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素技術開発(ALCA)「ホワイトバイオテクノロジー」を研究代表者として実施する(研究課題名「フラン類の構造特性を利用した高機能性高分子材料の創出」。本さきがけ研究の成果である「汎用高分子モノマーライブラリ」を利用して創出したフルフラール由来化合物から新規機能性バイオベース高分子を創出して、産業化へと発展させることが目標である。本さきがけ研究で目指していた「汎用高分子ライブラリ」を用いた新規バイオベース高分子開発の有用性が認められたと考える。