

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域(プロジェクト名)「ホワイトバイオテクノロジー」
課題名「フラン環の構造特性を利用した高機能性
高分子の創出」

終了報告書

研究開発期間 平成28年11月～令和1年3月

研究開発代表者:橘 熊野
(群馬大学大学院理工学府、准教授)

○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：群馬大学 准教授 橘 熊野

研究開発課題名：フラン環の構造特性を利用した高機能性高分子の創出

1. 研究開発の目的

低炭素社会実現には、バイオマス資源から生産した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”の概念が効果的である。一方で、バイオマス資源から高分子を創出して実用化する際の課題として、既存の化石資源由来高分子とのコスト競争が挙げられる。我々はバイオマス資源から生産されてフラン環含有モノマーがバイオマス資源由来特有の構造であると着目した。化石資源からフラン環を構築したのではコスト的に合わないために、フルフラールやフランなどのフラン環含有化合物はバイオマスから工業生産されている。すなわち、フラン環含有化合物を出発原料とし、そのフラン環を利用して高機能性高分子を創出すれば、化石資源由来高分子と競合せずに実用化が容易になると期待できる。

2. 研究開発の概要

(1)内容:

フラン環の 2 位同士を炭素-炭素結合で連結したビフリル骨格含有モノマーはその剛直性や π 共役系の拡張のため、電子材料や高強度材料への展開が期待される。本研究課題では、ビフリル骨格含有モノマーの合成方法の確立と、それを用いることで高機能性高分子材料を創出することを目的として研究を進めた。

(2)成果:

1. ビフリル骨格含有二官能性モノマー合成方法の確立

フラン環同士のカップリング方法として、簡便かつ効率的な合成方法を確立した。本手法は、高収率かつ副反応が少ない反応系であるため、濾過などの手法で目的とするビフリル化合物を精製することが可能である。また、ビフリル骨格含有化合物には任意の位置に様々な官能基を導入することが可能であり、高分子合成に必要な二官能性モノマーの供給が容易となった。

2. ビフリル骨格含有二官能性モノマーの重合による高機能性高分子の創出

ビフルフラールからのポリシッフ塩基（ポリイミン）、ビフルフリルアルコールやからのポリエステルなどの合成を行った。ポリシッフ塩基はエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレートと同等の力学的強度を有しており、ポリエステルの Diels-Alder 反応による架橋反応はポリエステルの物性制御を可能にした。

(3)今後の展開:

低炭素社会を目指して本研究課題を実用化するには、より高機能な材料の開発とコスト削減の両方が必要となる。本研究課題の成果からはそのための分子設計の指針を得ることができた。今後は、分子設計を練り直して、より高次機能を有するビフリル骨格含有高分子を創出し続ける必要があるが、我々の研究グループだけでは限界がある。そこで本研究課題で開発した特許を元に、複数の民間企業や大学研究者との連携を進める。

また、実用化の初期段階から汎用材料を目指すのはコスト面から難しいと考える。そこで、ビフリル骨格含有化合物を電子材料部材へ展開し、その次の段階として、エンジニアリングプラスチックへの展開、そして最後に汎用材料への展開という、段階的な実用化を目指す。

○Report summary (English)

Principal investigator: Gunma University, Associate Professor Yuya Tachibana
R & D title: Development of Highly Functional Polymer Using Structural Characteristics of Furan Ring

1. Purpose of R & D

It is the most effective for low carbon society to spread a concept “Carbon Minus” achieved by biobased polymer, which can fix carbon dioxide in human society. The cost competition with the present fossil-based polymers is one of the serious problems to industrialize biobased polymer. We are focusing on furan compounds derived from biomass. Compounds containing furan rings, such as furan, furfuryl alcohol, furfural, and 2,5-furandicarboxylic acid are manufactured exclusively from biomass and never from fossil resources due to the cost disadvantage. This situation indicates that the highly functional polymer produced from furan containing compounds in which furan structure enhances the properties can prevail against fossil-based polymers.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

Bifuryl structure, which consists of two furan rings connected through their 2-positions, has been attracted as a promising building block for electric device and highly performance polymer due to the rigidity and the expansion of the π -conjugation. In this project, we developed the practical procedure to synthesize the monomers composed of bifuryl structure and to polymerized them to afford highly performance polymers.

(2) Achievements:

1. Development of the synthetic procedure for the monomers composed of bifuryl structure.

We developed the practical procedure by homo-coupling of two furan rings to supply the monomers. Because the bifuryl compounds can be obtained in good yield and without side reaction, a filtration is enough to purify them. This procedure is useful for the synthesis of the bifuryl compounds with several functional groups at any positions, indicating that this procedure is practical for the supply of bi-functional bifuryl monomers for polymers.

2. Creation of the highly functional polymers from bifuryl monomers.

We polymerized poly(Schiff base)s from bifurfural, polyesters from bi(furfuryl alcohol). Poly(Schiff base)s have high strength as well as some engineering plastics and the cross-linking reaction of polyester by Diels-Alder reaction enhanced the physical properties of polyesters

(3) Future developments:

Future low carbon society requires the development of more highly functional polymers and more cost-effective procedure. Because we obtained the molecular design principles for bifuryl polymer in this project, we can re-design the polymer structure and continue to create more highly functional bifuryl polymers. In the future, we will collaborate with several private companies and academic researchers using the patent developed in this project to promote the development of bifuryl polymers.

Furthermore, an alternative to general purpose polymers is not suitable for the industrialization of this project due to cost-effectiveness. At a first step, we will industrialize the bifuryl compounds for electric devices, which are high-value added application, and for engineering plastics, and finally for general purpose polymers.