

無色透明高耐熱バイオマスポリマーフィルムの開発

上平 茂生*, 芳谷 俊英*, 塚田 芳久*, 安田 知一**, 佐藤 幸蔵***

Development of a Transparent and Highly Heat-Resistant Polymer Film Derived from Biomass

Shigeki UEHIRA*, Toshihide YOSHITANI*, Yoshihisa TSUKADA*,
Tomokazu YASUDA**, and Kozo SATO***

Abstract

We have prepared high-purity methyl dehydroabietate (DHA-Me) from disproportionated rosin consisting of many compounds via methylation and subsequent reaction or recrystallization. DHA-Me was converted into various bifunctional compounds useful as monomers. Among these, 12-carboxy dehydroabietic acid (CDHA) and dimethyl methylenebis-dehydroabietate (MDA-Me) were particularly applicable and both were transformed into corresponding bio-based polyesters or polyamides. The synthesized polymers were cast as thin films, and the resulting films were characterized. In comparison with commercially available super-engineering plastic films, the aforementioned films are more flexible, are more heat resistant, and exhibit high transparency and low density. The porous film formed via the film-making process has characteristics similar to those of an ordinary film.

1. はじめに

低炭素社会、資源循環型社会への要請の高まりから、生物由来資源（バイオマス）を利用する材料開発が精力的に行われている。例えば、ポリ乳酸（PLA）、ポリブチレンサクシネート（PBS）、バイオポリカーボネート（Bio-PC）等の樹脂は、既に多くの部材への実用化がなされている。また汎用樹脂であるポリエチレン、プロピレンやポリエチレンテレフタレートなどにおいても、化石資源からバイオマスへの原料の転換が図られている¹⁾。

現在利用されているバイオマスは、サトウキビやトウモロコシ等の穀物から澱粉を経てブドウ糖を発酵させたもの、油糧植物中の油脂（脂肪酸グリセリンエステル）を利用したもの、およびセルロース、天然ゴム、ロジン等の木質系ケミカルスを挙げることができる。今後用いるバイオマスとしては環境負荷が小さいこと（Sustainability）に加え、安価で、近未来の食料問題を考慮すると「非可食」であることが好ましい。

本誌投稿論文（受理 2015年11月19日）

*富士フィルム（株）R & D統括本部

有機合成化学研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

*Synthetic Organic Chemistry Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa

250-0193, Japan

**富士フィルム（株）経営企画本部

イノベーション戦略企画部

〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

ロジンは松科植物が産生する非可食バイオマスで、紀元前より人々の生活にさまざまな形で利用してきた²⁾。

ロジンは製造方法によって3種類に分類される。①松の樹皮を傷つけて分泌される生松脂を蒸留して得られるガムロジン、②松材からパルプを製造する際に副生する粗トール油を精留することで得られるトールロジン、③松の切り株を細かく碎いたものから溶剤抽出し蒸留して得られるウッドロジンである。ガムロジンは松を伐採しないこと、トールロジンは伐採を伴うが、松は生長が早く伐採しても植林すれば約20年で再生することから、再生可能なケミカルといえる。またロジンは特徴ある構造と物性を有している（Fig. 1）。10種以上の6員3環性テルペノイド化合物から成る混合物であり、その構造は剛直で嵩高く、疎水性が大きい、しかもカルボキシル基という官能基を有している。われわれは、ロジンを単一組成の物質に誘導することを模索した。すなわち、混合物であるロジンをファインケミカルに化学変換し、種々の機能材料を創製することを考えた（Fig. 2）。本報告では、ロジンから単一組成の物質への変換およびそれを用いた高機能ポリマーの特性を述べる。

**Innovation & Strategy Planning Division

Corporate Planning Division

FUJIFILM Corporation

Akasaka, Minato-ku, Tokyo

107-0052, Japan

***株式会社ナノイノベーション研究所

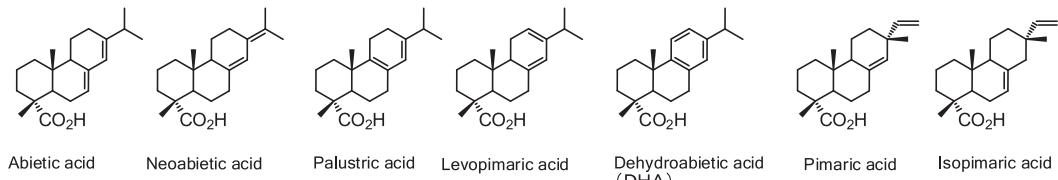
〒259-0131 神奈川県中郡二宮町中里989-1

***Nano Innovation Laboratories Co.,Ltd.

Nakazato, Ninomiyamachi, Nakagun, Kanagawa

259-0131, Japan

Rosin (Complex Mixture)

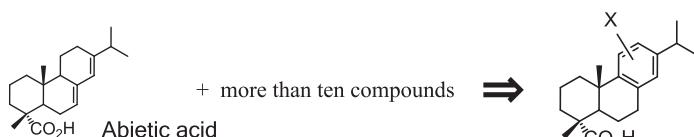


Applications taking advantage of the Complex Mixture.

ex. Sizing agents for paper. Emulsifying agents. Dispersing agents. Toners. Soldering flux, etc.

Fig. 1 Structures and properties of Rosin

Complex Mixture \Rightarrow Single Compound



Approach to take advantage of the structural features to the fullest potential
(The features : rigid / bulky / hydrophobic / hydrophilic / Optical activity, etc.)

Fig. 2 Application strategy of Rosin

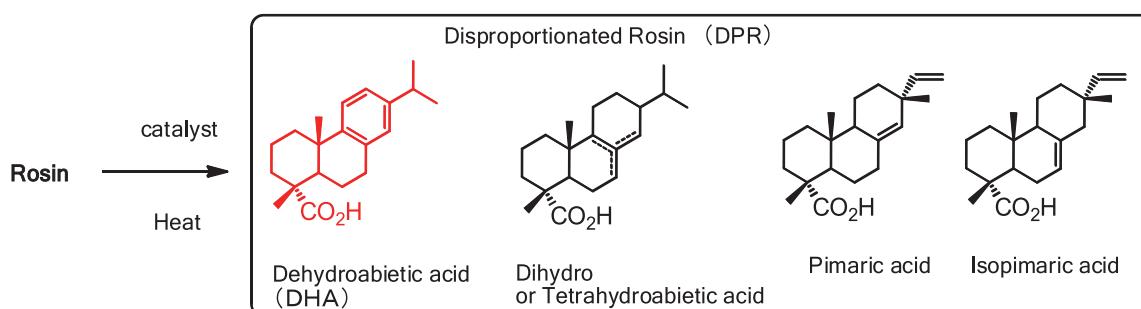


Fig. 3 Disproportionation products of Rosin

2. 不均化ロジン (DPR) から高純度デヒドロアビエチン酸メチル (DHA-Me) の調製

ロジンは主要成分である共役樹脂酸の共役二重結合を利用してディールスアルダー反応等により誘導体化されることもあるが、共役樹脂酸が酸化着色されやすいため、多くの場合、不均化という安定化処理がなされてさまざまな用途に用いられる。ロジンの不均化は通常、Pd触媒存在下、250～280°Cで数時間加熱処理される (Fig. 3)。この反応では、脱水素と水素付加が同時に起こり、生成物としてデヒドロアビエチン酸 (DHA) とジ／テトラヒドロアビエチン酸が生成する。通常の不均化ロジン (DPR) 中には主成分として50～60%のDHAが含まれる (残りはいずれも20%未満のテトラヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸および数種のピマール酸類である)。DHAはベンゼン環を有しており化学変換しやすい材料であると考えられること、またDPR中に最も多く含まれることから、DHAを取り出すことが合理的である。そこで、DHAまたはDHA誘導体を単一組成化合物として取り出す検討を行った (Fig. 4)。蒸留法および再

結晶法での検討を行ったところ、遊離カルボン酸のままでDHAの高純度化は困難だったが、DHAをメチルエステル化(DHA-Me)すると精留もしくは再結晶により高純度化できることを見出した。この精製法の確立は大きなブレークスルーで、高純度のDHA-Meを安価かつ大量に得ることができるようにになった。その後の検討は高純度DHA-Meを用いて実施した。

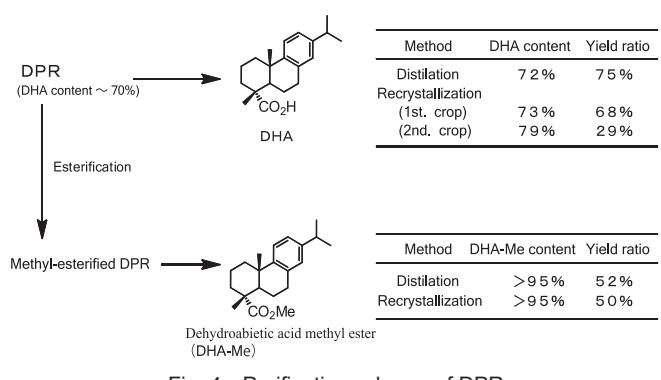


Fig. 4 Purification scheme of DPR

3. DHA-Me からモノマーの調製

DHA-Meをポリマー原料として活用するには第二の官能基を導入する必要があるので、DHA-Meの誘導体化を検討した。DHA-Meのベンゼン環は比較的高い電子密度を有すると考えられ、芳香族求電子置換反応によりさまざまな置換基を導入できることが示唆される。そこでまず、DHA-Meの反応性を明らかにすべく、ベンゼン環への典型的な求電子置換反応を検討した。DHAは古くから知られた化合物でこれまでに多くの誘導体が合成されているが、ファインケミカル分野への応用はごく限られており、12位がスルホン化された化合物が胃粘膜保護剤として利用されているに過ぎない^{3) *1}。一般に、DHAへの芳香族求電子置換反応は11位、12位および14位で起こる。その位置選択性は求電子試薬の種類と反応条件に依存する。Fig. 5にわれわれが行ったDHA-Meの求電子置換反応についてその位置選択性の概略を示した。概して12位が最も反応性が高く、14位が続く。11位は立体障害により低反応性となっている。また、反応性はp-キシレンやm-キシレンとほぼ同等であり、いずれの反応も比較的温

和な条件で進行することがわかった。

DHA-Meに導入する第二の官能基としては水酸基、アミノ基、カルボキシル基等が考えられるが、ポリエステルやポリアミドの開発を指向した場合、カルボキシル基が最も望ましい。DHA-Meを原料としたカルボキシル基の導入法を種々検討し、分子内に2つのカルボキシル基（もしくはエステル）を有する数種のデヒドロアビエチン酸誘導体を合成した（Fig. 6）。これらの中でわれわれは12位にカルボキシル基が

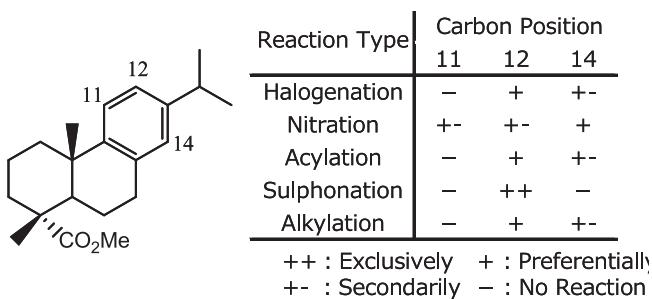


Fig. 5 Regioselectivity of aromatic electrophilic substitution of DHA-Me

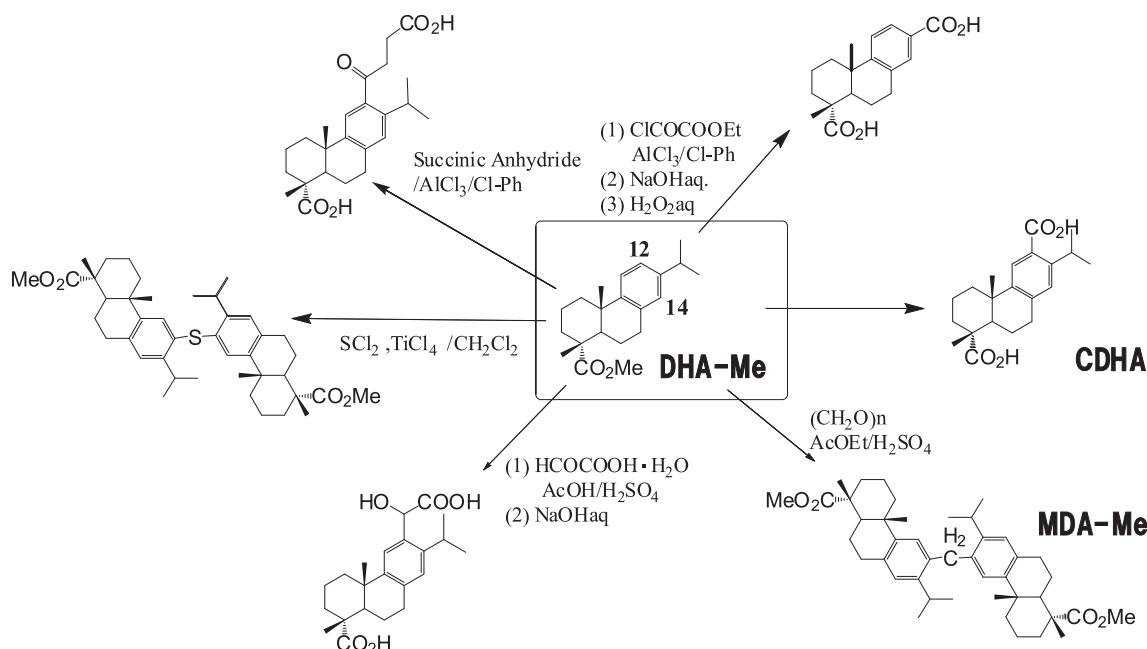


Fig. 6 Conversion of DHA-Me into dibasic acid derivatives

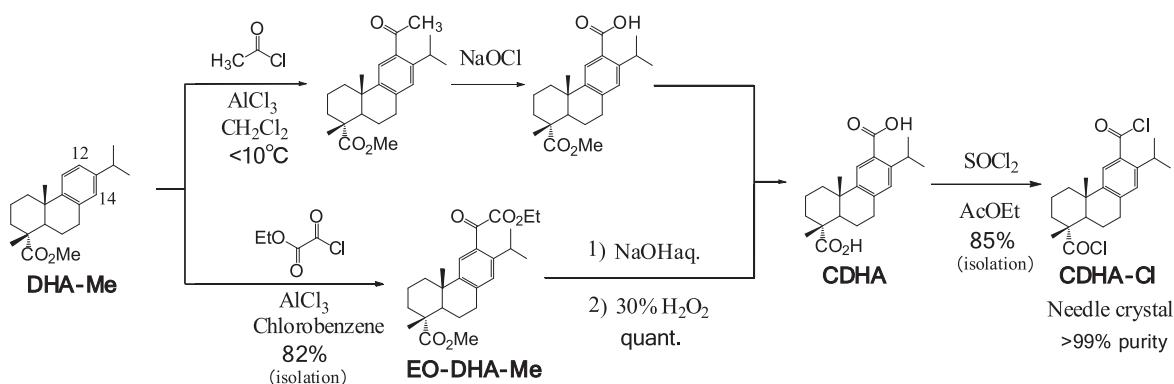


Fig. 7 Synthetic route of CDHA

*1 スルホデヒドロアビエチン酸モノナトリウム（Ecabet Sodium Hydrate）が胃粘膜病変の改善薬として市販されている。

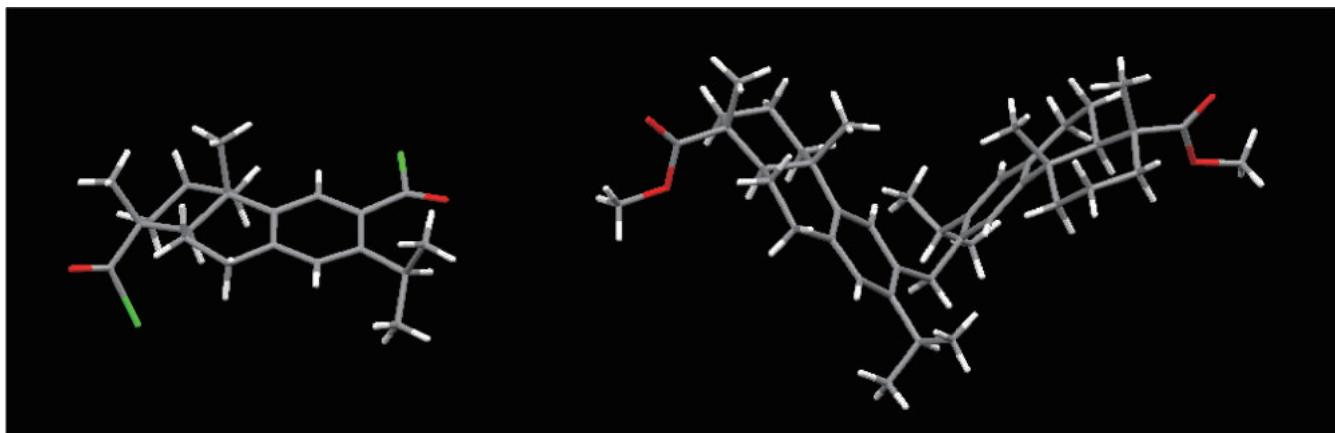


Fig. 8 X-ray structural analysis Left : CDHA-Cl Right : MDA-Me

Table 1 Synthesis of Polyesters

| Sample No. | di-acid | di-ol | Mn (k) / Mw (k) ¹⁾ | Tg (°C) ²⁾ | Biomass content (wt%) ³⁾ | Thermal decomposition onset temperature (°C) ⁴⁾ |
|------------|-----------|-------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|
| PE- 1 | CDHA (50) | | (50) | 46 / 100 | 278 | 67.5 |
| PE- 2 | CDHA (50) | | (50) | 111 / 234 | 272 | 52.6 |
| PE- 3 | CDHA (50) | | (50) | 54 / 150 | 283 | 49.0 |
| PE- 4 | CDHA (50) | | (50) | 95 / 236 | 298 | 57.1 |
| PE- 5 | MDA (50) | | (50) | 12 / 31 | 265 | 71.4 |
| PE- 6 | MDA (50) | | (50) | 16 / 58 | 287 | 75.4 |

1) The molecular weight of the polymer was measured by GPC (solvent : NMP).

2) The temperature at which the film tangent loss (tan) exhibited the maximum value.

3) Mass originating from plants in the constituent components of the polymer/total mass of the constituent components of the polymer.

4) 2% weight loss temperature. Rate of temperature rise is 10 °C/min under a nitrogen gas stream.

直接結合した12-カルボキシデヒドロアビエチン酸(CDHA)および、12位にてメチレン基を介して二量化したメチレンビスデヒドロアビエチン酸ジメチルエステル(MDA-Me)を用いてポリマー化を検討した。CDHAおよびMDA-Meは熱的にも化学的にも極めて安定であること、カルボキシル基が立体的に込み合った位置に存在するため、エーテルやアミドに変換した際に高い加水分解耐性が期待できたからである。

4. CDHAおよびMDA-Meからのポリマー化

CDHAは、開発初期には塩化アセチルでアセチル化した後、次亜塩素酸ナトリウムによるハロホルム反応を経由して合成していた(Fig. 7)。ただし、溶媒として環境有害な塩化メチレンを用いること、有毒なハロホルムが副生することなどからさらに処方検討を行い、塩化工チルオキサリルを用いる合成ルートを確立した。このルートにより、溶媒にクロロベンゼンを使用できること、安価な過酸化水素酸化が採用できハロホルムの生成を回避できること、および工程数を減らすこと

が可能となった⁴⁾。次いで、CDHAを酸クロリド体(CDHA-Cl)に誘導したところ、高純度で安定な針状結晶が得られた。

CDHA-ClおよびMDA-Meの単結晶X線構造解析結果をFig. 8に示した。両化合物とも12位周辺が立体的に込み合っていること、分子が屈曲していることが明らかである。次にこのCDHA-ClおよびMDA-Meを用いて種々のポリエーテルおよびポリアミドの合成を行った。合成したポリマーとそれらの物性をTable 1, 2に示した。

5. フィルムの作製と評価

合成したポリマーを溶媒に溶解させ、ポリマー溶液(濃度約10~15wt%)を作製した。微小なゴミや異物を取り除くために加圧ろ過を行った後、ガラス基板上にアプリケーターを用いて流延した。その後、送風および真空乾燥を行うことでフィルムを作製した。

上記の方法で作製したPE-1およびPA-1のフィルムについて、耐熱樹脂として知られている芳香族ポリアミド

Table 2 Synthesis of Polyamides

| Sample No. | di-acid | di-amine | Mn (k) / Mw (k) ¹⁾ | Tg (°C) ²⁾ | Biomass content (wt%) ³⁾ | Thermal decomposition onset temperature (°C) ⁴⁾ |
|------------|-----------|---|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|
| PA-1 | CDHA (50) | H ₂ N-  -NH ₂ (50) | 47 / 111 | >350 | 67.8 | 407 |
| PA-2 | CDHA (50) | H ₂ N-  -NH ₂ (50) | 25 / 119 | 326 | 67.8 | 420 |
| PA-3 | CDHA (50) | H ₂ N-  -NH ₂ (25) H ₂ N-  -NH ₂ (25) | 39 / 202 | 335 | 67.8 | 415 |
| PA-4 | CDHA (50) | H ₂ N-  -NH ₂ (50) | 33 / 85 | 323 | 55.7 | 427 |
| PA-5 | CDHA (50) | H ₂ N-  -NH ₂ (50) | 28 / 78 | 316 | 55.5 | 433 |
| PA-6 | CDHA (50) |  -O-  -NH ₂ (50) | 27 / 80 | 283 | 47.0 | 436 |

1) The molecular weight of the polymer was measured by GPC (solvent: NMP).

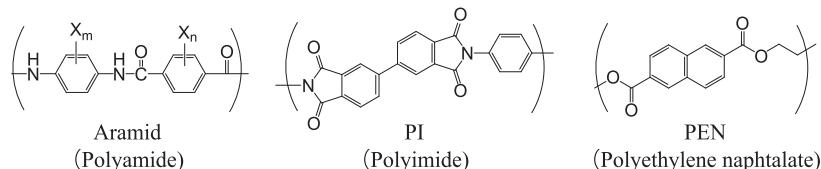
2) The temperature at which the film tangent loss (tan) exhibited the maximum value.

3) Mass originating from plants in the constituent components of the polymer/total mass of the constituent components of the polymer.

4) 2% weight loss temperature. Rate of temperature rise is 10 °C/min under a nitrogen gas stream.

Table 3 Film properties of PE-1, PA-1, Aramid, PI and PEN

| Polymer | PE-1 | PA-1 | Aramid | PI | PEN |
|--|------------------------------------|------------|------------|------------|--------------|
| Mechanical Properties (25°C 60%RH) | Modulus GPa | 1.9 | 2.6 | 6.4 | 7.6 |
| | Strength MPa | 100 | 130 | 238 | 332 |
| | Elongation % | 64 | 60 | 18 | 20 |
| Thermal Properties | 10% TG N2 Air °C | 454 419 | 452 347 | 448 445 | >500 >500 |
| | Tg (tan δ) °C | 278 | 350 | 302 | ND |
| | CTE (orientated) ppm/°C | 77 (26) | 61 (ND) | 31 (4) | 13 (ND) |
| Optical Properties | Transmittance % | 90 | 89 | 67 | 26 |
| | Haze % | 0.29 | 0.29 | 36 | 3.1 |
| | Refractive index (n _d) | 1.58 | 1.58 | 1.62 | 1.62 |
| Electrical Properties (10 ⁶ Hz) | Abbe Constant | 26 | 25 | 37 | 40 |
| | Permittivity | 3.20 | 4.53 | 4.10 | 3.55 |
| | Dissipation factor | 0.006 | 0.058 | 0.007 | 0.005 |
| Water absorption(23°C 24h) | % | 0.44 | 6.4 | 2.7 | 1.5 |
| Density | g/cm ³ | 1.13 | 1.15 | 1.49 | 1.47 |
| Film thickness | μm | 50 | 50 | 50 | 100 |
| Biomass content | wt% | 67 | 67 | 0 | 0 |



(Aramid), ポリイミド(PI), ポリエチレンナフタレート(PEN)の各フィルムと物性比較を行った(Table 3)。DHA系フィルムの大きな特徴としては、①「しなやか」であること、②耐熱性が高いこと、③光透過性が高いこと、そして④密度が低いことが挙げられる。これらの特徴について以下に述べる。

5.1 しなやかさ

Table 3より、DHA系フィルムは他の耐熱フィルムと比べ、弾性率(Modulus)・強度(Strength)が共に低い(柔らかい)。一方、破断伸び(Elongation)は比較的大きい。このことから、DHA系フィルムは一般的な耐熱フィルムより「しなやか」

なフィルムと言える。実際にPE-1およびPA-1のフィルムを折り曲げても、折り目が白化することなく、また容易には割れたり裂けたりしない。折り紙のように「鶴」を折ることもできる(Fig. 9)。

5.2 高い耐熱性

Table 3より、ガラス転移温度(Tg)はPE-1が278°C、PA-1は350°Cであり、これはAramidフィルムと同様、スーパーエンプラフィルムに分類される。また各フィルムの貯蔵弾性率の温度依存性(Fig. 10)は、PENが130°C付近より、Aramidが200°C付近より急激に弾性率が低下しているのに対し、PE-1およびPA-1は共にTg付近まで弾性率を維持して



Fig. 9 Origami Crane used PE-1 film

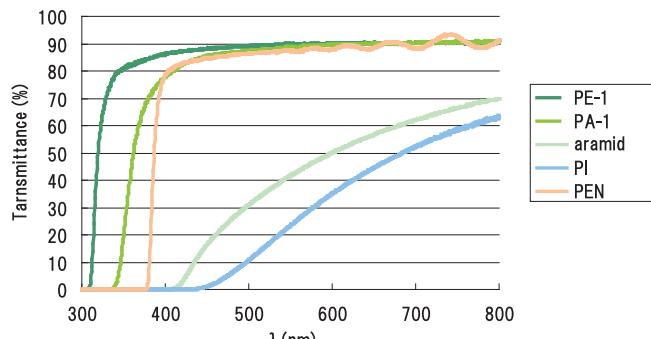


Fig. 11 UV-VIS spectra of the films

いる。この結果は、DHA系フィルムが高温でも室温同等の支持性を有することを示している。

5.3 高い光透過性

Table 3 および Fig. 11 より、全光線透過率 (Transmittance) は PE-1 で 90%, PA-1 では 89% であり、Aramid や PI さらには PEN よりも高い光透過性を示すことがわかる。また、ヘイズ (Haze) も小さいため、無色透明性が非常に高い。

5.4 低い密度

Table 3 より、PE-1 の密度 (Density) は 1.13 g/cm^3 、PA-1 は 1.15 g/cm^3 であり、Aramid (1.49)、PI (1.47) やびと PEN (1.36) に比べて非常に低密度であることがわかる。これは、Fig. 8 の CDHA-Cl の X 線構造解析からポリマー鎖が折れ曲がり、ポリマーフィルム中の自由体積が大きいことが推察できる。

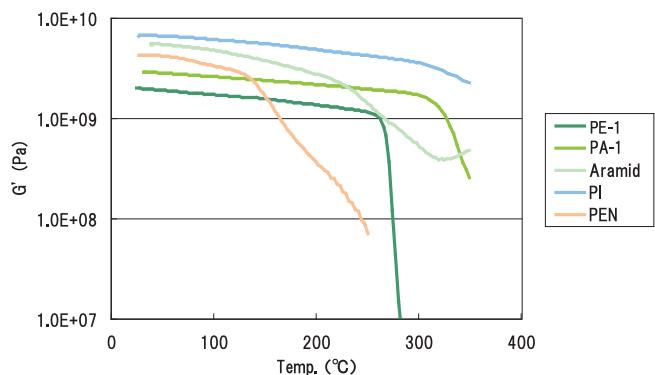


Fig. 10 Temperature dependence of storage modulus of the films

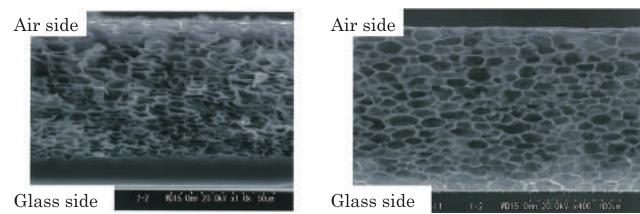


Fig. 12 Scanning electron microscopy Images of side view of films
Left: PE-1 film ,Right: PA-1 film

6. 微細構造を有するフィルムへの展開

上記のように、DHA系ポリマーフィルムはしなやか、高耐熱、無色透明そして低密度であることが分かった。次にこのポリマーを用い、微細構造を有するフィルムを作製した。すなわち、フィルムの乾燥過程で生じる自己組織化を用いた多孔質フィルムおよびハニカムフィルムを作製した。

6.1 多孔質フィルム

製膜方法を検討する過程でフィルムが白濁する挙動が観察された。この現象を解析した結果、内部に空孔を有する多孔質フィルムが形成されていることが分かった。断面の SEM (走査型電子顕微鏡) 観察を行ったこところ、内部に多孔モルフォロジーが形成されていた (Fig. 12)。また、PE-1 多孔質フィルムではガラス界面側に均一層が存在する二層構造 (均一層: 約 $15 \mu\text{m}$, 多孔層: 約 $65 \mu\text{m}$) であるのに対し、PA-1 フィルムでは多孔層のみから成ることが分かった。

Table 4 Film properties of the Porous films of PE-1, PA-1

| Polymer | PE-1 | | PA-1 | | |
|------------------------------------|-------------------------|-------------|------------|-------------|------|
| | Clear Film | Porous Film | Clear Film | Porous Film | |
| Mechanical Properties (25°C 60%RH) | Modulus GPa | 1.9 | 0.90 | 2.6 | 0.35 |
| | Strength MPa | 100 | 40 | 130 | 14 |
| | Elongation % | 64 | 37 | 60 | 25 |
| Thermal Properties | Tg ($\tan \delta$) °C | 278 | 247 | 350 | 325 |
| Optical Properties | Transmittance % | 90 | 21 | 90 | 0.9 |
| Density g/cm ³ | 1.13 | ~0.2 | 1.15 | ~0.2 | |
| Film Thickness μm | 50 | 80 | 50 | 100 | |

Table 4 から、多孔質フィルムにおける密度は約0.2g/cm³であった。これは空隙率が約80%であることを示している。機械特性に関しては強度が低いフィルムであること、また、貯蔵弾性率の温度依存性は透明フィルムと同様にTg付近まで弾性を維持しており、高温でも高い支持性を有することがわかる (Fig. 13)。

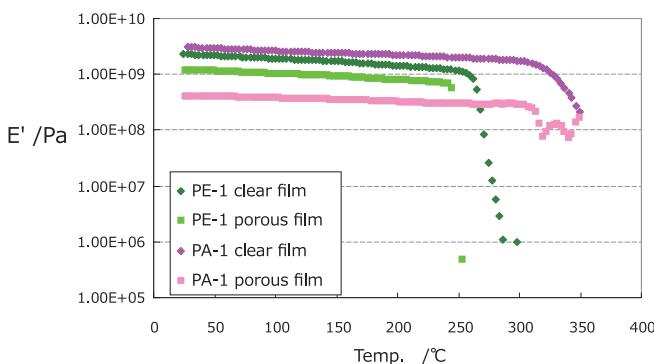


Fig. 13 Temperature dependence of storage modulus of the films

6.2 ハニカムフィルム

ハニカムフィルムは空孔が蜂の巣状に配列されたユニークな構造をもつ多孔質フィルムである。空孔が生成するメカニズムは、製膜過程で発生する凝結水滴がフィルム面内方向に規則的に配列し、それを鋳型とした形状がフィルム面上に形成されるものと考えている⁵⁾。この方法を用いて、PE-1のハニカムフィルムを作製した (Fig. 14)。当該フィルムは、穴径約5 μmの単層と厚さ10 μmの均一層の2層構造から成る。このフィルムにおいてもこれまでの特徴である高い耐熱性を有しており、250°C 30分の熱処理において形状の変化は見られなかった (Fig. 15)。

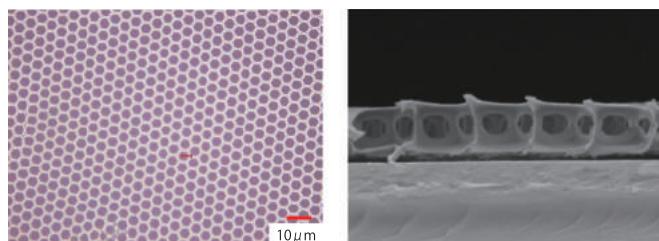


Fig. 14 Scanning electron microscopy Images of PE-1 honeycomb film
Left: Top view ,Right: Side view

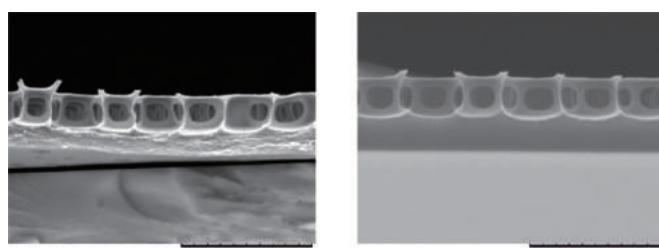


Fig. 15 Scanning electron microscopy Images of PE-1 honeycomb film after heat treatment for 30 minutes at 250 °C
Left: Before ,Right: After

7. まとめ

バイオマス資源として非可食であるロジンを選択し、これを出発原料に、多種の無色透明耐熱フィルムを創製した。これらのフィルムは高い耐熱性を有しながら、従来の石油系樹脂がない特徴（透明性・低密度）を兼ね備えている。現状で不足している性能もあるが、性能向上および機能付与の可能性が十分あると考えている。

混合物である安価なロジンからDHA-Meを高純度ファインケミカルスとして取り出したこと、簡便な方法にてジカルボン酸へ誘導したことにより、ロジンが有する6員3環性テルペン化合物の構造的特徴（剛直性、嵩高さ、疎水性、官能基導入など）が最大限発揮されたポリエチルおよびポリアミドを開発した。

今後、この構造的特徴を生かした用途開発を行っていきたい。

参考文献

- 1) バイオプラスチック市場の展望と戦略 2012年版. 矢野経済研究所, 2012, 534p.
- 2) Zinkel D. F.; Russell J., eds. 長谷川吉弘訳. 松の化学生産・化学・用途上/下巻. ハリマ化成, 1993
- 3) Wada H. et al., Antiulcer Activity of Dehydroabietic Acid Derivatives. Chem. Pharm. Bull. 1985, 33(4), p.1472-1487.
- 4) 富士フィルム株式会社. 上平茂生, 佐藤幸蔵. デヒドロアビエチン酸誘導体及びその製造方法、並びに12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法. 特許 5738649号. 2015-05-01.
- 5) 岩永宏, 白土健太郎, 山崎英数. 自己組織化を用いたハニカムフィルムの作製と応用. FUJIFILM Research & Development. 2009, no.54, p.38-42.

商標について

- 本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。