

(神戸大院工) ○西野 孝, 上田裕貴, 松本拓也

【緒言】

近年、石油資源の枯渇など深刻化する環境問題の解決のため、バイオマス資源の活用が進められている。なかでも、バイオマス資源を主原料とするバイオベースプラスチックは、カーボンニュートラルな材料であるため、持続可能な社会の構築を目指した環境調和型材料として期待されている。その中で、植物由来のフルクトースを脱水・酸化することにより得られる2,5-フランジカルボン酸(FDCA)が注目されている。FDCAは芳香環を有するジカルボン酸であり、これを原料としたポリエステルは、化学構造の観点から、ポリエチレンテレフタレート(PET)に代表されるテレフタル酸系芳香族ポリエステルの代替材料として期待される。特に、ポリエチレンフラノエート(PEF), ポリトリメチレンフラノエート(PTF), および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、これらの力学物性や構造について基礎的知見を得ることは非常に重要である。

高分子の力学物性の一つとして、結晶領域の力学物性である結晶弾性率が挙げられる。われわれはこれまで、さまざまな高分子材料に対して、X線回折法を用いてその測定を行ってきた。その結果、分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_l)は、分子鎖の骨格構造ひいては変形機構に依存する値であり、逆に、 E_l 値からは分子鎖骨格の推定が可能となり、さらに高分子固体の弾性率の上限値に関する知見が得られることを明らかにしてきた。

本研究では、図1に示したPEF, PTFおよびPBFの E_l 値の測定を通して、構造と力学物性の関連性について検討を行った。

【実験方法】

FDCAのジメチルエステルと直鎖ジオールから、熔融重縮合によりPEF, PTFおよびPBFを合成した。得られた生成物に対し、メルトプレスすることでフィルム成形を行った。さらに、フィルムに対し延伸・熱処理を施すことにより、延伸倍率5倍の配向・結晶化試料を作製した。

【実験結果】

図2には、300 Kにおいて、PEFの(008)面、(0012)面、PTFの(002)面、(003)面、PBFの(104)面を用いて測定を行った、結晶格子の応力-ひずみ曲線を示した。結晶格子のひずみは可逆的であり、いずれの測定点も原点を通る一本の直線で表すことができた。直線の勾配より、300 Kにおける各試料の E_l 値を算出したところ、PEFの E_l 値としては117 GPaという、PET(108 GPa)に匹敵する高い値が得られたのに対し、PTFおよびPBFの E_l 値としては、それぞれ13.0 GPa, 20.1 GPaという低い値が得られた。この理由として、PEFのエチレン部位と比較し、PBFのブチレン部位が短縮しており、力の定数の小さい「内部回転」が主鎖の変形に大きく関与しているためであると考えられた。さらにPTFの分子鎖骨格は、平面ジグザグ構造を仮定した伸び切り鎖長から22%短縮しており、その結果、3種のポリマーの中で最も小さい E_l 値を示したと考えられた。

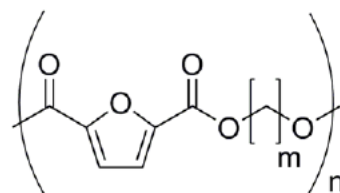


Fig.1 Chemical structure of poly(alkylene furanoate) ($m = 2$: PEF, $m = 3$: PTF, and $m = 4$: PBF).

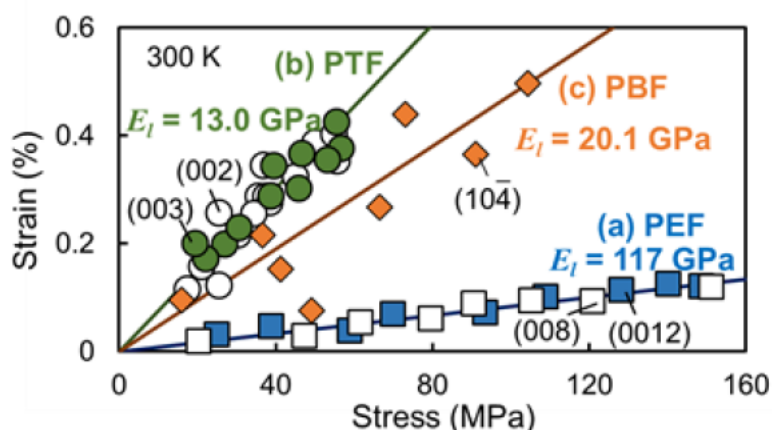


Fig.2 Stress-strain curves for the (008) & (0012) planes of PEF, the (002) & (003) planes of PTF and the (104) plane of PBF at 300 K.