

セルロース分解物を用いた 新規ポリマー材料の合成

北海道大学・大学院工学研究院

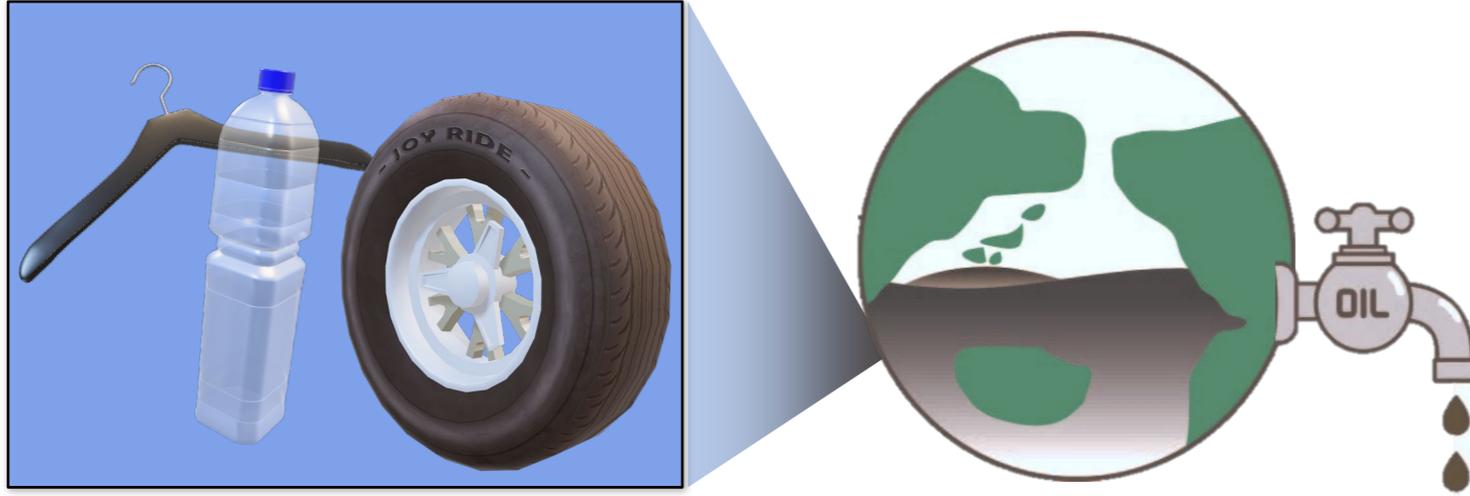
応用化学部門・分子機能化学分野

助教 LI FENG (リ ホウ)

2025年10月16日

石油由来から植物由来への転換

高分子材料の現状



- 高い加工性
- 多様な用途

× 有限な石油資源の利用

近年の動向



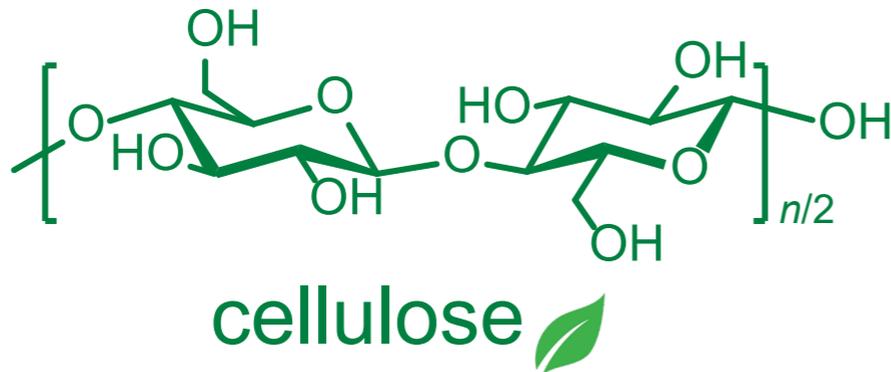
石油



植物

✓ 再生可能資源への原料の変換

再生可能資源の旗手:セルロース



=

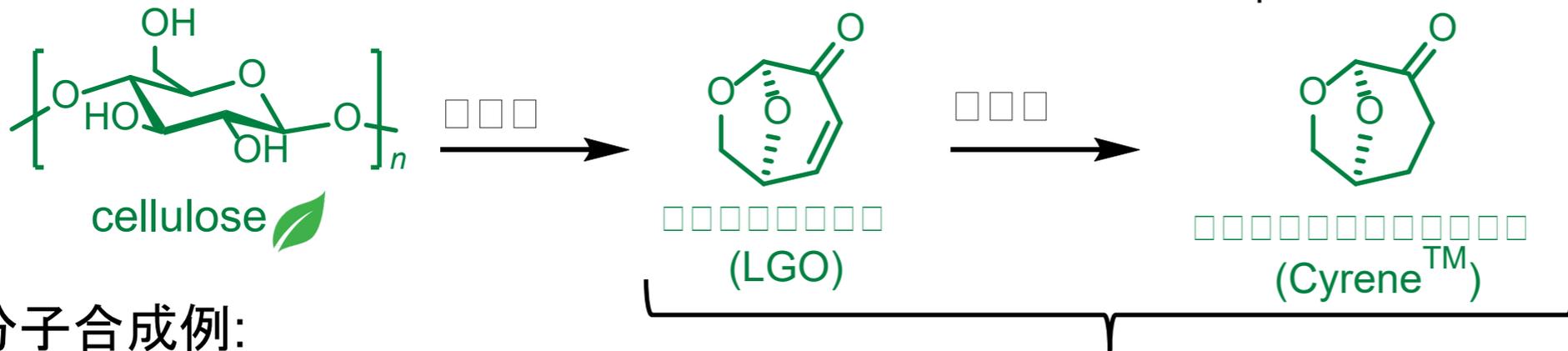
地球上で最も豊富に存在する
非可食バイオマス資源

No.1 



高分子合成でLGOとCyrene™の活用

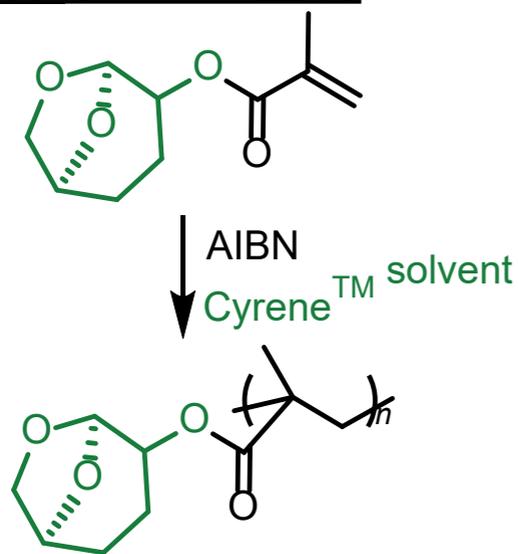
Circa Group ASにより大規模生産



有機合成での利用:
 ○ 医薬品合成の中間体
 ○ 石油系有機溶媒(DMF、NMP等)のグリーン代替

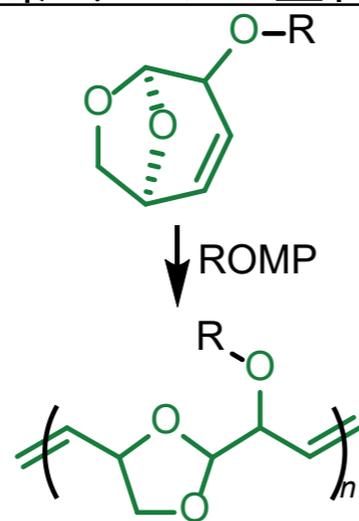
高分子合成例:

① ラジカル重合



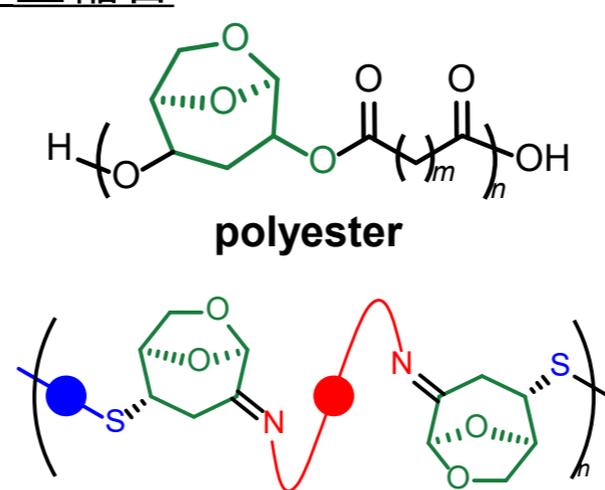
Polym. Chem., **2019**, 10, 3334–3341

② 開環メタセシス重合



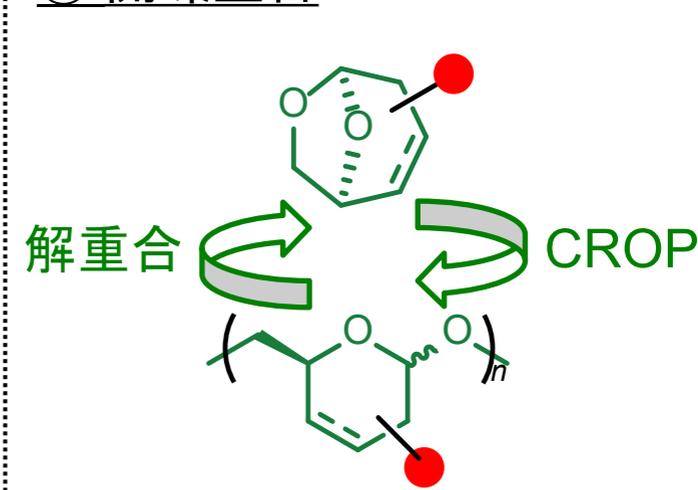
Macromolecules, **2021**, 54, 2720–2728

③ 重縮合



ACS Sustainable Chem. Eng., **2022**, 10, 10132–10143
Polym. Chem., **2025**, 16, 800

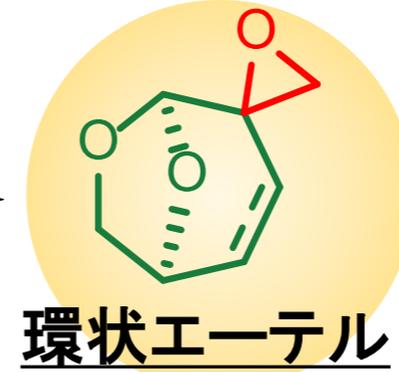
④ 開環重合



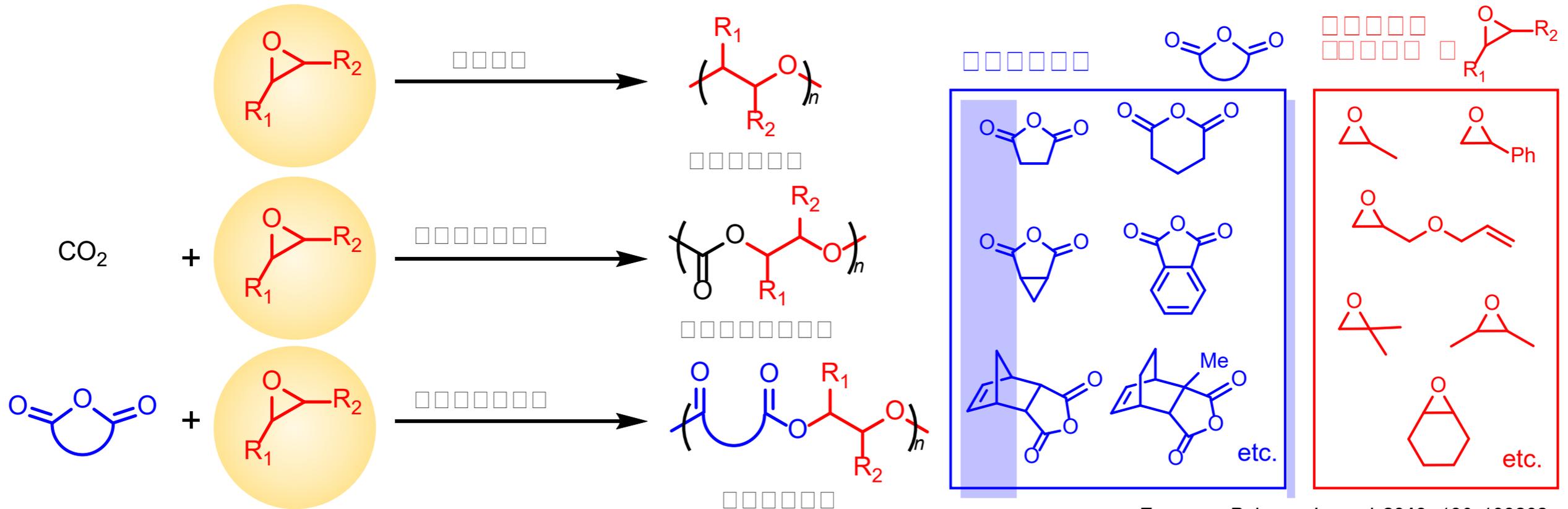
Angew. Chem. Int. Ed., **2019**, 58, 18492–18495
ACS Macro Lett., **2024**, 13, 252–259

✓ LGO および Cyrene™ は高分子材料の原料として高いポテンシャルを有する

本研究で用いるモノマー



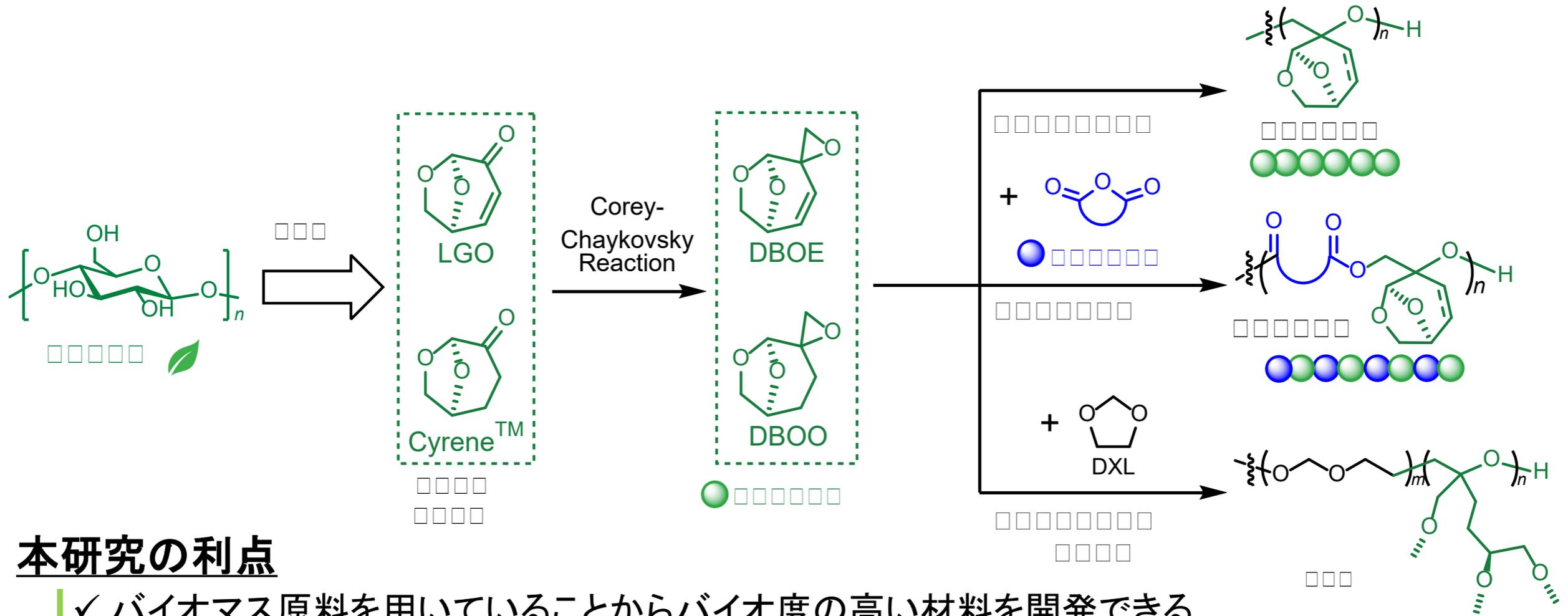
✓ 環ひずみによる高い反応性



European Polymer Journal, 2019, 120, 109202
Chem. Rev. 2016, 116, 15167–15197

✓ 多様な高分子設計に応用可能な基盤モノマーである

本研究の全体像



本研究の利点

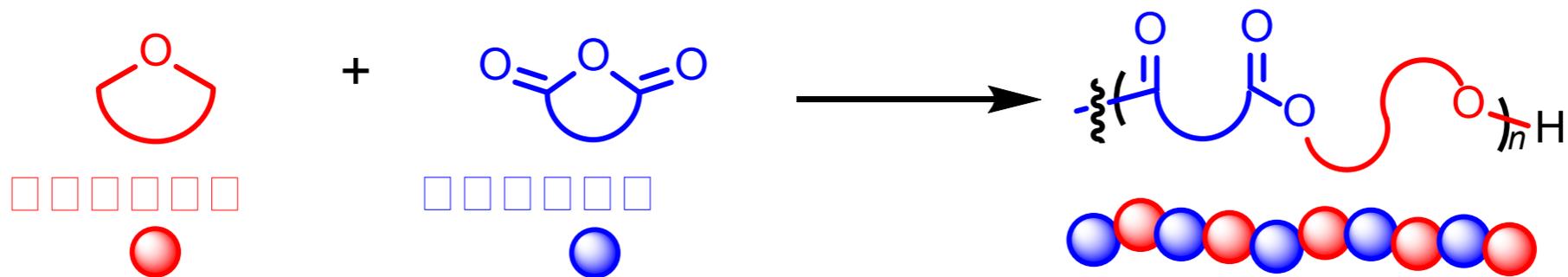
- ✓ バイオマス原料を用いていることからバイオ度の高い材料を開発できる
※バイオ度：高分子中に含まれるバイオマス由来の成分
- ✓ 原料の嵩高い構造に起因して得られる高分子は高 T_g であることが期待される
- ✓ モノマーの合成ステップが少ない



✓ 環境に優しい新規高分子材料の開発を目指す

開環交互共重合によるポリエステル合成

開環交互共重合(ROAC)



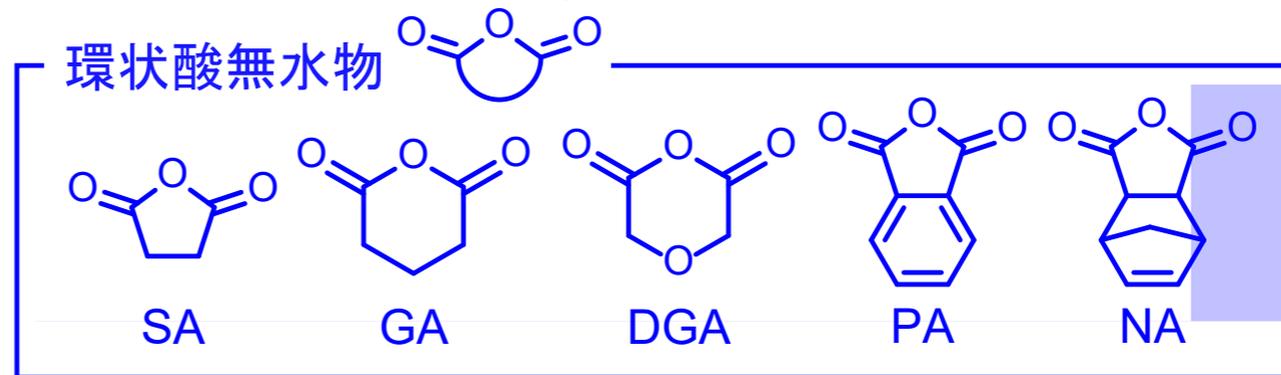
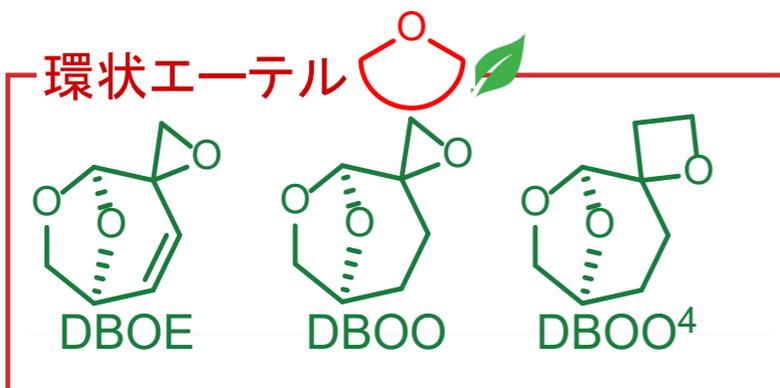
特長

- 連鎖重合系
- 2種類のモノマーの組み合わせ



様々な性質を有するポリエステルの精密合成が可能

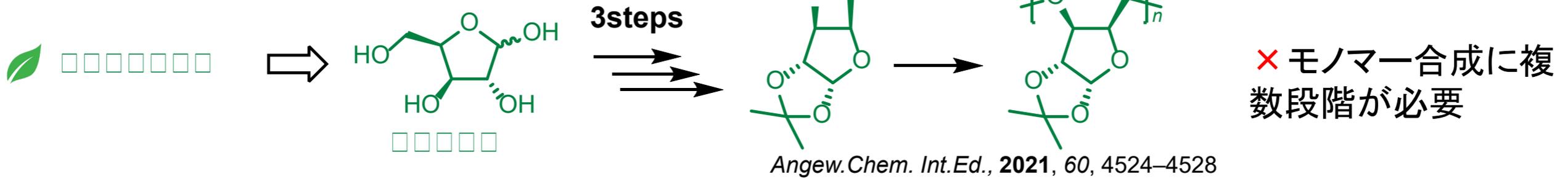
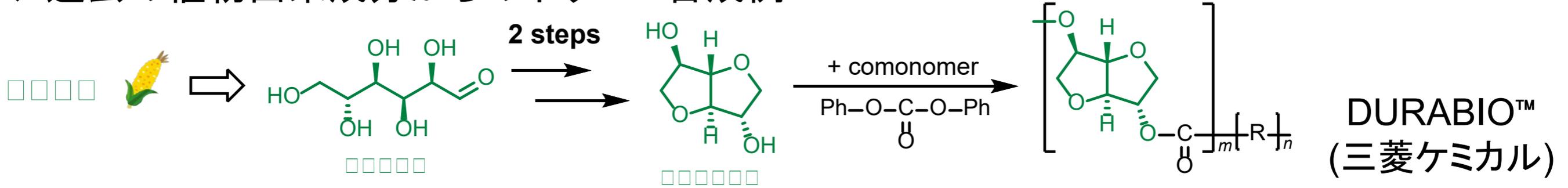
Chem. Rev. **2016**, *116*, 15167–15197
Polym. Chem. **2021**, *12*, 2932-2946



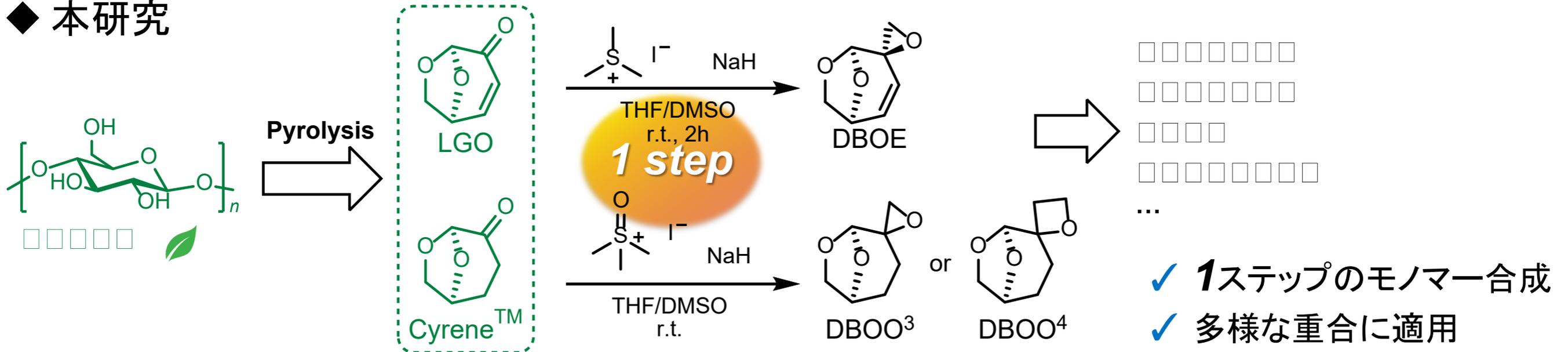
✓ 様々な物性を有するポリエステルの合成が期待される

セルロース系バイオマスからのポリマー合成

◆ 過去の植物由来成分からのポリマー合成例



◆ 本研究



開環交互共重合によるポリエステル合成

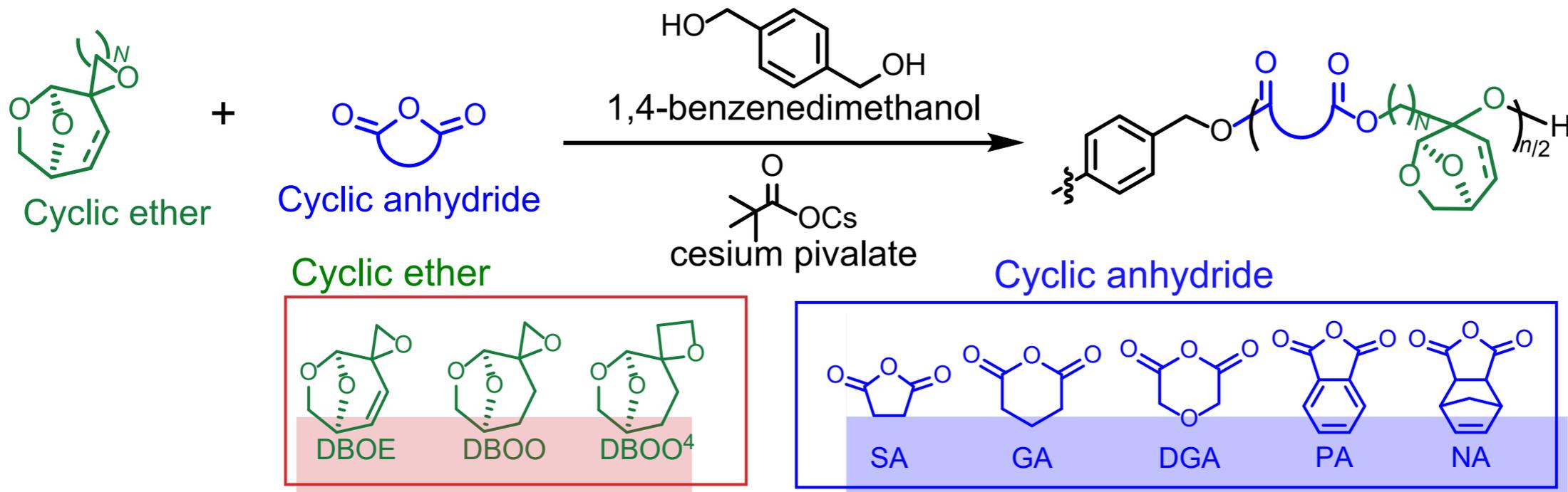
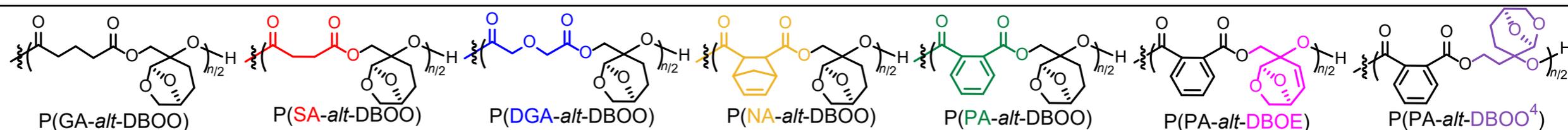
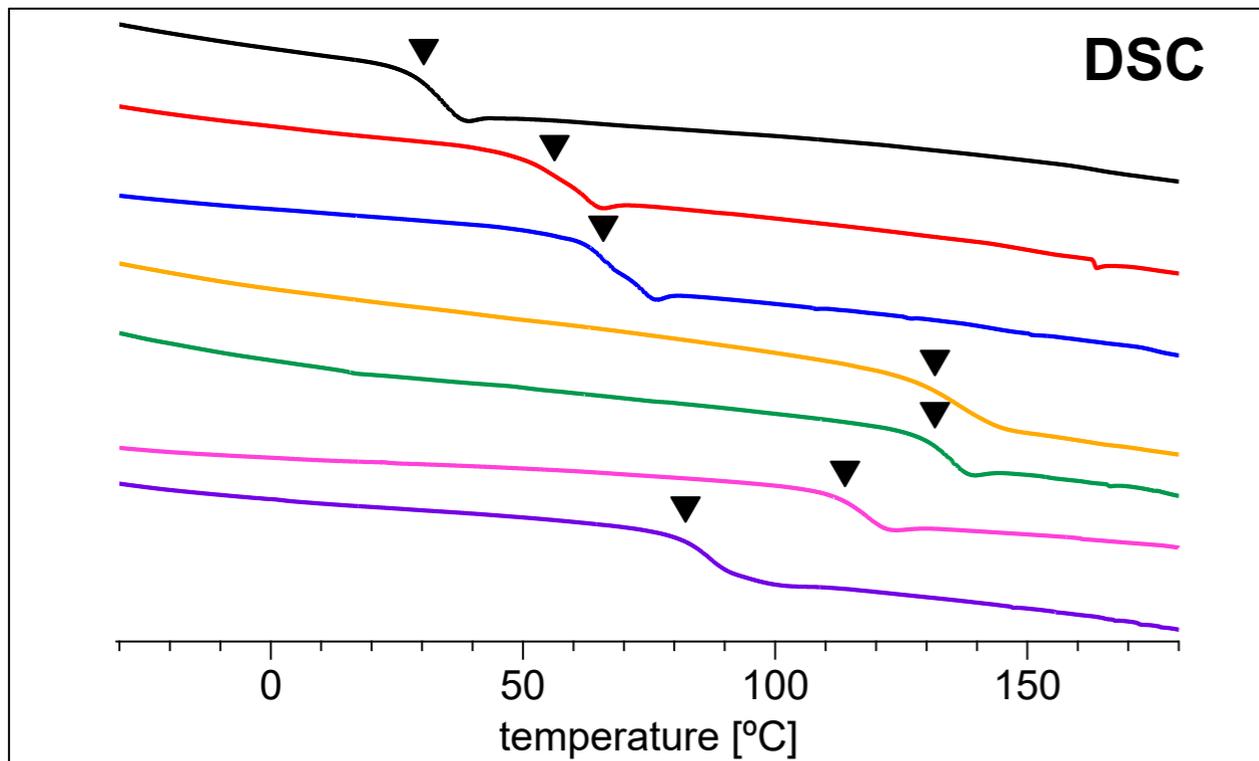


Table. ROAC of epoxides and cyclic anhydrides ^a

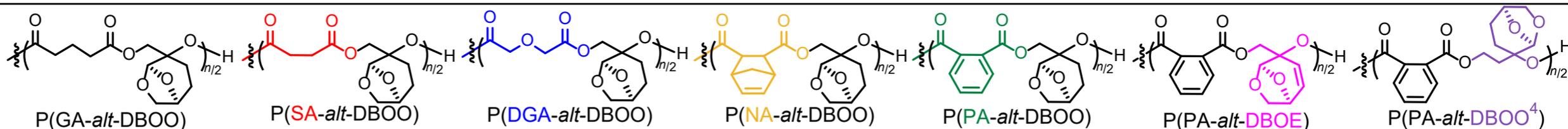


$M_{n,NMR}^b$	24,200	19,000	28,000	n.d.	15,500	7,920	9,900
D^c	1.17	1.25	1.26	1.44	1.04	1.35	1.44
T_g (°C) ^d	29	54	64	130	130	112	81
$T_{d,5\%}$ (°C) ^e	292	277	281	255	266	278	247

開環交互共重合によるポリエステル合成



✓ 様々な熱物性を有するポリエステル合成に成功



$M_{n,NMR}^b$	24,200	19,000	28,000	n.d.	15,500	7,920	9,900
D^c	1.17	1.25	1.26	1.44	1.04	1.35	1.44
T_g (°C) ^d	29	54	64	130	130	112	81
$T_{d,5\%}$ (°C) ^e	292	277	281	255	266	278	247

アニオン開環重合によるポリエーテルの合成

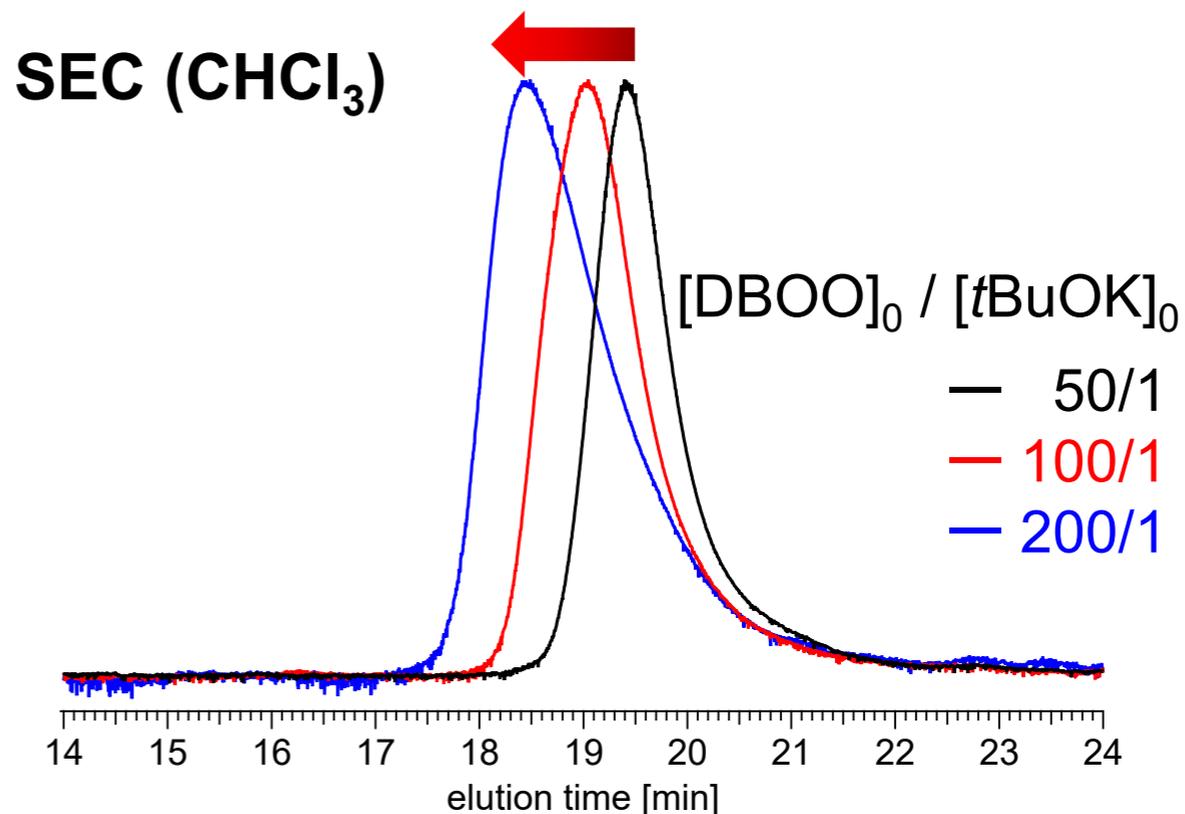
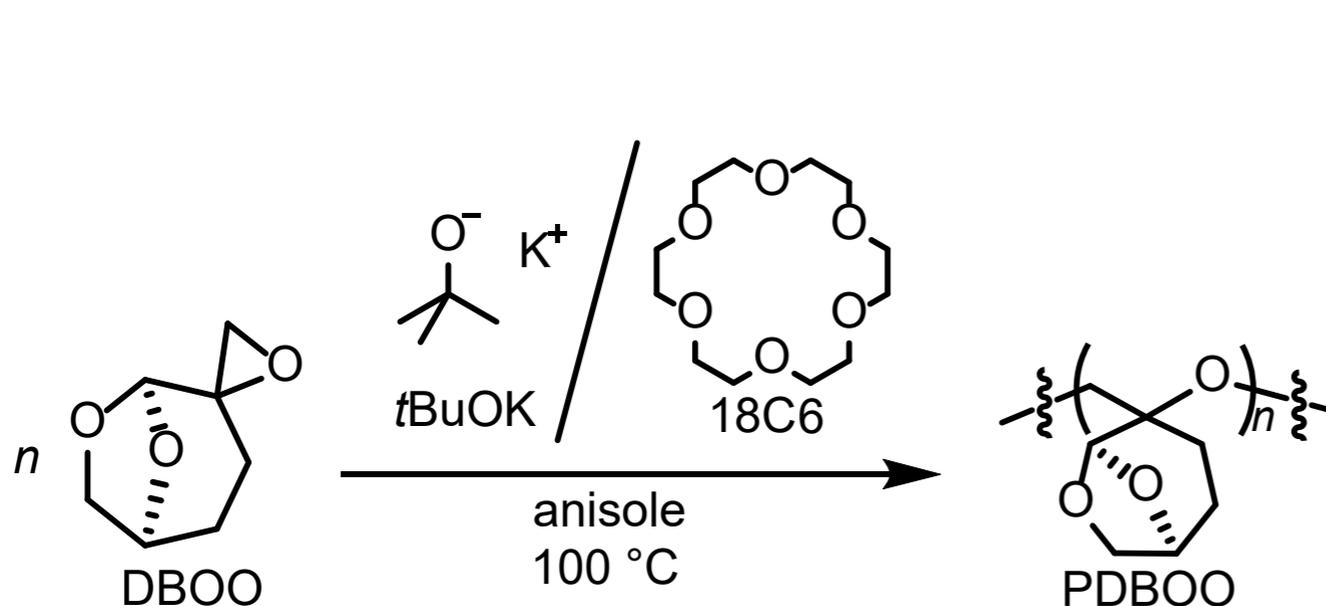


Table. Homopolymerization of DBOO with various monomer to initiator ratio^a

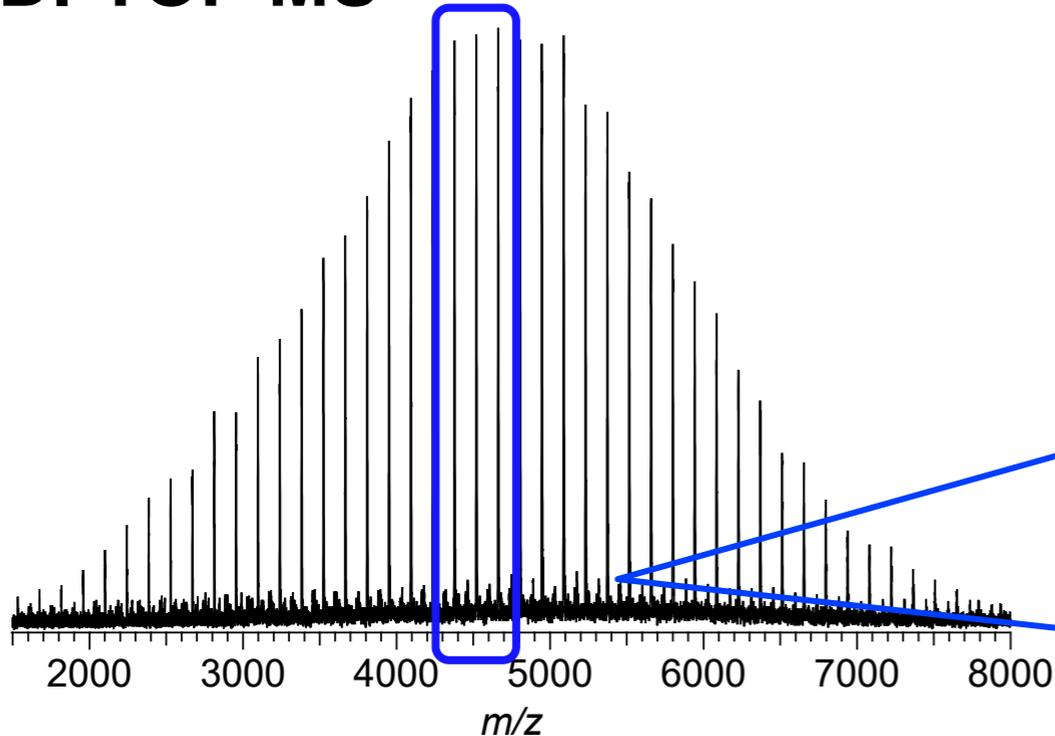
run	$[\text{DBOO}]_0 / [t\text{BuOK}]_0 / [18\text{C}6]$	time(h)	conv. (%) ^c	$M_{n,\text{theo.}}^d$	$M_{n,\text{SEC}}^e$	D_{SEC}^e	$M_{n,\text{MALS}}^f$
1	50/1/1	1	85.7	6,170	2,410	1.38	8,690
2	100/1/1	1.5	77.0	11,000	3,650	1.37	12,300
3 ^b	200/1/1	25	75.4	21,500	4,510	1.64	24,300

✓ モノマーと開始剤の仕込み比を変更することで分子量制御が可能

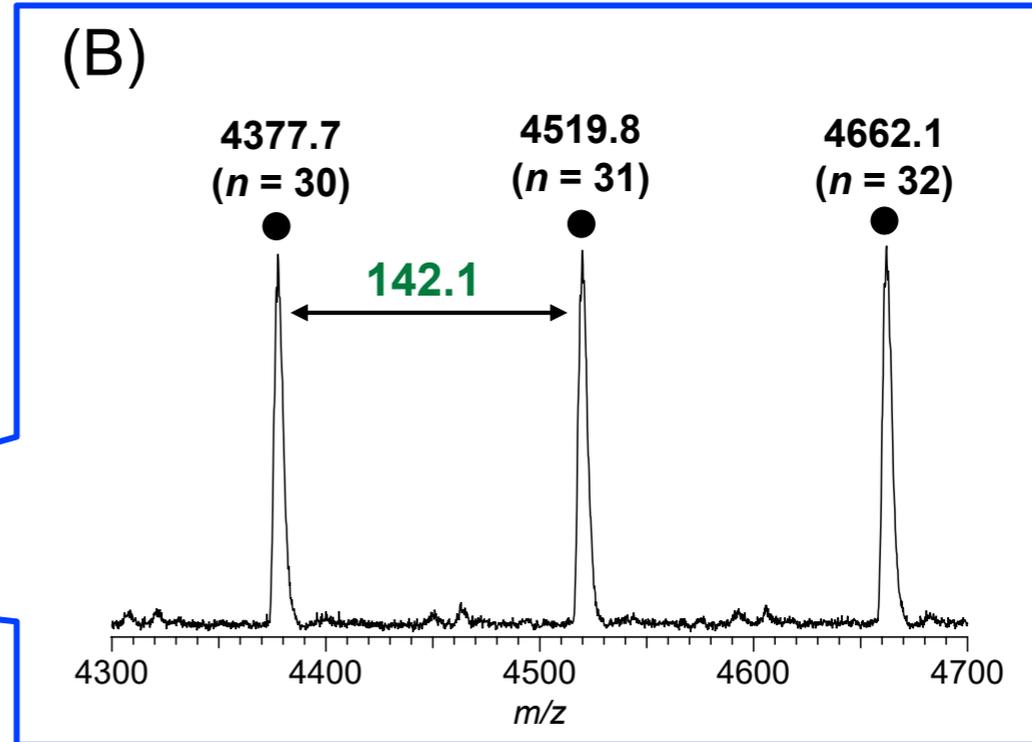
アニオン開環重合によるポリエーテルの合成

MALDI-TOF MS

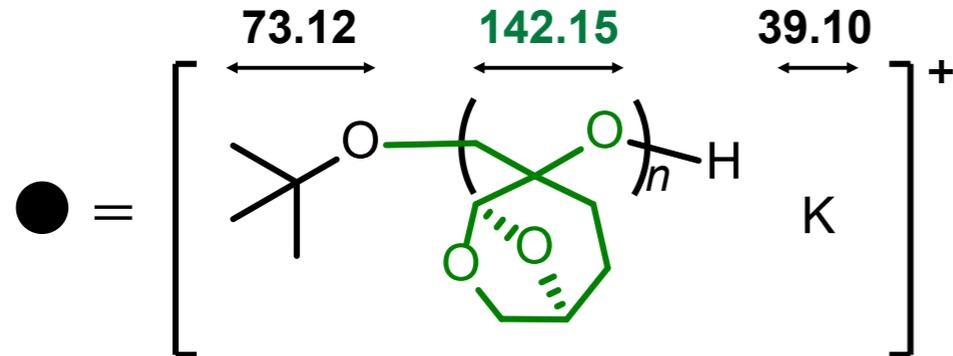
(A)



(B)



(C)



		$n = 30$	$n = 31$	$n = 32$
theoretical	●	4377.73	4519.88	4662.03
measured	●	4377.7	4519.8	4662.1

Figure. (A) MALDI-TOF mass spectrum of the obtained PDBOO (run1), (B) the expanded spectrum (ranging from 4,300 to 4,700) and (C) theoretical values.

✓ 末端の制御された目的の構造を有するポリエーテル合成に成功

新規ポリエーテルの熱特性

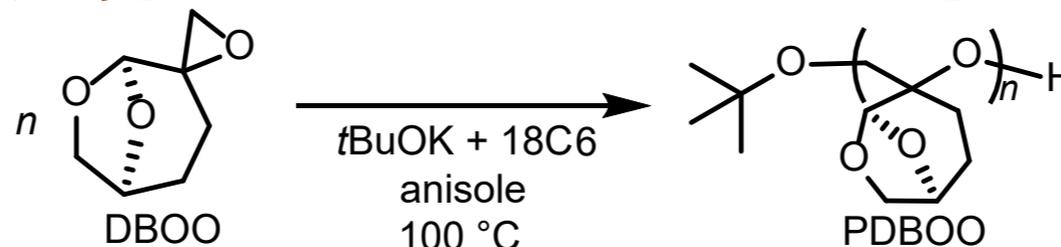
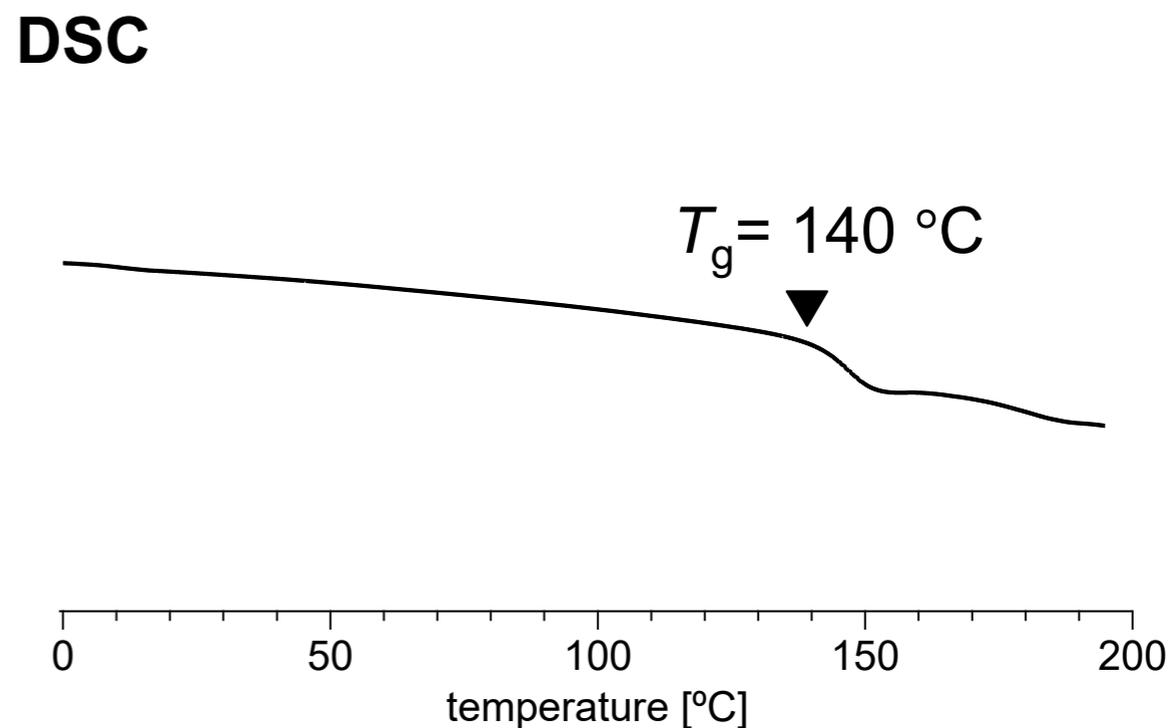
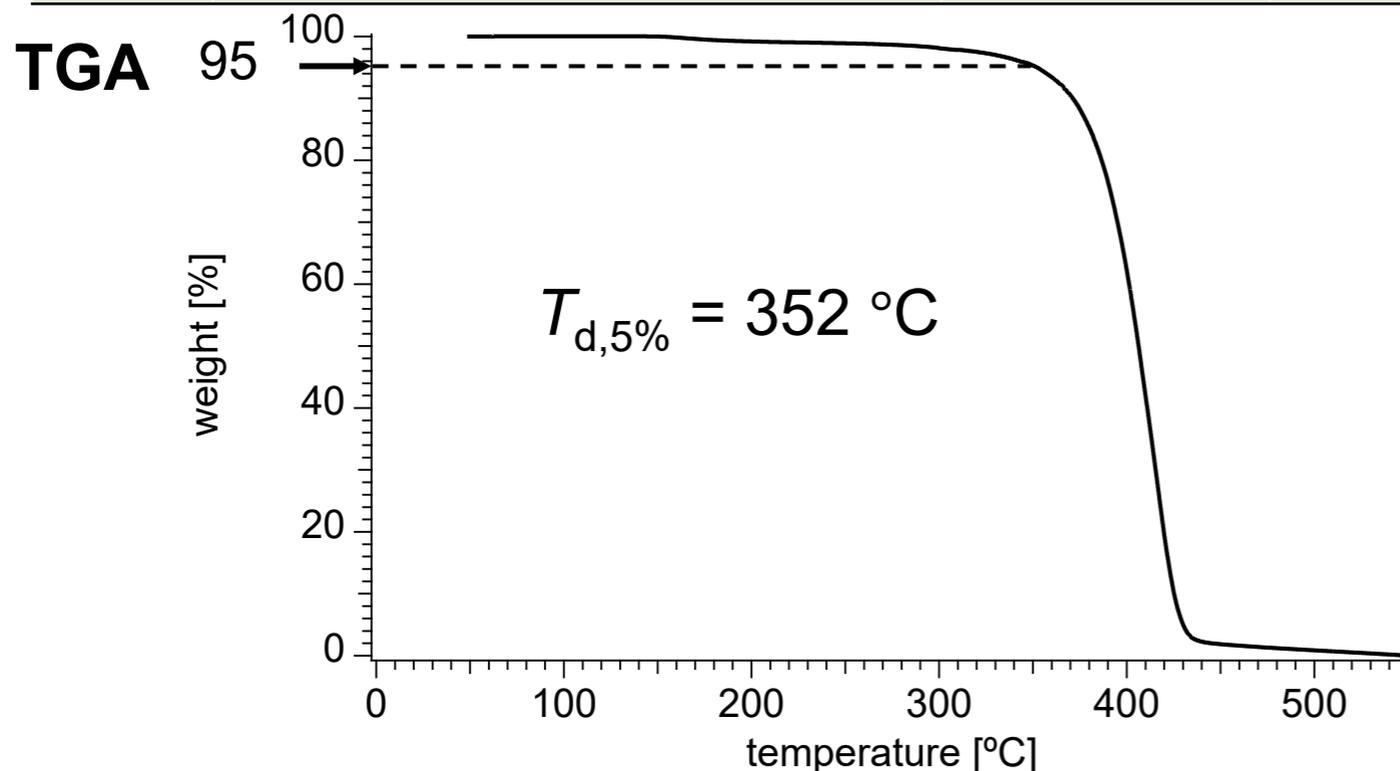


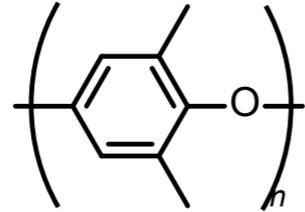
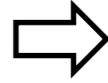
Table. Homopolymerization of DBOO

run	[DBOO] ₀ /[tBuOK] ₀ /[18C6]	$M_{n,theo.}$	$M_{n,SEC}$	\mathcal{D}_{SEC}	$M_{n,MALS}$	$T_{d,5\%}$ (°C)	T_g (°C)
2	100/1/1	11,000	3,650	1.37	12,300	352	140

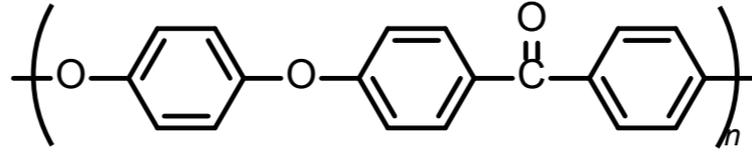


✓ 高い熱安定性とガラス転移温度を有する植物由来脂肪族ポリエーテルの合成に成功

新規ポリエーテルの熱特性

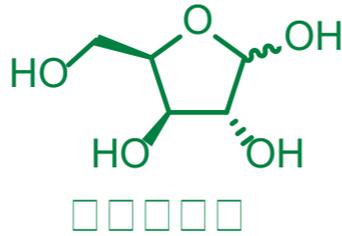


PPE
($T_g = 210\text{ }^\circ\text{C}$)

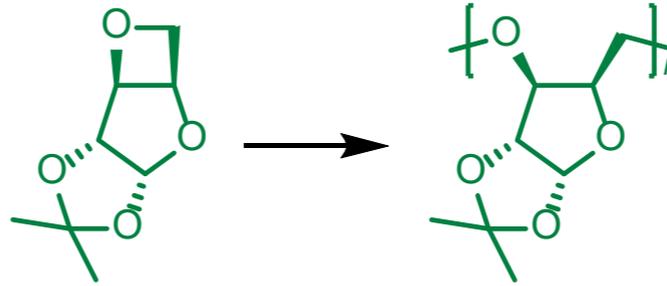
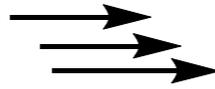


PEEK
($T_g = 143\text{ }^\circ\text{C}$)

- × 石油由来
- 高強度
- 高 T_g



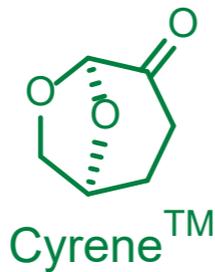
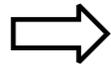
3steps



Angew.Chem. Int.Ed., 2021, 60, 4524–4528

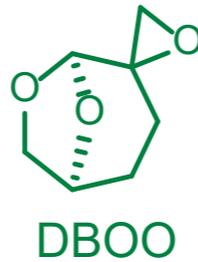
- 植物由来
- T_g : 131 ~ 135 $^\circ\text{C}$
- × モノマー合成が煩雑

本技術



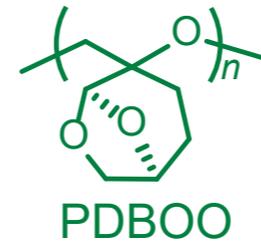
Cyrene™

1step



DBOO

ROP



PDBOO

- 植物由来
- T_g : 140 $^\circ\text{C}$
- モノマー合成が簡便

ポリエーテル共重合体の合成

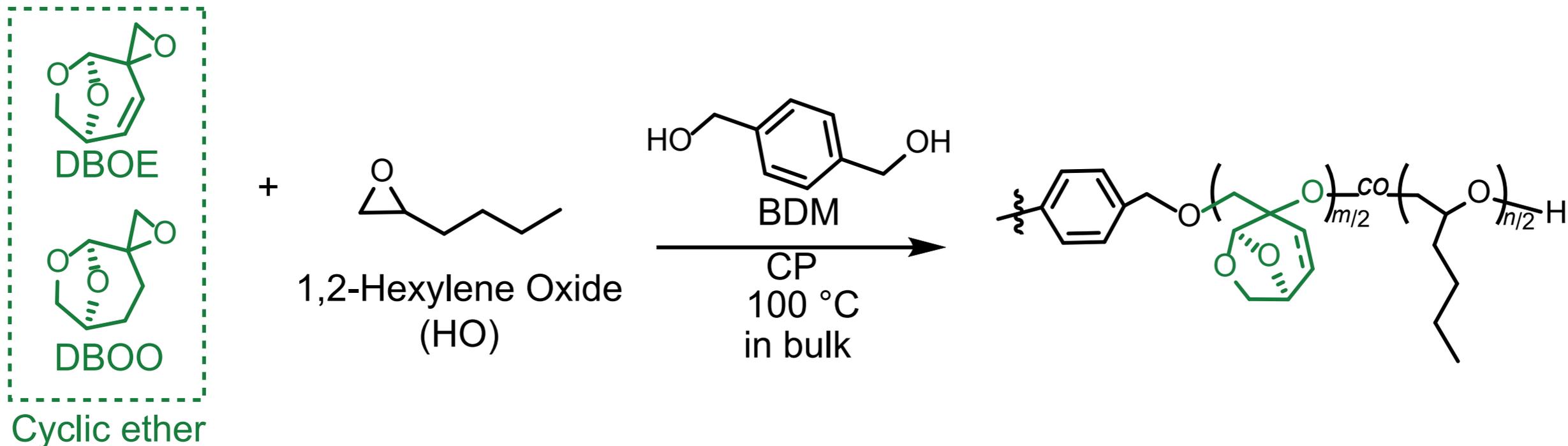


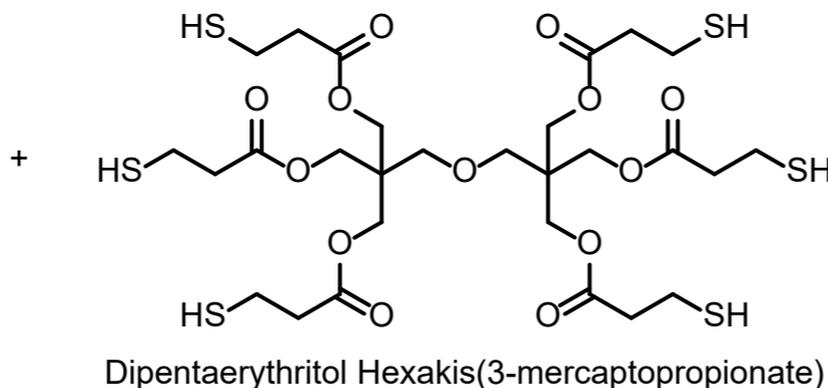
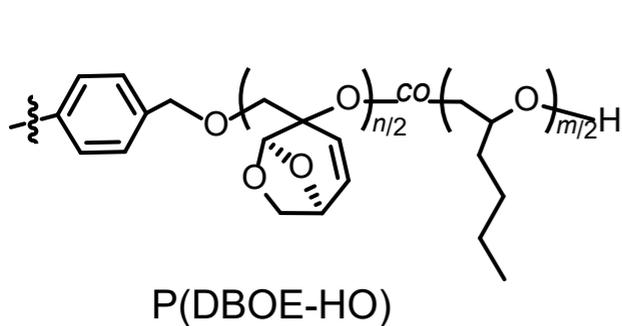
Table. Polymerization of cyclic ether and HO^a

run	ether	$[\text{ether}]_0/[\text{HO}]_0/$ $[\text{BDM}]_0/[\text{CP}]$	time (h)	conv. ether (%)	conv. HO (%)	M_n , theo.	M_n , NMR ^b	M_n , SEC ^c	D^c	ポリマーの組成比 [ether]:[HO] ^b
1	DBOE	15/135/1/1	9	99.9 >	91.8	14,500	16,600	5,410	1.16	1 : 7.3
2	DBOE	40/125/1/1	11.5	99.9 >	96.8	17,700	21,300	2,860	1.26	1 : 3.1
3	DBOO	40/ 40/1/1	2	99>	58.6	8,180	—	3,240	1.14	—

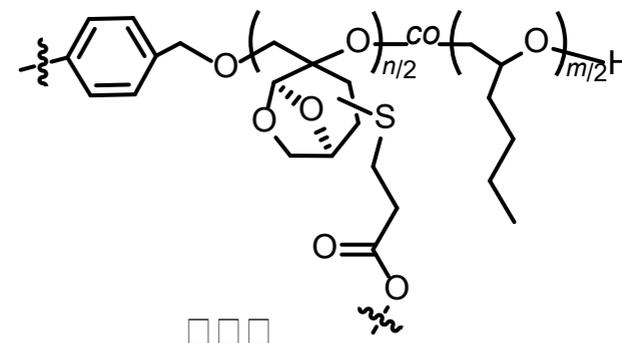
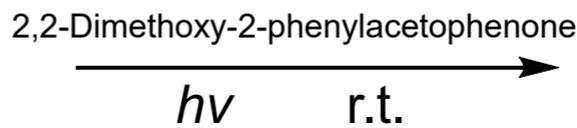
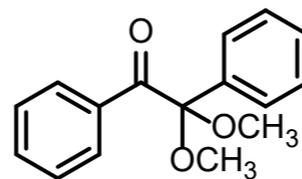
^a Polymerization conditions: Ar atmosphere; BDM for initiator. ^b Determined by ¹H NMR spectrum of the obtained polymer in CDCl₃. ^c Determined by SEC measurement of the obtained polymer in THF using polystyrene standard.

✓ 共重合により組成比の異なるポリエーテルの合成に成功

P(HO-DBOE)のチオール-エン反応による架橋



光開始剤



ポリマーP(DBOE-HO)原料:

run 1: $M_{n, SEC} = 5,410$; $D = 1.16$; [DBOE]: [HO] = 1 : 7.3

run 2: $M_{n, SEC} = 2,860$; $D = 1.26$; [DBOE]: [HO] = 1 : 3.1

反応条件

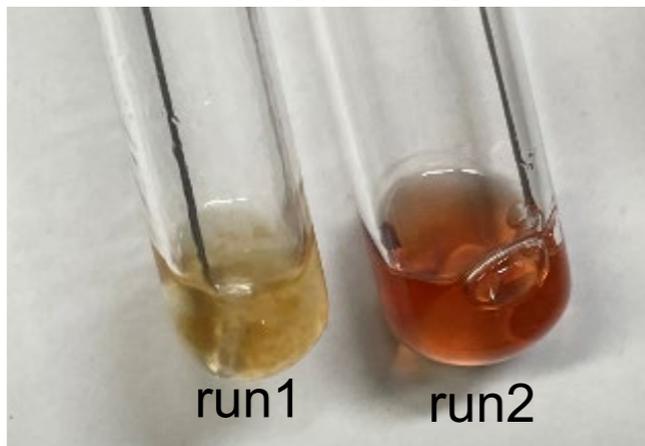
仕込み比 : [P(DBOE-HO)]₀ / [チオール]₀ / [光開始剤]₀
= 60/10/1

溶媒(DMF) : ポリマー1mmolに対して5mL

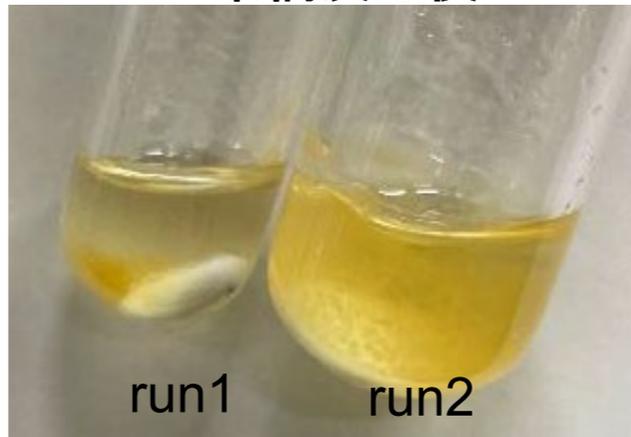
光波長 : 365nm

反応温度 : 室温 反応時間 : 4 h

架橋反応前



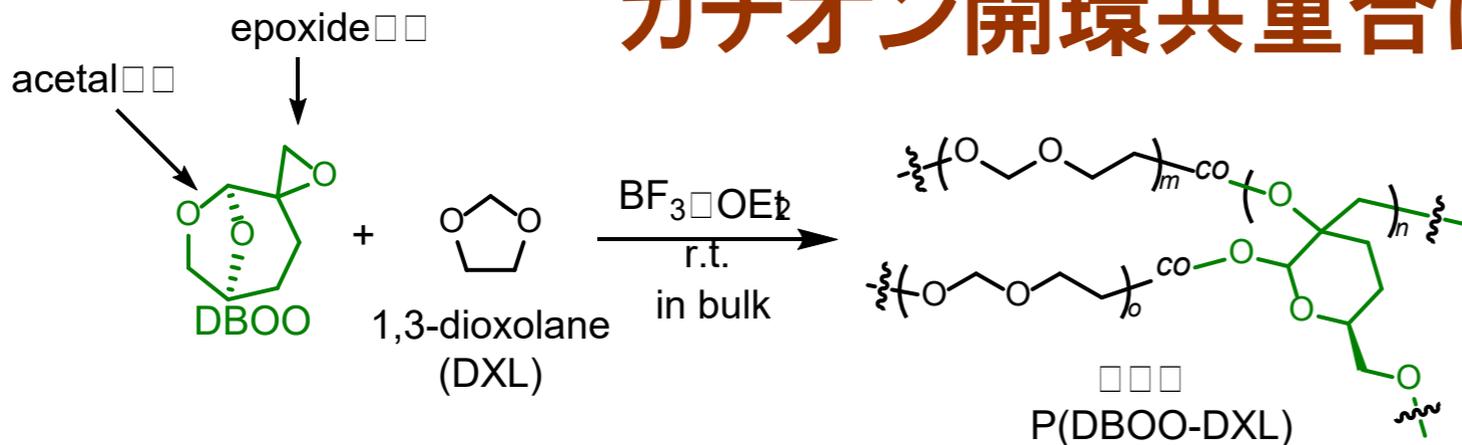
架橋反応後



架橋物(run2)



DBOOと1,3-ジオキソラン (DXL) の カチオン開環共重合による架橋



反応条件(架橋)

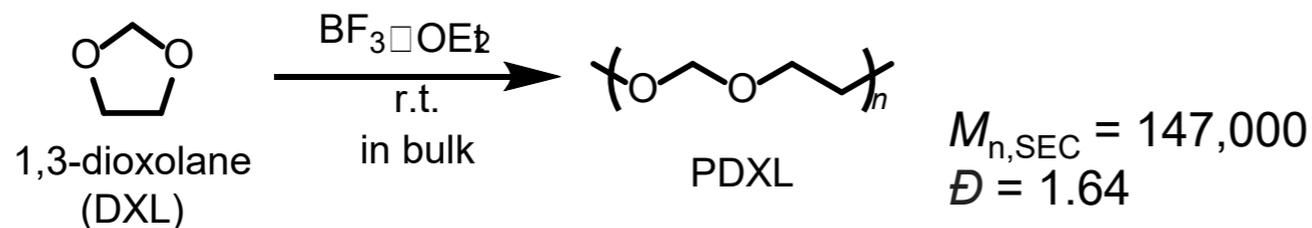
仕込み比:

$$[\text{DBOO}]_0 / [\text{DXL}]_0 / [\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 10/90/1$$

反応温度: 室温

反応時間: 1分以内

DXLのカチオン開環重合 (対照実験)



反応条件(対照実験)

仕込み比:

$$[\text{DBOO}]_0 / [\text{DXL}]_0 / [\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 0/90/1$$

反応温度: 室温

反応時間: 1分以内

反応の停止: いずれも $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 触媒に対して100当量のピペリジン(Piperidine)を加える

P(DBOO-DXL)

反応前

反応後

ゲル化・膨張

CH_2Cl_2

PDXL

反応前

反応後

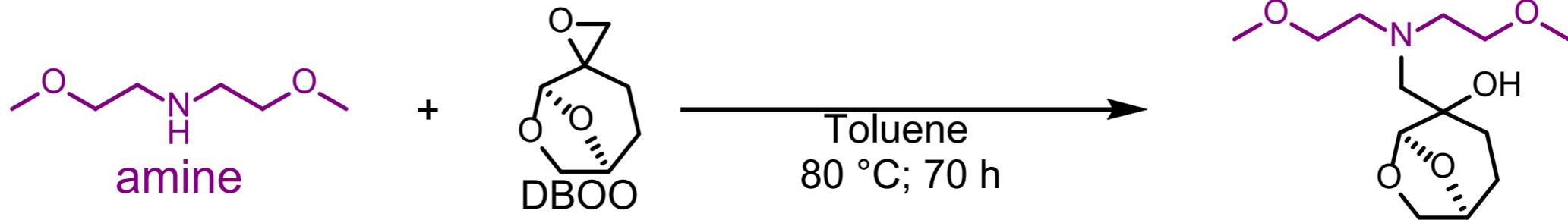
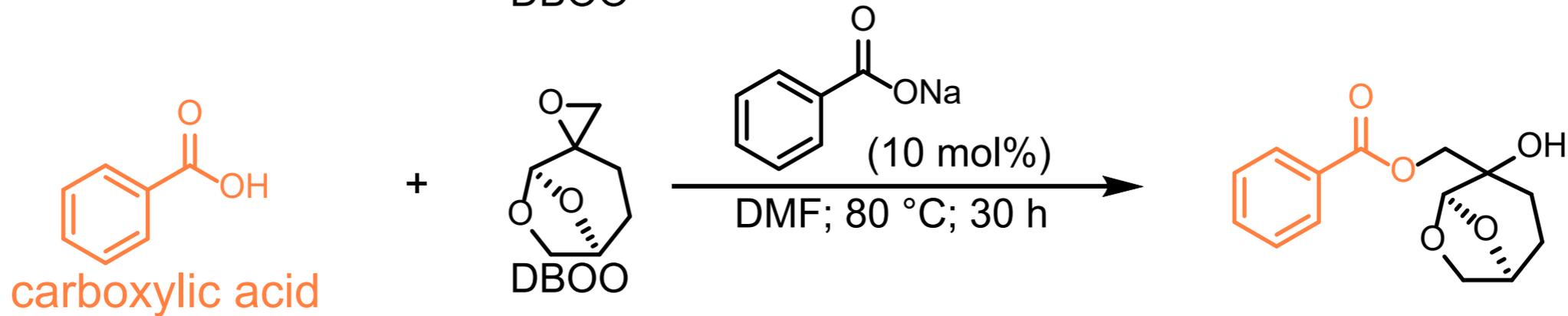
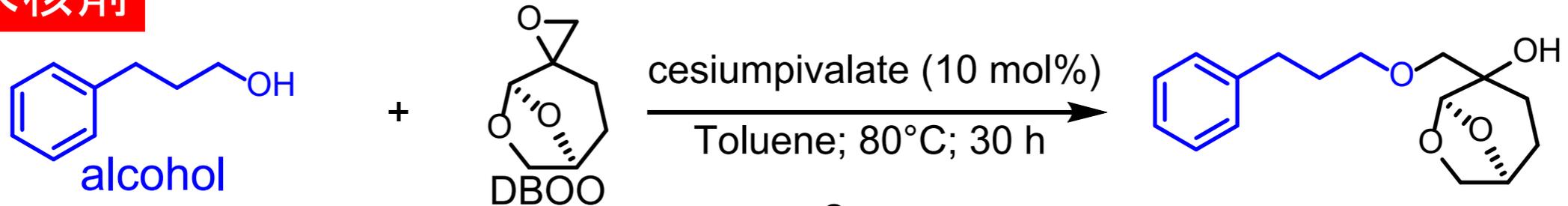
溶解

CH_2Cl_2

✓ DBOOとDXLの共重合により架橋高分子の合成を達成

DBOOの低分子反応例

求核剤



多様な求核剤と反応 \Rightarrow \checkmark 様々な官能基を導入することができる

\checkmark DBOOは有機合成における有用な中間体となる

想定される用途

非石油資源、バイオマス由来の新規高分子材料、例えば：

- 耐熱性に優れた新規硬質・耐熱プラスチック
- 無色透明であることを生かした、光学用樹脂材料
有機ガラス、樹脂レンズ、カラーレジスト、OCR、、
- 非芳香族であることを生かした、耐光性樹脂材料
コーティング、粘接着材料、、
- エポキシ樹脂などの硬化性樹脂の架橋剤
レジスト類、複合材、接着剤、、

他の低分子有機化合物との反応もできるため、バイオマス由来低分子化学品の合成中間体としての利用も考えられる。

実用化に向けた課題

- モノマー合成・精製プロセスの効率化
- 重合・精製の更なる最適化により、ポリマー分子量の更なる向上、およびポリマー生成物の微着色改善
- 更なる詳細な材料性質の評価
- 環境中での分解性の評価
- スケールアップ（生産性の向上）

社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装へ取り組みについて記載
基礎研究	<ul style="list-style-type: none">・モノマーと重合法の設計	
現在	<ul style="list-style-type: none">・モノマー合成、重合と共重合によるポリエーテルとポリエステル^oの重合法開発、および架橋体の合成法開発が実現	
1年後	<ul style="list-style-type: none">・モノマーのキラリティーによる重合・材料特性に影響評価・二酸化炭素との共重合によるポリカーボネート合成の検討・ポリマーの熱物性以外の主要特性の評価（力学特性、光学特性、ガス透過性など）	例：評価基礎データの提供 サンプル提供が実現
2年後	<ul style="list-style-type: none">・環境中での安定性・分解性の評価	例：評価基礎データの提供 サンプル提供が実現

企業への期待

- 本環状エーテル化合物の工業的製法の共同研究
- 機能性高分子材料としての応用研究
- 硬化性樹脂の架橋剤としての応用研究
用途、用法、要求特性に応じた材料の特性制御に関する共同研究
- 合成中間体としての活用に関する共同研究

企業への貢献、PRポイント

- 本研究は、社会的に求められる再生可能資源から得られる、これまでにない新規高機能高分子材料、これに関するコンセプトの提供。
- 特に耐熱性、透明性に優れた樹脂材料、特にポリエステル等の縮合系材料、新規エポキシ系材料としての活用を期待している。
- 本技術の導入に向けた、材の設計に関する科学的な裏付けの提供
- 技術導入にあたっての学術的指導、コンサルティング、共同研究

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリマー、オキセタン化合物、及び硬化性樹脂組成物
- 出願番号 : 特願2025-004377
- 公開番号 : 特開2025-109705
- 出願人 : 国立大学法人北海道大学
- 発明者 : 佐藤 敏文、磯野 拓也、リ ホウ、コウ テンラク、綾川 陽斗

産学連携の経歴

- 国内・海外を含め、化学・材料系を中心に多くの企業との産学連携活動、共同研究実績あり

お問い合わせ先

北海道大学 産学・地域協働推進機構
産学・地域協働推進機構 ワンストップ窓口

<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>