

報道資料

令和6年4月26日

報道機関各位

長岡技術科学大学
小山工業高等専門学校

エリスリトール由来 1,3-ブタジエンを原料とするバイオマス cis-1,4-ポリブタジエンの合成に成功

【本件のポイント】

- バイオマスのひとつであるエリスリトールから化学反応で得られる 1,3-ブタジエンを用いて、タイヤ用途に使用されるポリブタジエンを合成することができた。
- エリスリトール由来ポリブタジエンの構造やこれを原料とする加硫ゴムの特性は、石油ナフサ由来ポリブタジエンのものと同様であることを明らかにした。
- 本研究は、石油ナフサ由来 1,3-ブタジエンをバイオマスであるエリスリトール由来 1,3-ブタジエンに代替可能であることを実証し、将来のバイオマスタイヤ開発技術として期待できる。

【研究の概要】

長岡技術科学大学の戸田智之助教、東北大学の中川善直准教授、小山工業高等専門学校の西井圭准教授ならびに京都大学の中村洋教授の共同研究グループでは、バイオマスの 1 つであるエリスリトールから合成した 1,3-ブタジエンを用いて合成したポリブタジエンが、石油ナフサから得られる 1,3-ブタジエンを用いて製造されるポリブタジエンと同様の分子構造や機械的特性であることを見出しました。

ポリブタジエンはタイヤ用途に使用される合成ゴムの材料のひとつで、近年は、ネオジム触媒を用いて合成され、高いレベルで cis-1,4-構造に制御されたハイスポリブタジエンが低燃費タイヤに用いられています。一方で、石油の枯渇と二酸化炭素排出削減の観点から、バイオマス原料による石油代替技術の開発が注目されています。共同研究グループは、すでにバイオディーゼル燃料製造の際に副生するグリセリンからエリスリトールへの変換と、エリスリトールから 1,3-ブタジエンへの脱酸素脱水技術を確立していました(ACS. Omega. 2020, 5, 2520.)。しかしながらこの反応では、目的とする 1,3-ブタジエンのほかに、副生成物として、1-ブテンや cis-2-ブテン、trans-2-ブテンが生成することがわかっており、これらがポリブタジエンへの重合反応を阻害するか、目的の性能を持つポリブタジエンが製造できるかどうかについては不明でした。そこで、本研究では、それらの影響を確認し、エリスリトールから得られるポリブタジエンが、石油ナフサ由来品と同様の構造と性能を持つことを明らかにしました。この研究成果は、バイオマス由来の化成品創出の新たな合成ルートを提案することで、二酸化炭素排出削減に大きく貢献することが期待できます。

本研究は、環境省委託事業「脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業(バイオマスから C4 化成品製造に関する実証事業)」(研究代表者 株式会社ダイセル・金沢大学特任教授:新井隆)の一部として行われ、本研究成果は、米国の国際科学雑誌『Journal of Applied Polymer Science』にオンライン掲載されました(2024年3月12日)。

【研究の背景】

私たちの生活を支える化成品の原料の多くは石油ナフサ由来ですが、石油の枯渇と二酸化炭素排出削減の観点から、バイオマスによる石油代替技術が注目されています。化成品製造の原料をバイオマス由来化合物に変更する場合、炭素数が 2 個の化成品の代替バイオマス原料は、同じく炭素数 2 のバイオエタノールが有望です。これに対して炭素数が 4 個（以下 C4）の化成品については実用化に至っているものはありません。しかし、C4 化成品の 1 つである 1,3-ブタジエンはタイヤ用ゴムの原料として最も重要な化合物の一つです。持続可能な社会の実現のために、バイオマスから 1,3-ブタジエンを合成する技術の実証が急務となっています。

共同研究グループでは、過去に、バイオディーゼル燃料製造の際に副生するグリセリンから発酵による効率的なエリスリトールへの変換を実現していました。さらに、このエリスリトールは、レニウム/酸化セリウム ($\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$) 触媒により 1,3-ブタジエンへ転換可能であることを見出しています。

これらの背景から、共同研究グループは、バイオマスのエリスリトールから得られる 1,3-ブタジエンを原料としてタイヤ用ポリブタジエンの製造に挑戦しました。

【研究内容と成果】

ポリブタジエンは 1,3-ブタジエンの重合反応で得られますが、重合条件により *cis*-1,4 構造や 1,2-結合など様々な結合の仕方をもったポリブタジエンになります。近年のタイヤ用ポリブタジエンは、高機能化を図るために、*cis*-1,4-構造含量が限りなく 100%に近くかつ高分子量のポリブタジエンが求められています。そこで実際に実用化されているネオジム触媒を選択し、*cis*-1,4-ポリブタジエン（※1）を合成することにしました。原料モノマーとして石油ナフサ由来の高純度の 1,3-ブタジエンと、エリスリトール由来の 1,3-ブタジエンに不純物として含まれるブテン類をあえて混入させたバイオマスモデルモノマーを用いてポリブタジエンの合成を試みたところ、いずれの場合もポリブタジエンが得られ、核磁気共鳴分光法 (NMR) (※2) によりその構造を解析したところ、どちらの場合もほぼ 100%の *cis*-1,4-構造に制御されていました（図 1）。さらにサイズ排除クロマトグラフ法 (SEC) (※3) により目的とする平均分子量が 20 万以上の高分子量体が得られていることを確認しました。このことからブテン類 (1-ブテンや *cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテン) は、ネオジム触媒を用いる重合の際に影響がないことが確かめられました。さらに $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒により合成したエリスリトール由来の 1,3-ブタジエンを用いても高度に構造制御したポリブタジエンを合成することができました。

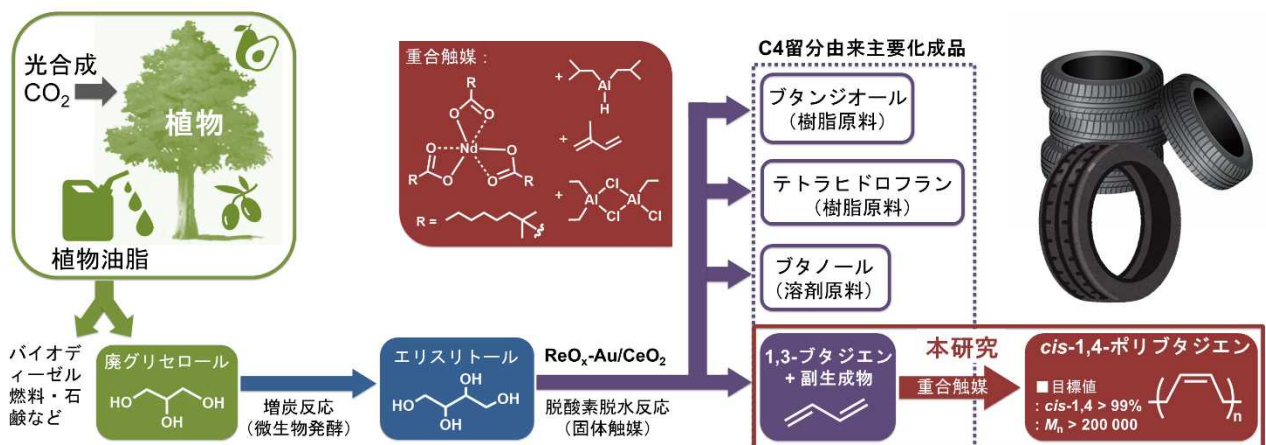


図 1. 本研究の概略図

バイオマスモデルモノマーを用いて得られるポリブタジエンを実際に加硫してブタジエンゴムとし、その特性を引張試験と硬さ試験で評価したところ、石油ナフサ由来ポリブタジエンのものに匹敵することを確認しました(図2)。

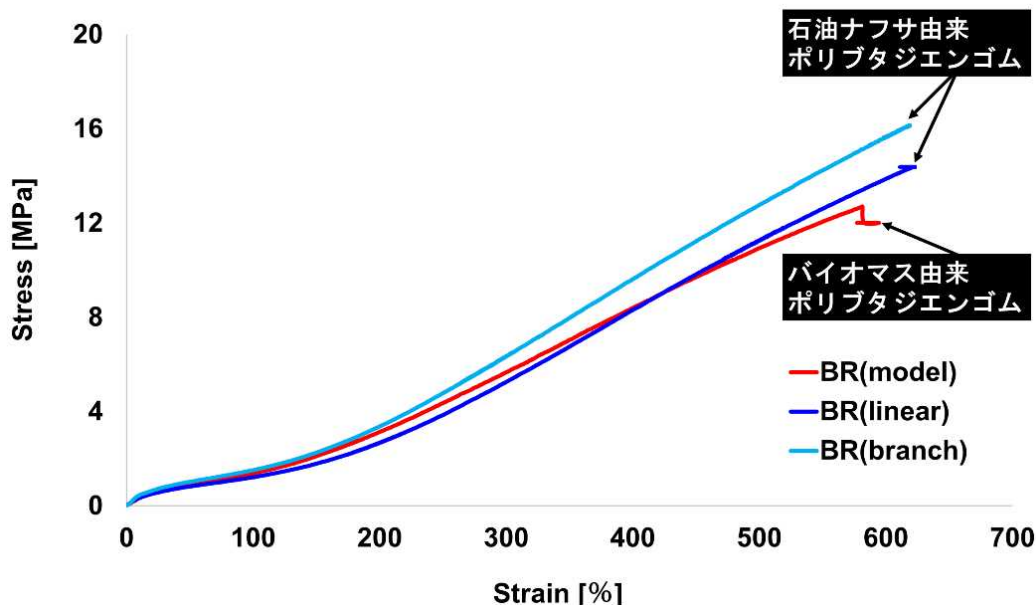


図 2. バイオマス由来ポリブタジエンゴムおよび石油ナフサ由来ポリブタジエンゴムの物性【応力-ひずみ曲線】比較

【今後の期待】

1,3-ブタジエンは、C4 化成品の基幹材料として重要であり、今回注目したポリブタジエン以外にもスチレンブタジエンゴム(SBR)やアクリルニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂の原料にも用いられています。これらゴムや樹脂にもバイオマス由来であるエリスリトールから得られる 1,3-ブタジエンを用いることができれば、さらなる石油由来原料からバイオマス原料への転換が期待できます。

【該当する SDGs】



【用語解説】

(※1) *cis*-1,4-ポリブタジエン

ブタジエンの重合体であるポリブタジエンの立体異性体の 1 つ。主鎖中の炭素—炭素二重結合に対して主鎖が *cis* 配置になっており、その加硫物はブタジエンゴムとしてタイヤなどに利用されています。

(※2) 核磁気共鳴分光法

超伝導磁石のような強力な磁場中に試料を置き、核スピンのゼーマン分裂によるエネルギー差をラジオ波の周波数として検出する(共鳴させる)分光法。分子を構成する各原子の結合の仕方や状態の違いなどの情報が得られる。同様の原理を利用する装置として、人体の断面図などが得られる MRI 装置がある。

(※3) サイズ排除クロマトグラフ法

ポリマーを溶媒に溶かし、直径数ミクロンの多孔質の粒子(ゲル)を充填したカラムに流して保持時間(注入してから流れ出るまでの時間)の違いによりポリマーの分子量を測定する液体クロマトグラフィーの一種。溶液に溶けたポリマーは、分子量の違いにより様々なサイズの糸まり状の粒子と考えることができ、この粒子のサイズの違いを利用して成分を分離する。

【掲載論文】

- ・題名 : *Synthesis and Tensile Properties of Biomass-based cis-1,4-Polybutadiene Using Erythritol-derived 1,3-Butadiene as a Monomer* (バイオマスのエリスリトール由来 1,3-ブタジエンをモノマーとするシス-1,4-ポリブタジエンの合成と引張特性)
- ・著者名 : Tomoyuki Toda, Yuhi Sasakawa, Katsuhiko Takenaka, Kosuke Yamaguchi, Yoshinao Nakagawa, Kei Nishii, Yo Nakamura
- ・掲載雑誌 : Journal of Applied Polymer Science
- ・DOI : <http://doi.org/10.1002/app.55401>
- ・掲載日 : 2024 年 3 月 12 日

【問い合わせ先】

長岡技術科学大学 大学戦略課 企画・広報室
〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1
TEL: 0258-47-9209 FAX: 0258-47-9010
E-mail: skoho@jcom.nagaokaut.ac.jp

小山工業高等専門学校 総務課企画係
〒323-0806 栃木県小山市大字中久喜 771
TEL: 0285-20-2861
E-mail: hyoken@oyama-ct.ac.jp