研究助成研究成果報告書（中間）　研究内容及び成果の本文

ゴム弾性を示す分解回収可能なポリアセタール材料の合成開発

北海道大学・大学院工学研究院　LI FENG

本研究では、ポリオレフィンエラストマー（POE）のようなプラスチックとゴムの特性を兼ね備え、分解回収可能なポリアセタール材料の合成開発は目的としている。合成の戦略として、硬いプラスチックである polyoxymethylene（POM）や poly(1,3-dioxolane)(PDXL)に、結晶化を抑制するコモノマーを共重合によって導入する手法を取る（**図 1**）。

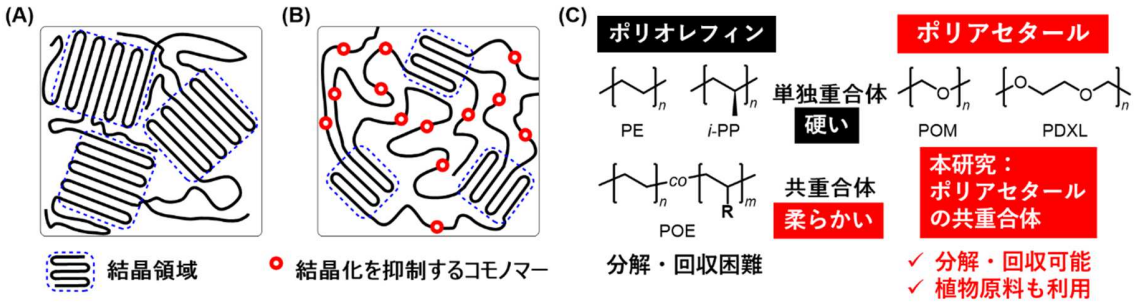

図 1. (A) 高い結晶性の単独重合体（硬いプラスチック）、(B) 結晶性が抑制された共重合体（柔軟なエラストマーなど）（C）従来のポリオレフィン VS. 本研究のポリアセタール

当研究室は、セルロースの分解物である LGO および Cyrene™ を用いて、簡便な有機合成を経て、さまざまな置換基パターンを持つモノマーを合成し、続いてカチオン開環重合を行うことで、多様な資源循環型の非天然(1→6)多糖（ポリアセタール）材料の合成に成功した（**図 2A**）。このポリアセタールは高い透明性を持ち、硬く脆い非晶性ポリマーである。物性改善のため、異種モノマーとの共重合を試みました。その中で、DXL を主成分とし、LGO や Cyrene™ 由来のモノマーを副成分として共重合した結果、ゴム弾性を示す柔軟な共重合体（DXL mol% > 90%）が得られた。この発見をきっかけとして、さらに発展させるために、本研究に至っている（**図 2B**）。

最初に、予備実験の結果に基づき、DXL と共重合するコモノマーの種類について検討しました。コモノマーとして、図 3A に示す 3 種類の糖由来二環式環状アセタールを検討しました。BF_3・OEt_2を触媒として用い、DXL との無溶媒共重合を行ったところ、無置換の DBO は DXL よりもかなり高い反応性を示した一方、3 つの OBn 置換基を有するモノマーは DXL よりも低い反応性を示すことが分かりました（**図 3B**）。これに対して、予備実験で検討した単置換体

CYOBn は、DXL と近い反応性を示し、両モノマーが統計的に導入された共重合体を得ることができました。

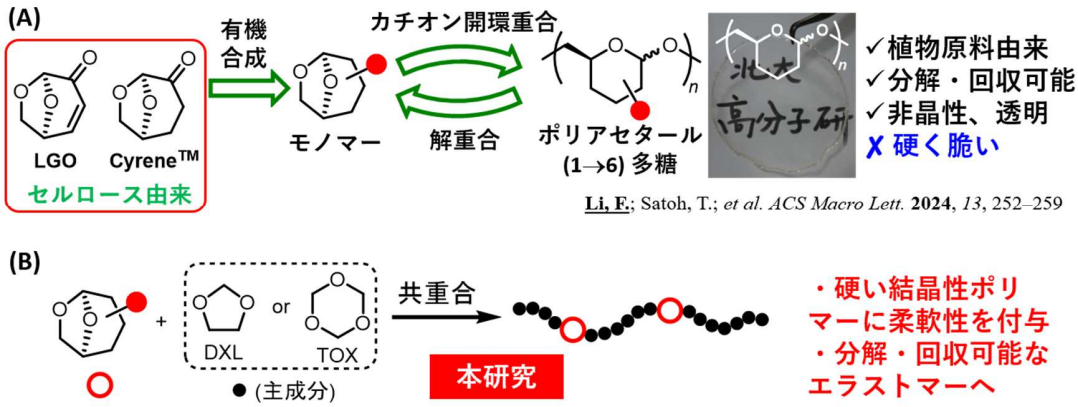

図 2. (A) LGO と Cyrene™ から(1→6)多糖（ポリアセタール）の合成、(B) 共重合による PDXL や POM の改質

また、酸触媒についても検討したところ、モノマーの反応性に加え、得られたポリマーの分子量および分子量分布を総合的に考慮した結果、BF_3・OEt_2が最適な触媒であることが分かりました。さらに、溶媒を用いない塊状重合条件を採用したところ、反応はさらに速やかに進行し、室温下、数分間で重合が完了することが確認されました。得られた共重合体の分子量は数万に達しました。

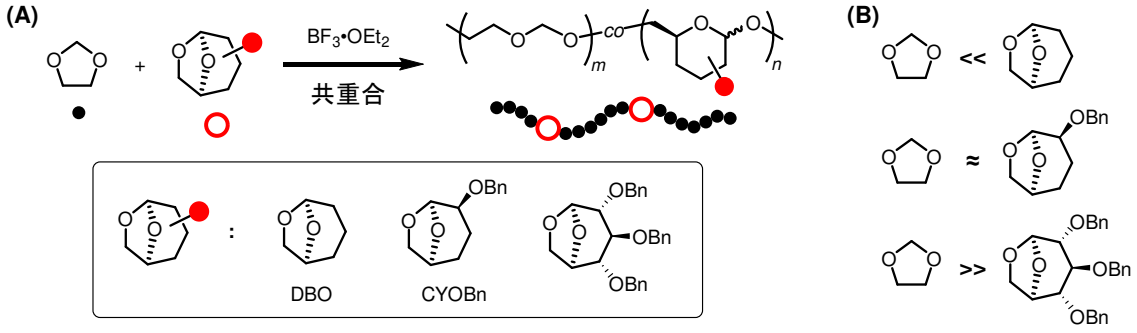

図 3. (A) DXL と糖由来アセタールモノマーの共重合の検討、(B) 共重合検討から得られた各モノマーの相対的な反応性

次に、CYOBn と DXL を異なる組成比で共重合しました。PDXL の単独重合体は硬く強靭なプラスチックである一方、1,6-多糖類の単独重合体は硬く脆い固体です。これに対して、

DXL と CYOBn の共重合体では、CYOBn の組成比を増加させることで、硬質な固体から柔軟な固体、粘稠体へと物性が変化することが確認されました（**図４**）。この結果から、DXL と糖由来アセタールの共重合において、モノマー組成を変化させることで、共重合体の物性を幅広く調整できることが分かりました。一連の共重合体を得た後、さらにポリマーの力学特性を評価しました。特に、得られた柔軟な固体について、当初想定していたゴム弾性を示すかどうかを検討しました。

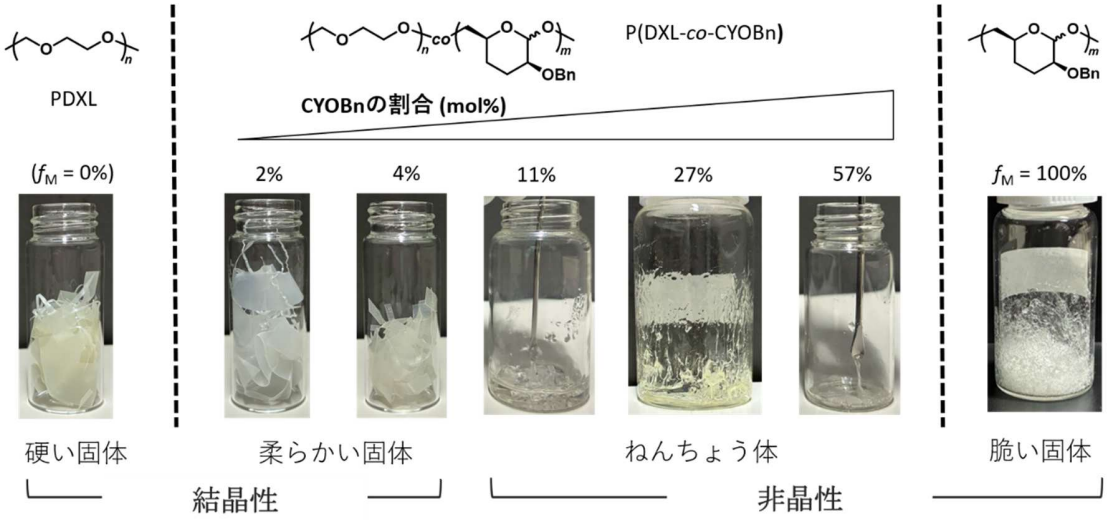

図 4. 得られた共重合体サンプルの写真

まず、CYOBn 含有量が 2 mol%および 4 mol%の共重合体について、引張試験により力学特性を評価しました（**図５A**）。比較対象として、PDXL についても同様の測定を行いました。その結果、PDXL と比較して、poly(CYOBn-*co*-DXL)（CYOBn = 2 mol%）では、ヤング率および破断応力は低下したものの、破断伸びは約 900%まで向上しました。また、靭性は PDXL とほぼ同程度でした。一方、poly(CYOBn-*co*-DXL)（CYOBn = 4 mol%）では、ヤング率、破断応力および破断伸びがさらに低下し、破断伸びは約 250% にとどまりました。

引張試験後の試験片を観察したところ、poly(CYOBn-*co*-DXL)（CYOBn = 2 mol%）ではネッキングが生じ、白濁した状態で伸長破断した形状が維持されていました。一方、poly(CYOBn-*co*-DXL)（CYOBn = 4 mol%）では、破断後の試験片が破断前の長さおよび形状に近い状態まで回復しました（**図５B**）。これらの結果から、poly(CYOBn-*co*-DXL)（CYOBn = 2 mol%）は一般的なプラスチックに近い力学特性を示すのに対し、CYOBn = 4 mol%の共

重合体はエラストマー的な性質を示すことが分かりました。さらに、そのエラストマー性を詳しく評価するため、サイクル引張試験を行いました（**図５C**）。2 回目以降の引張試験では、弾性回復率は約 94%に達し、レジリエンスは 68%となりました。これらの結果から、高い回復性を有する一方で、ある程度のヒステリシスを示すエラストマーが得られたことが示唆されました。

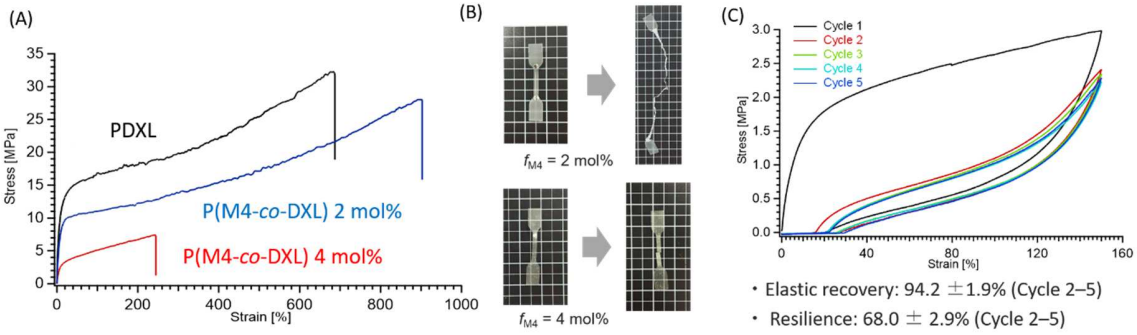

図 5. (A) 引張試験の応力ひずみ曲線、(B) 引張試験前後の共重合体サンプル写真（CYOBn = 2 mol%と 4 mol%）、（C）共重合体サンプル（CYOBn = 4 mol%）の繰り返し引張試験の応力ひずみ曲線

以上の結果から、これまでの研究では、DXL と Cyrene 由来アセタールモノマーとの共重合により、ゴム弾性を示すアセタール共重合体の合成に成功しました。今後は、得られたポリマーの分解・モノマー回収に加え、異なるモノマー組成を有する共重合体の物性評価や、さらなる物性向上を目指した他のアセタールモノマーの組み合わせについて検討していきたいと考えています。