

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：33501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04699

研究課題名(和文) 架橋点の光分解が可能な架橋ゴムの合成と分解

研究課題名(英文) Synthesis and Characterization of Photo-degradable Crosslinked Elastomer

研究代表者

石田 良仁 (Ishida, Yoshihito)

帝京科学大学・総合教育センター・講師

研究者番号：90635137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、キノンメチド骨格を有する光分解性架橋剤を導入したウレタンゴムとアクリルゴムを合成することに成功し、その光分解性を明らかにした。得られたゴムは従来のゴムと架橋剤以外に構造の違いがないため、架橋剤の導入による機械的性質に大きな違いは見られなかった。ポリウレタンゴムは高分子主鎖自体に光分解性があるため、架橋点と主鎖の光分解反応との競争反応となるが、光分解性のないアクリレート主鎖を用いることで、光分解性架橋点の分解のみにもとづくゴムの分解が進行することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成したキノンメチド骨格を有する架橋剤やその誘導体を用いることで、身の回りのさまざまなゴムに対して機械的性質を維持しつつ分解性を付与することができると考えられる。また、本研究で合成した架橋剤は、光分解性保護基を有するもののみであった。しかし、酸や塩基、酸化還元反応などさまざまな刺激により脱保護される保護基を導入することによって、任意の刺激により分解するゴム材料を合成することが可能であると考えられる。本研究で得られた知見は、現在身の回りで利用されているさまざまなゴムへと適用できるものであり、実際に適用されることで現在問題となっているマイクロプラスチック問題の解決に貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, synthesis of photodegradable urethane and acrylic rubbers by introducing a photodegradable crosslinker with a quinone methide unit. The obtained rubbers have no structural differences from conventional rubbers other than the crosslinker, and no significant differences in mechanical properties were observed due to the introduction of the photodegradable crosslinker. Since polyurethane rubber is photodegradable in the polymer main chain itself, a competitive photodegradation reaction between the cross-linking point and the main chain occurred. Therefore, by using acrylate main chain without photodegradability, it was found that the degradation of rubber based only on the degradation of the photodegradable cross-linking points proceeds.

研究分野：高分子化学

キーワード：ゴム 光分解 架橋 マイクロプラスチック 高分子化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の構築にむけた資源循環型社会の形成は現代社会における喫緊の課題である。中でも、熱硬化性樹脂や架橋ゴムなどの高耐久性を持つ難分解性高分子材料のリサイクルを推進するためには、材料方面からのアプローチが必須となる。つまり、製品として使用する際には所望の機能を発揮し、使用後は容易に分解・リサイクルできるしくみをあらかじめ分子構造中に組みこんだ高分子材料の開発が求められる。

このような問題意識から、研究代表者は特定の刺激を与えることで容易に分解する刺激応答性高分子に着目して研究を行ってきた。たとえば、末端に光分解性保護基を導入したキノンメチド骨格を有するポリウレタンを合成している。これは、末端の保護基の光分解を起点とした連鎖的な主鎖分解を示した¹⁾。このように、高分子中にキノンメチド骨格を導入することで、高分子の連鎖的な分解を引き起こすことができるが、キノンメチド骨格には多官能性の分岐構造を導入できるものもある。これを高分子中の架橋構造に導入することで、一般的に分解が困難な架橋ゴム材料に特定の刺激をトリガーとした分解性を付与することができると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、ゴム材料の架橋点に光分解性を付与し、優れた物性と易分解性を両立した新規架橋ウレタンゴム材料の合成を行う。このゴム材料の架橋点には、光分解性の保護基を導入した三分岐型のキノンメチド骨格を用いる。これにより、照射により架橋点の光分解性保護基が脱保護されたのちに、分岐型キノンメチド骨格にもとづく連鎖的な分解を起こすことができる(図1)。

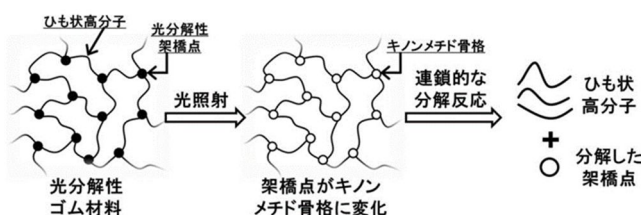


図1. 光分解性架橋剤1の合成.

ゴムの架橋点のみに分解を付与するため、物性の大部分を決める高分子主鎖の構造はそのまま維持される。そのため、従来材料の優れた物性を維持しつつ分解性のみを付与できると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 光分解性ゴム材料の一般的な合成法の確立

光分解性の保護基を導入した三分岐型のキノンメチド骨格を有する架橋剤を合成した。そして、得られた架橋剤を用いて、従来と同様の手法で架橋ウレタンゴムの合成を行った。さまざまな種類の高分子鎖や分子量の異なる高分子鎖を用いて合成を行うことで、光分解性ゴム材料の一般的な合成法を確立について検討を行った。

また、本研究では光分解性架橋剤の効果を明らかにするために、光分解性アクリルゴムについても合成検討を行った。分子内にアクリレート基を2つ有する二分岐型の架橋剤を新たに合成し、これとアクリルモノマーの重合反応により、架橋点に光分解性を有するアクリルゴムの合成を行った。

(2) 光分解性ウレタンゴムの光分解条件についての検討

光分解性ウレタンゴムの種類や大きさ、塊状や溶媒中などの状態の違い、分解に用いる光の波長や強度、照射時間などの条件とゴムの光分解挙動との関係について検討した。対照実験に用いるゴムとして、光分解性を持たない架橋剤を用いたこと以外は同様の方法でゴムを合成し、それらとの比較により、光分解性架橋剤がゴムの分解に与える効果について比較検討を行った。

(3) 光分解性アクリルゴムの分子構造と光分解性との関連の調査

光分解性アクリルゴムについての光分解性を明らかにすることで、光分解性ゴムに用いる直鎖状高分子の種類と光分解性との関連を調べ、優れた物性と光分解性を両立した光分解性ゴム材料の条件について検討を行った。

4. 研究成果

(1) 光分解性ゴム材料の一般的な合成法の確立

光分解性架橋剤1の合成は、フェノールを原料とした二段階の反応により行った(図2)。光分解性ウレタンゴム P1 および P3 は一般的なプレポリマー法に従って行った(図3)。高分子ジオールとしては、ポリプロピレングリコール(PPG, 分子

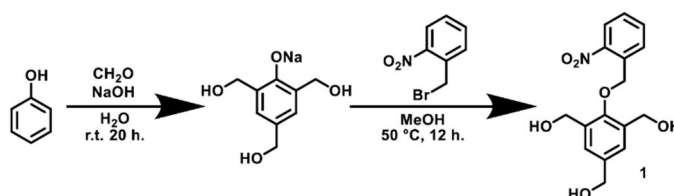


図2. 光分解性架橋剤1の合成.

量 3000)、ポリテトラメチレンオキシド(PTMO, 分子量 2000)を用いた。これと二当量のジソシアネートからプレポリマーを得た後に、0.33 当量の架橋剤を加えて成形後 150 で 7 日間加熱することでウレタンゴムを得た。同様な手法で、光分解性を持たないトリメチロールプロパン(TMP)を架橋剤として用いることで、対照実験に用いる P2 および P4 を合成した。

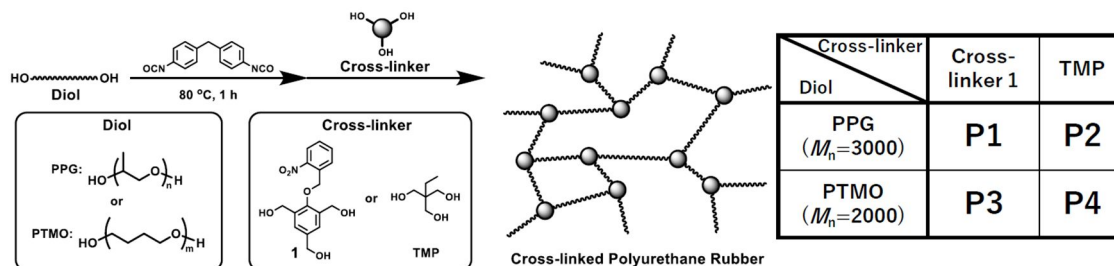


図 3. 光分解性架ウレタンゴムの合成.

TMP を用いたゴム P2、P4 が白色や無色であったのに対し、光分解性架橋剤を導入したゴム P1、P3 は褐色に着色した。これは、架橋剤中の芳香環とポリウレタン主鎖中の芳香環との電荷移動錯体によるものだと考えられる。また、同じ高分子ジオールを用いて合成されたゴムは架橋剤が異なるにもかかわらず非常に類似した形状の応力-ひずみ曲線を示した(図 4)。これは架橋ゴム中に含まれる架橋剤の質量が高分子の質量と比較して非常に少なく、高分子鎖の物性がゴム材料の機械的性質に支配的な影響を与えるためだと考えられる。

さらに、ポリウレタンとは異なる高分子主鎖からなる光分解性ゴムを合成するために、アクリレート基を有する架橋剤を合成した、エチルアクリレートとの連鎖重合をすることにより、アクリルゴムの合成を行った。光分解性架橋剤 2 は 2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾールを用いた二段階の反応により合成した。エチルアクリレートと 1 mol% の架橋剤 2、重合開始材(AIBN)とを混合し 40 で 6 時間加熱したところ、薄黄色のゴム P5 が得られた。同様な手法で、光分解性を持たないエチレングリコールジアクリレートを架橋剤として用いることで、対照実験に用いる無色のゴム P6 を合成した。P5、P6 いずれも多くの気泡を含んでおり機械的性質の測定には至らなかったが、伸縮性のあるゴム材料が得られた。

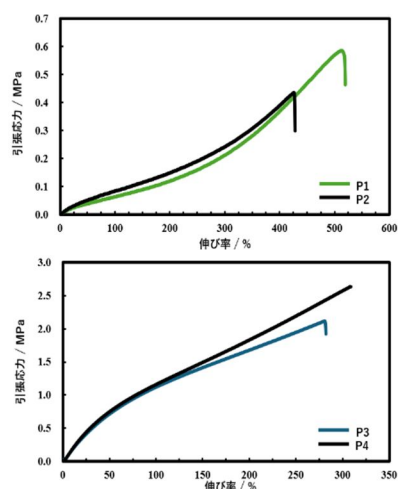


図 4. 光分解性ゴムの応力-ひずみ曲線.

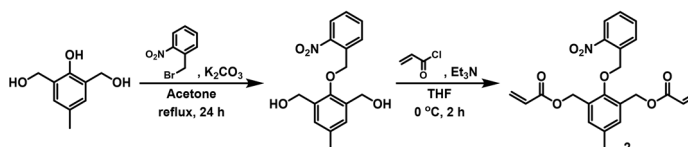


図 5. 光分解性架橋剤 2 の合成.

上記の結果から、当初の目的通り、本研究ではウレタンゴム、アクリルゴムいずれのゴムにおいても、光分解性架橋剤の構造を適宜調整することで、光分解性部分を導入したゴムを合成できることを明らかにした。ウレタンゴムは逐次重合、アクリルゴムは連鎖重合により合成されていることから、本研究で合成した光分解性架橋剤は、さまざまな重合手法により多様なゴムに導入可能であることが示唆される。また、得られたウレタンゴムは、高分子主鎖の種類や分子量が同じであればほとんど同じ機械的性質を示した。これは、現在利用されているさまざまなゴム材料について、その架橋剤を光分解性のものに置き換えるだけで、従来のゴム材料の優れた物性を維持しつつ光分解性を付与できることを示唆している。

(2) 光分解性ゴムの光分解条件の確立と分解過程の調査

(1)において合成したウレタンゴム P1、P2 を、THF 溶媒中に分散させ、紫外線(365 nm, 38 mW/cm²)の照射を行った。その結果、光分解性架橋剤を導入したゴムである P1の方が3日間で分解し、光分解性のない架橋剤を導入したゴム P2(5日)よりも早く分解し、THF中に溶解した(図 5)。一方で、主鎖が PTMO のものや、分子量が 2000~4000 のものについても同様の実験を行ったが、分解までの日数にほとんど差は見られず(5~6日)、光分解性を持たない架橋剤の方が早く

分解する場合もあった。これは、ウレタン結合自体が光分解性を有しており²、これにより光分解性架橋剤の分解と、主鎖のウレタン結合の光分解反応が競争的に進行したことが原因だと考えられる。また、光分解性架橋剤を導入することでゴムが褐色に着色したため紫外線が溶媒やゴム表面で吸収され、光分解反応が進行しにくくなったことも原因として考えられる。

つまり、これらの結果のみからでは、ゴムの分解が光分解性架橋剤の分解に起因していることを示すのは困難であった。そのため、高分子主鎖を光分解性のない構造へと変更することで、ゴムの分解が光分解性架橋剤の分解で進行していることが明らかにできると考え、光分解性を持たない主鎖からなる光分解性アクリルゴムに対して光分解性の検討(3)を行うこととした。

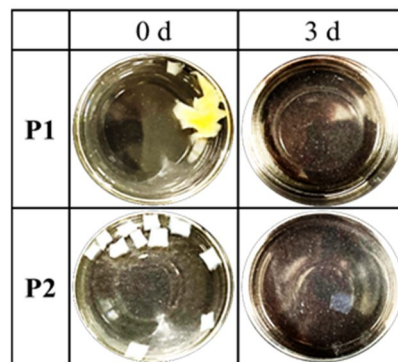


図6. P1, P2 への紫外線照射時の継時変化。(THF 溶媒中, 365 nm, 38 mW/cm²)

(3) 光分解性ゴムの分子構造と光分解性との関連の調査

光分解性架橋剤を導入したアクリルゴム P5 を THF 溶媒中に分散して紫外線(365 nm, 38 mW/cm²)を照射したところ、1時間以内にゴムが黄色に着色し、12時間後まで続いた(図6)。これは、光分解性の2-ニトロベンジル基が脱保護されたことでフェノールが生じ、エステル結合部位の脱離によりキノンメチド骨格が生じたためだと考えられる。キノンメチド骨格に対して、水が付加することにより再びフェノールとなることで無色となったと予想される³。その後、96時間後に THF にゴムが完全に溶解し、分解されたことが分かった。一方で、光分解性を持たない架橋剤を導入したゴム P6 については色の変化等は見られず、P5 の分解時間の2倍以上である216時間経過しても変化が見られず、ゴムが残存していた。2つのゴムの化学構造における違いは架橋点のみであることから、本研究で合成したアクリルゴムの分解は光分解性架橋剤の分解にもとづくものだと明らかになった。

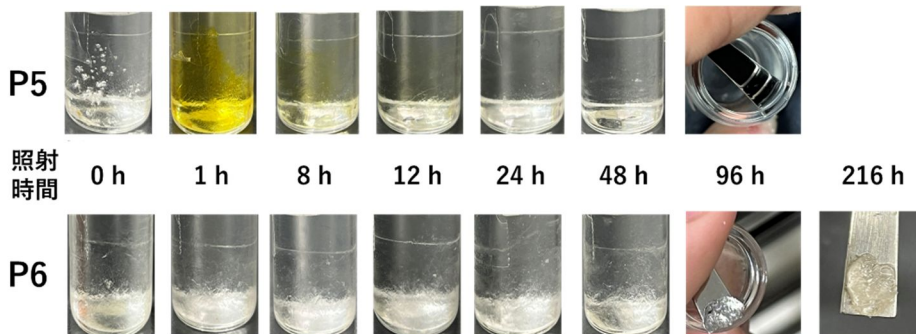


図6. P5, P6 への紫外線照射時の継時変化。(THF 溶媒中, 365 nm, 38 mW/cm²)

これらの結果から、本研究は当初の目的通り、光分解性架橋剤を導入した各種ゴムを合成することに成功し、その光分解性を明らかにした。得られたゴムは従来のゴムと架橋剤以外に構造の違いがないため、架橋剤の導入による機械的性質に大きな違いは見られなかった。ポリウレタンゴムは高分子主鎖自体に光分解性があるため、架橋剤と主鎖の光分解反応との競争反応となるが、光分解性のないアクリレート主鎖を用いることで、光分解性架橋剤の分解のみにもとづくゴムの分解が進行することが明らかとなった。

今回合成したゴムはウレタンゴム、アクリルゴムに限られるが、同様のキノンメチド骨格を有する架橋剤を用いることで、身の回りのさまざまなゴムに対して機械的性質を維持しつつ分解性を付与することができると考えられる。また、本研究で合成した架橋剤は、光分解性保護基を有するもののみであった。しかし、酸や塩基、酸化還元反応などさまざまな刺激により脱保護される保護基を導入することによって、任意の刺激により分解するゴム材料を合成することが可能であると考えられる。本研究で得られた知見は、現在身の回りで利用されているさまざまなゴムへと適用できるものであり、実際に適用されることで現在問題となっているマイクロプラスチック問題の解決に貢献できると考えられる。

<参考文献>

1. Y. Ishida, Y. Takeda, A. Kameyama, *React. Funct. Polym.* **2016**, *107*, 20-27.
2. C. Wilhelm, A. Rivaton, J.-L. Gardette, *Polymer* **1998**, *39*, 1223-1232.
3. E. Sella, D. Shabat, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 29, 9934-9936.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 土橋 励起, 石田 良仁
2. 発表標題 光分解性架橋剤を導入した架橋ポリウレタンゴムの合成と性質
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------