

# 加水分解性ユニットを導入したポリイソプレンゴムの 力学特性と生分解性

(東大生産研) ○熊野舜、中川慎太郎、吉江尚子

## 1. 緒言

近年、高分子材料の廃棄物が環境に蓄積されていることが問題視されており、その解決策の一つとして生分解性プラスチックの開発が進められている。一方でゴム材料の生分解に関する研究はプラスチックと比較して進んでおらず、生分解性ゴム材料の実用化例は未だ存在しない。一般にポリマーは高分子量のものや架橋されたものは生分解を受けにくい<sup>[1]</sup>が、低分子量のポリマーを加水分解性の結合で架橋することによって得られるゴム材料は、土壌や海中の水をトリガーとして生分解されることが期待される。本研究では生分解性ゴム材料の開発を目的として、天然ゴムから導入された低分子量のボロン酸修飾ポリイソプレン (PI) と天然のポリフェノールから、加水分解性の結合であるボロン酸エステルによって架橋された PI ゴムを合成し、その力学特性や生分解性について調査を行う。

## 2. 実験

先行文献<sup>[2]</sup>に倣い、天然ゴム由来の *cis*-1,4-PI ( $M_n \sim 200k$ ) と *cis*-1,4-ジアセトキシ-2-ブテンのオレフィンメタセシス反応、塩基性 MeOH 条件下でのエステル交換反応により、両末端に水酸基を有する PI (PI-OH,  $M_n \sim 3100, 8400$ ) を得た後、縮合反応により、両末端にフェニルボロン酸を有する PI (PI-BA,  $M_n \sim 4200, 9200$ ) を合成した (Fig. 1)。得られた 2 種の分子量の PI-BA を、天然のポリフェノールであるタンニン酸 (TA) および *N,N*-ジメチル-*n*-ドデシルアミンと溶液中で混合し、乾燥させることでゴム状のサンプル (PI<sub>4.2k</sub>-TA, PI<sub>9.2k</sub>-TA) を得た。

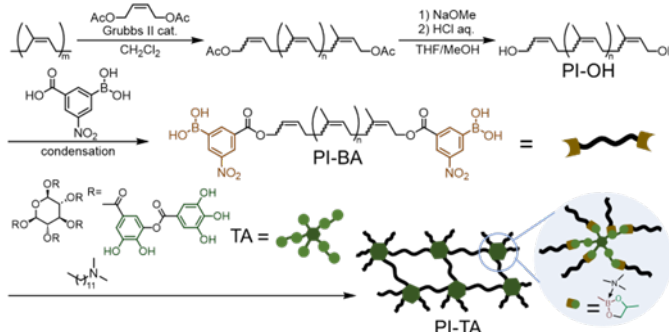


Fig. 1 Synthesis of boronate ester crosslinked PI rubber

## 3. 結果・考察

PI-OH が液状のサンプルであったのに対して、PI<sub>4.2k</sub>-TA, PI<sub>9.2k</sub>-TA はいずれもゴム状のサンプルであった。このことからボロン酸エステルによって架橋されたネットワークの形成が示唆された。2つのサンプルはいずれも 80 °C で熱成型可能で、熱成型によって得られたシートからダンベル試験片を調製し、引張試験を行った (Fig. 2)。PI<sub>9.2k</sub>-TA はゴムに特徴的な比較的低いヤング率 (1.1 MPa) と大きな破断ひずみ (143%) を示した。PI<sub>4.2k</sub>-TA では短い PI 鎖によってより密なネットワークが形成され、より高いヤング率 (4.1 MPa) と小さい破断ひずみ (56%) を示した。

さらに、PI-OH, PI-BA, PI-TA について抽出海水中<sup>[3]</sup>での生分解性試験を行った (Fig. 3)。90 日間試験を行ったところ、原料に用いた高分子量の *cis*-1,4-PI ( $M_n \sim 200k$ ) は生分解性をほぼ示さなかった。一方で、PI-OH ( $M_n \sim 8.4k$ ) はセルロースと同程度の生分解性が確認され、PI を低分子量化することで生分解が顕著に加速されることが明らかとなった。また、PI-OH と PI-BA の生分解性を比較すると末端にフェニルボロン酸を導入することで PI の生分解速度が減速されることが示された。架橋を施した PI-TA に関しても部分的ではあるが、生分解性が確認された。

## 4 参考文献

[1] Ali *et.al.*, *Sci. Total Environ.* **2021**, 780, 146590. [2] Solanky *et. al.*, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1057–1063. [3] 田口浩然, 尾坂奈生, 菊地貴子 マテリアルライフ学会誌 **2021**, 33, 57–64.

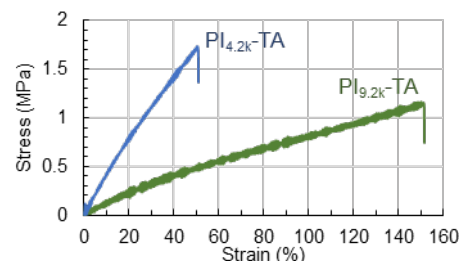


Fig. 2 Stress-strain curve of PI-TA

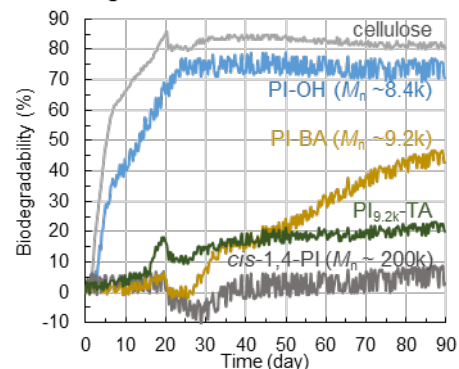


Fig. 3 Biodegradability of PI