

末端官能基化バイオベースポリエステルの合成と物性への末端効果

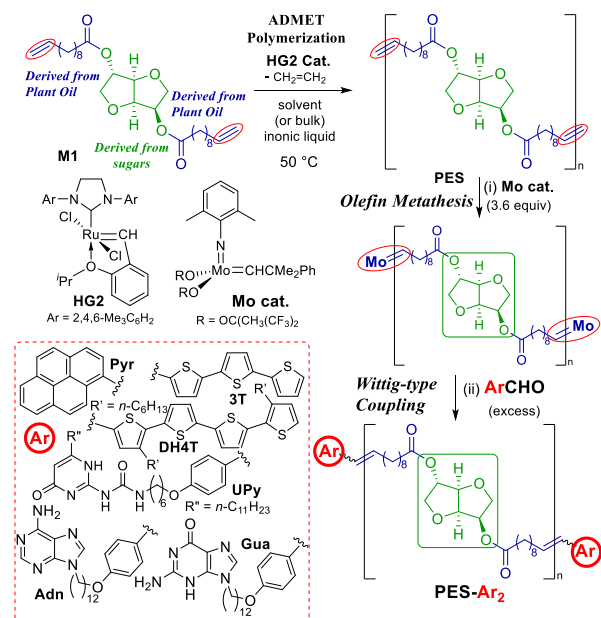
(都立大院理) ○佐藤 俊輔・下山 大輔・野村 琴広

1. 緒言

非可食の植物資源から得られるバイオベースポリエステル¹は、エステル交換反応によるケミカルリサイクルが可能²、化石資源によらない材料として注目を集めている。この種のポリマー末端に可逆的な結合形成・解離ユニットを導入することで、ポリマーフィルムの機械強度の向上や新しい機能の付与が期待される。Vitrimerに代表される熱可塑性ポリマーへの関連研究は知られているものの、ポリマー末端にこの種のユニットを導入した報告例は限定的である。本発表では、オレフィンメタセシスとつづく Wittig 型反応で調製した末端官能化ポリエステル (EF-PESs) の合成と特性解析の結果を報告する (Scheme 1)³。

(Mo cat.) とのメタセシス反応とつづくアルデヒドとの Wittig 型カップリングにより、末端官能基化を検討した (Scheme 1)。この手法における定量的な末端官能基導入は、分子量の異なる既定の分子量の PEG 鎖を導入することで、GPC や ¹H NMR スペクトルの積分比より確認した。またオリゴチオフェンを導入したポリマーの時間分解発光及びけい光異方性測定により、末端への官能基導入を明らかにした。

上述の結果に基づき、可逆的な水素結合を示す官能基を含む末端官能基化ポリマー EF-PESs を合成・同定した。各サンプルの DSC 測定の結果、熱物性 (結晶化挙動や融解挙動) に顕著な末端効果が現れた (Figure 1)。温度可変 NMR 測定等で末端の可逆的な会合挙動を確認したので、詳細を報告する。



Scheme 1

2. 実験

ポリマーの合成と末端官能基化は窒素雰囲気下グローブボックス中または真空ガス置換設備を用いて行った。得られたポリマーは NMR スペクトルにより同定し、GPC で分子量・分子量分布を測定した。熱物性は DSC 測定、光機能は吸光・蛍光スペクトルや時分割測定により解析した。

3. 結果と考察

既報⁴に従い Ru 触媒 (HG2) 存在下、植物油と糖から誘導される α - ω ジエンモノマーの非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合により比較的高分子量で単峰性の分子量分布を有するポリマー PES を得た。共役ポリマーでの報告例⁵を基に、モリブデン触媒

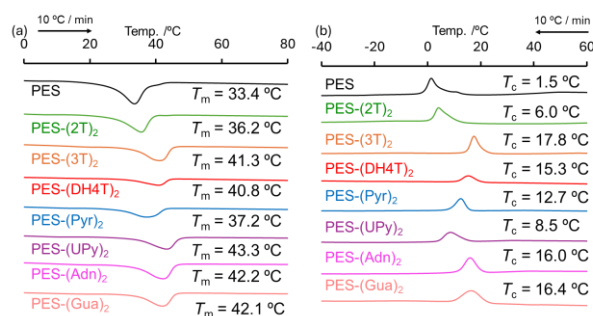


Figure 1. DSC thermograms in (a) second heating (at 10 °C/min) and (b) cooling (10 °C/min) for PES [$M_{n(NMR)} = 22100$], PES-(2T)₂ [$M_{n(NMR)} = 21500$], PES-(3T)₂ [$M_{n(NMR)} = 22600$], PES-(DH4T)₂ [$M_{n(NMR)} = 21700$], and PES-(Pyr)₂ [$M_{n(NMR)} = 23000$], PES-(UPy)₂ [$M_{n(NMR)} = 21300$], and PES-(Adn)₂ [$M_{n(NMR)} = 22400$].

References

- 1) K. Nomura, N. W. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 5486.
- 2) a) K. Nomura, T. Aoki, Y. Ohki, S. Kikkawa, S. Yamazoe, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, 10, 12504. b) N. W. Awang, M. A. B. R. Hadiyono, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Ind. Chem. Mat.* **2025**, 3, 49.
- 3) D. Shimoyama, S. Sato, S. Ohsawa, S. Irisawa, M. S. Asano, K. Nomura, *ACS Polym. Au* **2025**, 5, 241.
- 4) a) Nomura, K. et al., *ACS Omega*, **2020**, 5, 18301. b) *ACS Macro Lett.*, **2023**, 12, 1403.
- 5) a) K. Nomura, M. M. Abdellatif, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 423. b) K. Takamizu, A. Inagaki, K. Nomura, *ACS Macro Lett.* **2013**, 2, 980.