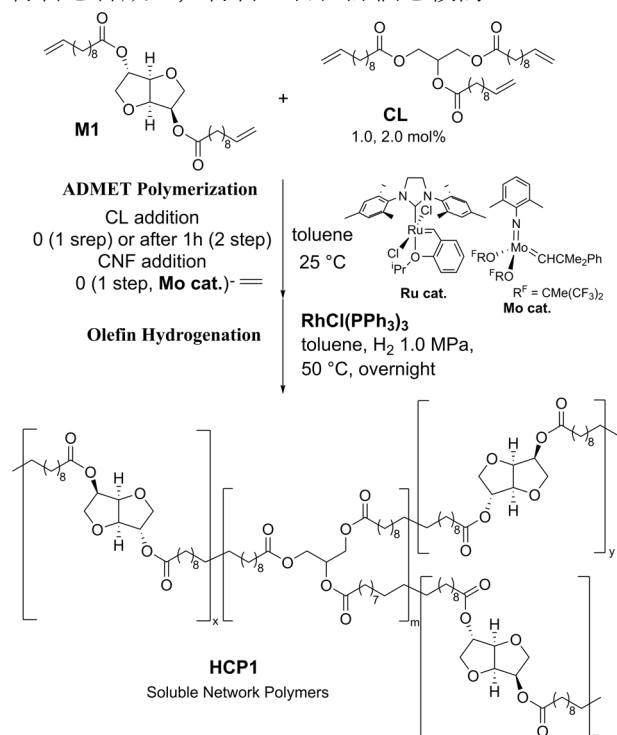


# 非環式ジエンメタセシス重合による植物由来の 架橋ポリエステルとセルロースナノファイバーとの複合材料の合成

(都立大院理\*・大阪技術研\*\*) ○井上 絢 渚\*・松本 佑一\*・宮本 岳\*・平野 寛\*\*・東 青史\*\*・  
Abdellatif Mohamed. M.\*・野村 琴 広\*

## 1. 緒言

豊富な非可食の植物資源から分解・リサイクル可能な高分子機能材料の創製は、化石燃料から誘導される化学品合成の代替となる重要な基礎技術と認識されている<sup>1)</sup>。特に植物油成分の長鎖脂肪酸と糖から得られるバイオベースポリエステルは、目的を達成する有望材料と認識されている。本研究ではより機械強度を付与した材料の創製を目的に、glycerin から誘導される架橋剤 (CL) の存在下, Ru や Mo 触媒による  $\alpha,\omega$ -ジエンモノマーの ADMET 重合<sup>2,4)</sup>とつづくオレフィン水素化で、高分子量の可溶性ネットワークポリマーの合成を検討した (Scheme 1)。さらにセルロースナノファイバー (CNF) とポリエステルとの複合化材料を合成し、材料の物性評価を検討した。



## 2. 実験

モノマー (M1) や架橋剤 (CL) は既報<sup>2)</sup>に従い合成した。ヒドロキシプロピル基で修飾した CNF (草野作工(株)) は既報<sup>4)</sup>に従い単離した。重合は窒素雰囲気下グローブボックス内で行い、CNF は重合開始時に添加した。得られたポリマーは <sup>1</sup>H NMR スペクトルにより同定し、GPC により分子量・分子量分布測定を行った。機械特性は加熱加圧成形法で調製したフィルムで測定した。

## 3. 結果および考察

架橋剤や CNF の存在下, Mo 触媒による M1 の ADMET 重合<sup>2)</sup>により、高分子量で単峰性の分子量分布を有するポリマーが再現性良く得られた。また Rh 触媒によるオレフィン水素化前後で分子量変化も見られなかった。Ru 触媒で得られるポリマー<sup>3)</sup>の分子量は、Mo 触媒より低下した。

合成したポリマーを加熱加圧成型または溶媒キャスト法によりフィルムを調製し、引張試験 (引張強度や破断伸び) を検討した。同様に動的粘弾性測定により材料フィルムの力学特性を評価し、分子量や架橋度の効果や CNF の複合化効果を触媒の反応性の違いによる架橋度・物性の影響の観点から評価した。発表では結果の詳細を報告する。

**Table 1.** Synthesis of network polyesters (HCP1).<sup>a</sup>

step <sup>b</sup>	CL <sup>b</sup> / mol%	CNF <sup>b</sup> / wt%	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	yield <sup>d</sup> / %
1 step	0	--	59800	1.59	91
1 step	1.0	--	62800	3.10	88
1 step	2.0	--	61800	3.53	93
2 step	1.0	--	62300	3.40	91
2 step	2.0	--	48600	2.98	92
2 step	1.0	2.0	60100	2.43	91

<sup>a</sup> Conditions: (polymerization) Mo cat. 0.5 mol%, monomer 261mg, toluene 1.0 mL, 25 °C, 6 h; (hydrogenation) RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> cat., H<sub>2</sub> 1.0 MPa, 50 °C, overnight. <sup>b</sup>See Scheme 1. <sup>c</sup>GPC data in THF vs polystyrene standards (polymer after hydrogenation). <sup>d</sup>Isolated yield by precipitation, as the methanol insoluble fraction.

## References

- (1) (a) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021). (b) K. Nomura, X. Wang, *Catalysts*, **14**, 97 (2024).
- (2) M. Kojima, X. Wang, L. O. P. Go, R. Makino, Y. Matsumoto, D. Shimoyama, M. M. Abdellatif, J. Kadota, S. Higashi, H. Hirano, K. Nomura, *ACS Macro Lett.*, **12**, 1403 (2023).
- (3) L. O. P. Go, M. M. Abdellatif, R. Makino, D. Shimoyama, S. Higashi, H. Hirano, K. Nomura, *Polymers*, **16**, 468 (2024).
- (4) Y. Matsumoto, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **26**, 679 (2024).