

便利で安全なポリエステル系高分子材料の合成法を確立

～環境低負荷かつ高機能な高分子合成の加速に期待～

ポイント

- ・合成に時間がかかる、生分解性高分子から構成されるブロック共重合体をワンステップで合成。
- ・食品添加物にも使用される化合物「アルカリ金属カルボン酸塩」を触媒として使用。
- ・より安全で便利、環境低負荷で高機能な高分子材料開発の加速に期待。

概要

北海道大学大学院工学研究院の佐藤敏文教授と磯野拓也准教授及び重慶理工大学の夏小超講師らの共同研究グループは、環境や人体に安心・安全な触媒を用いることで、三次元構造・配列を制御したポリエステル系ブロック共重合体の簡便合成法の確立に成功しました。

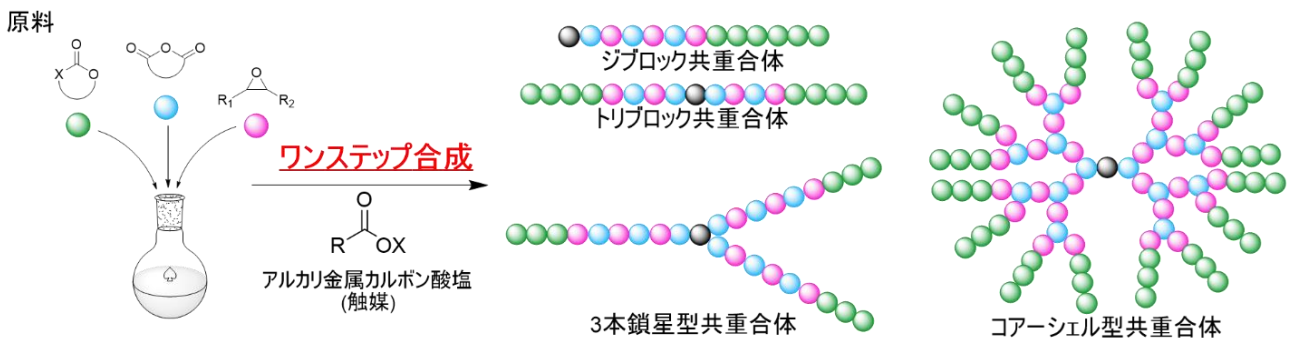
性質の異なる複数の高分子から構成されるブロック共重合体^{*1}は、その組み合わせや組成比、さらにはトポロジカルな構造に応じて、単一成分の高分子では実現できない興味深い物性や機能を発現できることから、様々な分野で機能性素材として活用されています。

しかし、ブロック共重合体の合成には多くの手順が必要であるうえ、大量の化学物質を添加するため、人体や環境への負荷が問題視されています。このため、実用化に向けて、簡便かつ環境にやさしい合成法の確立が求められています。

研究グループは、アルカリ金属カルボン酸塩を触媒とすることで、生分解性高分子から構成されるポリエステル系ブロック共重合体を無溶媒かつ一段階（ワンステップ）で合成できることを発見しました。触媒に用いたアルカリ金属カルボン酸塩は、酢酸ナトリウムに代表されるように食品添加物として使用されるほど安全であり、従来の有機金属触媒を用いた場合に比べて安心・安全と言えます。

また、この合成法によって得られたブロック共重合体は、エラストマーや接着剤として応用できることがわかっています。以上のように、本研究の発見は環境低負荷かつ高機能な高分子材料の開発に大きく貢献するものと期待されます。

なお、本研究成果は、2021年5月2日（日）公開の *ACS Catalysis* 誌にオンライン掲載されました。



スマートな合成法の概要図

【背景】

高分子は安価かつ大量生産が可能な汎用素材として私たちの身の周りで無数に利用されています。中でもポリエステルと呼ばれるタイプの高分子は、繊維やペットボトルなどとして長らく使われてきた一方、近年では一部のポリエステルが生分解性高分子^{*2}として大きな注目を集めています。このような理由から、性質の異なる複数のポリエステルを組み合わせたブロック共重合体により材料特性の向上や生分解性素材としての用途拡大も検討されています。

しかし、ポリエステルからなるブロック共重合体の合成や応用には様々な課題が残されています。例えば、合成プロセスの煩雑さが挙げられます。通常、ブロック共重合体の合成は、予め別々に調製した複数の高分子間を結合させる方法や複数の高分子を順に伸長させる方法などにより行われますが【図 1 (b) 参照】、どの方法も多くのコストや時間を費やす欠点があります。このような合成プロセスには大量の有機溶媒を必要とするため、環境や人体への毒性、回収コストなども問題となります。

また、ポリエステルの合成にはオクチル酸スズやアルミニウムトリ-*sec*-ブトキシドに代表される有機金属化合物が触媒として使用されており【図 1 (c) 参照】、触媒残留による環境や生体に対する予期せぬ悪影響を未然に防ぐには、より安心・安全な触媒の開発が求められます。

【研究手法】

研究グループは、アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用いることで、複数の異なる性質をもつポリエステルからなるブロック共重合体を無溶媒かつワンステップで合成することに成功しました。

このワンステップ合成法^{*3}では、触媒及び原料となる重合開始剤と複数種類のモノマーを一つの反応容器へ加えるだけで、2つの異なる重合反応が自動的に切り替わってブロック共重合体を与えます。

筆頭著者である夏講師は佐藤研究室の学生らと協力し、「超」重合法の創成－高機能性高分子材料の“超”高効率合成法の開発－」をコンセプトとして、今回のスマートな高分子合成法を確立しました。

【研究成果】

本研究では、アルカリ金属カルボン酸塩という新たな触媒系に着目することで、将来的に生分解性高分子として応用が期待できるポリエステル系ブロック共重合体を簡便に合成する手法を見出しました。本手法を活用することで、単純な構造のブロック共重合体のみならず、星型やコアシェル型といった複雑な構造を持った特殊構造ブロック共重合体の合成も達成しています。

また、熱可塑性エラストマー^{*4}や接着剤として応用可能な材料のワンステップ合成にも成功しています。酢酸ナトリウムのような、極めて単純なアルカリ金属カルボン酸塩が複雑な高分子合成を実現する触媒として作用することを発見したことは、本研究の特筆すべき成果です。

アルカリ金属カルボン酸塩の代表例である酢酸ナトリウムは、食品添加物として利用されるほど安全な化合物で、触媒が製品に残留しても環境や生体に対する悪影響が少ないと考えられます。

【今後への期待】

以上のように、安心・安全な触媒を使い、複雑な高分子を無溶媒かつワンステップで作り上げるという理想的な高分子合成法を確立することに成功しました。本合成手法はポリエステル系ブロック共重合体の分子構造を簡便かつ自在に設計できる特徴があり、近年需要が拡大している環境分解性高分子素材や医療用材料の迅速な研究開発に大きく貢献するものと期待されます【図 1. (d)】。

【謝辞】

本研究は、文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究（分子合成オンデマンドを実現するハイブリッド触媒系の創製）」と本学創成特定研究事業の支援のもとで行われました。

論文情報

論文名 Smart Access to Sequentially and Architecturally Controlled Block Polymers via a Simple Catalytic Polymerization System (シンプルな触媒的重合法による配列及び構造制御されたブロック共重合体のスマート合成)
著者名 Xiaochao Xia^{1,2} 鈴木 涼太³, 蛸島 薫³, Dai-Hua Jiang^{3,4}, 磯野拓也¹, 佐藤敏文¹ (1北海道大学大学院工学研究院, 2重慶理工大学, 3北海道大学大学院総合化学院, 4国立台湾大学)
雑誌名 ACS Catalysis (触媒科学の専門誌)
DOI doi/10.1021/acscatal.1c00382
公表日 2021年5月2日(日)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 佐藤敏文 (さとうとしふみ)

T E L 011-706-6602 F A X 011-706-6602 メール satoh@eng.hokudai.ac.jp

U R L <http://poly-ac.eng.hokudai.ac.jp/>

北海道大学大学院工学研究院 准教授 磯野拓也 (いそのたくや)

T E L 011-706-2290 F A X 011-706-2290 メール isono.t@eng.hokudai.ac.jp

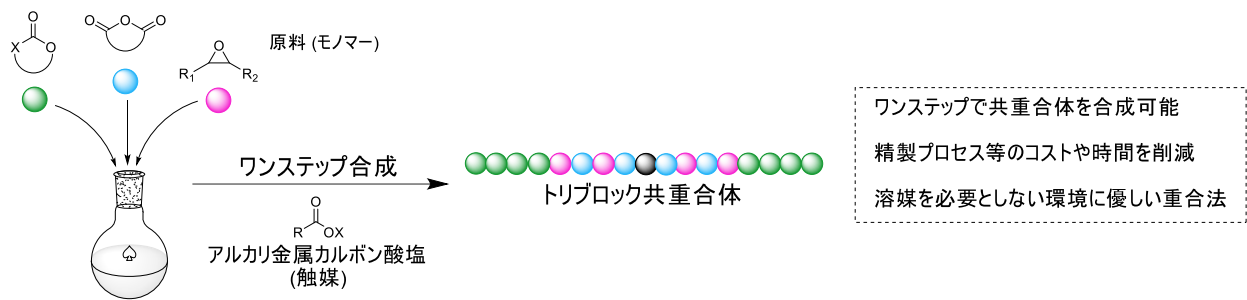
配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

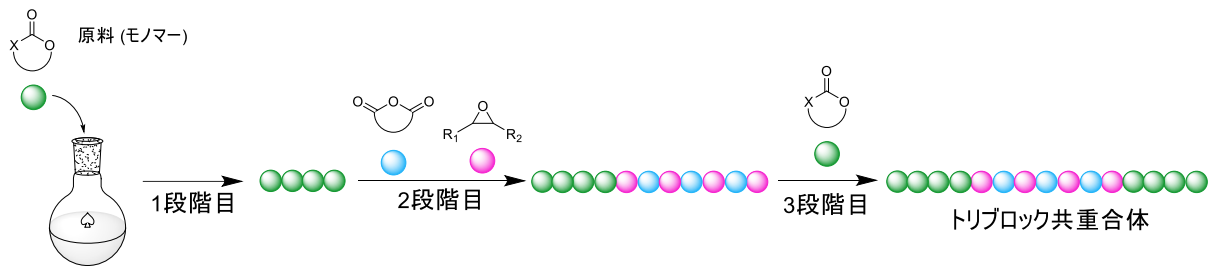
T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

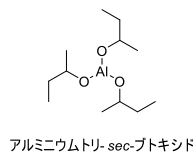
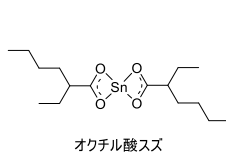
(a) 本研究



(b) 従来の合成法



(c)



(d)

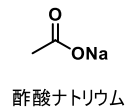
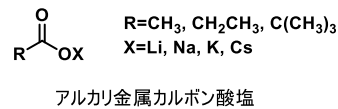


図 1. (a) 本研究で見出したスマートな合成法の概要図。(b) 従来の多段階合成法によるトリブロック共重合体の合成。(c) ポリエステル合成に用いられる従来触媒。(d) 本研究で確立した合成法に用いられる触媒。

【用語解説】

- *1 ブロック共重合体 … 複数の高分子成分が化学的に結合して出来た高分子のこと。
- *2 生分解性高分子 … 環境中や生体内で最終的に二酸化炭素と水に分解される高分子材料のこと。多くの市販されている高分子材料は環境中や生体内では分解されないため、環境中に漏洩すると海洋プラスチックごみの原因となる。
- *3 ワンステップ合成 … 一段階の操作で合成を行うこと。ここでは、一つの反応容器に複数の原料(モノマー)を加えるだけで、複数の重合反応が自動で切り替わってブロック共重合体を合成することを指している。従来の多段階合成と比較し、作業工程が少なく、さらに精製プロセスにかかる時間やコストを削減できるメリットがある。
- *4 熱可塑性エラストマー … 熱を加えることで容易に変形可能であり、ゴムとプラスチックの性質を合わせもつ材料。