

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2024 年 5 月 30 日

研究課題	ボトルブラシ型高分子による柔軟かつ丈夫なパッケージフィルムの開発	助成金額
		300 万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	あだち かおる	研究助成申請年度
研究者氏名	足立 馨	2023 年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
		2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日
役 職	准教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。
記

1. 研究成果の概要

【背景と目的】

パッケージの最も重要な目的のひとつとして、包んでいる商品を傷つけたり破損したりしないよう、保護することが挙げられる。特に近年、多様な商品のパッケージ化により様々な形状の商品を包装することが求められてきた。また、パッケージの破損は商品の処分につながるため、パッケージ自体も柔軟かつ破損に強い丈夫な素材が求められている。近年のパッケージの素材の多くは高分子材料が用いられており、このような課題において、高分子合成化学の観点からは、新しいパッケージ素材の開発について大きな貢献が可能である。一方、高分子化学においては、星型やブラシ型、環状などの特殊構造高分子の特異な構造に由来する興味深い特性に注目が集まっている。従来の直鎖状高分子とは異なり、特殊構造高分子はその構造を自在に設計することが可能なため、同一の素材で材料特性の制御が容易に行える。その中で、高密度に枝鎖が導入されたボトルブラシ型高分子は、分子間の絡み合いが極めて小さくなることから、ボトルブラシ型高分子の架橋により得られるネットワークポリマーは非常に小さい弾性率を示し、しなやかで破断に強いことが報告されている。そこで本研究では、ボトルブラシ型高分子の枝鎖末端に架橋性官能基を導入し、その後架橋させることで、ボトルブラシ型高分子を基本骨格とした新しいネットワークポリマーの合成を行い、その機械的特性について調べた。

【実験と結果】

①枝鎖末端に架橋可能なセグメントを有するボトルブラシ型高分子の合成

枝鎖末端に架橋性官能基を有するボトルブラシ型高分子は、主鎖となるポリ(*p*-メチルスチレン)のリチオ化によるアニオン性マクロイニシエーターを用いたリビングアニオン重合により合成した。すなわち分子量が制御されたポリ(*p*-メチルスチレン)にテトラメチルエチレンジアミンおよびブチルリチウムを加えて、繰り返し単位のトリル基を選択的にリチオ化し、マクロイニシエーターを得た。続いてこのマクロイニシエーターの溶液に、モノマーとしてスチレンを加え、グラフト重合を行うことで、枝鎖末端が活性に保たれたボトルブラシ型高分子を得た。この際、トリル基に対するリチオ化剤の量を調整することにより、分岐密度が異なるボトルブラシ型高分子の合成を行った。また、架橋性官能基にはハロゲン化アルキルにより架橋可能なポリ(4-ビニル

ピリジン)鎖および、光二
量化特性を有するシンナモ
イル基を検討した。その結
果、スチレンのリビングア
ニオン重合により得られた
多分岐ポリスチレンのリビ
ング末端に、低温で 4-ビニ
ルピリジンを加えたところ

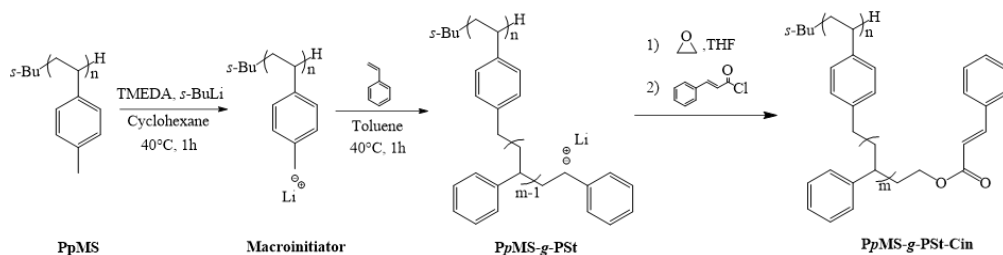


図 1. 枝鎖末端に架橋性官能基を有するボトルブラシ型高分子の合成

ろ、反応溶液がゲル化し、目的のボトルブラシ型高分子が得られ
なかった。そこで、多分岐ポリスチレンのリビング末端に、低温
でエチレンオキシドおよび塩化シンナモイルを順に加えること
で、枝鎖末端にシンナモイル基を有するボトルブラシ型高分子
PpMS-g-PSt-Cin を得た (図 1)。得られた高分子を NMR およ
び GPC により解析したところ、NMR スペクトルにおいて枝鎖
ならびにシンナモイル基の存在が確認され、また GPC 測定にお
いて原料の直鎖ポリ (*p*-メチルスチレン)由来のピークは消失し、
狭い分子量分布を保ったままピークが高分子量側にシフトしていたことから、このグラフト重合は十分に制御
されており、目的の、枝鎖末端に架橋性官能基を有するボトルブラシ型高分子が得られたことが明らかになっ
た(図 2)。

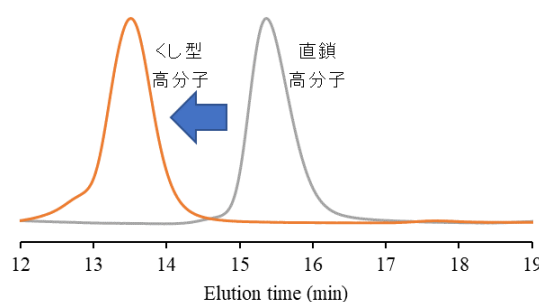


図 2. ボトルブラシ型高分子の GPC 曲線

②ボトルブラシ型高分子の架橋によるネットワークポリマーの合成

合成した PpMS-g-PSt-Cin を 50 wt%の濃度になるようモノグライムに溶解し、この溶液をテフロン製モー
ルドに入れ、所定時間 UV 照射を行った。UV 照射後のポリマーは減圧乾燥を行い、FT-IR、レオメーターに
より解析を行った。合成したネットワークポリマーについて FT-IR 測定を行ったところ、UV 照射時間の増加
とともにシンナモイル基由来であるカルボニル伸縮振動のピークが高波数側にシフトしていることが確認され
た。この結果は、シンナモイル基の二量化反応によるものであることから、ボトルブラシ型高分子の架橋反応
の進行が示唆された。得られた試料を 1,2-ジメ
トキシエタン中に静置すると、体積は約 4 倍に
膨潤し、乾燥により元の体積に収縮した。試料
は形状を維持したまま膨潤・収縮を繰り返すこ
とができたことから、シンナモイル基の光二量
化反応によりネットワークポリマーが形成さ
れ、このネットワークポリマーが比較的丈夫で
あることが明らかとなった(図 3)。

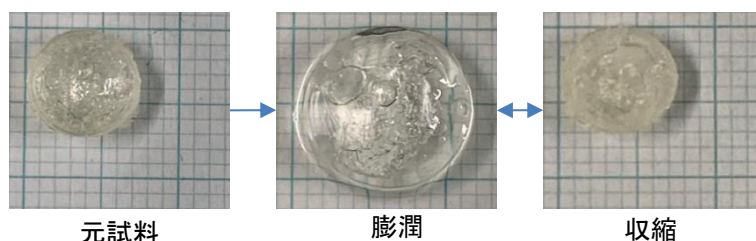


図 3. ネットワークポリマーの膨潤・収縮挙動

③ボトルブラシ型ネットワークポリマーの力学的特性評価

ボトルブラシ型ネットワークポリマーは、高分子鎖同士の絡み合いが極めて小さいことから、ポリマーと比
較して低弾性率および大きな伸長変形を示すと考えられる。そこで得られたネットワークポリマーに関して、
レオメーターを用いて粘弾性特性を評価した。測定試料には、直鎖状ポリスチレン、未架橋のボトルブラシ型
高分子、ボトルブラシ型高分子に 8 時間 UV 照射を行い得られたネットワークポリマーの 3 点を用いた。レオ
ロジー測定では、動的温度周波数依存の測定を行った。測定温度は 100～200℃の範囲で 10℃ごと、測定周波
数は、0.1～10 Hz の範囲で 10 種類測定し、1° の歪みを正弦波形で与えた。各データは、5 回測定し、その平
均値を測定データとした。また、得られたデータから 160℃を基準としたマスターカーブを作成した(図 4)。そ

の結果、ゴム状領域におけるボトルブラシ型高分子の貯蔵弾性率(G')の値は、直鎖状高分子に対して約1/10の値であった。これより、今回合成したボトルブラシ型高分子は直鎖状高分子に比べて相対的に柔らかいということがわかった。このボトルブラシ型高分子をUV照射により架橋した試料のマスターカーブでは、UV照射前と比較して、低周波数側の貯蔵弾性率が増加しており、UV照射によりネットワークポリマーが得られていることが確認された。また、得られたネットワークポリマーの貯蔵弾性率は、幅広い周波数において、直鎖状高分子のゴム状領域における貯蔵弾性率に比べて低かった。この結果から、ボトルブラシ型高分子を用いたネットワークポリマーは、長時間のUV照射により十分に架橋反応を行っても、疑似的な架橋領域であるゴム状領域における直鎖状高分子に比べ、柔らかくなることが明らかとなった。ボトルブラシ型高分子は、主鎖長や枝鎖長、また分岐密度など、その構造を自在に設計することが可能なため、同一の素材で材料特性の制御が容易に行えることができるため、今後はボトルブラシ型高分子の構造最適化を検討する予定である。

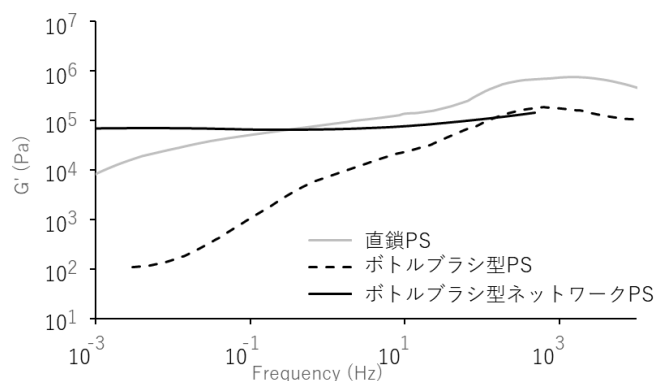


図4. ネットワークポリマーの貯蔵弾性率

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究は、パッケージのための新しい素材として、丈夫で破れにくく、しなやかな素材を開発することを目的としている。このような特性の素材は、様々な形状の商品を傷つけたり破損したりしないよう保護する目的をもつパッケージ材料に非常に適しており、本研究はパッケージ産業に大きく貢献できると考えている。ボトルブラシ型高分子をネットワークポリマーにすることで機能発現をねらう本研究の特徴的な点は、素材となる高分子の種類にとらわれず、高分子一分子の構造のみが生み出す特性を利用している。近年のパッケージにはいくつもの種類の高分子材料が用いられているが、本研究のコンセプトはどのような素材にも適用することができるため、本研究は汎用性が高く、様々なパッケージ素材に応用が可能である。また本研究で目的とする新素材は、既存のパッケージ用高分子材料と同一の素材でできていることから、既存の設備をそのまま活用することも、産業界に貢献できる大きなポイントである。本研究では合成が容易なポリスチレンを用いてコンセプトの検証実験を行ったが、予想していた通り、合成した試料は熔融状態で柔らかく、なおかつ膨潤状態で破損に対して耐性があった。実際のパッケージ用途には、室温でフレキシブルな材料が必要であることから、よりガラス転移温度の低い高分子を用いて、研究を続けることが必要と考えている。従来の直鎖状高分子とは異なり、特殊構造高分子はその構造を自在に設計することが可能で、材料特性の制御が容易に行えるため、本研究成果は、多様なニーズを求められるパッケージ産業の発展に大きく貢献できると期待している。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨記載してください。）

学会発表

- ・卯滝千畝・足立 馨、ヒドロシリル化反応を用いたシリコンウエハ表面への特殊構造高分子の固定化、第69回高分子研究発表会(神戸)、2023年7月、兵庫県民会館
- ・卯滝千畝・岩村 武・足立 馨、基板表面への多分岐型特殊構造高分子の固定化とその表面特性、第72回高分子討論会、2023年9月、香川大学

成果報告書の作成上の留意事項

- (1) 当財団指定の様式（A4サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を3ページとしてください（本留意事項を除く）。
- (2) 日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。
- (3) フォントは MS明朝の10.5ポイントを使用してください。
- (4) すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上