

甲南学園平生太郎基金

科学研究報告書

研究課題	新規ポリマーアロイ創製法の開拓を基軸とした研究拠点形成		
研究代表者	渡 邊 順 司（理工学部教授）		
共同研究者	申 鶴 雲（北京化工大学 生命科学技術学院 副教授）		
研究期間	令和2年度		
助成額	令和2年度	6,000,000円	

1. はじめに

本科学研究奨励助成金では、「新規ポリマーアロイ創製法の開拓を基軸とした研究拠点形成」を研究課題とし、高分子化学の領域における材料創製において、2成分のポリマーをブレンドして得られる機能性ポリマーアロイの新規創製法について5年間（2020年4月～2025年3月）で実施する研究を計画している。本報告書では、研究初年度（2020年4月1日～2021年3月31日）の研究成果を報告する。

2. 研究課題設定の背景

2. 1. ポリマー材料

ポリマーは、モノマーとよばれる前駆体の化合物の重合反応から得られ、汎用性樹脂（プラスチック材料）として現代生活に不可欠な材料となっている。表1に五大汎用樹脂の国内生産量を示す[1]。ここに示した五大汎用樹脂は、世界的に見てもその使用量は増えつつあり、近年では世界で年間数千万トンのプラスチックが排出されるようになっており、廃プラスチック材料の適正な処分、廃棄が課題となっている[2]。

表1 五大汎用樹脂と生産量

樹脂	生産量 (万トン)
ポリエチレン	245
ポリプロピレン	244
ポリスチレン	117
ポリ塩化ビニル	173
ポリエチレンテレフタレート	36

石油化学工業協会資料（2019年）

2. 2. ポリマーアロイ

ポリマー材料を高機能化するアプローチとして、2成分もしくはそれ以上のポリマーをブレンドする方法が知られている。それぞれのポリマーが有している優れた物性は、ポリマーをブレンドすることにより、個々の物性を兼ね備えた新規の機能性材料を得ることができる。ここでは、相溶系のポリマーアロイとして知られているポリフェニレンオキシドとポリスチレンのブレンド系について考える。構造式を見るとどちらにもベンゼン環が入っており、似たもの同士であることが推察できる（図1）。ポリフェニレンオキシドはガラス転移温度が220℃であり耐熱性の高い汎用性のエンジニアリングプラスチックである。融点が高いために溶融成形できない

欠点がある。一方のポリスチレンはガラス転移温度が 100℃ であり熔融成形（特に射出成形）しやすい汎用性のプラスチックである。しかしながら耐熱性が低い欠点を有している。それぞれの高分子に一長一短があり、これを解決すべくポリマーブレンドの技術が開拓された。両者のポリマーをブレンドすると、熔融成形でき、かつ耐熱性に優れた物性を持つポリマーアロイが得られ、互いの材料の優れた物性を併せ持つことになる。このように複数のポリマーをブレンドして得られる材料の創製アプローチは、複数の金属から合金を作製するプロセスと概念が類似していることから、「ポリマーアロイ（高分子合金）」とよばれている。

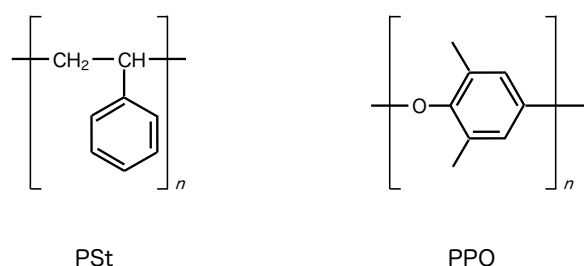


図1 透明性の高い汎用性樹脂であるポリスチレン（PSt）と耐熱性樹脂であるポリフェニレンオキシド（PPO）

ポリマーアロイは、2 成分のポリマーを熔融状態で混練して得られるが、通常は相溶性が悪いために相溶化剤とよばれる化合物を添加し、両ポリマーの分散性と分配性を向上させる。また、実験室レベルでは 2 成分のポリマーが同時に溶解する共通溶媒を選定し、そのポリマー溶液から溶媒を留去して作製する。しかしながら、分子量の大きな物質であるポリマー同士をブレンドすることは極めて困難であり、多くの場合、相分離とよばれる現象が生じるためにうまく混ざらず、均一にブレンドされた材料は得られない。特性の異なるポリマー同士をブレンドして得られるポリマーアロイは、互いの物性を兼ね備えた高機能材料が創製できる。このポリマーアロイの創製は産業的に重要であるが、巨大分子であるポリマー同士のブレンドにおいて、相溶化剤と用いた熔融混練法の他に混練時に相溶化剤を合成するリアクティブプロセッシング法などが開発されている。

物質の混合について考えてみると、水中でインクが自然に拡散していくことや水と油が分離して界面を形成することが身近な例である。この混合現象を理解するためには、Gibbs の自由エネルギーの理論を用いると説明できる。低分子物質同士を混合する場合の混合自由エネルギー (ΔG_{mix}) は、 $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ で表される (ΔH_{mix} : 混合エンタルピー、 ΔS_{mix} : 混合エントロピー、 T : 温度)。インクの自然

拡散の例の場合は、 $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ の場合であり自発的に混合が進行する過程である。これはインクの分子が自由に拡散することにより自由度が増し、エントロピーが増大している。水とインクの親和性は高いため、混合前後でのエンタルピーの変化に大きな違いは生じていない。一方の水と油の分離の場合は、 $\Delta G_{\text{mix}} > 0$ の場合であり自発的には混合されない過程である。これは水と油の親和性が極めて悪いためにエンタルピーが正の大きな値をとっている。このためできるだけ水と油の接触界面を少なくして安定化しようとする駆動力がはたらき、分離することになってしまう。

次に、ポリマーを溶媒に溶かす場合を考えてみる(図2)。溶媒分子を丸印で示し、ポリマーも同様に丸印(但しひも状の分子なので丸印をつなげておく)で示しておく。これらの分子を格子モデルを使って方眼中に收容していく。低分子である溶媒分子を收容するのは、いずれの場所でも良いために場合の数が多くなっており、書き入れるのは容易である。一方、ポリマーの場合はいくつかの丸印が連結しているために、方眼中に收容する際によく考えて配置させないと全てを收容できなくなる。

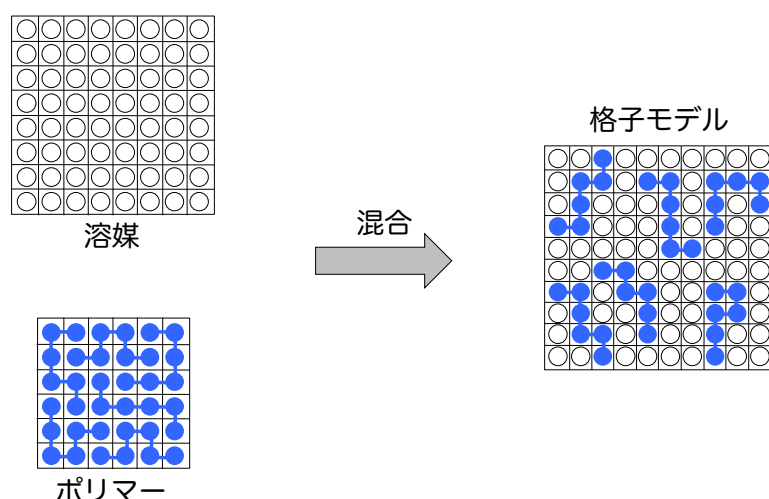


図2 格子モデルを用いたポリマー鎖の溶解

言い換えると場合の数が小さく、エントロピー的に難しいプロセスであることが理解できる。低分子の混合の場合と異なり、ポリマーの混合については Flory-Huggins の理論が適用されている。図3に示すこの理論を用いるとポリマーを溶媒と混合して溶解させるプロセスであっても、ポリマー同士を混ぜ合わせてブレンドする場合であっても同一の理論で説明できる。混合エントロピーの式を見ると、分母のところに高分子の重合度を代入する n_A および n_B のパラメータがあることがわかる。分母にあるパラメータのため、大きな値を代入すると式の右辺がゼロに近づく。すなわち高分子量のポリマー同士を混合しようとするときエントロピー項がゼロに近づく

ため、互いに混じり合おうとせず相分離しようとする駆動力がはたらく。エンタルピー項の方は、ポリマー鎖間にはたらく相互作用パラメータに支配されており、化合物の極性が類似しているほど混合されやすく、極性が異なっているほど相分離しやすくなる。

混合エントロピー

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B N \left(\frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B \right)$$

高分子量になるほど ΔS_{mix} はゼロに近づく

混合エンタルピー

$$\Delta H_{\text{mix}} = N k_B T \chi_{AB} \phi_A \phi_B$$

χ_{AB} パラメータ（相互作用パラメータ）

χ_{AB} の値が大きくなると混合しにくくなる

χ_{AB} の値が小さくなると混合しやすくなる

ϕ_A : ポリマー A の体積分率

ϕ_B : ポリマー B の体積分率

n_A : ポリマー A の重合度

n_B : ポリマー B の重合度

N : 格子点の数

k_B : ボルツマン定数

図3 Flory-Hugginsの混合理論におけるポリマーブレンドの理解

高機能なポリマーアロイを創製するためには、ポリマー同士の相溶性が高くなる分子設計が重要である。ポリマーの構造に基づく分子の性質の一つとして、極性の観点で整理することができる。分子の極性とは、分子内の正電荷（原子核）と負電荷（電子）の位置を考えた場合において、これらの重心が一致する場合は極性が低い（低極性分子もしくは無極性分子）とし、重心が一致しない場合は極性が高い（極性分子）とするものである。すなわち極性の高いポリマーと極性の低いポリマーを混ぜ合わせることは分子の性質が大きく異なっているため、基本的に混合することは困難である。しかしながら、両高分子間の相互作用を強めるための相溶化剤とよばれる添加剤を加えることにより、ある程度混合させることは可能である。また、いずれかのポリマー鎖に他方の高分子鎖が有している極性もしくは低極性成分を部分的に導入することで、ポリマー鎖間の相溶性を向上させて混合する手法もある。従来はこれらの手法が主として検討され、前述した耐熱性の高いポリマーアロイの創製が実現している。

2. 3. 新規ポリマーアロイ創製法の提案

本研究課題においては、ポリマー同士を直接ブレンドする従来法に代わって、ポリマーの前駆体である低分子化合物であるモノマーをポリマーにブレンド後、このブレンドされたモノマーを重合することによってポリマーアロイを創製する手法を提案する。本手法を発想したきっかけは、以下に示す二つの現象に基づいている。一つ目は、ポリマーは親和性が高い溶媒（低分子化合物）と容易に混ざり合い、溶媒和によってポリマー溶液が得られていることである。ポリマーを溶かす際に用いる溶媒はいずれも低分子化合物であり、分子間で凝集しているポリマー鎖の間に溶媒分子が入り込むことによりポリマーが溶解できる。二つ目は、硬質材料であるポリ塩化ビニルが、可塑剤とよばれる低分子化合物と混ぜ合わせることが可能であり、軟質化できることである。この可塑剤は、あたかも溶媒として振る舞い、ポリ塩化ビニル鎖が凝集している分子鎖間に入り込み軟質化に寄与している。このように低分子化合物はポリマー鎖と比較した場合、極めて分子量が小さいため巨大分子であるポリマー鎖の近傍に入り込み、混ざりやすい。ポリマーを構成しているモノマーは分子量が小さな低分子化合物であるため、ポリマーにモノマーをブレンドすることが可能であると考えられる。モノマーのブレンド後に重合反応を行うことによりポリマーが生成し、二成分からなるポリマーアロイが最終的に創製できると考えられる。

2. 4. 新規創製法の科学的な位置づけ

本研究では、ポリマー存在下において、ポリマーの前駆体であるモノマーを重合させ、ポリマー同士を混合したポリマーアロイの創製を目的としている。この創製アプローチは、細胞内で生起している遺伝情報の転写とリボソームで行われている翻訳プロセスと類似している。このプロセスは分子生物学の分野において、セント

DNA $\xrightarrow{\text{転写}}$ mRNA $\xrightarrow{\text{翻訳}}$ タンパク質

RNAの種類

tRNA : アミノ酸を結合している (t : transfer, tRNA^{Phe}, tRNA^{Met}, ...)

rRNA : タンパク質合成の場としてはたらく (r : ribosome)

mRNA : タンパク質の構造の遺伝情報を有する (m : messenger)

DNA : Deoxyribonucleic acid (デオキシリボ核酸)
RNA : Ribonucleic acid (リボ核酸)

図4 セントラルドグマとDNA・RNA

ラルドグマとよばれる基本概念であり、生物は DNA（ポリマー）存在下で mRNA を合成し、さらに mRNA（ポリマー）存在下で低分子のアミノ酸を重合したタンパク質合成を行っている（図 4）。

このように生物の世界では、二重らせん構造を有する DNA 鎖から個々の核酸塩基を結合させて mRNA を合成する転写とよばれるプロセスがある。さらにタンパク質合成では、mRNA 鎖の塩基配列であり個々のアミノ酸をコードしているコドンと対を作ることができる相補的な塩基配列（アンチコドン）を有する tRNA が結合し、tRNA に結合しているアミノ酸同士が隣接する。このアミノ酸間に新たにペプチド結合を形成することによりアミノ酸の結合数が増大し、最終的にタンパク質（ポリマー）を生成する二つのプロセスが存在している（図 5）。

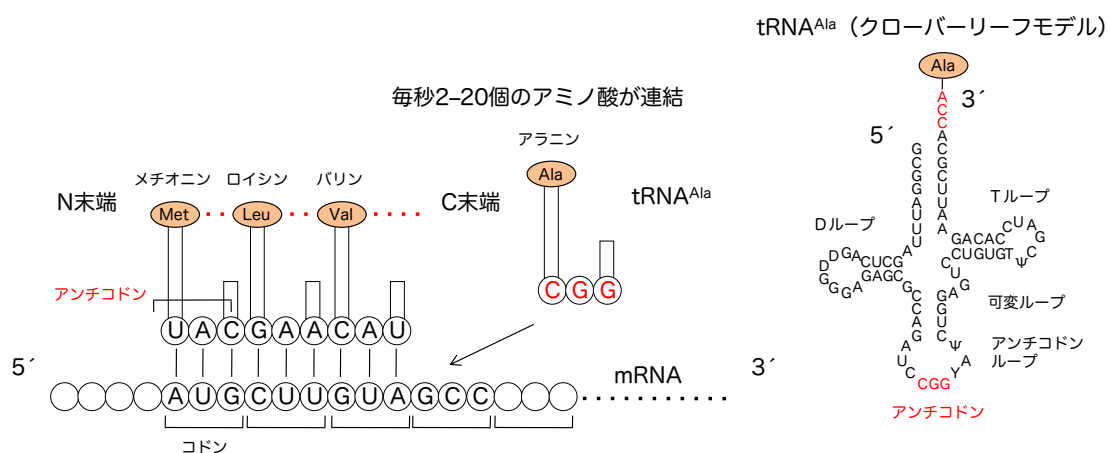


図5 リボソーム内で生起しているmRNAからタンパク質合成の翻訳

このように生物がタンパク質を合成するプロセスでは、mRNA を鋳型としてタンパク質の合成が進められている。本研究では、ポリマーとモノマーの間に特異的な相互作用を働かせる分子設計を積極的に取り入れていないが、ポリマー存在下でのモノマー重合というプロセス自体は生物のタンパク質合成との類似性が高い。特に、mRNA 存在下でのタンパク質合成は、最終的に種類の異なるポリマー同士が共存する系であり、本研究で取り組むポリマーアロイ創製と同じ概念である。生物の世界では普遍的に異種ポリマー共存系が存在しており、これに倣ったポリマーアロイ創製アプローチであると位置づけることができる。

3. 研究対象試料の選定

3. 1. ポリ塩化ビニルの可塑化と問題点

ポリマーアロイの創製に関する新しい手法として、ポリマー同士を直接混合して溶解することが難しいため、一方をモノマーとして混合し、重合によりポリマー化させる材料創製アプローチにおいて、研究対象となる試料の選定が重要である。このような典型的なポリマー試料の選定にあたり、本研究では、ポリ塩化ビニルに可塑剤をブレンドすることにより軟質ポリ塩化ビニルが得られる材料創製がポリマーアロイのモデルになると考えた。ポリ塩化ビニルは難燃性の汎用樹脂であり、可塑剤の添加により硬質材料から軟質材料に変えることができる。例えば、ビニルチューブやビニルシートに加工でき、難燃素材の特徴を生かした電源ケーブルの被覆材をはじめ、多様な用途で使用されている。この軟質化には、図 6 に示すフタル酸（ビス 2-エチルヘキシル）（DEHP）のような低分子有機化合物を可塑剤として、ポリ塩化ビニルに対して 50wt%程度添加して軟質材料としている。

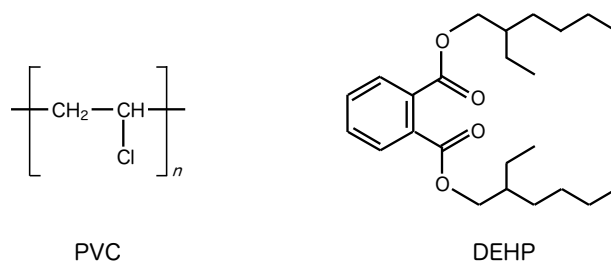


図6 ポリ塩化ビニル（PVC）と典型的な可塑剤であるフタル酸（ビス2-エチルヘキシル）（DEHP）

現在使用されている可塑剤の DEHP をはじめとする一連の誘導体の多くは、EU で制定されている化学物質管理規則（REACH, The Regulation for Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals）[3] や電気・電子機器に使用される特定有害物質規制（RoHS, Restriction on Hazardous Substances）[4] などの各種の薬品規制において対象物質に該当するようになった。このため、これまで汎用されてきた低分子可塑剤の使用に規制がかけられる時代になってきている。

軟質ポリ塩化ビニルは、柔軟性と高い透明性を生かして、多くの用途で大量に使用されている。しかしながら、有機溶媒が接触するとポリ塩化ビニルに含まれている可塑剤が材料表面に直ちに移行する。また、有機溶媒に接触しなかったとしても時間経過とともに可塑剤が表面に移行し、可塑化効果の低下と表面のベタつきや他の材料と接着する等多くの問題点を有している（図 7）。例えば医療用のチューブとして軟質ポリ塩化ビニルは多用されるが、脂溶性の薬液との接触により低分子可塑

剤が移行して溶出する恐れがあるため、移行速度の遅い可塑剤を使用するなど注意が必要となっている。



図7 低分子可塑剤の移行と材料の劣化

このため、表面への移行時間が遅延する低分子可塑剤の開発が行われ、また先に紹介した DEHP に代わる規制対象外となる誘導体の開発が進められ、代替使用されている。しかしながらこれらの改善アプローチは対症療法に過ぎず、軟質ポリ塩化ビニルからの低分子の可塑剤の移行問題や化学物質の規制問題を根本的に解決しているわけではない。このため、軟質ポリ塩化ビニルの創製における可塑剤について、既往の概念にとらわれない創造的な基盤技術の開拓が求められる。

3. 2. 可塑剤の高分子量化によるポリマーアロイの創製

可塑剤の表面への移行現象は、可塑剤自身が低分子化合物であるため物質中での拡散速度が速いことに起因していると考えられる。ポリ塩化ビニル鎖中に存在している可塑剤分子が、有機溶媒との接触もしくは経時的にポリ塩化ビニル内部から表面に移行する。仮に可塑剤分子が高分子量体であれば、ポリ塩化ビニル中での拡散速度が極めて遅くなり、結果として表面への移行は抑制できると考えられる。さらに、ポリマー可塑剤がポリ塩化ビニル鎖との間で絡み合いが生じ、実質的に表面へ移行できなくなると予想される（図8）。

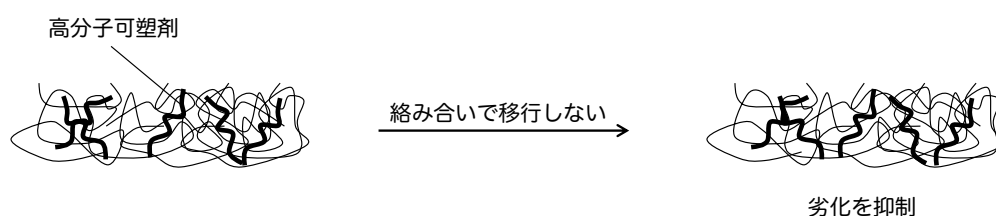


図8 ポリマー可塑剤による移行抑制効果

高分子化合物は不揮発性であり、基本的に生体吸収性がないことから、化学物質の規制対象となる可能性は極めて低い。以上のことから、ポリ塩化ビニルの可塑化において、高分子量化された可塑剤のブレンドが可塑剤の表面移行の問題および化

学物質の規制に対して有効なアプローチであると考えられる。そこで本研究では、新しいポリマーアロイ創製法の開拓に関する知見を得るための基盤となる研究対象試料として、ポリ塩化ビニルを選定し、可塑剤を高分子量化してブレンドすることによりポリ塩化ビニルの可塑化を検討することで新しいポリマーアロイ創製法が原理的に成立することを検証しようと考えた。

4. 研究計画

新規ポリマーアロイ創製法の開拓にあたり、次に示す5年計画で研究を進める。特に、汎用性樹脂の可塑化について、用いるポリマーの結晶性の観点で整理しながら研究を進め、本研究で提案しているアプローチの普遍性を追究する。また、表面特性や材料強度などの物性に関する応用評価と併せて、機械学習プログラムによる物性予測にも展開させる。得られたポリマーアロイの環境適合性に関する評価も行い、地球環境に負荷がかからない材料創製を目指す。

- ・ 2020 年度（初年度）

ポリマーアロイ創製のためのポリマー溶存下でのモノマーの重合挙動の検討
ポリマー存在下でのバルク重合および溶液重合とポリ塩化ビニルの可塑化

- ・ 2021 年度（2 年目）

ポリマー存在下での溶液重合とポリ塩化ビニルの可塑化
機械学習アプローチによるポリマーアロイ表面の濡れ性の評価システムの構築

- ・ 2022 年度（3 年目）

ポリマーアロイ創製法の天然高分子への展開と軟質化の検討
多孔性ポリマー膜中でのモノマーの重合によるポリマーアロイの創製

- ・ 2023 年度（4 年目）

非晶性の汎用性樹脂を用いた新規ポリマーアロイ創製法における普遍性の検討
機械学習アプローチによるポリマー組成比に基づくポリマーアロイの物性予測

- ・ 2024 年度（5 年目（最終年度））

結晶性の汎用性樹脂を用いた新規ポリマーアロイ創製法における普遍性の検討
種々のポリマーアロイを用いた環境適合性の評価

5. ポリマーアロイ創製のためのポリマー溶存下でのモノマーの重合挙動の検討

ポリ塩化ビニルをあらかじめ溶解した溶液中におけるモノマーの重合挙動について検討する。種々のポリマー溶液中における重合反応により得られたポリマー量や精製段階での収率に関する知見を得ることを目的とする。ここでは、一般的なビニルモノマーを用いたラジカル重合による加熱条件下での重合挙動と環状モノマーを室温で開環重合させた場合の重合挙動について検討した。本検討により、重合反応におけるポリマー生成量と未反応モノマーの残留量に関する指針が得られる。

5. 1. ポリ塩化ビニル溶存下でのビニルモノマーのラジカル重合挙動

5. 1. 1. *p*-シメンを用いたポリスチレンの再溶解と抽出効果の検討

ポリマー溶存下での重合反応が完了すると、二つの成分のポリマーが溶解した溶液が得られる。この溶液から、個々のポリマーを分離することによって、重合反応で得られたポリマー量を見積もることができる。本研究では、ポリ塩化ビニル溶存下におけるスチレンモノマーの重合系を構築し、ポリ塩化ビニルとポリスチレンの溶解度の差を利用して分離し、それぞれの回収量を見積もることによりポリスチレンの生成量を算出する。ポリ塩化ビニルは、比較的多様な有機溶媒を吸収して膨潤する性質があるため、溶媒選択が難しい。しかしながら、一部の植物から抽出されるオイル成分である *p*-シメンにポリスチレンが可溶であると報告されている [5]。一方で、ポリ塩化ビニルは *p*-シメンに溶解しないため、本研究での分離操作に適した有機溶媒であると考えられる。この点について、市販のポリスチレン（数平均分子量 200,000）試薬を重合溶媒として考えているテトラヒドロフランに約 10wt%の

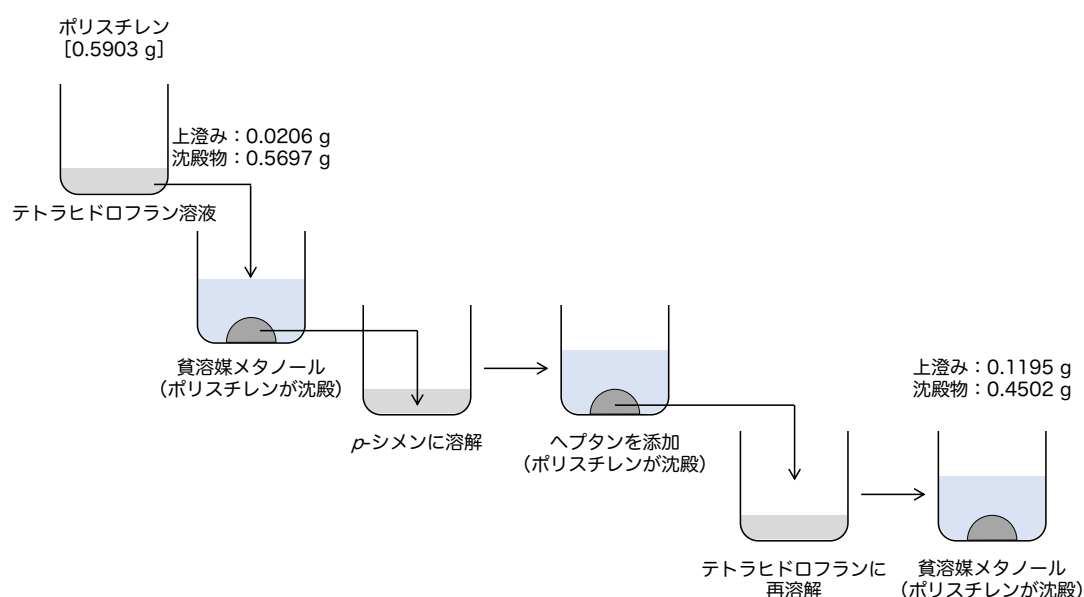


図9 *p*-シメンを用いたポリスチレンの回収プロセスにおける物質収支

濃度で溶解させた。ここでポリマー溶液濃度を 10wt% として設定したのは、通常の重合反応における一般的な濃度に合わせたためである。その後に貧溶媒であるメタノール中で再沈殿させた（上澄み 0.0206 g、沈殿 0.5697 g）。この沈殿物に *p*-シメンを加えてポリスチレンを再溶解させた溶液にヘプタンを加えていくことによって、溶存していたポリスチレンの溶解度が低下し、沈殿が得られた。得られた沈殿を再度テトラヒドロフランに溶解させた後、メタノール中に再沈殿して最終的なポリスチレンを得た（上澄み 0.1195 g、沈殿 0.4502 g）。この一連のプロセスにおいて、回収された沈殿の重量を追跡することにより物質の収支を見積もった（図 9）。その結果、使用したポリスチレン 0.5903 g に対して、*p*-シメンにより 0.4502 g（76.3%）のポリスチレンが回収できることが明らかとなった。すなわち、最終的に 75% 程度のポリスチレンが回収されれば、重合に使用したモノマーのほぼ全てがポリマーに転化したと考えることができる。また、残りの約 25% は、精製の段階において上澄み中に溶解するなどして沈殿として析出に至らなかったと考えられる。

5. 1. 2. *p*-シメンに対するポリ塩化ビニルの溶解・沈殿挙動の検討

ポリ塩化ビニル（数平均分子量 65,000）をテトラヒドロフランに溶解させて 3wt% の溶液を調製後、貧溶媒であるメタノール中に再沈殿させた（上澄み 0.0167 g、沈殿 0.1343 g）。この沈殿物に *p*-シメンを加えて攪拌した後、遠心分離にて沈殿の回収量を見積もった（沈殿 0.1244 g）。一方、上澄みの溶液はエバポレーターを用いて溶媒を留去し、ポリ塩化ビニルが溶解していた量を見積もった（上澄み 0.0099 g）（図 10）。その結果、使用したポリ塩化ビニル 0.1510 g に対し、0.1244 g（82.4%）のポリ塩化ビニルが回収できることが明らかとなった。一方、最初の再沈殿時に 0.0167

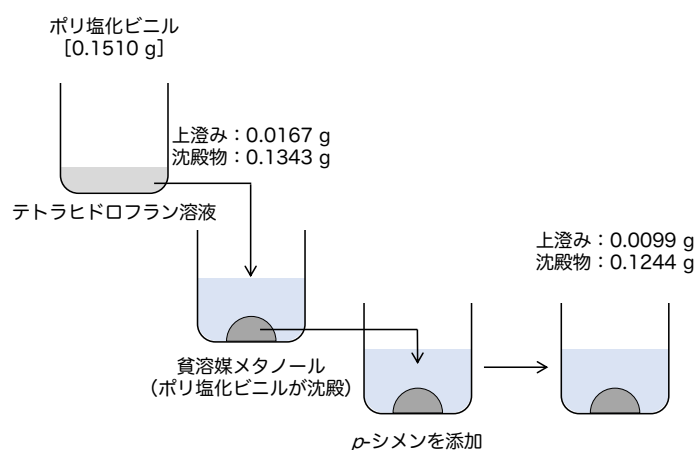


図 10 *p*-シメンを用いたポリ塩化ビニルの回収プロセスにおける物質収支

g (11.1%) は上澄み中に溶解していたと考えられた。また、再沈殿後の沈殿物を *p*-シメンに溶解した際の上澄みから得られたポリ塩化ビニル 0.0099 g (6.5%) は、貧溶媒であるメタノール中で得られた沈殿物を乾燥することなくそのまま *p*-シメン溶液中に移したため、沈殿に含まれていた溶媒であるテトラヒドロフランに溶存していたポリ塩化ビニルであると考えられ、実質的には *p*-シメンに溶解していなかったものと判断できる。

5. 1. 3. ポリ塩化ビニルとポリスチレン混合溶液からの分離挙動の検討

市販のポリ塩化ビニルおよびポリスチレンの混合溶液からの分離挙動について、物質の収支を見積もった。ポリ塩化ビニル (0.1560 g) をテトラヒドロフランに溶解して 3wt% の溶液を調製し、さらにポリスチレン (0.5885 g) を溶解して混合溶液を調製した。この混合溶液を貧溶媒であるメタノール中で再沈殿させて、ポリ塩化ビニルおよびポリスチレンの両方の沈殿を析出させた。得られた沈殿物に対して、*p*-シメンを加えて攪拌することにより、ポリスチレンのみが溶解した *p*-シメン溶液とポリ塩化ビニルの沈殿を得た (0.1387 g)。この時の上澄みにヘプタンを加えてポリスチレンの溶解度を下げ、沈殿を形成させた。得られた沈殿はテトラヒドロフランに再溶解後、メタノールで再沈殿して上澄みと沈殿のポリスチレン (0.5045 g) に分離した。使用したポリ塩化ビニル 0.1560 g に対し、0.1387 g (88.9%) が回収された (図 11)。また、使用したポリスチレン 0.5885 g に対し 0.5045 g (85.7%) が回

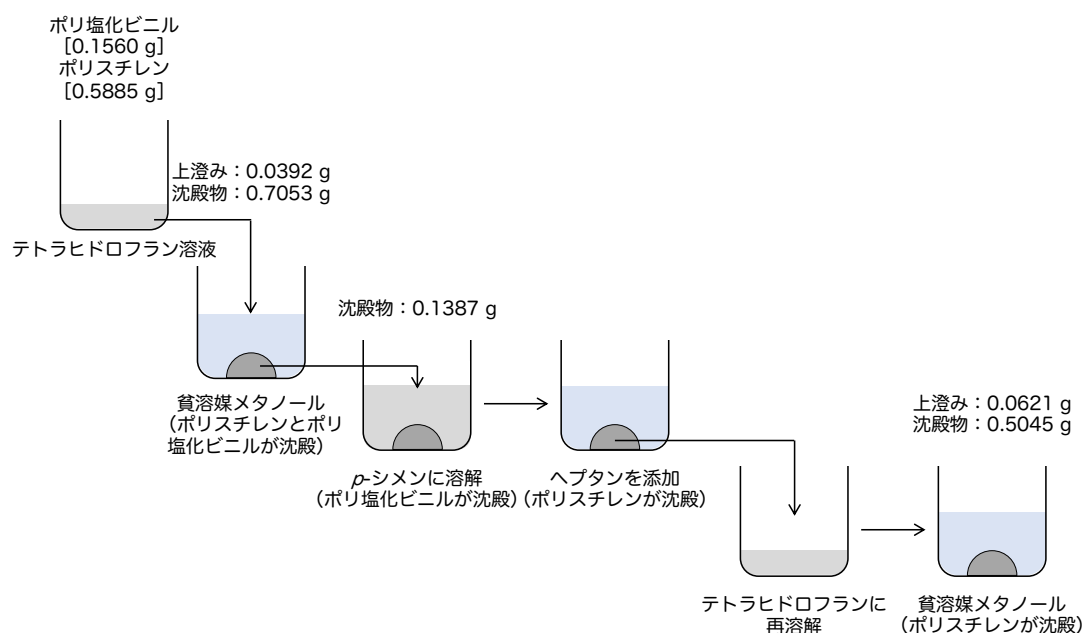


図 11 *p*-シメンを用いたポリ塩化ビニルとポリスチレン混合溶液からの回収プロセスにおける物質収支

収された。以上のように 2 種類のポリマーを用いた検討結果から、*p*-シメンを抽出溶媒として利用する分離プロセスでは、分離の際に少なくとも 0.1 g (約 10%) の回収ロスが発生するが、実験で使用したポリマーの使用量が少量であるため、割合としては比較的大きな値となった。実際の重合反応系では、全体のスケールアップを図るため、実質的には問題ないレベルに収まると判断できる。

5. 1. 4. ポリ塩化ビニル非存在下でのスチレンの重合

ポリ塩化ビニル非存在下でのポリスチレンの合成において、モノマー濃度が 1 mol/L になるように、スチレンモノマーをテトラヒドロフランに溶解させた。開始剤として 2,2-アゾビスイソブチロニトリルを用い、窒素雰囲気下で 80°C、24 時間重合を行い、メタノールを貧溶媒として再沈殿により回収した。その結果、仕込みのスチレンモノマー 1.2132 g に対して、ポリスチレンは 0.6023 g 得られ、収率は 49.7% であった。一方、上澄みには未反応モノマーとメタノール中で析出しなかった低分子量体のポリスチレンが存在していると考えられ、それらの合計は 0.6109 g であると思われた。

5. 1. 5. ポリ塩化ビニル溶存下でのスチレンの重合

ポリ塩化ビニル溶存下でのポリスチレンの合成において、はじめにポリ塩化ビニルをテトラヒドロフランに溶解 (1wt%) した。ここにモノマー濃度が 1 mol/L になるようにスチレンモノマーを溶解させ、開始剤を 2,2-アゾビスイソブチロニトリルを用いて窒素雰囲気下で 80°C、24 時間重合を行い、貧溶媒をメタノールとして再沈殿により回収した。沈殿物の乾燥後、*p*-シメンを加えてしばらく攪拌させた後、遠心分離により無色透明溶液と白色沈殿を得た。このうち無色透明溶液にヘプタンを加えてポリスチレンを析出させた。得られた沈殿はテトラヒドロフランに溶解し、メタノールを貧溶媒として再沈殿により回収した (図 12)。その結果、仕込みのスチレンモノマー 1.178 g に対して、ポリスチレンは 0.2577 g (21.9%) 回収された。また、はじめに溶解させたポリ塩化ビニル 0.1013 g に対して、0.0775 g (76.5%) が回収された。ポリマー試料を用いた 5. 1. 3. での検討結果 (ポリスチレンの回収率は約 85%) と比較して、この系のようにモノマーから重合した場合のポリスチレンの回収率は約 22% と低くなっている。スチレンのみを溶液重合した場合の回収率が約 50% であったことから、これらの差である約 28% に相当する物質がポリ塩化ビニルの溶存による影響と考えられる。この 28% の内訳は、低重合度のポリスチレ

ンオリゴマーの存在が示唆され、このオリゴマーは再沈殿の過程で上澄み中に溶解していたものと思われ、沈殿を形成するには至らなかったと考えられる。ポリ塩化ビニルの可塑化の観点からは、低重合度のオリゴマーであったとしても、従来の低分子可塑剤よりも分子量が大きいため、可塑剤の移行抑制には効果を示すものと考えられる。

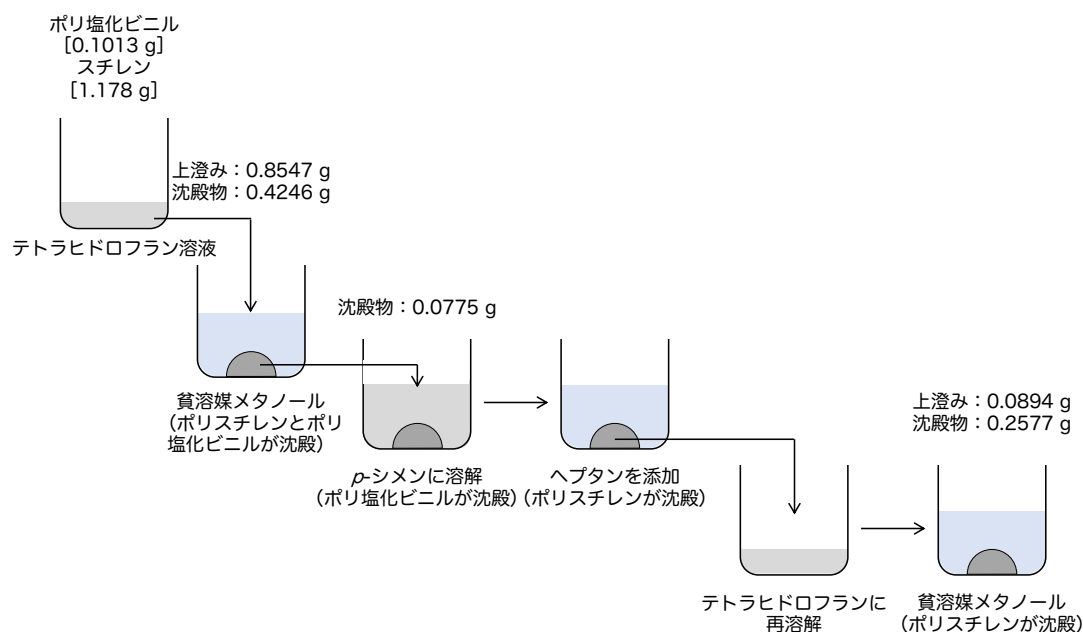


図 12 ポリ塩化ビニル溶存下におけるポリスチレンの合成

次に、ポリ塩化ビニル溶液の濃度が 3wt% の場合について検討した。ポリスチレン合成後の操作手順は 1wt% の場合と同様に行った (図 12)。その結果、仕込みの スチレンモノマー 1.2301 g に対して、ポリスチレンは 0.2000 g (16.3%) 回収された。また、はじめに溶解させたポリ塩化ビニル 0.3430 g に対して、0.3164 g (92.2%) が回収された。1wt% のポリ塩化ビニルの溶存濃度の場合と比較すると、ポリスチレンの回収率がやや低下した。ポリマー溶存環境下での重合反応が抑制されていると考えられる。

以上の重合結果をポリ塩化ビニルの溶存濃度に対する収量としてまとめた (図 13)。ポリ塩化ビニル非存在下においてはポリスチレンの収量は 49.7% であったが、ポリ塩化ビニルを 1wt% および 3wt% の濃度であらかじめ溶解した条件下で重合させると、ポリスチレンの収量は 21.9% および 16.3% とそれぞれ低下することが明らかとなった。ポリ塩化ビニルが溶存していることにより、重合溶液の粘度が上昇し、スチレンの重合時におけるモノマーおよび成長鎖であるポリマーラジカルの拡散が抑制されたと考えられる。ポリマー溶存下でラジカル重合によりポリマーアロイを

創製する系については、開始剤を用いたラジカル生成では重合に関与する分子の数が少なく、高粘性溶液中でのラジカル重合がうまく進んでいないと考えられる。系中に存在するラジカル濃度を高くできる重合条件を設定することにより効果的な重合反応の進行が期待できる。

本系では、生成したポリスチレンの平均分子量についての解析は夾雑物が多岐にわたるために解析は困難であるが、仮に検討することができれば、重合反応そのものが抑制されたのか、あるいは重合反応は進行したものの分子量が低いポリスチレン（ポリスチレンのオリゴマー）が大量に生成し、最終的に沈殿物として回収できなかったのかの議論については、今後の検討課題である。

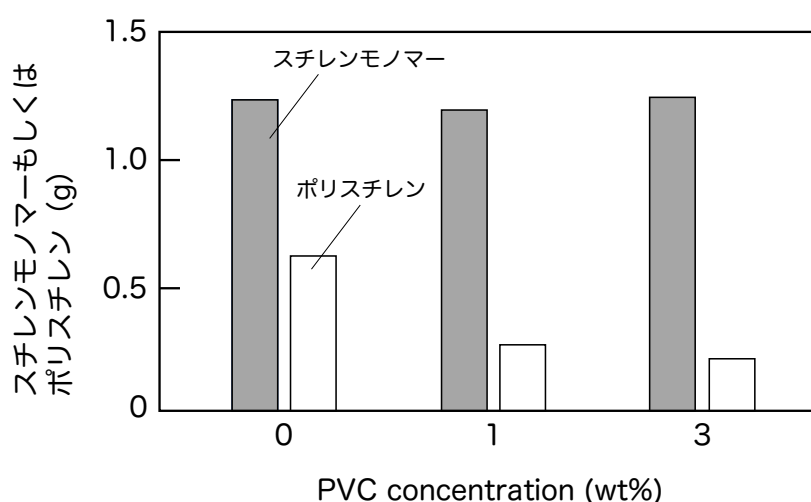


図13 ポリ塩化ビニル（PVC）の溶存濃度に対するポリスチレンの回収量の変化

5. 2. ポリ塩化ビニル溶存下での ϵ -カプロラク톤の開環重合挙動

5. 2. 1. ポリ塩化ビニル非存在下での ϵ -カプロラク톤の重合

環状モノマーである ϵ -カプロラク톤をテトラヒドロフランに溶解し（1 mol/L）、開始点となるポリエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 5,000）、有機触媒である 1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンを加えて、窒素雰囲気下で室温、24 時間重合を行い、ジエチルエーテルを貧溶媒として再沈殿により回収した。なお、モノマーと開始点となる化合物とのモル比は 200 : 1 と設定した。

その結果、仕込みの ϵ -カプロラク톤 1.2743 g に対して、回収されたポリ ϵ -カプロラク톤は 0.4102 g であり、収率は 32.2%であった（図 14）。また、ポリ ϵ -カプロラク톤の ^1H NMR 測定結果から、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルに帰属される 3.6 ppm 付近のシグナルとポリ ϵ -カプロラク톤に帰属される 1.6 ppm 付

近のシグナルの積分強度比から、 ϵ -カプロラクトンの重合度を算出したところ 15 と見積もられた。

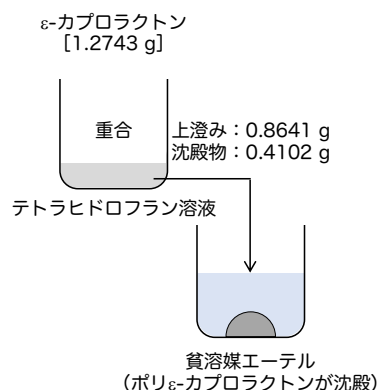


図 1 4 ϵ -カプロラクトンの回収プロセスにおける物質収支

5. 2. 2. ポリ塩化ビニル溶存下での ϵ -カプロラクトンの重合

本検討では、次の三項目の重合条件の結果を比較し、ポリ塩化ビニル溶存下での ϵ -カプロラクトンの重合を検討した。

- ① ポリ塩化ビニル溶液の濃度 1wt%かつ仕込みの重合度が 200
- ② ポリ塩化ビニル溶液の濃度 3wt%かつ仕込みの重合度が 200
- ③ ポリ塩化ビニル溶液の濃度 1wt%かつ仕込みの重合度が 100

はじめに、ポリ塩化ビニルをテトラヒドロフランに溶解 (1wt%) した。ここにモノマー濃度が 1 mol/L になるように ϵ -カプロラクトンを溶解後、開始点となる化合物および有機触媒も溶解させた。重合条件は前述の内容と同様に窒素雰囲気下で室温、24 時間とした。ポリマー回収時の貧溶媒はジエチルエーテルを用いて溶存していたポリ塩化ビニルおよび重合により生成したポリ ϵ -カプロラクトンの両方を沈殿物として回収した。沈殿の乾燥後、*p*-シメンを加えて 40°C に加温しながら攪拌後、遠心分離により無色透明溶液 (*p*-シメンに溶解したポリ ϵ -カプロラクトン) と黄色沈殿 (ポリ塩化ビニル) を得た。黄色沈殿は減圧乾燥させて回収し、無色透明溶液にヘプタンを添加してポリ ϵ -カプロラクトンを沈殿として回収した。

ポリ塩化ビニル溶液中 (1wt%) ϵ -カプロラクトンの合成における回収結果 (検討①) は、ポリ塩化ビニルは 0.0811 g が回収済みであり 74.7%、ポリ ϵ -カプロラクトンの収量は 0.2561 g で回収率 20.1%となった (図 15)。また、 ^1H NMR の測定結果より、ポリ ϵ -カプロラクトンの重合度は 10 であった。

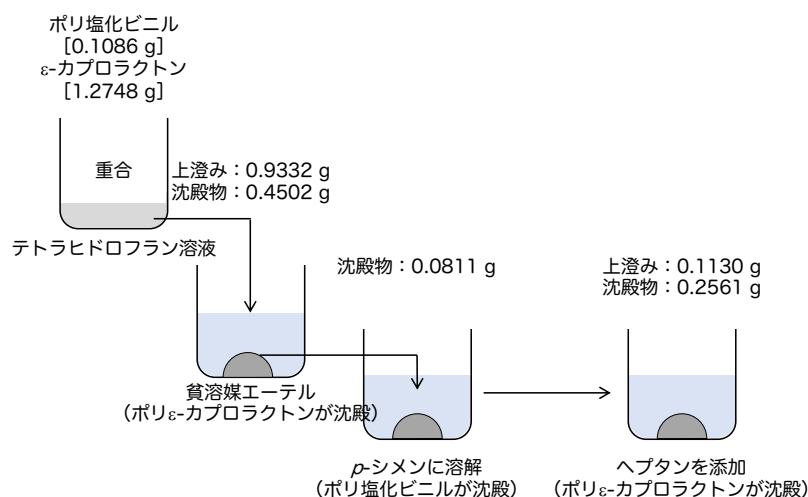


図15 ポリ塩化ビニル溶存下 (1wt%) におけるポリε-カプロラクトンの回収プロセスにおける物質収支

次に、ポリ塩化ビニル溶液 3wt% においても同様にε-カプロラクトンを重合した (検討②)。その結果、ポリ塩化ビニルの回収率は 0.2797 g であり 91.0%、ポリε-カプロラクトンの収量は 0.2071 g で回収率 16.2% となった (図16)。また、¹H NMR の測定結果より、ポリε-カプロラクトンの重合度は 8 であった。

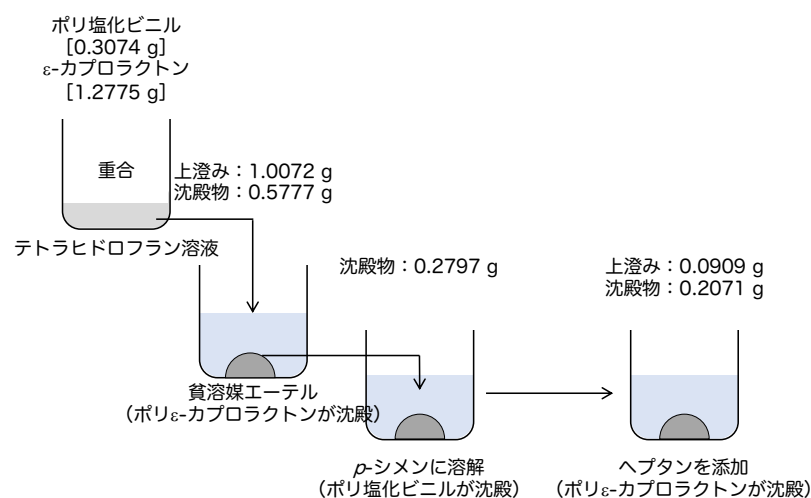


図16 ポリ塩化ビニル溶存下 (3wt%) におけるポリε-カプロラクトンの回収プロセスにおける物質収支

さらに、ポリ塩化ビニルの溶液濃度を 1wt% とし、仕込みの重合度を 100 に設定して重合を行った (検討③)。その結果、ポリ塩化ビニルの回収率は 0.0736 g であり 70.8%、ポリε-カプロラクトンの収量は 0.6561 g で回収率 51.3% であった (図17)。また、¹H NMR の測定結果より、ポリε-カプロラクトンの重合度は 8 であった。

以上の結果をポリ塩化ビニルの溶存濃度に対する収量としてまとめた (図18)。ポリ塩化ビニルの溶存濃度が高くなるにつれて、収量の低下が認められた。ポリ塩

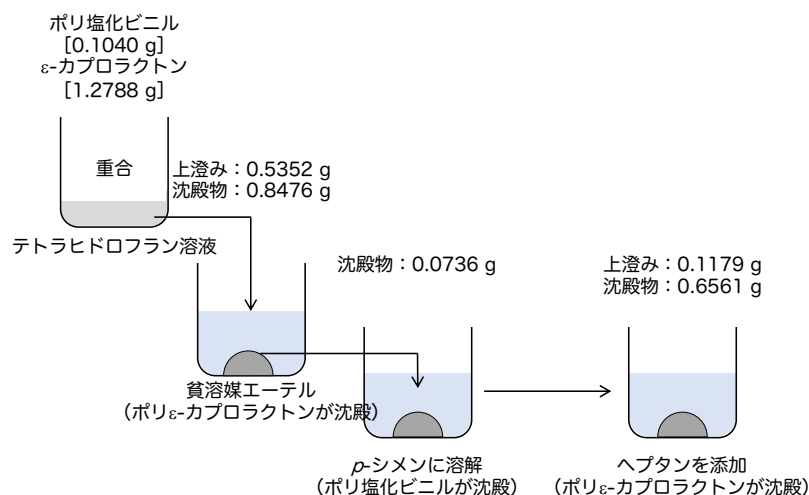


図17 ポリ塩化ビニル溶存下 (1wt%) におけるポリε-カプロラクトン (重合度100) の回収プロセスにおける物質収支

化ビニルの溶存濃度が 1wt%および 3wt%の場合、ポリ ε-カプロラクトンの収率は 20%から 16%に低下していた。ポリ塩化ビニルを用いない場合が 32%であったことから、ポリ塩化ビニルが共存することによって有意にポリ ε-カプロラクトンの重合が抑制されていることが明らかとなった。先述したスチレンのラジカル重合の場合においても、ポリ塩化ビニルの溶存濃度が 1wt%および 3wt%の場合に 20%から 16%に低下していたことから、ポリ塩化ビニルの溶解による溶液の粘性の増大が ε-カプロラクトンの重合に影響を与えていることが示唆された。

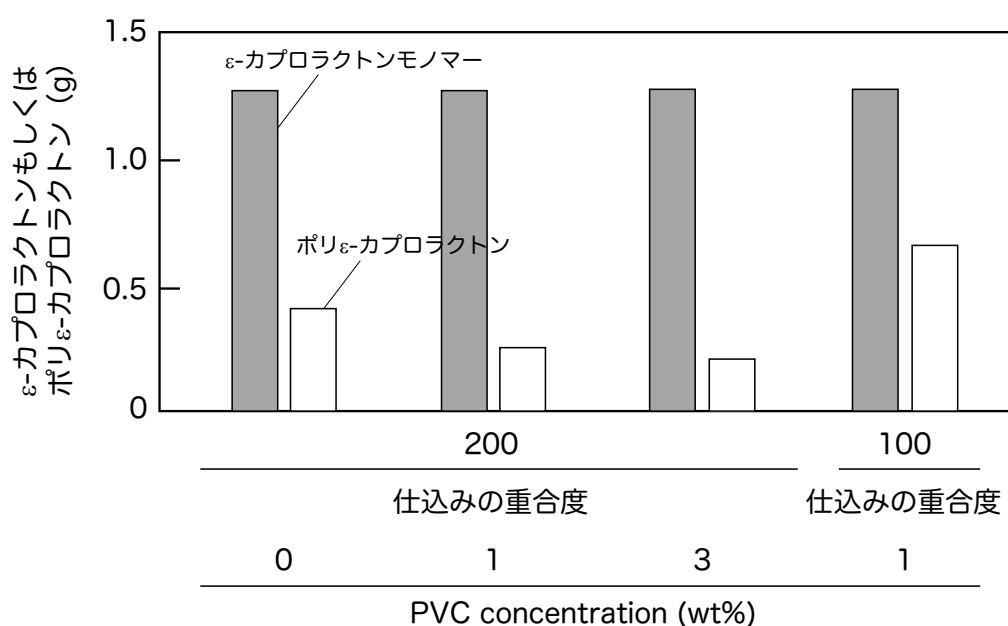


図18 ポリ塩化ビニル (PVC) の溶存濃度に対するポリε-カプロラクトンの回収量の変化

一方、ポリ塩化ビニルの濃度が 1wt%において、 ϵ -カプロラクトンの仕込みの重合度が半分となるように開始剤の量を増やした場合、収率が 51%を示すことが明らかとなった。ポリ塩化ビニルが溶存しているにも関わらず高い収率を示したことから、 ϵ -カプロラクトンの重合を促進する何らかの影響が存在していることを示唆していた。ポリ塩化ビニルの溶存濃度が高い場合は溶液の粘性が増大し、ポリマー鎖の成長末端がモノマーへの衝突を抑制することが考えられた。しかしながら、この系では重合度を減少させるために開始剤であるポリエチレングリコールモノメチルエーテルを増やしたため（重合度 100）、開始剤がモノマーへ衝突する頻度が 2 倍程度増大し、その結果として収率の増大につながったと考えられる。ポリ塩化ビニル非存在下の場合と比較してもポリ ϵ -カプロラクトンの収量が増大していたことから、仕込み時の重合度の設定を低くすることが重合反応率を高めることにつながり、ポリマーアロイの創製において効果的であることが明らかとなった。

次に、得られたポリマーについて、重合度の変化を示す（図 19）。ポリ塩化ビニルの濃度が 1wt%および 3wt%の場合、 ϵ -カプロラクトンの重合度は 10 および 8 であった。これに対して、仕込みの重合度が半分となるように開始剤の量を増やした場合、重合度は 18 となり有意に増大していた。同条件においては収率も有意に増大していたことから、開始剤の量を増やすことによって仕込み時の重合度を低く設定するアプローチがポリマーアロイ作製時に収率と重合度のいずれをも確保できると考えられる。この考え方については、5. 1. におけるポリマー溶存下でのラジカル

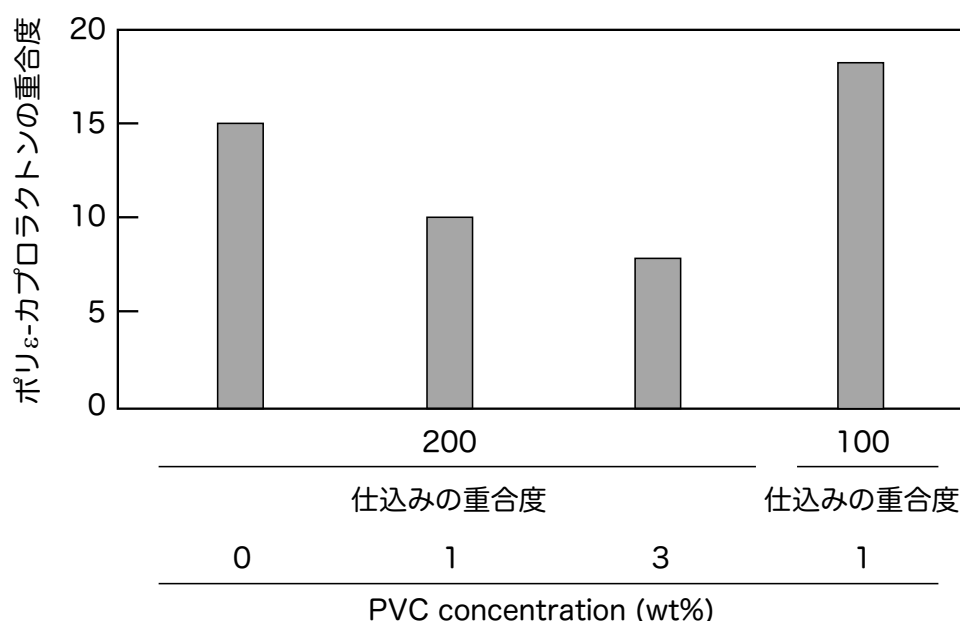


図 19 ポリ塩化ビニル (PVC) の溶存濃度に対するポリ ϵ -カプロラクトンの重合度の変化

重合の系においても同様に系内でのラジカル濃度を高く設定する必要があると結論づけられたことから、開始反応に関与する分子の数を多くすることが重要であると示唆される。

5. 3. ポリ塩化ビニル溶存下でのトリメチレンカーボネートの開環重合挙動

前述のようにポリマー溶存下で開始反応もしくは成長反応に関与する分子の数を増大させることが重要であることが示唆された。そこで同概念の普遍性を確認するために、開環重合可能なモノマーであるトリメチレンカーボネートを用いた系で検討を行う。

5. 3. 1. ポリ塩化ビニル非存在下でのトリメチレンカーボネートの重合

モノマー濃度が 1 mol/L になるように、トリメチレンカーボネートをテトラヒドロフランに溶解した。開始点として片末端に水酸基を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテル、触媒として 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを用いた。なお、仕込みの重合度は 100 となるように設定した。この重合溶液を窒素雰囲気下で 24 時間、室温で攪拌した。溶解性試験の結果から、貧溶媒としてヘキサン：2-プロパノール=1：1 を用い、重合溶液を滴下して目的物質を再沈殿により生成させ、減圧乾燥後に回収した。

重合の結果、トリメチレンカーボネートの仕込みが 1.1529 g に対してポリトリメチレンカーボネートの収量が 0.5932 g となり、収率は 51.5 %であった。また、¹H NMR の測定結果より、重合度は 44 であった。

5. 3. 2. ポリ塩化ビニル溶存下でのトリメチレンカーボネートの重合

ポリ塩化ビニルをテトラヒドロフランに溶解させ、1wt%溶液を作製した。この溶液にモノマー濃度が 1 mol/L になるように、トリメチレンカーボネートを溶解させた。重合開始点としてポリエチレングリコールモノメチルエーテル、触媒に 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを仕込んだ。この溶液を窒素雰囲気下で 24 時間、室温で攪拌した。貧溶媒はヘキサン：2-プロパノール=1：1 とし、重合溶液を滴下してポリマーを再沈殿により生成し、減圧乾燥後に回収した。なお、ポリトリメチレンカーボネートは *p*-シメンに溶解しないことから、全体の回収量から用いたポリ塩化ビニルの重さを引いた値をポリマーの生成量として見積もった（この見積もり方法については、5. 1. および 5. 2. の結果を踏まえ、妥当性があることを確

認済みである)。その結果、トリメチレンカーボネートの仕込みが 1.1646 g に対してポリトリメチレンカーボネートの推定回収量が 0.4723 g となり、収率は 45.3 %であった。また、 ^1H NMR の測定結果より、重合度は 33 であった。

同様の方法により、3wt%のポリ塩化ビニル溶液を用いて重合を行った。その結果、トリメチレンカーボネートの仕込みが 1.1530 g に対してポリトリメチレンカーボネートの推定回収量が 0.5362 g となり、収率は 57.6 %であった。また、 ^1H NMR の測定結果より、重合度は 48 であった。図 20 に仕込みのトリメチレンカーボネートに対するポリトリメチレンカーボネートの回収量、ならびにポリトリメチレンカーボネートの重合度を示す。

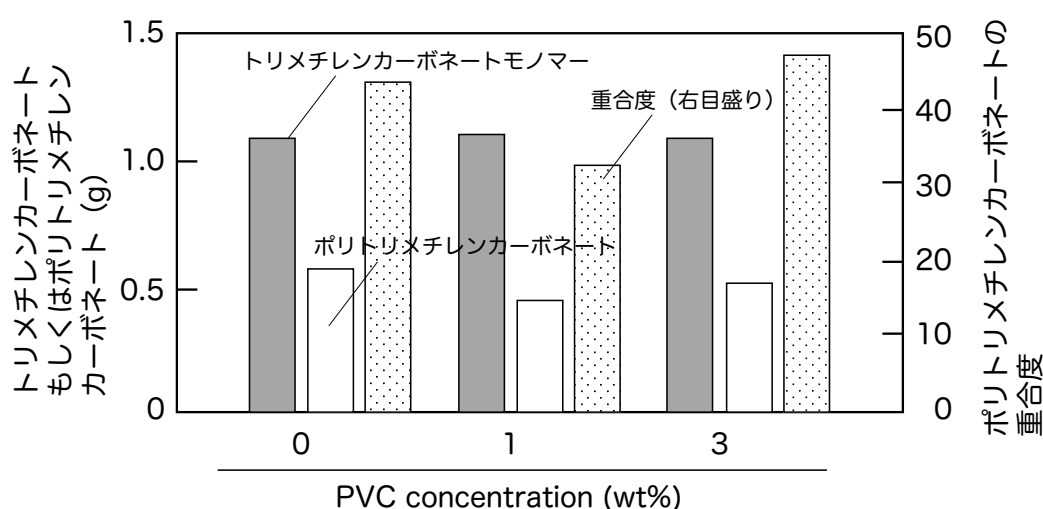


図20 ポリ塩化ビニル (PVC) の溶存濃度に対するポリトリメチレンカーボネートの回収量の変化

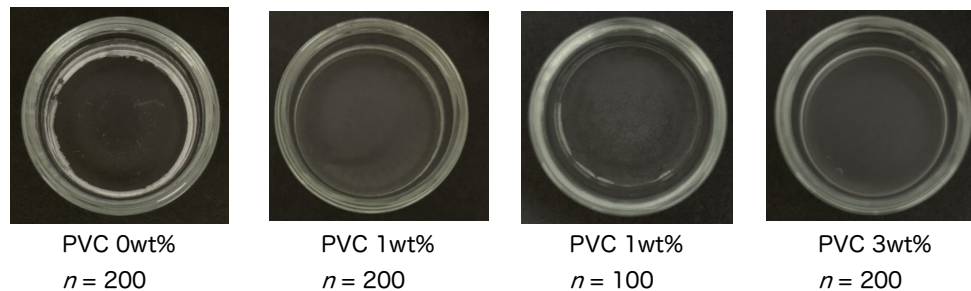
トリメチレンカーボネートを用いて重合度を 100 に設定した場合、ポリ塩化ビニルの溶存濃度によらず、ポリトリメチレンカーボネートの回収量は 50%程度を示すことが明らかとなった。さらに得られたポリマーの重合度は 40 前後であり、仕込みの重合度 100 の半分程度になることが明らかとなった。このように、開環重合における開始点となる化合物の濃度を高く設定して仕込みの重合度を調節することで、ポリマーの回収率の向上とポリマーの重合度の増大を同時に達成できることを見いだした。

5. 4. ポリマーアロイ膜の創製

5. 2. および 5. 3. で得られたポリマー溶液をシャーレ上に流延し、溶媒揮発後の様子を図 21 に示す。図 21 (a) のように、ポリε-カプロラク톤のみの場合では、透明性の高い膜が得られていることがわかる。一方でポリ塩化ビニルとのポ

リマーアロイ膜においては、わずかながら白濁が認められた。また、この傾向は仕込み時の重合度によらないことも明らかとなった。シャーレ上から膜を回収するには膜強度が低く、シャーレに流延するポリマー溶液濃度を増大させるか、複数回溶液を流延するかのいずれかの方法で解決可能であると考えられる。

(a) ϵ -カプロラクトン



(b) トリメチレンカーボネート

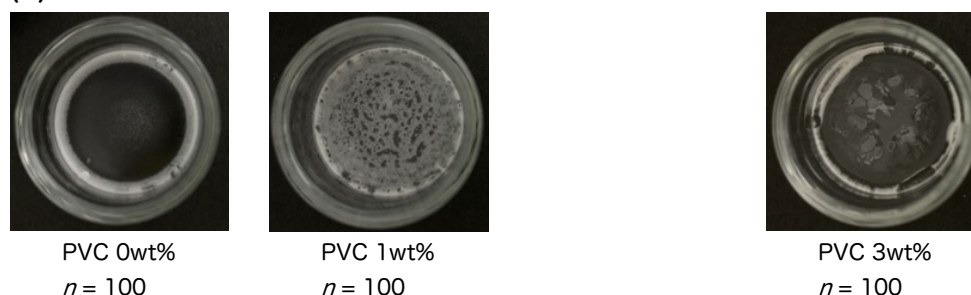


図 2 1 ポリマーアロイ膜の作製：(a) ϵ -カプロラクトン，(b) トリメチレンカーボネート

次に図 21 (b) に、ポリトリメチレンカーボネートの結果を示す。こちらもポリ ϵ -カプロラクトンのみの場合、透明性の高い膜が得られていた。一方、ポリ塩化ビニルとのポリマーアロイ膜においては、白濁箇所の存在が認められた。1wt%のポリ塩化ビニル溶液から調製したポリマーアロイ膜は、シャーレから回収するには強度が不足していたものの、得られた膜は可塑化されていた。ポリ塩化ビニルを 3wt% 用いたポリマーアロイの場合は、シャーレから剥がしとることが可能であり、自己支持性も認められた。いずれのポリマーアロイ膜の場合もポリ塩化ビニルの可塑化が認められており、ポリマー溶存下での重合により生成したポリマーが可塑剤として機能していると考えられ、高いレベルでポリマーがブレンドされていることが明らかとなった。

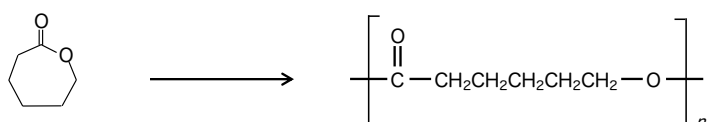
6. ポリマー存在下でのバルク重合および溶液重合とポリ塩化ビニルの可塑化

前述のようにポリマー溶存下での重合反応により、ポリマーアロイの創製が原理的に成立することが明らかとなった。本章では、ポリ塩化ビニルに対して可塑化効

果を有する低分子化合物として、重合反応性を有するモノマーを用いることを考案した。ポリ塩化ビニルとモノマーを混合後に重合することで、可塑剤としてはたらく化合物（モノマー）を高分子量化でき、ポリマーアロイ化が実現できる。現在使用されている低分子可塑剤である DEHP は常温常圧で液体であり、その構造的特徴は、極性の低いアルキル鎖と極性の高いエステル基を有することである。ポリ塩化ビニルの主鎖は極性が低く、側鎖の塩素原子の極性が高い構造であることから、極性と非極性部分のバランスがとれ、かつ常温常圧で液体の化合物が候補となる。そこでガラス転移温度が室温よりも低く、かつ分子量が 1 万程度であるアモルファスポリマーが候補になると考えられる。

粉末状のポリ塩化ビニルに対して、常温常圧で液体である 2 種類の環状モノマーを選択した。これらをポリ塩化ビニルに混ぜることにより、粉末状のポリ塩化ビニルがペースト状に変化する。このペースト状態で所定時間おくことにより環状モノマーのバルク開環重合反応が進行し、最終的に熱プレス機で加熱圧縮成形によりポリマーアロイ膜が得られると考えられる。環状モノマーである ϵ -カプロラクトンおよび δ -バレロラクトンはエステル結合（極性部分）と炭素数 4 ないし 5 のアルキル部分（非極性部分）を有しており、極性－非極性のバランスがとれていることからポリ塩化ビニルの可塑剤として必要な要件を満たしている（図 22）。

ϵ -カプロラクトン



δ -バレロラクトン

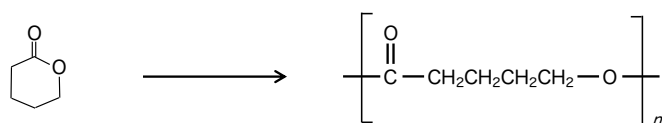


図 22 ϵ -カプロラクトンおよび δ -バレロラクトンならびに得られるポリマーの構造式

本研究で選択した環状モノマーの重合反応性については、塩基性の触媒存在下でアルコール性水酸基を開始点として、数分から数時間で溶液重合反応が終了する報告例があり [6]、ポリ塩化ビニルとのブレンド時に加熱不要で高分子量化できる。前章でも示したように、 ϵ -カプロラクトンの溶液重合では、1,5,7-トリアザビシクロ [4.4.0] デカ-5-エンを触媒としてベンジルアルコールの水酸基から室温条件下にお

いて 8 時間で完了する。一方、 δ -バレロラク톤の場合では、同条件下において 0.5 時間で完了する。このような重合反応性を示すモノマーを用いて、本章では溶液を用いないバルク重合で検討する。

6. 1. 液状モノマーをブレンドしたペーストの作製とポリ塩化ビニル膜の創製

6. 1. 1. ϵ -カプロラク톤によるペーストの作製とバルク重合

環状モノマーである ϵ -カプロラク톤と重合開始点として作用するベンジルアルコールおよび触媒を秤量し、粉末状のポリ塩化ビニルとブレンドし、メノウ乳鉢にてペースト状にした。ポリ塩化ビニルと環状モノマーのブレンド比はポリ塩化ビニル 100 部に対して環状モノマーを 50 部および 75 部、100 部にて調製した。この状態で 8 時間放置してバルク重合を室温下で行った。重合後のペーストは小型熱プレス機を用いてプレス面温度 110°C、プレス圧力 10MPa にて 1 分間の条件で成形加工して膜を作製した。

図 23 (a) に示すように、 ϵ -カプロラク톤を用いたペーストは滑らかな状態を示し、ポリ塩化ビニルの粉末表面に環状モノマーおよび開始剤、触媒が均一に分散していると示唆された。このペースト状の試料を所定条件下にて熱プレス機で成形加工したポリ塩化ビニル膜は、図 23 (b) に示すように柔らかく曲がることが明らかとなった。得られた膜は白濁しており、低分子可塑剤である DEHP で可塑化した膜のように高い透明性は得られなかった。

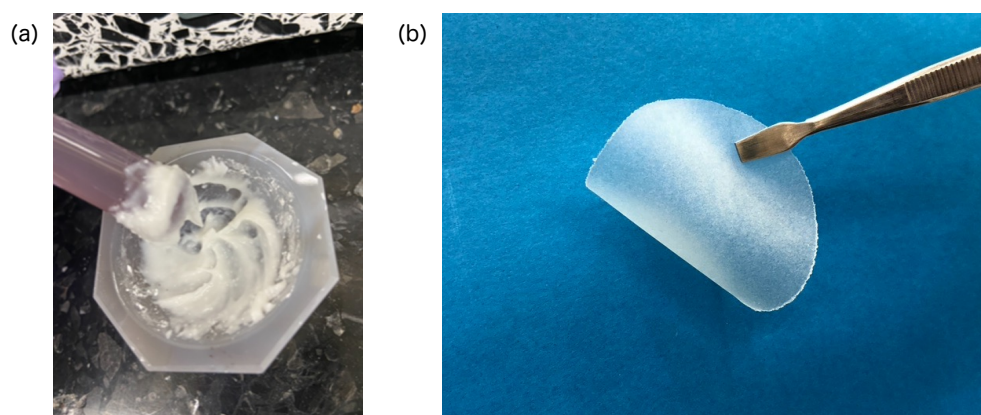


図 23 ϵ -カプロラク톤によるポリ塩化ビニルの可塑化：(a) ペーストの作製，
(b) 成形加工後のポリ塩化ビニル膜

このような透明性の低さは、ポリ塩化ビニルと開環重合により得られたポリマー（ポリ ϵ -カプロラク톤）が分子レベルでは相溶していないためであると考えられた。しかしながら高い柔軟性を示し、かつ伸縮性も認められたことから、ポリ塩化

ビニルの可塑化におけるポリマーアロイの創製について、モノマーをブレンド後に重合させて成形加工するアプローチ自体は有効であることを示唆していた。

6. 1. 2. δ -バレロラクトンによるペーストの作製とバルク重合

ϵ -カプロラクトンと同様に δ -バレロラクトンを用いてペーストを作製した。図 24 (a) に示すように δ -バレロラクトンのペーストは部分的にポリ塩化ビニルの粉末が凝集した状態となり、ペーストの流動性の低下が認められた。このペーストを所定条件下にて熱プレスにより成形加工すると柔らかく曲がることが確認され、可塑化自体は生起していると考えられた (図 24 (b))。膜の透明性については、 ϵ -カプロラクトンと同様に不透明であったことから、 δ -バレロラクトンにおいても分子レベルでの相溶性は低いと考えられた。

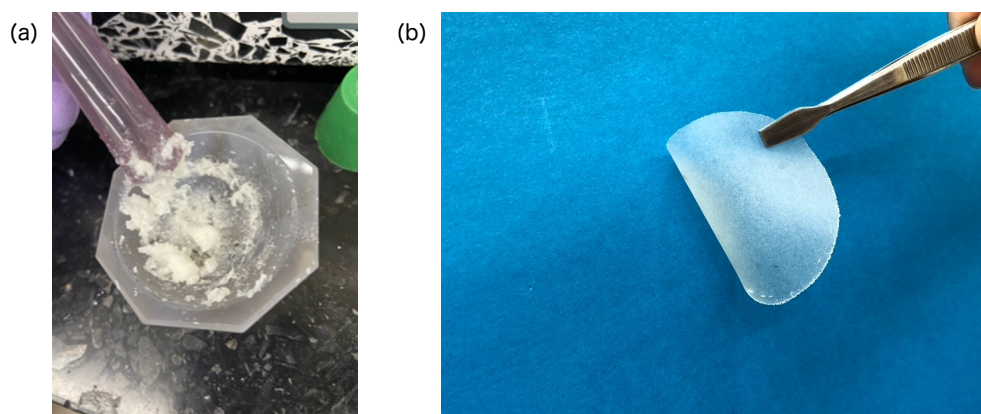


図24 δ -バレロラクトンによるポリ塩化ビニルの可塑化：(a) ペーストの作製、(b) 成形加工後のポリ塩化ビニル膜

6. 1. 3. ポリマーアロイ膜の柔軟度評価

種々のブレンド比で作製されたポリマーアロイ膜の柔軟度試験として、膜を折り曲げた際に生じる力を電子天秤で計測する方法を採用した。膜の機械的強度を評価するには、引張試験機により得られる応力-ひずみ曲線からヤング率を算出する手法が知られている。しかしながら、引張試験機は 2021 年度に購入予定であるため、本研究では膜の折り曲げ時の力を計測することにより行った。

本研究で作製したポリマーアロイ膜は、膜厚が $27\ \mu\text{m}$ であった。これは加熱圧縮成形時のプレス圧を $10\ \text{MPa}$ で一定にしているためである。円形状のポリマーアロ

イ膜の辺縁部をピンセットでつまんで折り曲げ、反対側の辺縁部に接触する直前(膜間隔 3 mm)に表示される電子天秤の値を柔軟度試験の結果として記録した(図 25)。

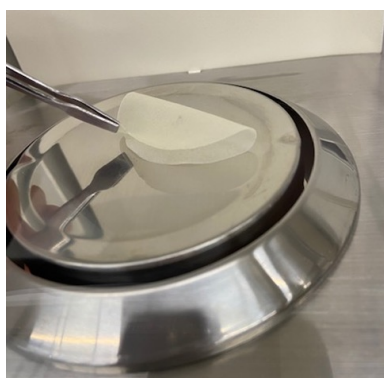


図 25 電子天秤を利用したポリマーアロイ膜の柔軟度試験

表 2 に柔軟度試験の結果を示す。ポリマー可塑剤としてポリ ϵ -カプロラクトンを用いた場合、環状モノマーの仕込み量が 50 部、75 部、100 部と増えるに従い、電子天秤の秤量値は減少し、100 部の時に 0.667 g を示した。一方、低分子可塑剤である DEHP においては、可塑剤添加量の増大に伴い秤量値は減少したものの、ポリ ϵ -カプロラクトンの場合よりも大きな秤量値を示した。このことはポリ塩化ビニルに対する可塑化効果がポリ ϵ -カプロラクトンの方が優れていることを示していた。さらに、ポリ δ -バレロラクトンの場合は、可塑剤添加量に対して不規則な秤量値を示したものの、DEHP よりも低い値を示していたことから、十分な可塑化効果があることが明らかとなった。ポリ δ -バレロラクトンの方がポリ ϵ -カプロラクトンよりも秤量値が大きかったことから、環状モノマーの転化率の違い、もしくはペースト調製時の均一性が異なっていたことから推測されるように、ポリマーアロイ膜の均一性の違いのいずれかであると考えられる。本研究で考案したポリマーアロイ創製技術を用いることによりポリ塩化ビニルの可塑化が実現し、かつ可塑化効果が従来の低分子可塑剤よりも優れていることを示したといえる。

表 2 ポリマーアロイ膜の柔軟度試験の結果^{a)}

可塑剤添加量 ^{b)}	ポリマー可塑剤		DEHP
	ポリ ϵ -カプロラクトン	ポリ δ -バレロラクトン	
50部	0.945	2.18	4.18
75部	0.934	0.928	1.30
100部	0.667	1.36	0.913

a) 値はグラム単位

b) ポリ塩化ビニル：100部

6. 1. 4. ポリマーアロイ膜からの可塑剤の移行特性

ポリ塩化ビニルに含まれている可塑剤の移行特性は、試料片であるポリ塩化ビニル膜を所定の力を加えて挟み込み、恒温環境下において移行した可塑剤を定量する方法や溶媒中に膜を浸漬して抽出する方法などがある。前者の方が比較的マイルドな条件であり、使用環境を模した方法といえる。一方、後者は試料中から強制的に抽出する方法であり、材料にとっては過酷試験といえる。本研究では、ポリ塩化ビニルは不溶であり、高分子可塑剤および未反応モノマーを溶かす溶媒として、*p*-シメンとよばれる有機溶媒を用いることとした [5]。高分子可塑剤を含むポリ塩化ビニル膜を所定の大きさに揃え、この膜を浴比が 50 となるように抽出溶媒である *p*-シメンに所定時間浸漬して抽出した。抽出前後の膜の重量変化から、高分子可塑剤の移行特性を見積もった。

図 26 (a) に示すようにポリε-カプロラク톤を用いた場合、溶媒に浸漬後 2 時間では重量減少が数パーセント程度であり、ほとんどポリマー可塑剤は抽出されなかった。ポリマーアロイ調製時の未反応モノマーがあれば、環状モノマーは低分子化合物であるため容易に抽出されると考えられる。しかしながら、数パーセント程度の重量減少しか認められなかったことから、ポリマーアロイ調製時の未反応モノマーはほとんど存在しないことが示唆された。次に、浸漬後 3 時間で 25%、24 時間浸漬しても 25%程度が抽出されただけであり、可塑剤成分の 75%はポリ塩化ビニルの膜内部に残留していることが明らかとなった。浸漬後 2 時間と 3 時間で重量減少が有意に認められた理由として、ポリマーアロイ膜が抽出溶媒である *p*-シメン中で膨潤したのではないかと考えられる。図 26 (b) に示すようにポリδ-バレロラク톤の場合は、浸漬後 2 時間で 50%を超える重量減少が認められており、その後 24

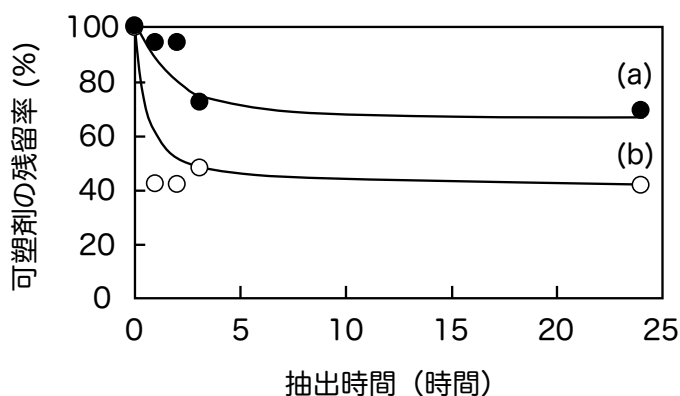


図 2 6 ポリマー可塑剤の移行試験結果：(a) ポリε-カプロラク톤，
(b) ポリδ-バレロラク톤

時間浸漬しても有意な重量減少は認められなかった。仮にポリ ϵ -カプロラクトンの場合に未反応モノマーが 25%程度存在していたとすると、*p*-シメンに浸漬後 2 時間で抽出されると考えるのが妥当であり、3 時間経過後から 24 時間までの間に未反応モノマーが重量で 25%相当分抽出されるとは考えにくい。抽出溶媒である *p*-シメンに浸漬後 2 時間をかけて膜が膨潤し、ポリマーアロイ膜内に存在するポリ ϵ -カプロラクトンのうち比較的分子量の小さいものやポリ塩化ビニル鎖との絡み合いが少ないものが抽出されたと考えるのが整合性があると思われる。

次に、ポリ δ -バレロラクトンの場合は浸漬後初期の段階で 50%が抽出されることが明らかとなった。ポリ ϵ -カプロラクトンよりも抽出されている割合が有意に高いことから、未反応モノマーの残留量が多いこと、もしくはポリマーアロイ膜内部に存在するポリ δ -バレロラクトンの分子量が低いことが原因であると推察された。図 24 (b) および表 2 で示したように、膜が柔軟性を有していたことから、主として後者が起因していると考えられた。

一方、低分子可塑剤である DEHP を用いた膜においては、わずか 10 分間の浸漬で可塑剤のうち 95%が抽出される結果となった。この抽出結果は、ポリ ϵ -カプロラクトンやポリ δ -バレロラクトンの重量減少と比較して極端に大きな減少であり、低分子化合物の場合はわずか 10 分程度でほぼ全量の可塑剤が膜内から抽出されることを示していた。このように DEHP の場合は極めて短時間にほぼ全ての可塑剤成分が抽出されており、この結果と比較するとポリマー可塑剤を用いることにより可塑剤の移行は実用的に見て意味のあるレベルで遅延できると考えられる。

6. 2. ポリマー溶存下でのモノマーの熱重合によるポリ塩化ビニル膜の可塑化

6. 2. 1. メトキシエチルアクリレートの熱重合によるポリマーアロイ膜の創製

前述のようにポリ塩化ビニルに液状モノマーを混合したペーストを作製し、常温でのバルク開環重合後に加熱圧縮による成形加工からポリマーアロイ膜が得られることがわかった。さらにこの膜内のポリマー可塑剤の移行速度は低分子可塑剤と比較して有意に遅くできることが明らかとなった。また、5 章での報告結果によるとポリ塩化ビニル溶存下にてモノマーの重合が開始する箇所に依存して重合により得られるポリマー量が増大する傾向が認められた。さらに開環重合の場合では得られるポリマーの重合度も増大することが示されている。これらの検討結果を踏まえると、開始剤を用いたラジカル重合法の場合、通常のコ重合温度で開始剤からラジカルを生成させる手法では溶存ポリマーの粘性による影響で重合度が増大せず、かつ系

中に生成するポリマー量も期待できないと考えられる。そこで本章ではラジカル開始剤に頼らないラジカル重合を行うべく、汎用性の高いビニルモノマーを用いて熱重合法によるポリマーアロイの創製について検討することを考案した。ビニルモノマー類はラジカル開始剤存在下で 70°C 前後に加熱し、24 時間程度の時間をかけて重合を行う。これはラジカル開始剤が所定の温度条件下で半減期を有しており、通常のラジカル開始剤の場合は 70°C で 12 時間であることが多い。このためある程度の収量を得るためには 24 時間程度の重合時間となるのは必然である。しかしながら 100°C 以上に加熱すると、ラジカル開始剤非存在下においてもビニルモノマーの重合が進行する。これはビニルモノマーから水素ラジカルが脱離することで生じたラジカルが重合のきっかけとなっている。この熱重合の場合は系中の至る所で同時多発的にラジカルが発生するため効率よく重合反応が進行すると考えられる。さらにこの熱重合法では、ポリ塩化ビニル溶液に対する加熱時間を減らすことが可能となり、ポリ塩化ビニルの熱劣化に伴う着色を回避することも可能となる。

そこで本章では、モノマー分子内の極性－非極性バランスに優れており、得られるポリマーのガラス転移温度が室温よりも低いメトキシエチルアクリレートをもノマーとして使用することとした（図 27）。

メトキシエチルアクリレート

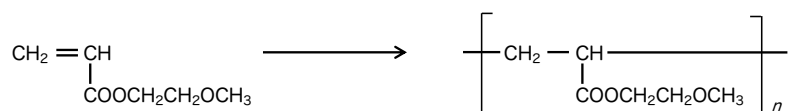


図 27 メトキシエチルアクリレートおよび得られるポリマーの構造式

ポリ塩化ビニルの溶媒としてシクロヘキサノンを選択した。この溶媒は沸点が 150°C 程度であるため、モノマーの熱重合時の高温環境下で使用できる。ポリ塩化ビニルを 70 部から 90 部の範囲とし、メトキシエチルアクリレートとの合計が 100 部となるように種々の割合でシクロヘキサノン中で混合、溶解した。この溶液を 120°C のブロックバスを用いて 1 時間熱重合を行うとともに、ポリ塩化ビニルの溶解を行った。熱重合終了後の溶液はシャーレに流延して室温まで放冷後、減圧乾燥により溶媒を留去した。図 28 (a) に得られたポリマーアロイ膜の写真を示す。この膜はポリ塩化ビニル 70 部、メトキシエチルアクリレート 30 部で調製されたものである。膜の下に書かれた文字が透けて読めることから、膜自体が透明性を有していることが明らかとなった。しかしながら、やや褐色を呈していることから、熱重

合時にポリ塩化ビニルが熱劣化を起こしている可能性を示唆していた。一方、低分子可塑剤である DEHP で可塑化した膜は無色透明であることが確認された。この膜も同じくポリ塩化ビニル 70 部、DEHP30 部で調製されたものである。以上の結果から、ビニルモノマーの溶液中での熱重合法によるポリマーアロイ膜の創製について、原理的には成立することが明らかとなった。しかしながら、高温条件下での調製が必須であることからポリ塩化ビニルの熱劣化の回避が課題となっている。

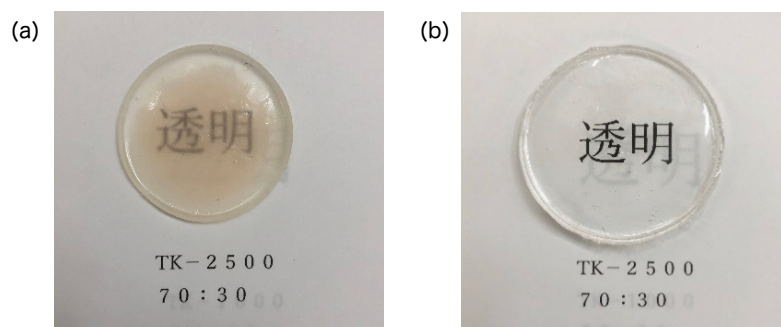


図28 ポリマーアロイ膜の透明性評価：(a) メトキシエチルアクリレートの熱重合により得られた膜および (b) DEHPで可塑化した膜

ポリマー可塑剤の移行試験については、ポリマーアロイ膜を所定の大きさに切り分けたものをサンプル管に入れ、浴比が 50 となるようにメタノールに浸漬して行った。熱重合により生成するポリメトキシエチルアクリレートおよびそのモノマーであるメトキシエチルアクリレートはメタノールに可溶であり、ポリ塩化ビニルは不溶であることからメタノールを抽出溶媒に選択した。所定時間の浸漬後に膜を取り出し、乾燥後の重量を測定することにより抽出されたポリマー可塑剤の量を見積もった。その結果、ポリメトキシエチルアクリレートを可塑剤としたポリマーアロイ膜では、メタノールに 10 分間浸漬したことにより 30%程度の重量減少が認められた。浸漬時間が 30 分間および 2 時間で評価したところ、いずれも 50%程度の重量減少を示すことが明らかとなった(図 29)。メタノールに抽出されたのは主として、未反応モノマーであると考えられる。一方、低分子可塑剤である DEHP を用いた場合、メタノールへの 10 分間の浸漬により 30%程度の重量減少が認められ、30 分間後には 95%程度の重量減少が確認された。このような重量減少は 2 時間の浸漬でも同様に認められたことから、DEHP を可塑剤に用いた膜においてはメタノールに浸漬後 30 分間程度で可塑剤がほぼ完全に抽出されたと考えられる。以上の結果から、ポリ塩化ビニル溶液中で熱重合により得られたポリメトキシエチルアクリレートは、ポリマー可塑剤として機能することが示唆された。

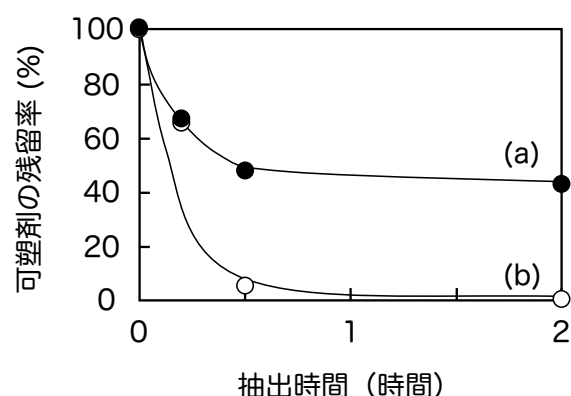


図2.9 ポリマー可塑剤の移行試験結果：(a) メトキシエチルアクリレートの熱重合により得られた膜および (b) DEHPで可塑化した膜

ポリマーアロイ膜の柔軟度試験は、二つに折りたたんだポリマーアロイ膜をガラス板で1分間挟み込み、その後にガラス板から開放して2分間経過後に折りたたまれた膜が開いた角度を計測する方法で行った(表3)。可塑剤を添加していないポリ塩化ビニルの結果は33度であった。ポリマー可塑剤を10部添加したポリマーアロイ膜の場合は53度であり、20部および30部添加するとそれぞれ69度および60度まで折りたたまれた膜が開いてくることが明らかとなり、いずれの角度もポリ塩化ビニルのみの場合よりも有意に大きくなっていった。このことはポリ塩化ビニル中に熱重合法により生成したポリメトキシエチルアクリレートがポリマー可塑剤として機能していることを示していた。一方、低分子可塑剤を10部および20部、30部添加した膜においては、いずれも180度を示したことから、本系ではDEHPよりも可塑化特性は低いことも明らかとなり、柔軟度の観点で課題となっている。

表3 ポリマーアロイ膜の柔軟度試験の結果^{a)}

可塑剤添加量 ^{b)}	ポリマー可塑剤	DEHP
	ポリメトキシエチルアクリレート	
10部	53	180
20部	69	180
30部	60	180

a) 値は度

b) ポリ塩化ビニルと可塑剤の合計は100部

6. 2. 2. 熱重合による極性－非極性共重合体によるポリマーアロイ膜の創製

前述のようにラジカル重合が可能なビニルモノマーにおいては、熱重合法によるポリマーアロイ化のアプローチが有効であった。さらにポリ塩化ビニルの可塑化に対しても有効に機能するとともに、ポリマー可塑剤の移行速度の抑制にも有効であ

ることが明らかとなった。本章では、ポリ塩化ビニルの可塑剤としての必要要件である極性および非極性について、前章では1種類のモノマーで兼備することを考えたが、ここでは2種類のモノマーで役割分担を行い、共重合体としてポリマー可塑剤とすることを考案した。共重合体のメリットとしては、組成比を変えることにより極性－非極性のバランスを調整可能である点である。従来の可塑剤は樹脂中の含有量によって柔軟度が変化していた。すなわち可塑剤の添加量が多いほど樹脂の可塑化は進行し、可塑剤の添加量が少ないほど樹脂は硬い状態を保持している。これは可塑剤分子が1種類であり、その極性－非極性バランス自体を変えることができないためである。しかしながら共重合体を用いた場合は、極性モノマーと非極性モノマーの共重合組成比を変化させることでそのバランスは調整可能となる。従って、樹脂中に添加するポリマー可塑剤の量を一定にしつつ、樹脂の柔軟度を変えることが可能となる。このような添加量を一定にするアプローチは、材料自体の物性、特に耐熱性や難燃性などの観点において、樹脂の含有量が定まっているため物性のコントロールが容易になるメリットがある。工業的に見て意味のあるアプローチといえる。

本章では、極性モノマーとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを用い、非極性モノマーとして2-エチルヘキシルメタクリレートを選択した（図30）。本系では、溶液中における熱重合でありランダム共重合体を得られる。2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートは側鎖末端にトリフルオロ基を有しており、ポリ塩化ビニルの塩素原子と同様に電気陰性なハロゲン原子をもち極性が高いモノマーである。一方、2-エチルヘキシルメタクリレートはメタクリル酸誘導体として、側鎖にエチ

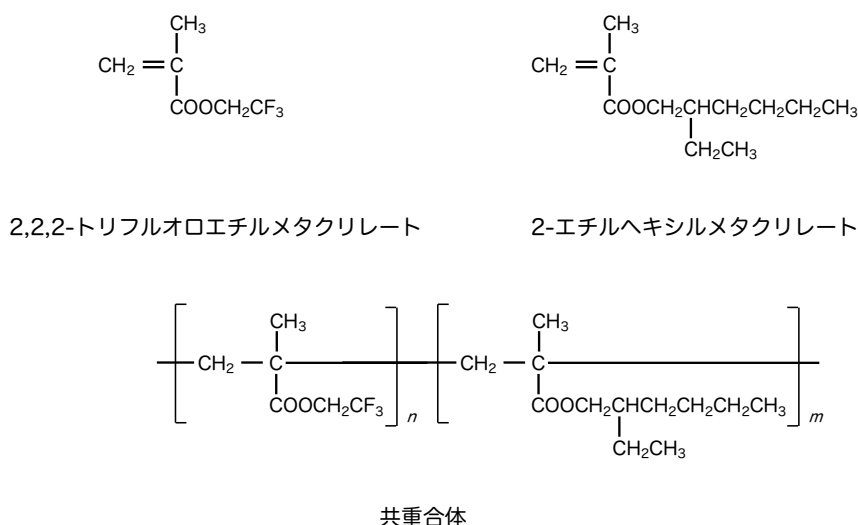


図30 極性モノマーおよび非極性モノマーならびに得られるポリマーの構造式

ルヘキシル基を有しており非極性モノマーとして分類できる。また、分岐構造の側鎖を有しているため、ポリマーとしてのガラス転移温度が低くなると予想される。このためポリ塩化ビニルとブレンドした際に仮に相分離したとしても室温環境下では液状ポリマーであることからポリ塩化ビニルの可塑化に寄与すると考えられる。

まず始めに前述の 2 種類のモノマーの熱重合について検討する。溶媒をシクロヘキサノンとし、2 種類のモノマーを添加した後に加熱（130℃）することにより、2 時間重合を行う。例えば、極性モノマーと非極性モノマーの仕込み比をいずれも 50mol%と設定すると水：2-プロパノール 50：50（by volume）を貧溶媒とし、得られたポリマーが回収できた。得られたポリマーの組成分析については、¹H NMR から見積もられた。その結果、得られたポリマー中のモノマー組成比は 48：52 となり、仕込み組成と概ね一致していた。また、ポリマーの収率は 63%であった。以上のことから、上記の熱重合条件により概ね 60%程度の収率で共重合体を得られることが明らかとなった。

次に種々の共重合組成比を有するポリマーの溶解性試験を行った。表 4 に示すように、アセトンや *p*-シメン、シクロヘキサノンが共重合体の組成比によらず良溶媒であることがわかり、極性モノマーが 50mol%以下の組成では非極性溶媒であるヘキサンにも溶解することがわかる。一方、水やメタノール、2-プロパノールのような極性溶媒には、得られた共重合体は溶解しなかった。以上の溶解性試験の結果を踏まえ、本研究ではポリマー可塑剤の抽出試験において、*p*-シメンを用いることとした。

表 4 共重合体の溶解性試験の結果^{a)}

	共重合組成比 ^{b)}			
	15 : 85	30 : 70	50 : 50	70 : 30
水	×	×	×	×
メタノール	×	×	×	×
2-プロパノール	×	×	×	×
アセトン	○	○	○	○
ヘキサン	○	○	○	×
<i>p</i> -シメン	○	○	○	○
シクロヘキサノン	○	○	○	○

a) 1 mg/mL, Soluble : ○, insoluble : ×

b) 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート：2-エチルヘキシルメタクリレート（by mol%）

熱重合法によるポリマーアロイ膜の創製は、溶媒であるシクロヘキサノンに所定量のポリ塩化ビニルを加え、樹脂内部に溶媒を含浸させる。この溶媒の含浸には、1

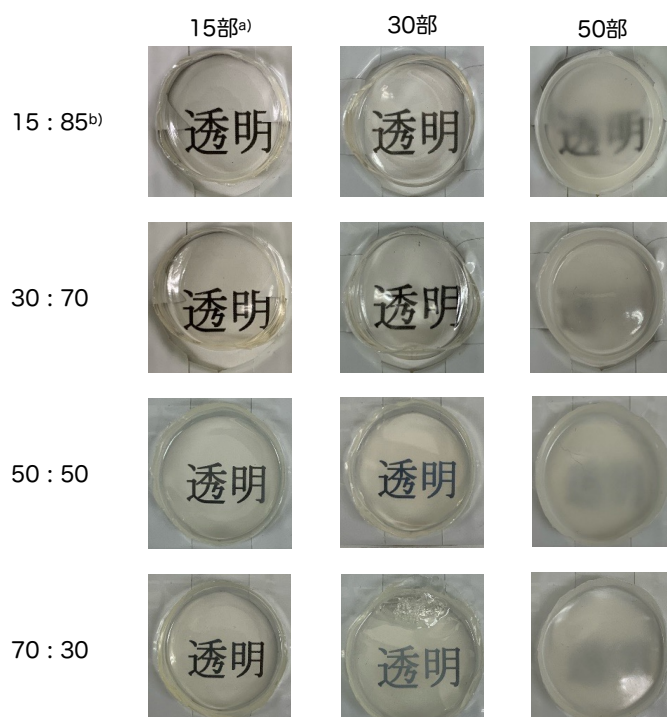
週間程度を要する。あらかじめこのように溶媒を含浸させておくことにより、熱重合時の温度に到達した段階でポリ塩化ビニルを一気に溶解させることができる。この溶媒含浸ポリ塩化ビニル樹脂を含むシクロヘキサノン溶液に所定の共重合組成比となるように2種類のモノマーをシクロヘキサノンに溶解させた溶液を加え、130°Cのブロックヒーターにて2時間加熱を行った。加熱後の溶液をシャーレに流延して放冷後、減圧乾燥によりポリマーアロイ膜を調製した。

得られたポリマーアロイ膜を図31に示す。ポリ塩化ビニルを100部としたときに、2種類のモノマーの合計量を15部から50部の範囲で変化させた。さらに極性モノマーと非極性モノマーの共重合組成比を15:85 (by mol%) から70:30の範囲で変化させた。

いずれの共重合組成比、モノマーの添加量においてもポリマーアロイ膜が得られることが明らかとなった。このうち、モノマーの添加量が15部もしくは30部のものについては、モノマーの共重合組成比によらず透明性の高いポリマーアロイ膜が得られた。本系では、シクロヘキサノンを用いてポリ塩化ビニルおよびブレンド対象のモノマーの共通溶媒として利用している。このため熱重合時の共重合体合成時に互いのポリマー鎖同士が分子レベルで相溶したため透明性が確保できたと考えられる。一方で、モノマーの添加量が50部の場合は極性モノマーの組成比が高くなるに従って有意に透明性が低下していた。モノマー添加量が15部および30部の時を含め、極性モノマーと非極性モノマーの組成比が30:70付近が最も透明性の高い膜であることが明らかとなった。ポリ塩化ビニル鎖に対してうまく相溶できる共重合組成比であると考えられる。

6. 1. 1. では溶媒を用いないバルク重合の系であったことから、ポリマー鎖同士が分子レベルで相溶しなかったために不透明なポリマーアロイ膜が得られたことを報告した。6. 2. 1. では、溶媒を用いたためにポリマー鎖同士が分子レベルで相溶したものの、ポリ塩化ビニルを溶媒であるシクロヘキサノン中で加熱しながら溶解させ、その後モノマーを添加して熱重合を行ったためにポリ塩化ビニルの熱劣化に伴う褐色に呈した膜が得られることを報告した。前述のこれらの結果と比較すると、本章で得られた無色透明のポリマーアロイ膜は理想的な状態であるといえる。成功のポイントは、ポリ塩化ビニル樹脂をあらかじめ室温で溶媒中に浸漬して含浸させておいたことである。このような含浸状態のスラリーであれば、加温するとポリ塩化ビニルが瞬時に溶解するため、熱劣化を受ける機会を有意に減少させることが可能となった。従来は溶媒中にポリ塩化ビニル樹脂を加え、加熱しながら

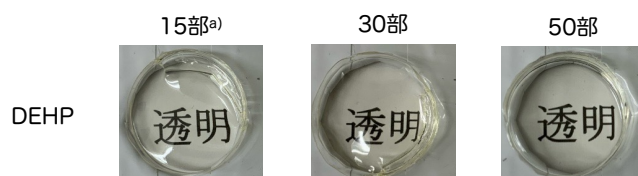
溶解させていたため長時間を要しており、この溶解時に褐色を呈していた。溶媒含浸法を新たに見いだしたことにより、ポリ塩化ビニル溶存下でモノマーを熱重合するポリマーアロイ創製アプローチが成功したといえる。



a) ポリ塩化ビニルを100部
b) 極性モノマー：非極性モノマー (by mol%)

図31 熱重合により共重合体をブレンドしたポリマーアロイ膜

図32に低分子可塑剤であるDEHPで可塑化したポリ塩化ビニル膜の写真を示す。ポリ塩化ビニルを100部とし、DEHPの添加量を15部から50部の範囲で変化させた。いずれの可塑剤添加量においても高い透明性を示していた。通常の軟質ポリ塩化ビニルシートでは、可塑剤が50部程度添加してあることから、妥当な結果であるといえる。



a) ポリ塩化ビニルを100部

図32 DEHPにより可塑化されたポリ塩化ビニル膜

DEHPで可塑化されたポリ塩化ビニル膜と同程度の透明性を示していたのは、モノマーの添加量が15部もしくは30部であり、かつ共重合組成比が15:85もしくは30:70の調製条件で得られたポリマーアロイ膜であることがわかる(図31)。

次に、ポリマーアロイ膜からのポリマー可塑剤の移行試験結果を図 33 で報告する。調製したポリマーアロイ膜を所定の大きさに切り取り、浴比が 50 となるように抽出溶媒である *p*-シメンに浸漬した。所定時間後に試料片を取り出して洗浄、乾燥後の重量を測定することで、溶媒に抽出されたポリマー可塑剤の量を見積もった。図 33 (a) に示すように、ポリマー可塑剤の場合は 15 分、30 分、120 分間の抽出において数パーセント程度しか重量減少が認められなかった。すなわちポリマーアロイ中に含まれているポリマー可塑剤のほとんどが膜内に残っていることが示された。一方、低分子可塑剤である DEHP の場合は 15 分間で 90%が抽出され、120 分間では 95%が抽出されることが明らかとなった。このことは、ほぼ全ての可塑剤が膜内部から移行したことを示していた。以上の結果から、低分子可塑剤の移行性と比較してポリマー可塑剤による移行抑制効果が有意に優れていることが示され、本研究でねらいとしている移行抑制が実証されたと考えられる。6. 1. 4. および 6. 2. 1 で示したポリマー可塑剤の移行抑制効果と比較して、図 33 (a) の結果が飛躍的に優れている。これは、分子レベルで相溶できていることに加えて、モノマーが熱重合により高分子量化してポリ塩化ビニル鎖との絡み合いが有効に働いた結果であると考えられる。

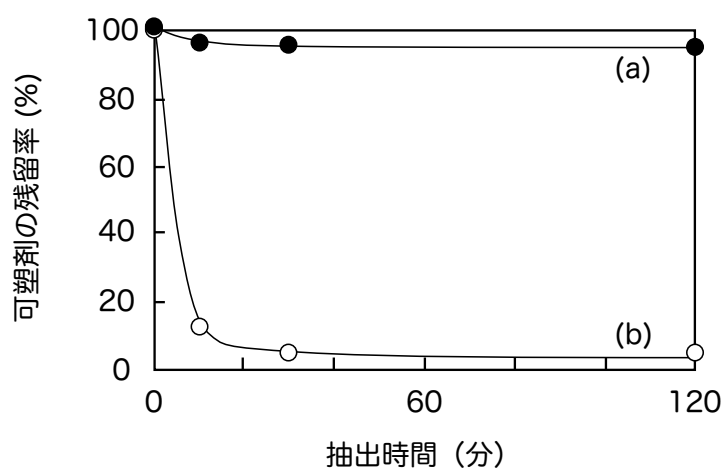


図 33 ポリマー可塑剤の移行試験結果：(a) 熱重合により共重合体を生成した膜および (b) DEHPをブレンドした膜

抽出試験の前後において、膜表面の構造がどのように変化したかを確認するために、膜の走査型電子顕微鏡観察を行った。図 34 (a) に示すように、ポリマー可塑剤を有するポリマーアロイ膜においては、表面の凹凸構造は抽出前後で明確に認められなかった。ポリマー可塑剤がほとんど移行しなかったため、可塑剤の流出経路

の痕跡が残らなかったものと考えられる。一方、図 34 (b) に示すように、低分子可塑剤である DEHP の膜の場合は、膜表面の微細な凹凸が抽出後には粗さが増大している様子が観察された。低分子可塑剤が抽出された際の経路が明確に残り、その痕跡が観察されたものと考えられる。以上のように、図 33 で示した明確な可塑剤の移行の違いを裏付ける結果が膜表面の電子顕微鏡観察結果からも示唆された。

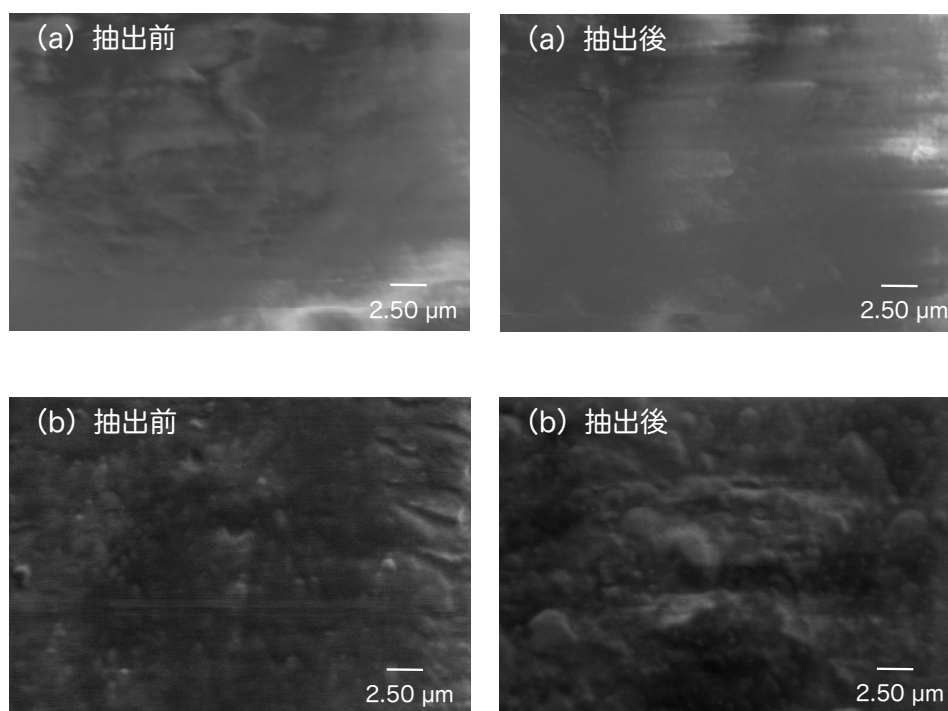


図34 ポリマー膜表面の走査型電子顕微鏡観察結果：(a) 熱重合により共重合体を生成したポリマーアロイ膜および (b) DEHPをブレンドした膜

7. 当該年度のまとめ

本報告書では令和2年度の研究成果についてまとめた。基本的には本研究課題においてねらいとしていた基本概念である「ポリマー同士を直接ブレンドする従来のポリマーアロイ創製法に代わって、ポリマーの前駆体である低分子化合物であるモノマーをポリマーにブレンド後、このブレンドされたモノマーを重合することによってポリマーアロイを創製する」手法が原理的に成立することが明らかにできた。さらにはポリマーアロイのモデルとして選択したポリマー可塑剤によるポリ塩化ビニルの可塑化について検討し、ポリ塩化ビニルの可塑化と可塑剤の移行抑制効果が同時に実現できることを見いだした。明らかとなった主な知見は、以下の通りである。

- ・ポリマー溶存下での重合反応を検討し、溶存ポリマーと重合により生成したポリマーの精製と分別を行い、それぞれの回収量を見積もった。
- ・ポリマー溶存下でラジカル重合系を検討した。ラジカル重合系ではラジカル開始剤を用いた常法の重合方法では系中に少量の活性ラジカルしか存在しないためにポリマーが低収率になることが明らかとなった。このためラジカル開始剤を用いない高温下での熱重合法が系中に同時多発的にラジカルを生成でき、ポリマーの高収率化につながるということが明らかとなった。
- ・ポリマー溶存下での開環重合系を検討した。開環重合系では、仕込み時の開始剤と環状モノマーの比率を小さく（想定重合度を低く設定）することにより、系中の重合活性種濃度を高くすることができ、結果としてポリマーの収量と得られるポリマーの重合度のいずれをも増大させることができることを見いだした。
- ・ポリ塩化ビニル溶存下でのモノマーの熱重合系を検討した。ポリ塩化ビニル溶液の調製には、加熱を必要とする有機溶媒が多い。しかしながら加熱しながら溶解するとポリ塩化ビニルの劣化が進行して溶液が褐色を呈する。このため溶解時にできるだけ加熱時間を短くする方策を講じる必要がある。本研究では、ポリ塩化ビニルを有機溶媒中に浸漬し、あらかじめ樹脂中に有機溶媒を含浸させておく手法を考案した。この含浸には数日程度の時間を要するため事前準備作業が必要となるが、溶媒を含浸したポリ塩化ビニルは加温すると瞬時に溶解するため、その後の種々の化学反応においても褐色を呈するような熱劣化は認められなかった。
- ・ポリ塩化ビニル樹脂に液状モノマーを混合したスラリーから加熱圧縮成形によりポリマーアロイ膜を作製した。分子レベルでは相溶していないために不透明であったが、柔軟度の高いポリマーアロイ膜が得られた。重合により生成したポリマー可塑剤の移行試験結果から、低分子可塑剤である DEHP と比較して有意に移行が抑制できることが明らかとなった。
- ・ポリ塩化ビニル溶存下でモノマーの熱重合系を検討した。1 種類のモノマー中に存在する極性ユニットと非極性ユニットを利用してポリ塩化ビニルの可塑化を試みた。低分子可塑剤である DEHP ほどの可塑化は実現できなかったが、分子レベルでの相溶性が確保されたことから透明性を有するポリマーアロイ膜が得られた。さらに、ポリマー可塑剤の移行抑制とある程度の可塑化が認められた。
- ・ポリ塩化ビニル溶存下で極性モノマーと非極性モノマーによる共重合体を熱重合法により検討した。2 種類のモノマーの組成比を変えることにより、可塑剤の添加量を一定に保ちながらポリ塩化ビニルとの相溶性を調整できるようになる系を

見いだした。均一系でポリマーアロイが創製できるため、透明性の高いポリマーアロイ膜が得られた。さらにポリマー可塑剤の移行をほぼ完全に抑制できることを見いだした。

8. 次年度の研究計画と見通し

次年度は引張試験機の導入が予定されており、今年度の機械的強度の評価については、折り曲げ試験を中心とした簡易的な検討にとどまったが、次年度はポリ塩化ビニルの可塑化に関する評価が引張試験機を用いて実施できる体制が整う。今年度の研究成果を踏まえ、次年度の研究計画は以下の予定である。

- ・ポリマー存在下での溶液重合とポリ塩化ビニルの可塑化
- ・可塑化されたポリ塩化ビニル膜の機械的特性の評価
- ・機械学習アプローチによるポリマーアロイ表面の濡れ性の評価システムの構築

なお、本研究では共同研究者として申鶴雲副教授（北京化工大学）を据え、ポリマー試料の評価に関する研究打ち合わせを予定していた。しかしながら、甲南大学安全保障輸出管理規程の制定が検討されている過渡期であったこと、さらにCOVID-19による渡航制限が継続されたことから今年度は研究打ち合わせについて見合わせることにした。次年度以降は状況を見ながら連携を行うこととする。なお、研究打ち合わせの見合わせによる研究推進の進捗状況への支障はなかった。

9. 主な成果発表等

- [1] 廣田雄紀，渡邊順司：フタル酸系代替物及びブリード抑制を指向した高分子可塑剤の創製．第 65 回高分子研究発表会（神戸），Pb-12, 2020 年 7 月 10 日，兵庫県民会館，兵庫（誌上開催）．
- [2] 渡邊順司，第 12 回日本ゴム協会科学技術奨励賞，2020 年 5 月 21 日，一般社団法人日本ゴム協会．

10. 謝辞

本報告書の研究成果は、以下の学生の協力によるものである。名前を記すとともに、あらためて感謝申し上げる。

甲南大学理工学部機能分子化学科卒研究生

松浦左近、高岸郁哉、山田瑞人

甲南大学大学院自然科学研究科化学専攻

1 1 . 参考文献

- [1] 石油化学工業協会「合成樹脂の生産推移」
<http://www.jpca.or.jp/statistics/annual/gousei.html> (accessed July 9, 2021)
- [2] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci Adv.*, **2017**, 3, e1700782.
- [3] European Chemical Agency, “Understanding REACH”
<https://echa.europa.eu/regulations/reach/understanding-reach> (accessed July 9, 2021)
- [4] European Commission, “Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)”
https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/rohs-directive_en (accessed July 9, 2021)
- [5] K. Hattori, S. Shikata, R. Maekawa, M. Aoyama, *J. Wood Sci.* **2010**, 56, 169.
- [6] M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2010**, 43, 2093.