

未来社会創造事業（探索加速型）
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
年次報告書（探索研究）

令和3年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名:土屋 康佑]

[東京大学 大学院工学系研究科・准教授]

[研究開発課題名:オンデマンド分解性架橋剤によるリサイクラブルな天然
ゴム材料の開発]

実施期間：令和6年4月1日～令和7年3月31日

§1. 研究開発実施体制

(1)「分解性架橋天然ゴム研究開発」グループ(東京大学)

① 研究開発代表者:土屋 康佑 (東京大学大学院工学系研究科、准教授)

② 研究項目

- ・架橋剤の分子設計・合成
- ・架橋天然ゴムの分解性評価
- ・架橋天然ゴムの物性評価

(2)「架橋天然ゴム材料の構造および分解性評価」グループ(京都大学)

① 研究開発代表者:沼田 圭司 (京都大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・架橋天然ゴムの構造評価
- ・架橋天然ゴムの物性評価

§2. 研究開発成果の概要

今年度は、ジアシルヒドラジン構造を含有する新規架橋剤を新たに設計・合成し、これを架橋剤として用いた架橋ポリイソプレンの作製と分解性評価を行った。低分子タイプのジアシルヒドラジン架橋剤を用いてハイドロゲルをモデル架橋体として作製し、次亜塩素酸ナトリウム溶液を作用させたところ、超低濃度の次亜塩素酸塩においても迅速に分解が起こり、可溶性高分子鎖が得られることを確認した。また、化学酵素重合法によりジアシルヒドラジドユニットを有する反復配列ポリペプチドを合成し、これらの架橋剤としての応用可能性について模索した。ジアシルヒドラジン架橋剤を用いてポリイソプレンとラジカル発生剤の存在下架橋反応を行い、架橋ポリイソプレンを作製した。得られた架橋ポリイソプレンについて次亜塩素酸ナトリウム溶液中における分解性評価を行ったところ、クロロホルム可溶部で20%程度の可溶性ポリイソプレンが得られていることを確認し、架橋天然ゴム材料においてもジアシルヒドラジン部位の分解が有効であることが示唆された。低分子型の架橋剤を用いたところ分散性が悪く、分解後のポリイソプレン回収率が低かったため、ポリペプチド型の架橋剤についてポリイソプレンへの相溶性についてポリペプチド型架橋剤の一次構造による影響について調査した。また、ジアシルヒドラジン架橋剤を用いた架橋ポリイソプレンについて引張試験により力学強度の測定を行った結果、過酸化剤架橋ポリイソプレンと同程度の弾性率を示した。以上の結果をもとに、ジアシルヒドラジン型架橋剤による架橋・脱架橋システムおよび架橋ポリイソプレンの分解性評価に関する研究成果についてそれぞれ論文投稿中である。

【代表的な原著論文情報】

- (1) [Kousuke Tsuchiya*](#), Kayo Terada, Yui Tsuji, Simon Sau Yin Law, Hiroyasu Masunaga, Takuya Katashima, Takamasa Sakai, Keiji Numata*, Cross-linking polybutadiene rubber via a thiol-ene reaction with polycysteine as a degradable cross-linker. *Polym. J.* **2024**, *56*, 391-400. doi: 10.1038/s41428-023-00855-9.
- (2) [Tsuchiya, K.*](#); Masunaga, H.; Numata, K. Chemoenzymatic polymerization/depolymerization of semi-aromatic polyamides for chemical recycling. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2025**, *13*, 3994-4004.