

研究助成研究成果報告書

令和 7 年 4 月 3 0 日

公益財団法人江野科学振興財団
理 事 長 江 野 眞 一 郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

網代 広治

印

記

1.研究課題名

和 文

トリメチレンカーボネートによる分解性ゴムの多様化

英 文

Diversification of degradable rubber by trimethylene carbonate

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 網代 広治	ローマ字表記 Hiroharu AJIRO
所属大学・機関名 奈良先端科学技術大学院大学	英訳表記 Nara Institute of Science and Technology
学部・部課名 メディルクス研究センター	英訳表記 Medilux Research Center
役職名 教授	英訳表記 Professor

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

Poly(trimethylene carbonate) (PTMC) is an amorphous aliphatic polycarbonate synthesized from CO₂-derived trimethylene carbonate (TMC), known for its biocompatibility, biodegradability, and chemical recyclability. However, its low mechanical strength limits its application as a general-purpose elastomer. While side-chain modifications and copolymerization with crystalline monomers have been used to improve performance, they often compromise flexibility or recyclability.

This study demonstrates that La[N(SiMe₃)₂]₃ serves as an efficient catalyst for the ring-opening polymerization (ROP) of TMC, enabling rapid synthesis of high molecular weight PTMC (HMW-PTMC) even at low temperatures. Reactions proceeded rapidly, and polymers with Mn over 500,000 g/mol were obtained within minutes. The resulting polymer structures varied depending on the presence of alcohol, with cyclic polymers formed in its absence and linear polymers formed in its presence. MALDI-TOF-MS and NMR analyses revealed backbiting and trans-carbonation side reactions, specific to carbonate monomers. Viscosity measurements confirmed both cyclic and linear topologies.

HMW-PTMC synthesized in this study showed excellent mechanical properties, including high elongation and strain-induced crystallization. Furthermore, PTMC derivatives with oligo(ethylene glycol) side chains exhibited lower critical solution temperatures (LCST) near room temperature, with LCST decreasing as molecular weight increased. Variable-temperature NMR indicated the formation of coacervate-like structures above LCST.

These findings establish La[N(SiMe₃)₂]₃ as a powerful catalyst for producing recyclable, high-performance PTMC-based materials, contributing to the development of sustainable, CO₂-based elastomers.

5.研究目的

本研究は、環境負荷低減に貢献する持続可能な社会の実現に向けて、既存のゴム材料に匹敵する特性を有しながら、使用後には分解可能な新規高分子材料の開発を目的とする。特に、生分解性ポリエステルであるポリトリメチレンカーボネート（PTMC）を基盤とし、その構造制御と機能性モノマーの共重合を通じて、分解性と多様なゴム特性を両立させることを目指した。従来の PTMC は、高分子量体の合成における制御の難しさや、化学構造の制約から多様なゴム特性の発現が困難であった。本研究では、新規な重合触媒の利用による高分子量 PTMC の安定な合成と、独自に開発したエステルフリー型の機能性 TMC 誘導体の共重合を組み合わせることで、これらの課題を克服し、新たな分解性ゴム材料の創製に挑戦する課題であった。

具体的には、本研究の主要な目的として以下の三点を掲げる。第一に、新規重合触媒を用いた精密な重合制御技術を確立し、広範囲の分子量（Mw=10,000～1,000,000）を有する PTMC ホモポリマーを安定的に合成することである。得られたポリマーの分子量および構造を詳細に解析し、重合条件と分子量、構造の相関性を明らかにすることで、所望の分子量を有する分解性ゴム材料を自在に設計できる基盤技術を確立する。第二に、独自に設計・合成した感熱応答性などの異なる機能を有するエステルフリー型 TMC 誘導体を重合させることにより、多様なゴム特性を発現させることである。それぞれの機能性モノマーの導入量と、得られるポリマーの熱的特性、力学的特性、および各機能性を詳細に評価し、PTMC ベースの分解性ゴム材料の機能性を向上させることを目指した。

最終的な目的は、本研究で得られた知見に基づき、特定の用途に適した分解性ゴム材料の設計指針を確立することであった。例えば、感熱応答性を有する材料は、特定の温度条件下での柔軟性変化が期待され、新たな医療用材料やスマートテキスタイルへの応用が考えられる。また、剛直性を付与した材料は、高い強度と耐久性が求められる工業用途への展開が期待される。これらの具体的な機能性分解性ゴム材料の開発を通じて、環境負荷の低減と高機能性を両立する持続可能な社会の実現に貢献することを目指すことを目的とした。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究期間内において、感熱応答性のオリゴエチレングリコール鎖を有する TMC 誘導体を用いた高分子量 PTMC の合成に成功し、その分子量が増加するにつれて水への溶解性が低下し、感熱応答温度が変化するという興味深い結果が得られた。この成果は、特定の置換基を導入した PTMC 誘導体において、分子量を精密に制御することにより、溶解性や相転移温度といった機能を微調整できる可能性を示唆している。

今後は、この知見をさらに発展させ、他の様々な置換基を有する PTMC 誘導体についても、高分子量化を達成し、分子量制御による機能性の発現と精密な制御を目指した研究を展開する予定である。具体的には、剛直性を付与するベンゼン環含有 TMC 誘導体や、架橋性を有するクマリン含有 TMC 誘導体など、異なる化学構造を持つモノマーを高分子量 PTMC に共重合させることで、溶解性、機械的強度、架橋密度といった特性を分子量に応じて系統的に変化させることを試みる。

特に、ゴム特性と分解性を両立させるという本研究の主要な目的を達成するために、得られた高分子量コポリマーの力学特性を詳細に評価し、分子量との相関性を明らかにしてゆく。異なる置換基の導入と分子量制御の組み合わせにより、従来の分解性高分子材料では達成困難であった、多様なゴム特性と精密な機能制御が両立した新規マテリアルの創製が期待される。将来的には、これらの研究成果を基盤として、特定の用途、例えば生体適合性材料や環境応答性材料など、ニーズに応じた高機能な分解性ゴム材料の開発へと繋げていきたいと考えている。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

Naoto Hirano, Hiroaki Yoshida*, Tsuyoshi Ando, Hiroharu Ajiro*,
“La[N(SiMe₃)₂]₃: A Highly Active Catalyst for the Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate”,
J. Polym. Sci. **2024**, *62*, 4262-4269.

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

研究課題をご支援いただきまして、誠にありがとうございました。

事務の方々がこまめに対応いただいたおかげで、大変スムーズに研究を遂行することができましたこと、改めて御礼申し上げます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以 上