

所属： 奈良先端科学技術大学院大学

氏名： 網代広治

研究課題：トリメチレンカーボネートによる分解性ゴムの多様化

6. 研究内容及び成果の本文

6.1. 緒言

現代社会において、カーボンニュートラルを達成するためには資源の有効活用が不可欠である。脂肪族ポリカーボネートは、長年にわたり生体適合性と制御可能な生分解性を有する材料として注目されてきたが、近年では化学的リサイクルが可能な材料にも関心が広がっている。たとえば、長鎖アルキルにカーボネート結合を導入することで、ポリエチレンと同等の物性を持つ化学リサイクル可能なポリマーが開発されており、脂環式ポリカーボネートについても化学リサイクル性が報告されている。これらは結晶性を持つ長鎖アルキル骨格のポリカーボネートに焦点を当てており、汎用プラスチックに代替可能な材料としての可能性を示している。

一方で、短鎖アルキル鎖を持つ脂肪族ポリカーボネートであるポリ（トリメチレンカーボネート）（PTMC）は、古くから知られる非結晶性ポリマーである。PTMC のモノマーであるトリメチレンカーボネート（TMC）は、プロパンジオールまたはオキセタンと二酸化炭素から合成可能であり、CO₂のアップサイクル材料としても期待されている。PTMC はガラス転移温度が-17° C 程度と低く、結晶性ポリマーと比較して機械強度が劣るが、加水分解が緩やかであること、生体適合性、生分解性、化学的リサイクル性といった特性を有しており、リチウムイオン電池、薬物送達システム（DDS）、細胞足場材料などの用途に応用されている。

しかし、汎用性の高いエラストマー材料としての PTMC の展開は、その機械的強度の低さによって制限されている。物性向上のため、側鎖修飾や乳酸ラクトンやカプロラクトンとの共重合が試みられてきたが、側鎖修飾は合成工程が複雑であり、高価でエネルギー集約的な原料を要する。また、結晶性モノマーとの共重合は PTMC 本来の柔軟性を損なう可能性がある上、複数モノマーからなる共重合体の化学的リサイクルは依然として課題である。

PTMC の機械的性質を向上させる別のアプローチとしては、高分子量化が挙げられる。ポリマー鎖の絡み合いは物性に大きく影響し、高分子量になることで機械的特性が大きく改善される。例えば、数平均分子量が 20 万を超える高分子量 PTMC（HMW-PTMC）は、

低分子量の PTMC に比べて大幅な物性向上が報告されている。しかし、高分子量 PTMC の合成法は限定的である。近年では有機触媒 (TBD や DBU など) を用いた開環重合が盛んに研究されているものの、依然として HMW-PTMC の合成は困難である。現在でも金属化合物を微量残存させることを許容したうえで、スズオクチエート (SnOct_2) を用いたバルク重合が主流となっており、この方法では 130°C 前後の条件下で数日にわたり重合を行うことで、20~40 万程度の分子量の PTMC が得られる。ただし、この方法は反応時間の長さや高温条件が課題であり、代替となる簡便かつ高活性な触媒の開発が求められている。最近の研究では、市販の $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ が高活性な開環重合触媒として有効であることが報告されており、この触媒はさまざまなラク톤の高分子量ポリマーを合成できる。加えて、ランタン (La) 化合物は従来の金属触媒に比べて無害かつ無色であることが多く、得られたポリマーの応用範囲が広い。

本研究では、この $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ が TMC の重合に有効であることを示し、高分子量 PTMC の合成が可能であることを報告する。TMC は、 CO_2 を原料として合成できる環状カーボネートの中でも構造が最も単純なものであり、その重合挙動を調査することは、環境調和型エラストマーの開発において意義深い。

6.2. 結果と考察

6.2.1. $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ を用いたトリメチレンカーボネートの重合

トリメチレンカーボネート (TMC) の開環重合は、室温・THF 溶媒中で TMC 濃度 2 mol/L、 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ を 2.0 mol% 用いて行ったところ、触媒添加後すぐに溶液はゲル状となり、相分離のような挙動が見られた。この現象は TMC 濃度を 0.5 mol/L まで下げた場合でも同様であった。触媒濃度を 1.0 mol%、さらに 0.1 mol% まで下げると、このようなゲル様構造は見られなくなり、溶液中で均一な重合が進行した。この触媒は室温でも TMC の重合を迅速に進め、分子量分布の広い高分子量 PTMC を与える。特に TMC と触媒の比を高くすることで分子量の増加が確認され、例えば触媒濃度を 0.1 mol% とした場合には、わずか 10 分で数平均分子量が 55 万、重量平均分子量が 106 万に達する高分子が得られた。

溶媒を THF からジクロロメタンに変えても、同様に一時的なゲル様凝集が観察されたが、触媒量を 0.1 mol% に抑えることで、均一な反応系となり重合が進行した。ジクロロメタン中で得られた PTMC は、THF 中で得られたものより分子量分布が広く、分子量のばらつきを示す二峰性の挙動も観察された。さらに絶対分子量を測定したところ、相対分子量よりも狭い分布を示す傾向が確認された。

この $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ はアルコールと反応して配位子置換を起こし、アルコキシド ($\text{La}(\text{OR})_3$) を生成して重合を開始することが知られている。従来の研究では、アルコール

なしで重合した場合には環状ポリマーが、ベンジルアルコールを加えた場合には線状ポリマーが形成されることが示されている。そこで、本研究でもベンジルアルコール 3 当量を $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ に加えた系で $\text{La}(\text{OBn})_3$ をその場生成し、TMC の重合を行った。この場合、TMC と $\text{La}(\text{OBn})_3$ の比を 200:1 から 1200:1 まで段階的に高めると、得られた PTMC の数平均分子量は順に 1.5 万、3.3 万、3.9 万、4.0 万と増加した。これにより、アルコールの有無が得られる PTMC の分子量に大きく影響し、アルコール存在下では高分子量 PTMC の合成が難しいことが示された。

$\text{La}(\text{OBn})_3$ 系と $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 系との間で得られる PTMC の分子量の大きな違いは、重合開始後に形成される活性種の構造の違いによるものと考えられる。 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ は環状ラク톤の重合においても、配位挿入型メカニズムによる高活性を示すことが知られており、この反応性は金属中心のルイス酸性とリガンドの求核性のバランスによって調整される。ビス(トリメチルシリル)アミドリガンドは、ベンジルアルコキシドに比べて強い求核性を示す可能性があり、この違いが活性種の形成やその反応性に影響を与えると考えられる。加えて、ナイロン-6 の分解に $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ を用いた最近の研究では、金属中心と窒素の孤立電子対の相互作用を含む中間体構造が高収率の鍵となることが示唆されており、TMC の重合においても同様の中間体構造が寄与している可能性がある。具体的には、 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ は TMC と反応し、配位挿入機構を経て環状中間体を形成すると考えられる。この中間体が高活性をもたらし、急速な重合を可能にする。その後、環状構造が解裂するか、環化して重合が停止することで生成物が決定される。一方で、ベンジルアルコール存在下では、 $\text{La}(\text{OBn})_3$ に変換された後は環状中間体の形成が困難となるため、これが最終的な分子量の違いに繋がると考えられる。

6.2.2. 重合体の構造解析

得られた PTMC の分子構造、特に末端構造と分子トポロジーを評価するため、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF-MS) を用いて解析を行った。 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ を用いて TMC を重合した場合、検出されたのは環状構造をもつ PTMC の系列のみであった。一方で、 $\text{La}(\text{OBn})_3$ をその場生成し、同様の条件下で重合を行った場合には、環状構造に加え、線状の PTMC 構造も観測された。質量分析の結果から、ベンジルアルコール由来の末端基 ($\text{PhCH}_2\text{O}-[\text{TMC}]-\text{H}$) や、両末端にベンジル基を持つ構造 ($\text{PhCH}_2\text{O}-[\text{TMC}]-\text{OCH}_2\text{Ph}$)、さらには、終末の水酸基が反応停止剤として用いた安息香酸と反応して生成された脱水型構造 ($\text{PhC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-[\text{TMC}]-\text{H}$) などが確認された。なお、両末端が水酸基 ($\text{HOC}_3\text{H}_6\text{O}-[\text{TMC}]-\text{H}$) を有する構造は、他のピークとの重なりにより明確な同定は困難であった。溶媒をジクロロメタンに変更した場合でも、類似の末端構造が得られた。これらの分析結果は、 ^1H NMR スペクトルによっても支持されており、ベ

ンジル基由来のピークが明確に観察されたことから、線状構造中にベンジル末端が導入されていることが裏付けられた。

MALDI-TOF-MS と分子量分布の解析から、重合過程において分子間のトランスカーボネーション反応およびバックバイティング反応が進行していることが示唆された。ランタンアルコキシドは、エステル交換やカーボネート交換反応を触媒することが知られており、本反応系においてもポリマー中のカーボネート構造が反応に関与していると考えられる。これは、従来のラクトン重合で観察されるエステル結合に対する副反応とは異なり、TMC に特有の挙動である可能性がある。La[N(SiMe₃)₂]₃は、エステル結合よりもカーボネート結合に対して高い反応性を示すことが、このような高分子量化を可能にした要因と考えられる。得られたポリマー中における環状構造と線状構造の比率を検討するため、マーク・フーヴィンクプロットを作成し、粘度特性を評価した。クロロホルム溶液中での PTMC のマーク・フーヴィンク係数は、 a 値が約 0.74、 $\log K$ が約 -3.48 と見積もられ、文献報告値と一致した。THF 中で重合した PTMC のプロットは線状 PTMC のものと一致しており、これは主に線状構造が得られていることを示している。

一方、ジクロロメタン中で重合した PTMC では、粘度比 $[\eta_{\text{cyclic}}]/[\eta_{\text{linear}}]$ が 0.86～0.88 程度となり、線状と環状構造の混在が示唆された。環状高分子は水力学的体積が小さいため、同分子量であっても線状高分子よりも粘度が低くなる。この比率が約 0.667 となるのが理想 θ 溶媒条件下での純粋な環状高分子に対応するため、今回の結果からは、溶媒条件により得られる重合体のトポロジーが影響を受けることが分かる。なお、MALDI-TOF-MS とマーク・フーヴィンクプロットとの間で結果に齟齬が見られたのは、観測可能な分子量範囲の違いによるものと考えられる。質量分析では 1 万以下の低分子量範囲が主に検出されていたが、サイズ排除クロマトグラフィーにより得られた主ピークの分子量はさらに高く、検出された低分子量体は重合の過程で生じた“デッドポリマー”であると推定される。つまり、重合の途中で環化やバックバイティングにより成長が止まったポリマーが、低分子量域にとどまっているものと考えられる。

6.2.3. 合成した高分子量 PTMC の特性評価

本研究で得られた高分子量 PTMC の機械的特性を評価するため、これまでに報告されている高分子量 PTMC と比較しつつ、応力-ひずみ試験を実施した。重合によって得られた PTMC は、数平均分子量が約 36 万、分子量分布 (Đ) は 2.24 であり、グラムスケールで合成・成膜を行った。このフィルム状試料は、引張試験において弾性率が約 5.6 MPa、破断応力が約 19.5 MPa、最大で 820%に達する破断ひずみを示した。これにより、本試料がエラストマーとして十分な柔軟性と耐伸長性を有していることが確認された。さらに、高分子量 PTMC に特有の応力誘起結晶化が観察され、これはひずみの進行とともに結晶構造が

形成される現象である。従来報告では、ひずみが 600%を超えるあたりから引張応力の増加が見られていたが、本試験では 300%付近から応力の急上昇が確認され、より早い段階での結晶化が示唆された。この違いは、分子量や分子量分布の差による影響である可能性がある。

応力誘起結晶化をさらに確認するために、破断後の試料を用いて示差走査熱量測定 (DSC) および広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行った。DSC の結果では、ガラス転移温度が約 -20°C 、融点が約 36°C と観察され、これは先行研究の報告値とよく一致していた。また、WAXS 測定では、 2θ の 20.2° 、 21.4° 、 25.8° 、 31.3° 付近に明瞭なピークが現れ、結晶化の証拠となった。得られた試料の結晶化度は、ピーク強度の積分値とアモルファス成分の比から算出し、およそ 33%と見積もられた。これらの結果から、本研究で得られた PTMC は、先行研究と同等の結晶性および機械的性質を示すことが明らかとなった。

6.2.4. オリゴエチレングリコール鎖を有する PTMC 誘導体の合成と感熱応答性

$\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ は、TMC の重合に対して非常に高い触媒活性を示したことから、本研究ではこの触媒を用いて、TMCM-MOE₃OM の開環重合への応用を試みた。調製した $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 溶液を添加すると、反応溶液は直ちに高粘性を示し、高分子量のポリマーが得られた。興味深いことに、 -25°C という低温下においても重合は迅速に進行し、優れた活性が確認された。一方で、触媒量を減らすと得られる重合体の分子量も低下する傾向が見られ、これは一般的な重合反応の挙動とは一致せず、不規則な反応特性を示すものであった。このような挙動には、不純物の影響や側鎖構造との相互作用が関与している可能性があるが、詳細な要因は明らかになっていない。

得られた高分子量ポリマーの LCST (下限臨界溶解温度) 特性を評価するため、これらを水に溶解し、溶解性の観察を行った。分子量の違いが LCST に与える影響を明らかにするため、リサイクル型サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によりポリマーを分子量ごとに分画し、水中での温度応答性を評価した。その結果、数平均分子量が 53 万のポリマーは水にほとんど溶解せず (濃度 1.0 mg/mL 未満)、26.3 万および 11.6 万のポリマーは室温で一部が溶解するものの、不溶成分も含まれていた。

これらの試料について、冷却した蒸留水 ($4\sim 8^{\circ}\text{C}$) に溶解後、メンブレンフィルターで濾過し、一部を凍結乾燥して分子量を SEC により再測定した。LCST 測定の結果、 M_n 21,400 (分子量分布 $\text{Đ} = 1.18$) の PTMCM-MOE₃OM では LCST が 29.5°C であった。一方、 M_n が 10 万を超える高分子量ポリマーでは、LCST は $22\sim 25^{\circ}\text{C}$ と室温付近にまで低下していた。

このような LCST の低下傾向は、過去に報告されている分子量 960 $\sim$ 11,000 の範囲における挙動とも一致しており、分子量が増加することで LCST が低下する傾向が見られる。さらに、熱応答挙動の詳細を把握するために可変温度 ^1H NMR 測定を実施した。LCST 未

満の温度ではプロトンシグナルが鋭く観測されたが、温度が LCST に近づくにつれてピークは徐々に広がり、LCST を超えた後もピークは消失せずに残存した。この結果は、コイル-グロビュール転移ではなく、ポリマーがコアセルベート構造を形成している可能性を示唆しており、過去の DSC 測定結果とも整合的であった。

6.3. まとめ

本研究では、 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ がトリメチレンカーボネート (TMC) の高分子量重合に対して高い触媒活性を示すことを明らかにした。この触媒を用いることで、簡便な手法により高分子量 PTMC の合成が可能となり、得られた重合体はエラストマーとして十分な機械的特性を備えていた。合成した PTMC は、従来報告されている高分子量 PTMC と同様に、応力誘起結晶化を示し、高い伸張性と破断強度を有することが確認された。これにより、本材料は、柔軟性と耐久性を併せ持つ高分子エラストマーとしての応用可能性が示された。

現時点において、 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ を TMC の重合に適用した報告はなく、本研究はその初の事例となる。今後は、この触媒を他の環状カーボネートモノマーにも適用し、その反応性と高分子化の可能性をさらに検討していく予定である。

※研究成果の一部は、下記の学術論文に受理されている。

Naoto Hirano, Hiroaki Yoshida*, Tsuyoshi Ando, Hiroharu Ajiro*,

“ $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$: A Highly Active Catalyst for the Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate”,

J. Polym. Sci. **2024**, 62, 4262-4269.