

# 先端科学技術研究科 博士論文要旨

|                  |                                                                            |    |                  |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------|----|------------------|
| 所属研究室<br>(主指導教員) | ナノ高分子材料研究室<br>(網代広治 教授)                                                    |    |                  |
| 学籍番号             | 2221021                                                                    | 提出 | 令和 6 年 12 月 16 日 |
| 氏名               | 平野 直登                                                                      |    |                  |
| 題目               | 高活性触媒トリス[ <i>N,N</i> -ビス(トリメチルシリル)アミド]ランタン(III) による六員環カーボネートの重合と高分子量体の特性評価 |    |                  |

ポリカーボネートは、二酸化炭素を原料として合成可能であり、持続可能な社会へ貢献できる可能性を秘めたポリマーである。ポリカーボネートは、芳香族ポリカーボネートと脂肪族ポリカーボネートの 2 つに区分され、芳香族ポリカーボネートは、優れた物性を有しているため 1950 年以降の最も普及したプラスチックの一つとなっている。これに対して脂肪族ポリカーボネートは、優れた生体適合性、生分解の観点から有望なバイオマテリアルとして注目を集めている一方で、熱的耐性、力学的強度に劣ることから、使用用途は限定的である。

高分子の分子量は、その材料物性に影響を及ぼし、使用用途・目的にも影響する重要な因子である。分子量の低いポリマーは、高分子鎖同士の絡み合いや相互作用が不十分であり、末端基の影響などを受け、高分子の繰り返し単位に起因した本来の物性が発現しているとは言い難い。十分に高分子量化されたポリマーは、十分な絡み合いや相互作用を有し、末端の数は少なくなるためそれらの影響は無視できるとされ、ポリマー自体が持つ本来の性質が発現すると言える。

これまでに、環状カーボネートモノマーの開環重合によって多種多様な構造を有する脂肪族ポリカーボネートが合成されている。しかし、開環重合による高分子量脂肪族ポリカーボネートの合成報告例は少なく、尚且つ特定の限られたポリマーに限られている。そのため、様々な脂肪族ポリカーボネートに対して十分な高分子量ポリマーは得られておらず、それらポリカーボネートの持つ本来の特性も不明である。高活性な触媒により、様々な種類の環状カーボネートを開環重合により高分子量化できれば、二酸化炭素を原料とし、さらに生体適合性と生分解性を有する幅広い分野に応用可能な材料が得られると考えられる。

本学位論文では、高分子脂肪族ポリカーボネートの高分子量化と分子量の物性への影響を調べるべく、高活性な触媒トリス[*N,N*-ビス(トリメチルシリル)アミド]ランタン(III) ( $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ) の重合性の評価と、その触媒を用いて様々な高分子量脂肪族ポリカーボネートを合成し、得られた高分子量脂肪族ポリカーボネートの物性について明らかにした (Figure 1)。

本学位論文は、第 1 章から第 5 章で構成されている。第 1 章では、これまでの脂肪族ポリカーボネートに関する研究の流れを示すと共に、高分子量化させる意義について記述し、本論文の概要について述べた。

第 2 章では、六員環カーボネートモノマーを重合する高活性な触媒として、 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  のトリメチレンカーボネートに対する重合性を評価した。 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  は、触媒/モノマー比が 1000/1 の重合条件

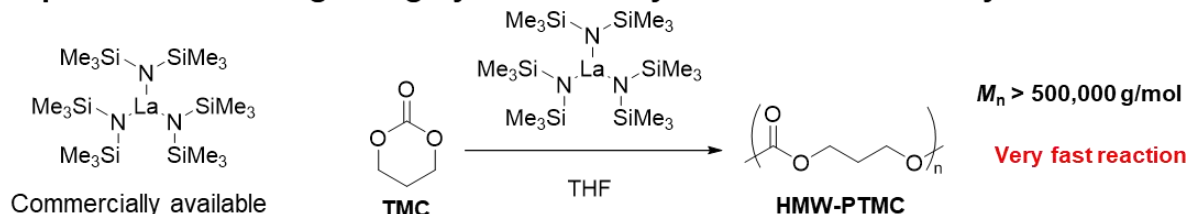
下で、室温かつ 10 分で 98% のモノマー転化率を示し、数平均分子量 50 万以上の高分子量ポリマーを与えた。この結果は、既存の触媒と比較しても、速い重合速度かつ高分子量ポリマーである。

第 3 章では、第 2 章で見出した  $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  を異なる置換基を有する六員環カーボネートモノマーの開環重合に適用し、多様な脂肪族ポリカーボネートの高分子量体の合成を試みた。得られた高分子量ポリマーを用いて、それらポリマーの熱的特性と力学的物性を測定した。得られた高分子量脂肪族ポリカーボネートは全て 300°C 付近で熱分解し、ガラス転移温度は分子量が低いポリマーと比較し上昇する傾向が見られた。高分子量ポリマーの引張試験の結果では、ガラス転移温度が室温よりも低いポリマーは、ゴム状平坦領域が見られ十分高分子量による絡み合いが観測された。ガラス転移温度が室温よりも高い、または結晶性を有するポリマーのヤング率は 1.5~3 GPa と、従来の結晶性高分子と同等の弾性率を示し、今後の材料設計を与えるものとして期待できる。

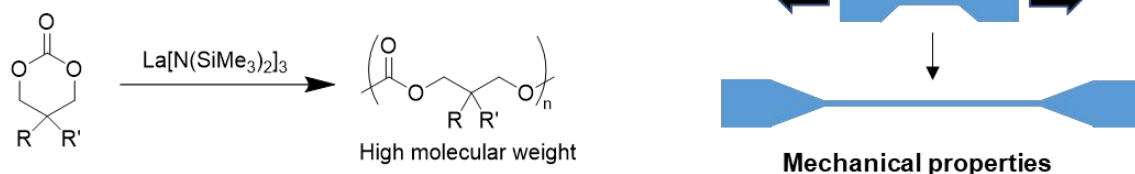
第 4 章では、下限臨界溶液温度 (LCST) を有する水溶性ポリトリメチレンカーボネート誘導体の高分子量化及びその感熱応答挙動に関して検討した。感熱応答性と生分解性を併せ持つ脂肪族ポリカーボネートは、有望なバイオマテリアルの一つである。これまでに高分子量化が困難であった側鎖に長さ異なるオリゴエチレングリコール基を有する水溶性ポリトリメチレンカーボネート誘導体 (PTMCM-OEG<sub>3</sub>, PTMCM-OEG<sub>4</sub>) の合成においても  $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  を用いることで、高分子量体を得ることができた。高分子量 PTMCM-OEG<sub>3</sub>, PTMCM-OEG<sub>4</sub> は、それぞれ 23-25°C、38-41°C の LCST を示し、分子量が増加すると LCST が低くなる分子量依存性を有していることを明らかにした。

第 5 章では、本論文の総括を述べた。本研究の成果が脂肪族ポリカーボネートならびに、高分子化すにより引き起こされる効果や展望について述べた。

## Chapter 2: Discovering of highly active catalyst for ROP of trimethylene carbonate



## Chapter 3: Various monomers $\times \text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$



## Chapter 4: LCST behavior

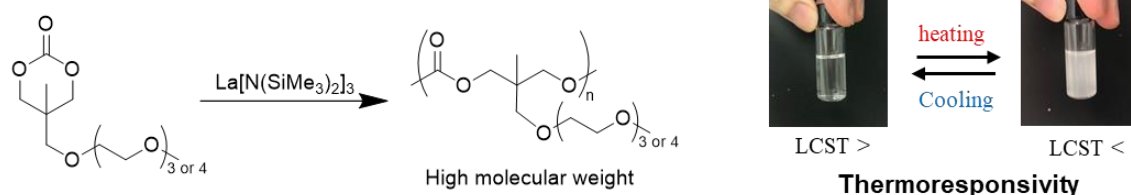


Figure 1. Outline of this thesis.

(論文審査結果の要旨)

ポリカーボネートは、二酸化炭素を原料に合成可能な持続可能なポリマーである。中でも、脂肪族ポリカーボネートは生体適合性と生分解性に優れる一方、熱的耐性や力学的強度に劣るため用途が限定的である。一方、ポリマーの分子量は物性に大きく影響し、高分子量化によって本来の性質が発現する。しかし、高分子量脂肪族ポリカーボネートの合成報告は少なく、その特性も十分ではない。本研究では、高活性触媒  $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  を用いて高分子量脂肪族ポリカーボネートの合成に成功し、その物性を評価している。本学位論文は第 1 章から第 5 章で構成されており、第 1 章では、研究の背景と本研究の意義が説明されている。

第 2 章では、6 員環カーボネートモノマーの開環重合において  $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  の触媒活性を評価し、室温 10 分で 98% のモノマー転化率と数平均分子量 50 万以上の高分子量ポリマーの合成を実現している。

第 3 章では、第 2 章で得られた触媒を用いて多様な脂肪族ポリカーボネートの高分子量化を達成し、その熱的特性と力学的特性を測定している。高分子量化によりガラス転移温度が上昇し、ヤング率は 1.5～3 GPa と既存の結晶性高分子に匹敵することが確認されている。

第 4 章では、水溶性ポリトリメチレンカーボネート誘導体の高分子量化とその感熱応答特性を検討している。 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  により高分子量誘導体の合成が可能となり、下限臨界溶液温度(LCST)の低下を確認している。この結果は、生分解性と感熱応答性を併せ持つバイオマテリアルとしての可能性を示唆している。

第 5 章では、本研究の総括を行い、高分子量化が脂肪族ポリカーボネートの物性に与える影響と今後の展望が述べられている。本研究では、高分子量脂肪族ポリカーボネートの合成技術の発展に貢献し、持続可能な材料開発の可能性を広げるものである、と見通しが述べられている。

以上、本学位論文では生分解性高分子である脂肪族ポリカーボネートの機能化と高性能化に関わる触媒および得られた高分子の分子量効果を明らかにしている。学術的にも大きな意義があり、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。