

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2022

課題番号：20K22524

研究課題名（和文）主鎖分解性をもつ導電性高分子の精密合成

研究課題名（英文）Precision synthesis of conducting polymers with main-chain degradability

研究代表者

久保 智弘 (Tomohiro, Kubo)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20871362

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、開環共重合による易分解性ポリエステル¹の創出を明らかにした。得られた共重合体は単独重合体と同等の熱物性や水に対する安定性を示す一方で、適切な刺激下では易分解性官能基の導入量に対応した速やかな分解性を示した。また、反応性の異なるモノマーを用いたときの配列制御に関する知見も得られた。高分子主鎖に一部易分解性官能基を導入する手法は他のモノマー群にも適応できることから、多様な環境低負荷型材料設計の指針となる結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、共重合による易分解性高分子の合成を検討した。このような合成手法を開発することで、使用時は安定で、使用後に環境に蓄積しないような環境低負荷型材料の創出が可能となりうる。プラスチックに関する世界的な環境問題が顕著になる中で、持続可能な社会の実現に向けた高分子材料の設計指針を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this project, the synthesis of polyesters with improved degradability through ring-opening copolymerization was demonstrated. The resulting copolymers exhibit thermal properties and water stability comparable to those of homopolymers, while simultaneously demonstrating rapid degradation under appropriate stimuli, corresponding to the amount of degradable functional groups. Moreover, insights into sequence control were gained by using monomers with different reactivities. The method of introducing easily degradable functional groups into the polymer backbone can be applied to other monomer groups, providing useful guidelines for the design of environmentally friendly materials.

研究分野：高分子合成

キーワード：開環共重合 ポリエステル 分解性高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラスチックに関する環境問題が顕著になる中、持続可能な社会の実現に向けて、低分子量体まで分解可能な高分子材料の開発が求められてきている。それは、一般流通している高分子の大部分は、1 回のみ使用後、廃棄もしくは焼却され、自然界で分解されていない。ここで、使用時は安定で、使用後に環境に蓄積しないような設計が重要となる。

高分子の分解性向上を目指し、主鎖構造に易分解性官能基を導入する手法の開発は広く進められてきている。それは、反応性の高い官能基を主鎖構造に一部導入することで、本来の特性を維持したまま、適切な刺激を用いると反応が起こり、主鎖切断、すなわち低分子量化が引き起こされる。高分子の分子量が下がると、更なる分解反応も起こりやすくなることから、分解の加速が期待される。

易分解性官能基を高分子主鎖に導入するうえでは、その主鎖官能基の配列が重要な要素となる。それは、易分解性官能基での切断が起こった際、主鎖配列がその低分子量化の程度を決定づけるためである。例えば、主鎖に易分解性官能基が疎らに配置された場合、分解後に高分子量体が残存しない点で有利である。すなわち、高分子主鎖構造を制御することは、効率的で速やかな低分子量化を達成する上で重要な要素となる。

研究開始当初は、加水分解性を示す共役系高分子の精密合成を目的としていた。ここでは、モノマー構造に加水分解可能な官能基を導入することで、得られる高分子に分解性を付与する手法を検討した。それにより、精密重合手法を用いた明確な構造をもつ分解性材料創出を目標とした。

だが、この過程で、分解性官能基を含んだ非対称モノマー合成の複雑さによる汎用性の低さという課題が明らかとなった。そのため、より簡便に合成が可能な脂肪族ポリエステルへと軸足を移し、官能基のみ異なる 2 種類のモノマーを用いた共重合による易分解性高分子創出の手法開発を新たな目的として設定した。ここで開発を目指す手法は高い汎用性を示すだけでなく、得られる高分子の応用性も高いことから、当初予定以上の波及効果が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、官能基構造のみ異なる 2 種類のモノマーを用いた共重合反応による易分解性高分子の創出を行うことである。当初の目標である、構造の一部異なるモノマーを用いた分解性高分子創出の設計指針の構築という大枠は同じまま、合成対象とする高分子骨格を共役系高分子から脂肪族ポリエステルへと変更した。それにより、合成の簡便さを著しく向上させただけでなく、得られる高分子材料の汎用性をより高めた。本研究を通して、共重合による易分解性高分子合成の設計指針構築を目指した。

3. 研究の方法

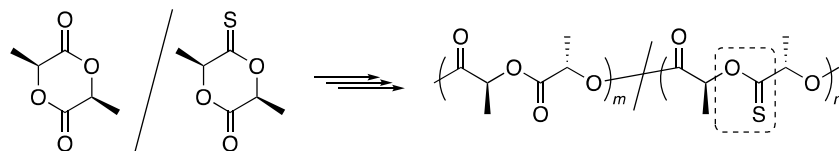
本研究課題達成のため、高分子主鎖に易分解性官能基を与えるモノマーをまず合成する。ここで、モノマー合成の簡便さ、および共重合性が重要な要素となる。得られるモノマーを用いて種々のモノマーとの共重合を検討することで、種々の分解性ポリマーを合成する。そして、主鎖の配列制御を含めた構造と諸物性の関係性を評価することを通して、易分解性高分子合成の指針構築を目指す。

4. 研究成果

まず、既報の手法を参考に、ラクチドを原料とした一段階の反応により、片方のカルボニルがチオカルボニルへと変換されたチオラクチドを合成した。一段階のみの反応で易分解性官能基を与える化合物を合成できるだけでなく、ラクチドは植物由来の化合物であることから、これまでの石油由来資源を原料とした合成手法と比べて優位である。

易分解性ポリ乳酸の合成を目指し、ラクチドとチオラクチドの共重合反応を検討した。スズ触媒を用いたところ、両モノマーはスムーズに消費され、ポリ乳酸主鎖にチオノエステルが導入された比較的高分子量体のポリマーが得られた。

¹H NMR 解析からチオノエステル導入率を算出し、¹³C NMR 解析からチオカルボニルが主鎖に含まれている

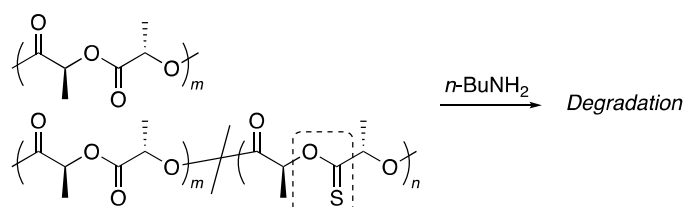


Scheme 1. ラクチドとチオラクチドの開環共重合

ことを確認した。また、ラクチドとチオカルボニルモノマーの仕込み比率の調整により、高分子主鎖中のチオノエステル導入率を制御できることを明らかにした。さらに、開始剤に対してのモノマー仕込み量を上げることによる高分子量体の合成も明らかにした。以上のことから、ポリ乳酸の主鎖構造に一部チオノエステルが含まれた共重合体の合成を達成した。

この際、得られた共重合体とポリ乳酸単独重合体の熱物性の比較を行った。チオノエステル導入率が比較的低い場合、共重合体と単独重合体は同等のガラス転移温度、及び熱分解温度を示すことから、チオノエステルの導入は熱物性に大きな影響を与えないことを確認した。

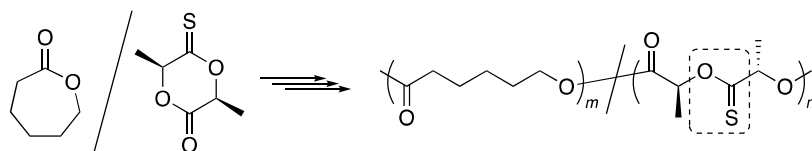
その上で、共重合体の分解性を評価するため、チオノエステルとの高い反応性が知られているアミン化合物を化学的刺激として用いたときの分子量変化を追跡した。対照実験として、ポリ乳酸単独重合体に対してアミン化合物を反応させたところ、短時間では分子量低下は観測されなかった。ここで、同じ反応条件と反応時間を用い共重合体の分解性を評価したところ、顕著な低分子量化が観測された。ここで、分解反応前後の¹H NMR解析から、高分子主鎖のチオノエステルがアミンと反応していることを確認した。さらに、この低分子量化の効率を評価したところ、チオカルボニル導入量に対応した分子量低下が確認されたことから、チオノエステルは主鎖にランダムに配置されていることが示唆された。



Scheme 2. 分解性評価

さらに、合成した共重合体の水に対する安定性を評価するため、水・緩衝液・アンモニア水溶液中での分子量変化を評価した。水・緩衝液中では単独重合体・共重合体ともに高い安定性を示した一方で、アンモニア水溶液では共重合体により速やかな低分子量化を示した。ここから、水に対する安定性と、適切な刺激存在下での速やかな分解性の両立が明らかとなった。

チオラクチドを用いて得られる易分解性ポリエステル種類の拡張を目指し、カプロラクトンとチオラクチドの共重合も行った。重合挙動の評価を行ったところ、チオラクチドがより速やかに消費され、グラジエント型の共重合体



Scheme 3. カプロラクトンとチオラクチドの開環共重合

が得られていることが示唆された。易分解性官能基の配置が低分子量化の程度に大きな影響を与えることから、配列制御を目指した重合条件の検討を行うことで、主鎖構造と分解効率の関係を明らかにした。さらに、諸物性の評価も行い、易分解性ポリカプロラクトンの体系的な合成と評価を達成した。

以上のことから、チオラクチドを用いた開環共重合による易分解性ポリエステルの創出を明らかにした。得られた共重合体は単独重合体と同等の熱物性や水に対する安定性を示す一方で、適切な刺激下ではチオノエステル導入量に対応した速やかな分解性を示した。また、反応性の異なるモノマーを用いたときの配列制御に関する知見も得られた。高分子主鎖に一部易分解性官能基を導入する手法は他のモノマー群にも適応できることから、多様な環境低負荷型材料設計の指針となる結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tomohiro Kubo
2. 発表標題 Controlled Polymerization of Renewable Monomers for Functional and Degradable Polymers
3. 学会等名 University of Minnesota (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomohiro Kubo
2. 発表標題 Functional and Degradable Polymers by Controlled Polymerization of Bio-Based Monomers
3. 学会等名 University of Florida (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomohiro Kubo
2. 発表標題 Ring-opening copolymerization of thiocarbonyl L-lactide for degradable polymers
3. 学会等名 American Chemical Society National Meeting Spring 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Andrea Mialdea Molina
2. 発表標題 Introducing Thionoester Linkages via Ring-Opening Copolymerization for Improved Degradability of Poly(ε-caprolactone)
3. 学会等名 72nd SPSJ Annual Meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Andrea Mialdea Molina
2. 発表標題 Thionoester Linkage Introduction via Ring-Opening Copolymerization of Lactones for Improved Degradability
3. 学会等名 71st Symposium on Macromolecules
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomohiro Kubo
2. 発表標題 Improved Degradability of Poly(Lactic Acid) by Introducing Thionoester Linkages
3. 学会等名 71st SPSJ Annual Meeting
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------