

フォトクロミックエレクトロニクスを利用した
新しいエステルフリー型分解性高分子材料の分解制御

代表研究者 奈良先端科学技術大学院大学 教授 網代広治

〔研究の概要〕

光反応性を有するシナミル基を有するエステルフリータイプのポリ(トリメチレンカーボネート) (PTMC) 誘導体を合成した。また、ベンジルアルコール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、4-(2-hydroxyethoxy) benzaldehyde および 2-(*p*-tolylloxy)ethan-1-ol などのアルコール系開始剤とポリマー構造を設計し、分子量が熱分解性および物理特性に及ぼす影響について解析した。シナミル基を有する PTMC 誘導体のホモポリマーおよびコポリマーは、分子量 7400-12300g/mol に達し、置換基を有しない場合に比べて熱分解温度は、最大で 60°C 程度向上した。また、光反応によって分子量の向上が観測された。

〔研究経過および成果〕

持続可能な地球にやさしい素材開発が求められている。特に、海洋におけるマイクロプラスチック問題を解決するためには、従来の汎用樹脂に替わる新しい高分子材料の開発が必要となる。分解性高分子材料は、種々のポリエステル類のほか、ポリトリメチレンカーボネート(PTMC)など、限られた高分子骨格しか用いられておらず、材料使用の際に必要な力学的特性や熱的特性を満足に満たすためには、新たな分解性高分子材料の開発が求められている。これらの中でも、PTMCは加水分解により二酸化炭素とジオール化合物に分解され、一般的なポリエステル化合物が酸性有機化合物を生成することと比較すると、分解しても中性を保つことが特徴である。

本研究では PTMC の特徴を活かすために、側鎖に光応答性置換基を導入する際において、分解後も酸性有機化合物を生成しないようにエステル構造を避けたエステルフリータイプの新しい PTMC 誘導体を合成した。モノマー**1** の場合では、種々の開始剤を用い末端に様々な構造を導入したポリマーを合成した

(PTMCM-MC1, PTMCM-MC2, PTMCM-MC3, および PTMCM-MC4)。また、側鎖を有しない PTMC を開始剤としたブロック共重合体も合成した (PTMCM-MC-*b*-PTMC1, PTMCM-MC-*b*-PTMC2, および PTMCM-MC-*b*-PTMC3)。これらの化学構造と分子量および分子量分布を図 1 に示す。

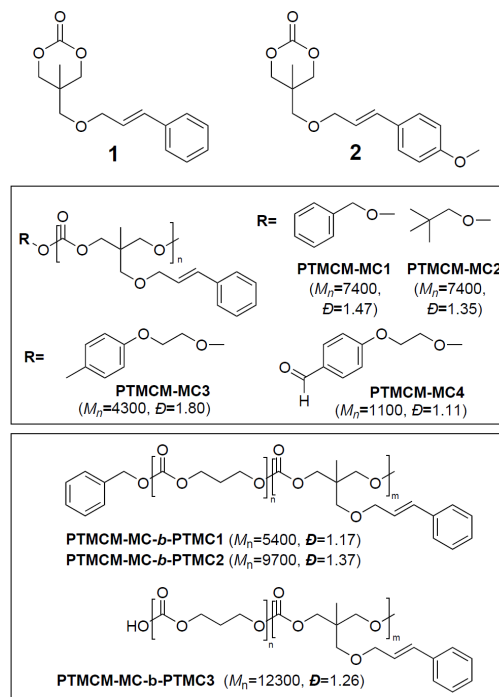


図 1. 新規モノマーと本研究において得られたポリマーの化学構造。

表 1. 新規ポリマーの熱分解温度とガラス転移温度.

Entry	Sample	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
1	PTMCM-MC1	253	-
2	PTMCM-MC2	264	8
3	PTMCM-MC3	240	0
4	PTMCM-MC4	210	-30
5	PTMCM-MC- <i>b</i> -PTMC1	221	-
6	PTMCM-MC- <i>b</i> -PTMC2	268	7
7	PTMCM-MC- <i>b</i> -PTMC3	259	8

まず、これら新規ポリマーについて、熱的特性を調べた。10%重量を損失する熱分解温度(T_{10})を熱重量分析によって、またガラス転移温度(T_g)を示差走査熱量分析によって、それぞれ測定した結果を表 1 に示す。置換基を有さない PTMC では分子量の違いにより熱的特性は様々であるが、以前の我々の分析では、 $T_g = -38^{\circ}\text{C}$, $T_{10} = 198^{\circ}\text{C}$ であった($M_n=6000$, $D = 1.5$; *ChemistrySelect* **2022**, e202104326)。この値と比較すると、同程度の分子量を有する今回得られた新規ポリマーでは、すべて $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度、熱分解温度の向上が認められた。

一方、シナモイル基の光反応性を利用した高分子反応を試みたところ、モノマー**1** から得られるポリマーはいずれもほとんど反応性を示さなかった。そこで、光反応性を高めるために *p*-位に電子供与性置換基であるメキシ基を導入したモノマー**2** を設計した。このモノマー**2** から得られたポリマーについて、紫外線光を照射し、高分子反応を試みた。光反応の前後で $^1\text{H NMR}$ 分析を比較した結果を図 2 に示す。6.0~6.5 ppm 付近に見られるシナモイル基の二重結合由来のピーク強度が減少し、シクロブタン環が形成されたと思われる、新しいピークが 3.5~3.8 ppm および 6.8

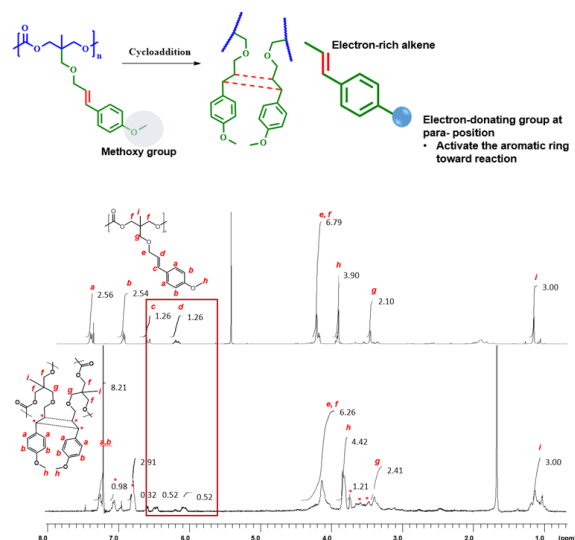


図 2. ポリ(2)の光照射による化学架橋反応と、反応前後の $^1\text{H NMR}$ スペクトル.

~7.1 ppm に確認された(図 2)。また、これらの高分子試料の分子量を測定すると、反応前の分子量($M_n=2400$, $D = 1.36$)に比べて、反応後の分子量($M_n=2900$, $D = 1.80$)はわずかに増加し、光反応による架橋反応が示唆された。

[発表論文]

1. Miguel Palenzuela, Kamolchanok Sarisuta, Marta Navarro, Narumi Kumamoto, Nalinthip Chanthaset, Julien Monot, Hiroharu Ajiro, Blanca MARTIN-VACA, Didier Bourissou, "5-Methylene-1,3-Dioxane-2-One: A First Choice Comonomer for Trimethylene Carbonate", *Macromolecules*, accepted on 21st Dec. **2022**.
2. Lee Yae Tan, Nalinthip Chanthaset, Arif Fadlan, Hiroharu Ajiro, "Synthesis of Ester-free Poly(trimethylene carbonate) Bearing Cinnamyl Moiety for Antibacterial Biomaterials Applications", *React. Funct. Polym.* submitted on 15th Dec. **2022**.