HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Molecular Design of Functional Polyesters via Ring-opening Alternating Copolymerization using Simple Organocatalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	鈴木, 涼太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16197号
Issue Date	2024-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93979
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SUZUKI_Ryota_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　鈴木　涼太

審査担当者

主査	教授	松本 謙一郎
副査	教授	佐田 和己
副査	教授	大熊 毅
副査	教授	島田 敏宏
副査	教授	佐藤 敏文
副査	准教授	山本 拓矢
副査	准教授	磯野 拓也

学 位 論 文 題 名

Molecular Design of Functional Polyesters via Ring-opening Alternating Copolymerization using Simple Organocatalysts
（シンプルな有機触媒を用いた開環交互共重合による機能性ポリエステルの分子デザイン）

ポリエステル類は汎用プラスチックから生分解性プラスチック、バイオメディカル製品など幅広い分野で利用される高分子材料であり、さらなる高機能化や応用範囲の拡大が求められている。こうした機能性ポリエステルの開発において、それらの性質や機能を高度に設計するためにはポリマーの主鎖および側鎖の構造、末端構造、分子量やトポロジーなどの様々な因子を精密に制御する必要がある。環状酸無水物とエポキシドの開環交互共重合 (ROAC) は、連鎖重合に基づく高い重合制御性に加え、二種類のモノマーの組み合わせに応じて様々な繰り返し構造を設計できることから、多様な機能性ポリエステルの合成に有効な重合法と言える。しかし、ROAC に関する先行研究の多くは、重合に適用可能なモノマー種の検討や新規触媒の探索に留まっており、優れた重合制御性を活用した機能性ポリエステルの創出は発展途上の段階にある。さらに、ROAC の触媒として広く用いられる金属錯体は、触媒の調製や取り扱いの困難さ、ポリマー中の金属残渣による環境や生体への影響などの懸念があり、有機触媒への転換が求められる。以上の背景を踏まえ、本論文は有機触媒と ROAC の利点を最大限に活用することにより、多様な機能性ポリエステルの簡便かつ精密な合成法確立を目的としている。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、分解性材料や抗菌材料などに利用されるアミノ基含有ポリエステル (APE) について、ROAC を用いた簡便かつ汎用的な合成手法の確立を行った。具体的には、三級アミノ基を有するエポキシドモノマーとしてグリシジルアミンを用い、環状酸無水物との ROAC を検討した。触媒にアルカリ金属カルボン酸塩およびホスファゼン塩基を用いて共重合を行った結果、環状酸無水物とグリシジルアミンが交互に配列したポリエステル (poly(cyclic anhydride-*alt*-glycidylamine) を得ることに成功した。本重合はアルコール開始剤やモノマーに用いる環状酸無水物、グリシジルアミンを変更することにより、得られる APE の構造や物性の制御、末端官能基の導入を達成した。さらに、本重合に用いるグリシジルアミンの一部をアルキレンオキシドやグリシジルエーテルに変更することにより、ポリマー中のアミノ基の割合を制御することにも成功した。本手法は分子構造、物性、アミノ基の導入率などの異なる幅広い APE を精密合成できる普遍的な合成手法と言える。

続いて、筆者は医療用途やコーティング剤、触媒担体などに利用される多分岐ポリエステルの合成を目指した。本目的達成のため、重合の成長末端として作用するカルボキシ基を有する環状酸無水物 (トリメリット酸無水物) を用いた ROAC を行った。アルカリ金属カルボン酸を触媒に用い、アルキレンオキシドまたはグリシジルエーテルとトリメリット酸無水物の ROAC を行った結果、トリメリット酸無水物が三官能性モノマーとして作用することにより高度に分岐した交互共重合体が得られることを明らかにした。本重合では、アルコール開始剤やエポキシドモノマーを変更することにより、得られる多分岐ポリエステルの構造や物性の調節、末端官能基の導入にも成功した。さらに、本重合

をセルフスイッチ重合へ拡張するため、環状エステルである L-ラクチドを第三成分とした三元系共重合を行った。その結果、ROAC が進行した後、自動的に L-ラクチドの開環重合へと切り替わり、core-shell 型ブロック共重合体が得られることを確認した。以上より、ROAC に基づいた精密かつ汎用な多分岐ポリエステルの新規合成手法を確立した。

最後に、筆者はセルフスイッチ重合の知見を基に、ポリエステル系ホットメルト接着剤の簡便合成を目指した。具体的には、アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用い、環状酸無水物、エポキシド、L-ラクチド (LLA) の三元系共重合を行うことにより、ブロック共重合体 (poly(cyclic anhydride-*alt*-epoxide)-*block*-poly(LLA)) をワンステップ合成し、ラップせん断試験によって接着性能を評価した。ポリマー構造と接着性能の相関解明を目的とし、繰り返し構造や各セグメントの割合、分岐構造、合計分子量を変化させた種々のブロック共重合体を合成した。その結果、分子量の向上や分岐構造の導入が接着性能に大きな影響を与えることが明らかとなり、市販のホットメルト接着剤と同程度の接着強度を達成した。

これを要するに、筆者はアルカリ金属カルボン酸塩やホスファゼン塩基というシンプルかつ安全な触媒を用いた ROAC により、構造が高度に制御された機能性ポリエステルの簡便かつ汎用的な合成手法を確立した。さらに、様々な構造パラメーターと材料特性との相関を評価することにより、ポリエステル材料の分子デザインにおいて重要な知見を与えた。これらの成果は非分解性プラスチックの代替材料やバイオベース接着剤、強靭なエラストマー材料やバイオメディカル材料といった幅広いポリエステル材料の開発に大きく貢献することが強く期待される。よって、筆者は北海道大学 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。