

分解・劣化・安定化の精密材料科学  
2021 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

野村 琴広

東京都立大学 大学院理学研究科  
教授

機能集積型バイオベースポリマーの創製・分解・ケミカルリサイクル

主たる共同研究者:

平野 寛 (大阪産業技術研究所 物質・材料研究部 総括研究員)

平野 雅文 (東京農工大学 大学院工学研究院 教授)

## 研究成果の概要

本課題は豊富な非可食の植物資源から分解・再利用可能な高分子機能材料の開発、特に高性能分子触媒による精密重合(オレフィンメタセシス重合とタンデム水素化、ポリマー末端の定量的な能基化)を基盤とする高分子機能材料の開発とポリマーの選択的な結合切断と高効率物質変換を基盤とするファインケミカルズの合成手法の開発に関する。2022年度は2021年度の成果を基盤に研究に取り組み、以下の主要な成果を得た。

(1) 植物油とグルコースから誘導される両末端にオレフィン二重結合を有する対称型のジエステルを構成単位とする非共役ジエンモノマーにおいて、イオン性液体中でのルテニウム触媒による非環式ジエンメタセシス(ADMET)重合とつづくタンデム水素化手法、またはモリブデン触媒による重合手法により、従来手法より高分子量ポリマーの合成が可能となった(数平均分子量で45,000-50,000、既報は1万程度)。フィルムの引張特性(引張強度や破断伸び)への分子量効果が顕著に現れ、特にモリブデン触媒で合成した数平均分子量が45,000以上の(10-ウンデセン酸とイソソルビドとのジエステルからなる)ポリマーでは、汎用材料より優れたフィルム特性を示した。

(2) ポリエステルのアルコール分解(トランスエステル化)を進行させる高性能触媒群(酸化カルシウム触媒、ランタン錯体触媒やチタン錯体触媒)を開発した。この種の触媒では、PETも含めた各種ポリエステルの分解が可能で、酸・塩基フリー条件下、アルコールと混合・加熱により、定量的な選択率でモノマーに変換できる。チタン触媒では、市販の脂肪族ポリエステル、ポリ(ブチレンアジペート)、とエタノールとの反応でモノマーに分解後、再びエタノールを留去しながら重合が可能で、分解・再重合の前後で分子量変化は見られなかった(Closed Loop One Pot Depolymerization, Re-polymerization)。

### 【代表的な原著論文情報】

1) X. Wang, W. Zhao, K. Nomura, "Synthesis of high molecular weight biobased aliphatic polyesters by acyclic diene metathesis polymerization in ionic liquids", ACS Omega, 8, 7222-7233 (2023).

DOI : 10.1021/acsomega.3c00390

2) K. Nomura, T. Aoki, Y.; Ohki, S. Kikkawa, S. Yamazoe, "Transesterification of methyl-10-undecenoate and poly(ethylene adipate) catalyzed by (cyclopentadienyl)titanium trichlorides as model chemical conversions of plant oils and acid-, base-free chemical recycling of aliphatic polyesters", ACS Sustainable Chem. Eng., 10, 12504-12509 (2022).

DOI : 10.1021/acssuschemeng.2c04877

3) S. Sudhakaran, S. M. A. H. Siddiki, B. Kitiyanan, K. Nomura, "CaO catalyzed transesterification of ethyl 10-undecenoate as a model reaction for efficient conversion of plant oils and their application to depolymerization of aliphatic polyesters", ACS Sustainable Chem. Eng., 10, 12864-12872 (2022).

DOI : 10.1021/acssuschemeng.2c04287

4) R. Abe, N. Komine, K. Nomura, M. Hirano, "La(III)-Catalysed degradation of polyesters to monomers via transesterifications", Chem. Commun., 58, 8141-8144 (2022).

DOI : 10.1039/D2CC02448A