

氏名（本籍） ^{あら}新 ^い井 ^り理 ^え恵（埼玉県）
 学位の種類 博士（工学）
 学位記番号 乙第 966 号
 学位授与の日付 2018 年 3 月 19 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当
 学位論文題目 二酸化炭素と末端エポキシドの交互共重合体の合成と物性

論文審査委員 （主査）教授 杉本 裕
 教授 斎藤 慎一 教授 椎名 勇
 教授 近藤 行成 准教授 河合 英敏

論文内容の要旨

1. 緒言

二酸化炭素（CO₂）は温室効果ガスとされ、排出量の削減が求められている。自然界において CO₂ は植物の光合成に使用され、有機物の炭素骨格を構築するための原料である。有機合成化学においても CO₂ を原料とする様々な合成が研究されてきた。高分子合成の分野では 1969 年に CO₂ とエポキシドの交互共重合によるポリカルボナートの合成が報告され（図 1）¹⁾、それ以来、この反応に有用な触媒やエポキシドの研究が行われてきた。この反応ではエポキシドの種類を変えることで様々な物性のポリカルボナートが得られる。エポキシドには内部エポキシドと末端エポキシドがある。一般的に、CO₂ と内部エポキシドの反応性は低いため、CO₂ との交互共重合体の合成に制限がある。対照的に、末端エポキシドは内部エポキシドより反応性が高く、様々な末端エポキシドが CO₂ との交互共重合に使用されてきた。そこで、本研究では CO₂ 由来ポリカルボナートの利用範囲を広げることを目的とし、末端エポキシドとの交互共重合体を合成し、生成コポリマーの物性を調べることにした。

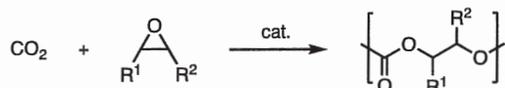


図 1. CO₂ とエポキシドの交互共重合.

2. 高いガラス転移温度を有する CO₂ 由来ポリカルボナートの合成²⁾

高分子材料の特徴の一つにガラス転移温度 (T_g) がある。CO₂ とプロピレンオキシド (PO) の交互共重合体であるポリ (プロピレンカルボナート) (PPC) の T_g は 30~45 °C であり、成形材料として使用することはできない。一般的に、ポリマー側鎖に剛直で高い置換基を導入すると、より高い T_g のポリマーが得られることが知られている。末端エポキシドの側鎖に剛直で高い置換基を導入することで、より高い T_g の CO₂ 由来ポリカルボナートを合成できると考えた。エポキシドの側鎖として *tert*-ブチル (*t*Bu)、シクロヘキシル (Cy)、2-ノルボルニル (NB)、1-アダマンチル (Ad) 基を導入した共重合体を合成し (図 2)、示差走査熱量計 (DSC) により得られたコポリマーの T_g を測定した。側鎖の置換基が高くなるにつれて重合反応の速度は遅くなった。CO₂ とエポキシドの交互共重合では副生成物として五員環カルボナートが生成する。この五員環カルボナートは熱力学的に安定であるため、開環重合反応が生じない。*t*Bu 基や Ad 基が側鎖にあると、その高高さのため、ポリマー成長末端からのバックバイティング反応が生じにくくなり、五員環カルボナートの生成が抑えられているようであった。そのため、*t*Bu 基や Ad 基を側鎖に有するエポキシドとの交互共重合では、反応速度は遅いものの、効率良くモノマーをコポリマーへ変換できることがわかった。得られたポリカルボナートの DSC 測定の結果は側鎖のアルキル基が剛直で高いほど T_g が高くなることを示した。そして、ポリ (アダマンチルエチレンカルボナート) の T_g は 157.5 °C であり、この値は、CO₂ と末端エポキシドとの交互共重合で合成されたポリカルボナートの中で最も高い値であった。

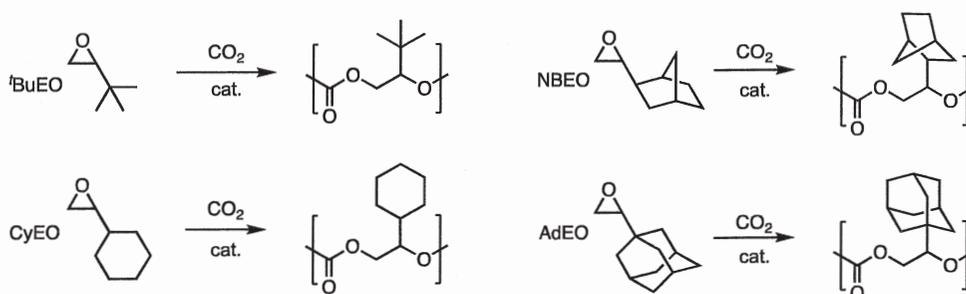


図 2. CO₂ と剛直で高い置換基を有するエポキシドの交互共重合。

3. CO₂ とエピハロヒドリンの交互共重合³⁾

エチレンカルボナートのような高極性有機溶媒はリチウムイオン電池の電解質として利用されている。しかし、液体の電解質は電池が破損した場合に漏れ出すおそれがあるため、

固体電解質の開発が行われている。CO₂ 由来ポリカルボナートの側鎖に極性基を導入することで固体電解質に利用できるかと期待した。しかし、極性基としてイオン性基を導入したエポキシドと二酸化炭素の共重合反応は進行しないと考えられる。そこで、①脱離基を有するエポキシドであるエピハロヒドリンとの共重合体を合成し、②高分子反応により側鎖を第4級オニウム塩化する方法で目的のポリカルボナートの合成を試みた (図 3)。エピハロヒドリンとしてエピクロロヒドリン (ECH) またはエピプロモヒドリン (EBH) を用いた。モノマーに ECH を使用するとグルタル酸亜鉛 (ZnGA) に触媒される CO₂ との共重合反応が進行することがわかった。続く高分子反応の段階において、末端基からの解重合が進行しないようにするため、得られたポリ ((クロロメチル) エチレンカルボナート) の末端基をピバル酸クロリドでエンドキャッピングした。クロロ基よりも脱離能の大きいプロモ基を有する EBH と CO₂ の共重合は進行しなかった。

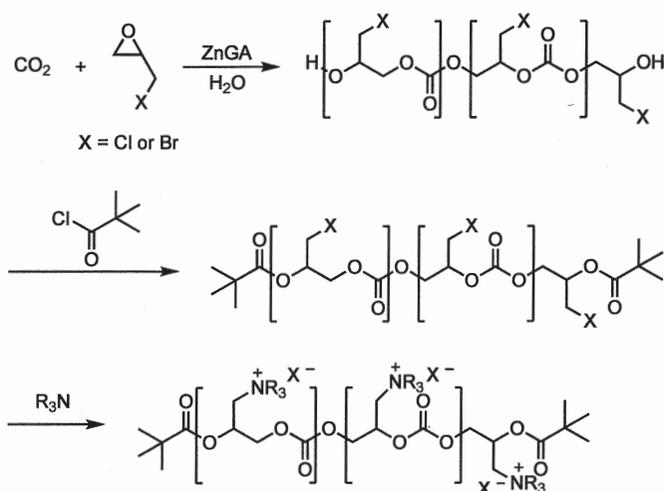


図 3. 第 4 級オニウム塩を側鎖に有する CO₂ 由来ポリカルボナートの合成.

4. シンナモイル基を導入したポリ (プロピレンカルボナート) の合成と光反応による架橋
 高分子をリサイクルする方法にはサーマル、ケミカル、マテリアルリサイクルがある。資源を有効利用するためにはケミカルリサイクルやマテリアルリサイクルが望ましい。しかし、三次元的に架橋された網目状高分子は不溶・不融であるため、そのようなりサイクルが難しい。そこで架橋高分子の架橋部位を可逆的に結合-切断できる構造が提案されてきた。本テーマでは架橋-脱架橋可能な反応性部位を PPC に導入し、架橋前後の溶解性について調べた。可逆的な架橋方法として光反応性基に着目した。光反応性基を有するエポキシドと

してケイヒ酸グリシジル (GC) を用いた (図 4)。はじめに、CO₂ と GC の交互共重合を触媒する金属錯体の探索を行い、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリナトコバルトクロリド ((TPP)CoCl) がこの共重合を触媒することがわかった。次に、(TPP)CoCl を触媒に用いて CO₂、PO、GC の三元共重合反応を行った。PO と GC の初期濃度を変えることで PPC ユニットとポリ ((シナモイルオキシメチル) エチレンカルボナート) (PCiEC) ユニットを含む三元共重合体を合成した。最後に、得られた三元共重合体の光反応性と光反応後の溶媒への溶解性について評価した。三元共重合体にハンディ型 UV ランプ (λ=254 nm、6 W) を使用して光照射を行った。光照射後のポリマーに THF を加えると、不溶性物質が生じた。この結果より、光反応によりシナモイル基が二量化することで網目状構造を形成し、可溶性であったポリカルボナートを不溶性に変換できたことを確認した。

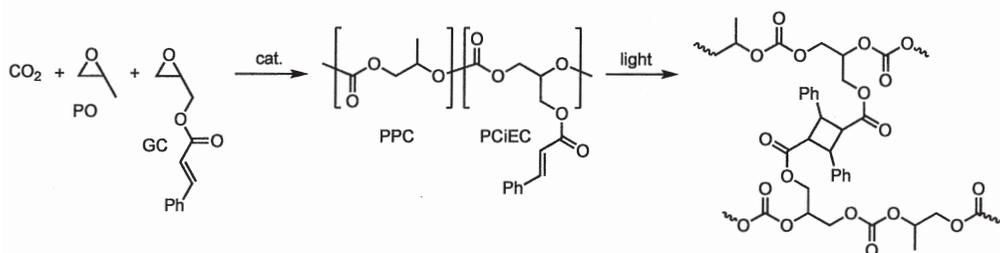


図 4. CO₂、プロピレンオキシド、ケイヒ酸グリシジルの三元共重合体の合成と光反応による架橋。

5. 結言

本研究では CO₂ と末端エポキシドの交互共重合により、高い T_g 、または反応性基を有する、または不溶性の CO₂ 由来ポリカルボナートを合成し、それらの物性について報告した。これらの結果は、CO₂ 由来ポリカルボナートの利用範囲を広げることを可能とするものである。

1) Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210–220.

2) Arai, R.; Seto, K.; Bell, A.; Sugimoto, H. *Polym. J.* 受理.

3) 早野重孝, 新井理恵, 杉本裕 *高分子論文集* **2017**, *74(6)*, 534–541.

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文は、全8章により構成されている。

第1章には、学位論文研究の背景や位置付け、問題提起と解決策の着想、実際に行った実験の概要などが記載されている。本論文の主要な題材である、二酸化炭素を直接的な合成原料の一つとする高分子合成反応、すなわち、二酸化炭素とエポキシドの交互共重合による脂肪族ポリカルボナートの合成に関し、これを対象とする研究の歴史的経緯が説明されている。また、この反応から得られる交互共重合体である脂肪族ポリカルボナートの特徴を紹介するとともに、実社会・実生活における用途を考慮した際の物性的欠点を指摘することにより、問題を提起している。

本論文の主要部分となる第2章から第4章では、第1章で示された脂肪族ポリカルボナートの実用化上の問題点に対する解決策として、三つのアイデアとそれらを実証するための検討課題、及び実際に行われた実験の内容と結果が、それぞれ述べられている。

第5章では、学位論文の全貌が纏められ、本論文の包括的な結論が述べられている。第6章は実験項の記述、第7章は参考文献、第8章は謝辞である。

論文査読による予備的な審査に続き、2回の非公開審査と1回の公開審査（公聴会）では、研究課題に直接的に関係する第2章から第5章までの記載内容に関し、質疑応答による口述試験を行った。以下に審査の詳細を、論文の章立てに基づいて記す。

第2章において学位申請者は、樹脂材料の実用途において重要な基礎物性の一つであるガラス転移温度に着目し、ガラス転移温度の高温化による耐熱性の向上により、二酸化炭素由来脂肪族ポリカルボナートの用途拡大を狙う戦略を提案している。具体的には、嵩高い側鎖を導入することにより、高ガラス転移温度を示すポリマーを得ようとするものである。ポリマー合成原料として、末端エポキシドに分類されるもののうち、嵩高く剛直な置換基を導入した4種類のエポキシドを選び、それらと二酸化炭素から効率よくポリカルボナートを得るための触媒系や反応条件の最適化を行い、それぞれからポリカルボナートを得る手法を確立したことが述べられている。さらに、合成されたポリカルボナートのガラス転移温度を測定し、目論見どおり置換基が嵩高さに相応してガラス転移温度が高くなることを実証し、実験実施時では世界最高値であったと示されている。

これらの記述に対し、口頭試問により、実験の詳細と妥当性や考察と結論に至る論理性に関する審査を行った。ポリカルボナートの分子量評価データと対象サンプルとの比較において、複数の質問があり、それらに対して妥当な回答が返された。

第3章では、絶縁体である樹脂材料に導電性を付与することにより、用途拡大を図ろうとする試みについて、着想に至る経緯と実証実験の結果が述べられている。直接的にイオン性官能基を有するポリマーを合成することは、事実上、不可能であることから、一旦、ポリカルボナートを二酸化炭素とエピハロヒドリンから合成し、重合後側鎖変換反応により第4級アンモニウム基を有するポリマーが合成された。また、得られたポリ

マーの表面抵抗値の測定により、イオン性側鎖の導入による大幅な導電性の向上が見られたことが明らかにされた。

本章に関する口頭審査では、ポリマー構造と電気伝導度との相関性を中心に、細部に亘っての質疑があり、申請者は補足データや参考文献を紹介しながら適切に応答した。

第4章は、物理刺激に応答する可逆的架橋反応が可能となる反応性側鎖をポリマーに導入し、機械的強度の向上と使用・廃棄後の再利用の容易さを確保しようとする作業仮説に基づき、一連の実験が述べられている。まず、グリシドールとケイ皮酸から誘導されるエポキシドを二酸化炭素とともにポリマー化した。次に、得られたポリマーをフィルム状に成形後、紫外線照射による架橋が試みられた。架橋反応の成否は、ポリマーの溶解性の変化により判断され、微量ながらも不溶性部を得たことから、所望の架橋反応が進行したと結論づけられている。

これらの結果に対し、審査委員からは、架橋度の低さを中心に質疑があり、申請者は弱い光源を用いたことと光照射に伴う試料表面の着色に起因すると考えられる深層部における光反応の効率の低下を原因とする考察を説明し、審査委員から肯首を得た。

以上の審査により、本論文が学術的にも実用的にも有用な知見を得られたことを示していると判断されたことから、博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。