

論文の要約

氏名 新井 理恵

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。

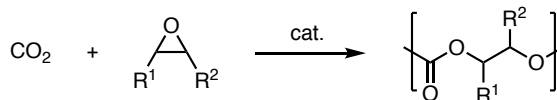


図 1. CO₂ とエポキシドの交互共重合.

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嵩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嵩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。側鎖の置換基が嵩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、その嵩高さのため、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嵩高いほど 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。

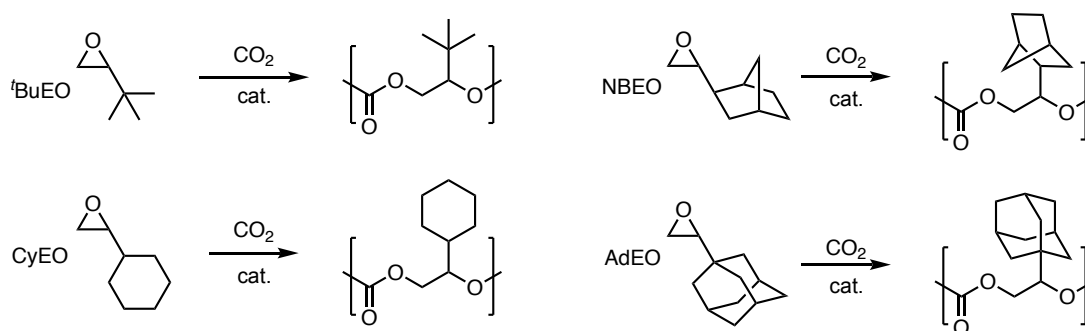


図 2. CO₂ と剛直で嵩高い置換基を有するエポキシドの交互共重合.

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)またはエピブromo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ブromo基を有するEBHとCO₂の共重合は進行しなかった。

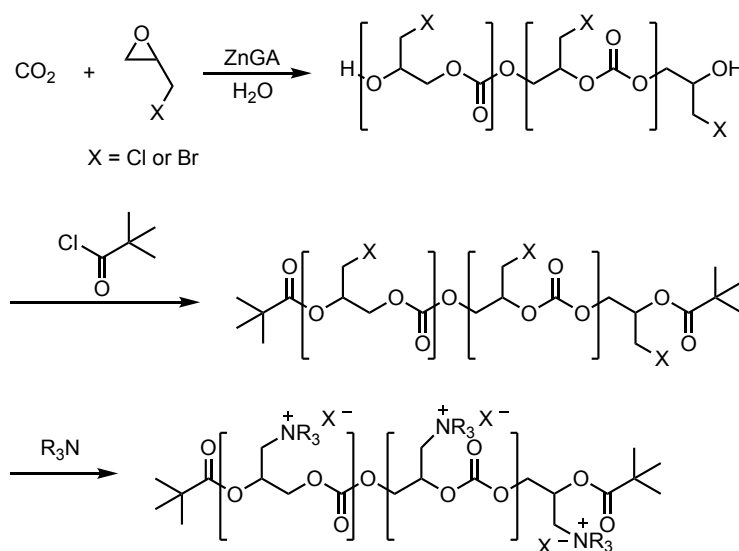


図3. 第4級オニウム塩を側鎖に有するCO₂由来ポリカルボナートの合成。

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、そのようなリサイクルが難しい。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((シン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、光反応によりシン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。

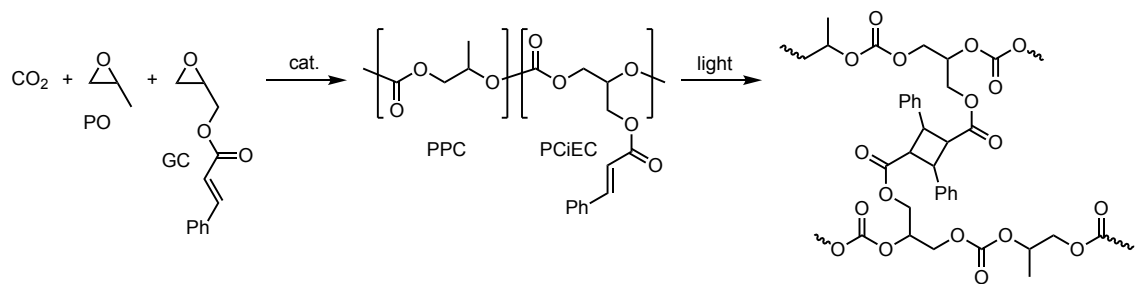


図 4. CO₂、プロピレンオキシド、ケイヒ酸グリシジルの三元共重合体の合成と光反応による架橋.

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が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.