

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02757

研究課題名(和文) 脱石油・二酸化炭素資源化を加速する環境対応・多用途二酸化炭素ポリマー

研究課題名(英文) Environmentally-friendly versatile carbon-dioxide derived polymers to accelerate extrication from petroleum dependence and carbon dioxide recycling

研究代表者

杉本 裕 (Sugimoto, Hiroshi)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：20271330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素とエポキシドの交互共重合により合成される脂肪族ポリカーボネートの研究において、種々の含酸素側鎖官能基を有する構造をデザインし、それぞれの原料化合物となるエポキシドの合成効率よく二酸化炭素との共重合を進行させる金属錯体触媒の選定、および重合後の脱保護の条件検討を中心に実験を重ねた。

最も実験が進んだ構造のエポキシドからは、平均分子量1万程度のポリマーを合成することに成功し、さらに、導入した側鎖官能基の約70%において保護基を切断し、ポリマーを水溶性化することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素を直接原料として合成される脂肪族ポリカルボネートの性能の向上、特に親水性・水溶性の付与に関する検討を実施した。親水性・水溶性をもたらす側鎖含酸素官能基の導入に際し、ポリマー合成時の重合反応の制御や重合後の脱保護反応の条件は、主鎖構造の分解反応等と競合する関係にあるため、完璧な条件を整えるまでには至らなかったが、一定の範囲においてはポリカルボネートの水溶性化を実現できた。このことは、単に機能性材料としての用途範囲を拡大することに留まらず、環境漏洩時(海洋上)における自然の中での分解性・無害化にも繋がる重要な知見であるといえる。

研究成果の概要(英文)：In the study of aliphatic polycarbonates synthesized by alternate copolymerization of carbon dioxide and epoxides, we designed structures with various oxygen-containing side chain functional groups, synthesized epoxides as starting compounds for each, and efficiently combined them with carbon dioxide.

Experiments were carried out mainly to select the metal complex catalyst that promotes copolymerization and to examine conditions for deprotection after polymerization. From the epoxide with the most experimentally advanced structure, we succeeded in synthesizing a polymer with an average molecular weight of about 10,000, and further cleaved the protective groups at about 70% of the introduced side chain functional groups to make the polymer water-soluble.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：二酸化炭素 エポキシド 交互共重合 ポリカルボネート 親水性高分子 分解性高分子

1 . 研究開始当初の背景

二酸化炭素を直接原料とする合成反応に、二酸化炭素とエポキシドとの反応による炭酸エステル(環状体やポリマー)の合成がある。低分子量の炭酸エステル類(脂肪族炭酸エステル、芳香族炭酸エステル、カルバミン酸エステル等)は、医薬・農薬や樹脂材料の合成原料、あるいは非水系電解液や燃料添加剤として、多様な用途に利用されている重要な有機化合物である。ところが、ごく最近、エチレンオキシドに加えてプロピレンオキシドも特定化学物質に指定されたため、我々も含め、二酸化炭素とエポキシドとの反応に関する研究に携わる研究者らは、エポキシドを利用しない新たな二酸化炭素変換反応の開拓を迫られている。

一方、類似の反応に、二酸化炭素とエポキシドとの交互共重合による脂肪族ポリカーボネート(以下、二酸化炭素ポリマー)の合成がある。二酸化炭素ポリマーは、脱石油・二酸化炭素資源化と環境負荷の低減を同時に満たす魅力ある樹脂材料である。ながら、二酸化炭素の低い反応性による生産性の低さや、一般的なエポキシド(エチレンオキシドやプロピレンオキシド)から合成される二酸化炭素ポリマーの性能の低さ(プラスチック成形材料として用いるには若干軟らかい、など)から、広く社会実装されるには至っていない。そこで性能の向上や用途の開発が待望されており、本研究では、二酸化炭素ポリマーを親水性化・水溶性化することで、それを解決することとした。

2 . 研究の目的

本研究は、持続可能な化学工業と社会基盤の構築に不可欠な、非石油資源に基づく有機合成プロセスの確立をめざし、二酸化炭素から直接的に合成される二酸化炭素ポリマーの実用化を促すための新たな構造・性質・機能の二酸化炭素ポリマーを開発する目的とする。

二酸化炭素ポリマーの優位的かつ加速的な実用化のため、シンプルな構造的修飾のみで高性能化・多機能化することを最優先に本研究に着手した。具体的には、生分解性・高吸水性樹脂を始め、固体電解質、生分解性接着剤、二酸化炭素固定用樹脂など、複数の側鎖ヒドロキシ基を導入するだけで多面的な用途展開を期待できる二酸化炭素ポリマーを創出しようとするものである。

3 . 研究の方法

我々のアイデアと競合する文献既知のものとは異なる構造の水溶性・親水性二酸化炭素ポリマーを合成すべく、種々の含酸素側鎖官能基を有するポリマーをデザインし、それぞれの原料化合物となるエポキシド(重合反応の阻害を割けるため含酸素側鎖官能基を保護)の合成、効率よく二酸化炭素との共重合を進行させる金属錯体触媒の選定、および重合後の脱保護の条件検討を中心に実験を重ねた。

しかし、研究の当初に計画していた構造の二酸化炭素ポリマーを得るための原料エポキシドによる実験検討では、共重合反応の最適条件の探索は順調に進んだものの、その後の脱保護反応(側鎖の酸加水分解反応)が想像していた以上に難しく、酸性条件を強めればポリマーの主鎖構造も壊れ、弱めれば脱保護がなかなか進まないという状況に陥った。そこで、その検討を続けながらも、(後に比較として着手することを計画していた)他の構造のエポキシドも並行して検討することにした。また、環境漏洩時に二酸化炭素ポリマーの加水分解を促進する「トリガー」となる構造の選定と二酸化炭素ポリマーへの埋め込みについても実験的検討を始めることとした。

4 . 研究成果

最も実験が進んだ構造のエポキシドからは、平均分子量が数千から1万程度の二酸化炭素ポリマーを合成することに成功し、さらに脱保護反応により導入した含酸素側鎖官能基の約70%において保護基を切断することができた。親水性・水溶性をもたらす側鎖含酸素官能基の導入に際し、ポリマー合成時の重合反応の制御や重合後の脱保護反応の条件は、主鎖構造の分解反応などと競合する関係にあるため、完璧な条件を整えるまでには至らなかった。

さらなる構造の検討を行うため、いずれも側鎖に環状または非環状のアセタール構造をもつ7種類のエポキシドのうち、5種類のエポキシドの合成した。続いて、5種類のうち比較的早期に合成が完了した4種類を二酸化炭素と共重合させる実験へ供した。

これらのうちの2種類のエポキシドはこれまでの他のエポキシドと同等の重合性を示し、重合度に差はあるものの相当する二酸化炭素ポリマーが得られた。合成した2種類のポリマーの脱保護反応(酸加水分解反応)では、成否が大きく分かれ、一方は主鎖構造も分解し、他方からは主鎖構造を大きく損なうことなく脱保護後のポリマーを得ることができた。

ここまでの実験的な検討により、選択する側鎖含酸素官能基の構造によりバラツキはあるものの、検討した構造の大半において、十分な重合度の二酸化炭素ポリマーの合成と、脱保護反応に

よる親水性化・水溶性化を達成することができ、その後の検討（本課題の後継課題も含む）へと進めることができた。今後は水溶性二酸化炭素ポリマーの用途拡大と海洋分解性の可能性を調べるとともに、より精密に共重合や保護・脱保護を行うことが可能となる構造設計と反応条件の最適化の検討も合わせて進める予定である。

なお、我々が独自に開発し主に利用していた、二酸化炭素・エポキシド交互共重合用触媒であるコバルトポルフィリン錯体系触媒は、さまざまなエポキシドに提要することができるが、グリシジルエーテル型エポキシドに対しては活性や反応選択性が低いことが示唆されたため、含酸素側鎖を有する二酸化炭素ポリマーの合成には不向きであった。現在は二酸化炭素ポリマーの性能向上を先に手がけているため開発が遅れているが、今後は二酸化炭素とグリシジルエーテル型エポキシドとの交互共重合をも精密に制御できる重合触媒を探索する必要がある。

一方、本研究においては、保護された側鎖をもつ二酸化炭素ポリマーに対して行う重合反応後の側鎖脱保護の脱保護率が100%に到達しない結果も想定・考慮し、並行して他の構造のポリマー、たとえば合成時には疎水性であるものの海洋中（廃棄後、汚染問題の原因）で加水分解等を受けることにより親水性化する「トリガー」を有するもの、などの合成にも着手したが、残念ながら成果と呼べるほどの結果を得るまでには至らなかった。

さらに、二酸化炭素ポリマーの剛直化（ガラス転移温度の向上）では、側鎖をかさ高くするとの方針の下で二酸化炭素ポリマーを合成すると、対応する原料エポキシドと二酸化炭素との反応が遅くなり、生産性が下がるとのデメリットがあった。しかし、かさ高い側鎖とエポキシド部位との間に適度なリンカーを挟む、あるいは「かさ高過ぎない」側鎖を選ぶ、等の対策が功を奏し、モノマー・エポキシドの反応性の低下の防止と二酸化炭素ポリマーの高ガラス転移温度を両立させることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Honda Masayoshi, Nakamura Ryo, Sugimoto Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Copolymerization of carbon dioxide and oxetane catalyzed by aluminum porphyrin complex system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 3122 ~ 3130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20210536	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Honda Masayoshi, Ebihara Takuya, Ohkawa Tomoya, Sugimoto Hiroshi	4. 巻 53
2. 論文標題 Alternating terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide, and various epoxides with bulky side groups for the tuning of thermal properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 121 ~ 127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00412-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 本田 正義, 榊田 剛, 杉本 裕	4. 巻 32
2. 論文標題 二酸化炭素の有効利用 (CO2を原料とする化学品製造技術)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 クリーンテクノロジー	6. 最初と最後の頁 28 ~ 33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 本田 正義, 杉本 裕	4. 巻 70
2. 論文標題 CCUSにおけるCO2の利用 - CO2を工業原料へ -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 工業材料	6. 最初と最後の頁 81-85
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 本田 正義, 杉本 裕	4. 巻 19
2. 論文標題 CO2の有効利用技術の動向と展望	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 環境浄化技術	6. 最初と最後の頁 10-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 本田 正義, 杉本 裕	4. 巻 69
2. 論文標題 二酸化炭素とエポキシドの交互共重合における最新動向	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 未定
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 本田 正義, 野村 麟, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [90] 側鎖に種々の単環式シクロアルキル基を持つエポキシドの共重合と熱物性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 不破 歩惟, 野村 麟, 本田 正義, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [91] 二酸化炭素とエポキシドの交互共重合における多様な分岐アルキル側鎖が共重合速度及び共重合体の熱物性に与える影響の比較
3. 学会等名 第70回高分子子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 不破 歩惟, 小山内 南葉, 本田 正義, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [92] 二酸化炭素とさまざまな環状側鎖を有するエポキシドとの交互共重合の反応速度と生成共重合体の熱物性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ko Okuda, Takuya Ebihara, Tomoya Ohkawa, Masayoshi Honda, Hiroshi Sugimoto
2. 発表標題 Improving of polymerization rate and tuning of glass transition temperature by alternating terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide and epoxide with adamantyl group
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masayoshi Honda, Ryo Nakamura, Hiroshi Sugimoto
2. 発表標題 Copolymerization of carbon dioxide and oxetane catalyzed by aluminum porphyrin complex system
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 屋田 洸, 不破 歩惟, 本田 正義, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [93] 二酸化炭素と種々の分岐側鎖を有するエポキシドの共重合と生成コポリマーの物性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小山内 南葉, 不破 歩惟, 本田 正義, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [94] 二酸化炭素・エポキシド共重合におけるモノマー反応性とコポリマー物性に与える脂肪族側鎖と芳香族側鎖の比較
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 亮, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [83] アルミニウムポルフィリン錯体系触媒による二酸化炭素とオキセタンの共重合
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 海老原 拓弥, 齊藤 遼, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [84] 側鎖に複数のヒドロキシ基を有する二酸化炭素由来の親水性脂肪族ポリカルボナートの合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本田 正義, 中村 亮, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [85] アルミニウムポルフィリン錯体を触媒とする二酸化炭素・オキセタン共重合の制御
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 海老原 拓弥, 本田 正義, 杉本 裕
2. 発表標題 金属錯体による共重合反応の制御 [86] 側鎖カテコール基を有する二酸化炭素由来脂肪族ポリカルボナートの合成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大川 智也, 海老原 拓弥, 本田 正義, 杉本 裕
2. 発表標題 二酸化炭素・エポキシド交互共重合におけるモノマーのかさ高さと反応性の関連
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本 裕
2. 発表標題 二酸化炭素を直接原料とする高分子の合成
3. 学会等名 高分子学会・第28回ポリマー材料フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 杉本 裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 351
3. 書名 カーボンニュートラルを目指す最新の触媒技術	

1. 著者名 杉本 裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 342
3. 書名 二酸化炭素有効利用技術	

1. 著者名 杉本 裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー	5. 総ページ数 262
3. 書名 CO2の分離回収・有効利用技術	

1. 著者名 杉本 裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 266
3. 書名 CO2分離回収貯留及び有効利用技術～脱炭素社会での企業対応/CCS・CCUS/排出量計算	

1. 著者名 本田 正義, 杉本 裕 (共著の一部を担当)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 550
3. 書名 生分解, バイオマスプラスチックの開発と応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------