

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05599

研究課題名(和文) 脂肪族ポリカルボナートを連結したブロック共重合体の開発と材料特性の解明

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Block Copolymers with Aliphatic Polycarbonates

研究代表者

中野 幸司 (Nakano, Koji)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70345099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エポキシドと二酸化炭素との交互共重合により合成される脂肪族ポリカルボナート(APC)を一つのブロックとするブロック共重合体の合成法の開発について検討した。APCをマクロ開始剤とするビニルモノマーのカチオン重合やAPCをマクロ連鎖移動剤とするシクロアルケンの開環メタセシス重合によって、対応するブロック共重合体を合成できることを明らかにした。また、APCとポリメタクリル酸メチルやポリスチレンとのブロック共重合体が相容化剤として機能し、ブレンド材料の力学特性が向上することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

APCに対して様々な重合が適用可能であり、広範なブロック共重合体を提供できることが示された。本成果は、APCのみならずポリエステルなど他のポリマーを導入したブロック共重合体の合成にも適用可能であると予想され、新たな研究の創造が期待できる。また、ブロック共重合体がポリマーブレンドの相容化剤として機能することも見出したことから、APCを基盤とする材料開発に大きく貢献すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the synthetic methods to prepare the block copolymers with aliphatic polycarbonate (APC) units, which is obtained by the alternating copolymerization of epoxides and carbon dioxide. The cationic polymerization of vinyl monomers with the APC macroinitiator and the ring-opening metathesis polymerization of cyclic alkenes with the APC macro-chain transfer reagent successfully gave the corresponding block copolymers. In addition, the APC/poly(methyl methacrylate) (PMMA) and APC/polystyrene (PSt) block copolymers were found to serve as compatibilizer for APC/PMMA and APC/PSt blends. The polymer blends containing the corresponding block copolymer demonstrated higher mechanical properties than those without the block copolymer.

研究分野：有機・高分子合成化学，有機材料化学

キーワード：ブロック共重合体 エポキシド 二酸化炭素 ビニルポリマー カチオン重合 開環メタセシス重合
ポリマーブレンド

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エポキシドと二酸化炭素 (CO₂) の交互共重合によって、脂肪族ポリカルボナート (APC) が得られる。この APC は、化成品の原料として有効利用が望まれる CO₂ を原料とするため、持続可能な社会に貢献する高分子材料として注目されている。これまでの研究でガスバリア性や生分解性などの特長が明らかとなっているが、ガラス転移温度や力学強度が低いという側面もあり、APC 単独での用途展開は著しく制限されている。

そこで近年、ブロック共重合体やポリマーブレンドなど、異種高分子との複合化による材料開発が試みられている。例えば、ブロック共重合体として、ポリエーテルやポリスチレンを連結したものが合成されている。これらは、APC 単独では発現しないマイクロ相分離構造を形成する。また、ブレンド系としては、ポリプロピレンやポリメタクリル酸メチル (PMMA) とのブレンドが検討されており、APC 単独に比べて弾性率や引張強度が向上する。このように、異種高分子との複合化は、APC を基盤とする材料開発に有効と期待できるが、その例は依然限定的であり、構造と物性の相関について不明な点が多く残されている。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、APC をマクロ開始剤に用いた制御ラジカル重合によって、APC とポリスチレンやポリメタクリル酸メチルなどのビニルポリマーとのブロック共重合体の合成法を開発している。本研究では、これまでの成果を発展させ、APC を連結したブロック共重合体の新しい合成法を開発する。また、得られるブロック共重合体を対応するポリマーブレンドに添加し、その相溶化作用を評価する。

3. 研究の方法

(1) ブロック共重合体の新規合成法の開発: APC をマクロ開始剤とするビニルモノマーのカチオン重合や APC をマクロ連鎖移動剤とするシクロアルケンの開環メタセシス重合 (ROMP) について検討した。用いる触媒や重合温度などが重合挙動に及ぼす影響を評価し、重合条件の最適化をおこなった。

(2) ブロック共重合体の相容化作用の解明: これまでに合成に成功している APC とビニルポリマーとのブロック共重合体の相容化作用を評価した。具体的には、APC、ビニルポリマー (PMMA、ポリスチレン)、および APC とビニルポリマーとのブロック共重合体を、配合比を系統的に変化させて混練し、それぞれのブレンド系の力学特性を測定し、相溶化作用を評価した。

4. 研究成果

(1) APC をマクロ開始剤とするビニルモノマーのカチオン重合

カチオン重合の開始剤としてアセタールを採用し、末端にアセタール基を導入したポリプロピレンカルボナート (PPC) をマクロ開始剤として設計した (図 1)。まず、コバルト-サレン錯体を触媒、アセタール基を有するアルコールを連鎖移動剤として用いたプロピレンオキシドと CO₂ のイモータル交互共重合によって PPC 1 を調製し、末端水酸基をアセチル保護することで PPC マクロ開始剤 2 を合成した。¹H および ¹³C NMR スペクトル測定の結果、得られた PPC 2 はエーテル結合がないほぼ完全な交互共重合体であることが分かった。また、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) の結果、得られた PPC 2 の末端には、設計通りにアセタール構造とアセチル基が導入されていることが分かった。

得られた PPC マクロ開始剤 2 を用いて、イソブチルビニルエーテル (IBVE) のカチオン重合をおこなった。用いる触媒や反応温度などの条件を種々検討した結果、ヨードトリメチルシランと塩化亜鉛存在下、トルエン中 -20 °C の条件で重合を制御でき、目的のブロック共重合体を合成することが分かった。なお、目的のブロック共重合体以外に IBVE 単独重合体も副生したが、

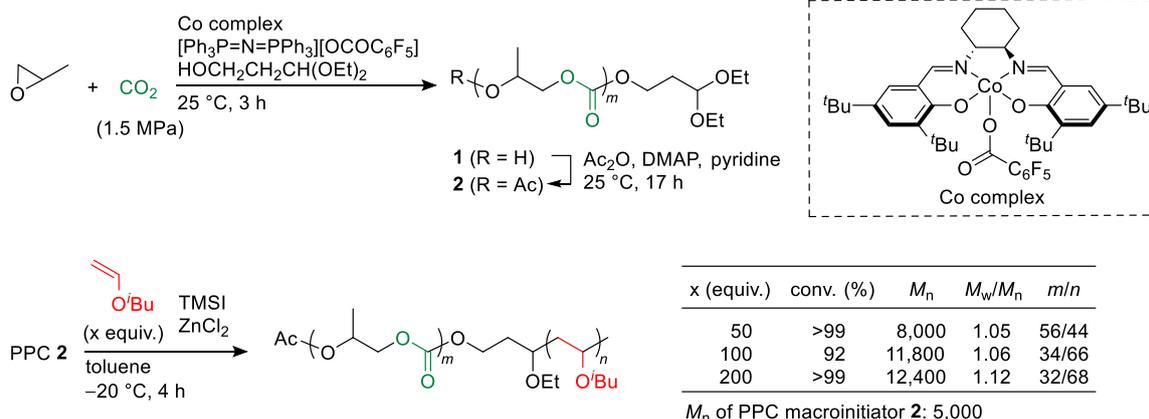


図1. APCをマクロ開始剤とするビニルエーテルのカチオン重合

エタノールを用いた再沈殿によってブロック共重合体の単離に成功した。また、本合成法が 2-クロロエチルビニルエーテルなど他のビニルエーテル系モノマーや *p*-メトキシスチレンなどにも適用可能であることや、モノマーの仕込み比によってブロック共重合体の組成比も制御可能であることが分かった。

(2) APC をマクロ連鎖移動剤とするシクロアルケンの開環メタセシス重合

開環メタセシス重合 (ROMP) のマクロ連鎖移動剤として、末端にアリル基を導入した PPC 3 を設計した (図 2)。PPC マクロ連鎖移動剤は、コバルト-サレン錯体を触媒、アリルアルコールを連鎖移動剤として用いたプロピレンオキシドと CO₂ のイモータル交互共重合によって合成した。この PPC マクロ連鎖移動剤 3 を用いてシクロアルケンの ROMP をおこない、目的のブロック共重合体の合成に成功した。ブロック共重合体の分子量や PPC とポリシクロアルケンの比は、モノマーの当量により制御可能であった。得られたブロック共重合体の熱分解特性を熱重量測定により評価した結果、PPC セグメントの分解に由来する一段階目の分解温度は、PPC 単体よりも高く、PPC の熱安定性が改善された。

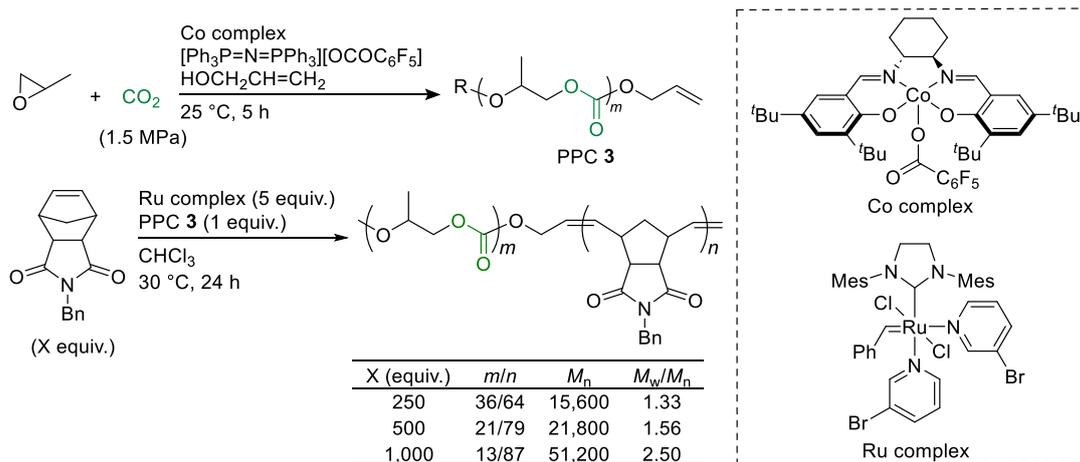


図2. PPCをマクロ連鎖移動剤とするシクロアルケンの開環メタセシス重合

(3) ブロック共重合体の相容化作用の解明

研究代表者らがこれまでに開発した手法により、PPC と PMMA のジブロック共重合体 (PPC-*block*-PMMA) とトリブロック共重合体 (PMMA-*block*-PPC-*block*-PMMA) を合成し、それらを相容化剤として添加した PPC/PMMA ブレンドを調製した。PPC と PMMA の重量比を 70:30 とし、相容化剤の添加量を変えた試料を溶融混練にてブレンドした後、真空熱プレスによりフィルムを成形した。調製したフィルムの引張試験の結果、ジブロック共重合体を添加したポリマーブレンドは、添加していないものと比較して、破断伸びが 2 倍程度、破断応力は 1.5 倍程度向上した (図 3)。また、トリブ

ロック共重合体 PMMA-*block*-PPC-*block*-PMMA を添加したポリマーブレンドでは、ジブロック共重合体 PPC-*block*-PMMA を添加したポリマーブレンドと比較して、破断伸びと破断強度がさらに向上することが分かった。トリブロック共重合体は、界面安定性が高く、より効果的に相容化剤として機能したからだと考えている。

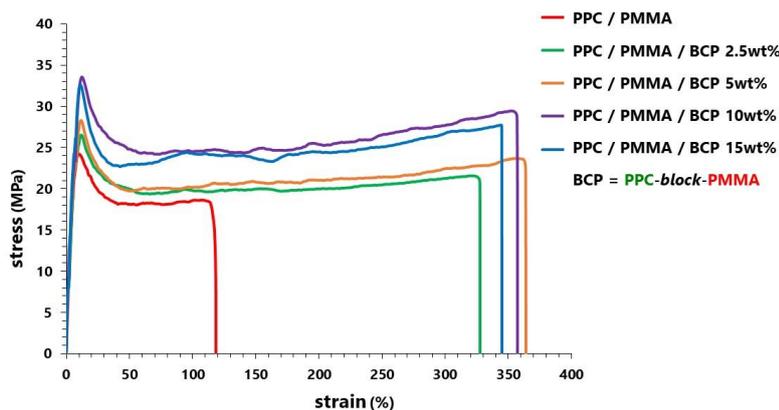


図3. ポリマーブレンドの引張試験

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Yuu Nakabayashi, Koji Nakano	4. 巻 53
2. 論文標題 Polycarbonate-block-polycycloalkenes via epoxide/carbon dioxide copolymerization and ring-opening metathesis polymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 203 ~ 208
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-020-00423-5	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 樋口達也・中林優・中野幸司
2. 発表標題 脂肪族ポリカルボナートとポリシクロアルケンとのトリブロック共重合体の合成
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡辺主税・焼田大輔・中野幸司
2. 発表標題 脂肪族ポリカルボナートとビニルポリマーとのグラフト共重合体の合成と物性評価
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村まい・菅野孝佑・齋藤拓・中野 幸司
2. 発表標題 脂肪族ポリカルボナートとビニルポリマーとのブレンド系の物性に及ぼすブロック共重合体の添加効果
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会(2024)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 西川雄大・金尾雄志・中野幸司
2. 発表標題 脂肪族ポリカルボナートとポリアミノ酸との ブロック共重合体の合成と物性
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西川雄大・金尾雄志・中野幸司
2. 発表標題 脂肪族ポリカルボナートをマクロ開始剤とする アミノ酸 N-チオカルボキシン無水物の開環重合
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中野幸司・藤井菜津子
2. 発表標題 脂肪族ポリカルボナートをマクロ開始剤とするビニルモノマーのカチオン重合
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中林優・焼田大輔・中野幸司
2. 発表標題 エポキシドと環状酸無水物の交互共重合体を連結したブロックおよびグラフト共重合体の合成
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊田美里・中林優・中野幸司
2. 発表標題 エポキシドと二酸化炭素もしくは環状酸無水物との交互共重合体を含むブロック共重合体の精密合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuu Nakabayashi, Yuji Kanao, Koji Naknao
2. 発表標題 Block Copolymers Containing Epoxide/Carbon-Dioxide and Epoxide/Cyclic-Anhydride Copolymers
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中林優, 中野幸司
2. 発表標題 ポリカルボナート部位をもつブロック共重合体の合成
3. 学会等名 2020年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------