

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510112

研究課題名(和文)ケミカルリサイクル性を有する架橋性高分子の開発

研究課題名(英文)Development of cross-linked polymer having chemical recycling properties

研究代表者

岩村 武 (Iwamura, Takeru)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：10416208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、架橋高分子の架橋部位にロフィン(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)ダイマー骨格を導入することで架橋高分子に解架橋性を付与し、リサイクル性を高めることに成功した。また、高分子側鎖にトリフェニルイミダゾール骨格を導入することにより得られたポリマーは、架橋/解架橋性高分子になるだけでなく、オルガノゲルや有機-無機ポリマーハイブリッドとして利用できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：A lophine dimer (2,4,5-triphenylimidazole) moiety was introduced into the side chain of the cross-linked polymers. The polymers were endowed with the chemical recycling properties. Consequently, we succeeded to develop novel de-cross-linkable polymers using lophine dimer moieties. The obtained polymer having triphenylimidazole moiety can be prepared into the organogel. Moreover, the organic-inorganic polymer hybrids can be prepared by the sol-gel reaction of alkyl silicate in the presence of the polymer having triphenylimidazole moiety.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

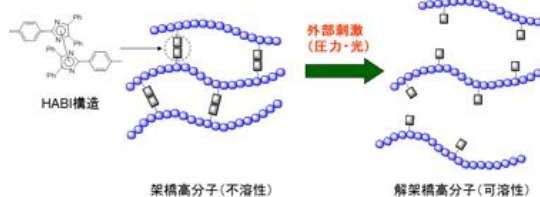
キーワード：架橋 リサイクル トリフェニルイミダゾールダイマー 解架橋 高分子合成

### 1. 研究開始当初の背景

廃棄物の転換利用は処分場の不足対策、循環型社会の構築の観点から喫緊の課題である。年間排出量が 1000 万トンにも及ぶ廃プラスチックは、現状では 60%程度しかリサイクルされておらず、さらにその内の約 60%はサーマルリサイクル用に焼却されている。このような状況から、プラスチック類のリサイクル率の向上が求められていることに加え、循環型材料の創製・設計指針の構築が求められている。その中でも架橋高分子のリサイクルは高分子科学、材料科学の分野において重要な課題であるが、そのケミカルリサイクルは非常に困難な問題であり、架橋高分子のリサイクルにおける新しい概念が求められている。これまでに我々の研究室では、ロフィンの二量化により形成されるヘキサリールビスイミダゾール(HABI)骨格を架橋部位として利用し、溶媒不溶の架橋高分子を可視光の照射のみならず乳鉢での加圧という簡単な力学的刺激によっても架橋点が切断し、溶媒可溶の線状高分子に変換できる新しい可逆変換システムを開発した。しかしながら、溶媒不溶の架橋高分子から、溶媒可溶な線状高分子へ、どの程度変換されるのかといった点については明らかになっていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、トリフェニルイミダゾール骨格を導入した新規モノマーを合成し、その重合性を評価するとともに、高分子側鎖に導入したトリフェニルイミダゾール部位を二量化させることにより、架橋反応を試みた。加えて、得られた架橋高分子の解架橋性を評価した。さらに、オルガノゲルの合成、有機-無機ポリマーハイブリッド化についても検討を行った。



スキーム1 トリフェニルイミダゾール骨格を有する解架橋性高分子

### 3. 研究の方法

トリフェニルイミダゾール骨格を導入したモノマーとして、重合性部位にアクリル骨格を有するモノマーと  $\epsilon$ -カプロラクタム骨格を有するモノマーをそれぞれ合成した。トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリル系モノマーについてはラジカル重合挙動について調査した。さらに、同モノマーとメタクリル酸メチル(MMA)と種々の仕込み比で共重合することにより、モノマー反応性比 ( $r_1, r_2$ )  $Q-e$  値を算出した。また、トリフェニルイミダゾール骨格を有する  $\epsilon$ -カ

プロラクタム系モノマーについては、水素化ナトリウムあるいは水存在下での開環重合挙動について調査した。これらの重合により得られた各種ポリマーの 10%重量減少温度およびガラス転移温度を評価した。

トリフェニルイミダゾール骨格を導入したアクリル系ポリマーの側鎖に存在するトリフェニルイミダゾール部位をフェリシアン化カリウムにより二量化させる架橋反応について調査した。さらに、得られた架橋体を、可視光の照射あるいは加圧といった外部刺激を加えることで解架橋反応が進行するかについて検討を行った。

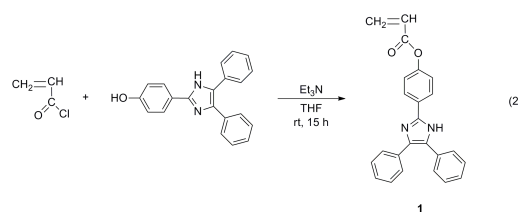
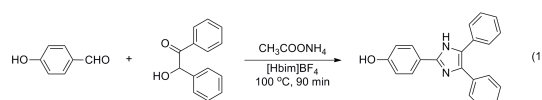
トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリル系モノマーをエチレングリコールジメタクリレート存在下、*N*-ビニルピロリドンとラジカル共重合させることで合成したオルガノゲルの膨潤特性について評価した。

また、トリフェニルイミダゾール骨格を導入したアクリル系ポリマー共存下、フェニル基を有するアルコキシシランのゾル-ゲル反応を行うことにより、有機-無機ポリマーハイブリッドの合成を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) トリフェニルイミダゾール骨格を導入した新規モノマーの合成

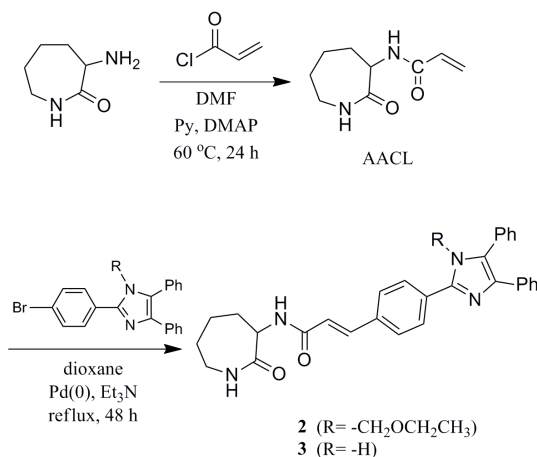
トリフェニルイミダゾール骨格を導入したアクリル系モノマー1の合成は、2段階の反応を経て合成した。第1段階では 4-(4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)-phenol を Siddiqui らの方法に準じて合成した(スキーム2(1))。第2段階では、合成した 4-(4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)-phenol と、塩化アクリロイルをトリエチルアミン存在下、無水 THF 中、室温で 15 時間反応させることにより、1 を収率 87% で白色固体 (mp. 203-205 °C) として得た(スキーム2(2))。



スキーム2 モノマー1の合成

トリフェニルイミダゾール骨格を有する  $\epsilon$ -カプロラクタム系モノマーを二種類合成した。モノマー2および3の原料である、 $\alpha$ -(*N*-アクリロイル-アミノ)- $\epsilon$ -カプロラクタム(AACL)は DL- $\alpha$ -アミノ- $\epsilon$ -カプロラクタムとアクリロイルクロライドをジメチルアミノ

ピリジン、ピリジン存在下、無水 DMF 中、60 °C で 24 時間反応させることにより収率 52% で得た。2 は、AACL と 2-(4-プロモフェニル)-1-(メトキシメチル)-4,5-ジフェニルイミダゾールをトリエチルアミン、酢酸パラジウム、トリ-*o*-トリルホスフィンを、無水 1,4-ジオキサン中、48 時間還流させることにより収率 59% で得た。3 は、AACL と 2-(4-プロモフェニル)-4,5-ジフェニル-1*H*-イミダゾールを 2 と同様の合成条件で反応させることにより収率 99% で得た。

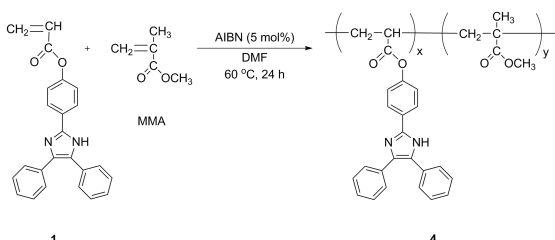


スキーム 3 モノマー 2, 3 の合成

## (2) アクリル系モノマー 1 のラジカル重合

モノマー 1 のラジカル単独重合について検討した。モノマー 1 のラジカル単独重合におけるラジカル重合開始剤による影響を検討するために、ラジカル重合開始剤として 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、過酸化ベンゾイル(BPO)、過酸化ジ-*t*-ブチル(DTBPO)をそれぞれ用いて、DMF 中、所定温度で 24 時間反応させることによりモノマー 1 の単独重合を行った。アゾ系開始剤である AIBN をラジカル重合開始剤としてラジカル単独重合を行った場合、収率 97% で対応するポリマーを得ることに成功した。しかし、BPO や DTBPO のような過氧化物系開始剤を用いてラジカル単独重合を行うと、11~21% 程度の収率でポリマーを得るにとどまった。

モノマー 1 と MMA のラジカル共重合は、AIBN(5 mol%)を用いて 60 °C、24 時間ラジカル共重合させることにより対応する共重合体 4 を 90~100% の収率で得た。



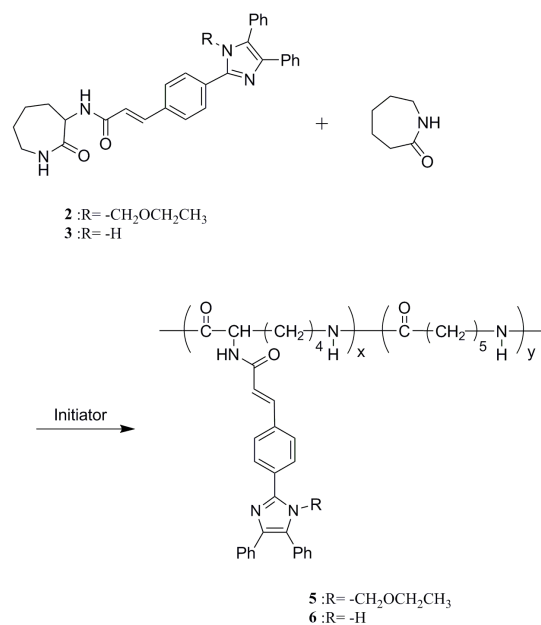
スキーム 4 モノマー 1 のラジカル共重合

得られた共重合体の解重合性を評価したところ、MMA が 78% 回収されるという結果が得られ、解重合性が見込めることが明らかになったものの再現性に乏しいことから、さらなる検討を要することがわかった。

さらに生成モノマーと MMA との共重合により  $Q, e$  値を算出したところ、 $Q = 1.072, e = 1.175$  であった。これらの結果から、生成モノマーは非常に多くの種類のビニルモノマーと共重合が可能であることが明らかになった。

## (3) $\epsilon$ -カプロラクタム系モノマーの開環重合

モノマー 2 のアニオン共重合は、2 と  $\epsilon$ -カプロラクタムに *N*-アセチル- $\epsilon$ -カプロラクタムと水素化ナトリウムを加え、真空封管中で 24 時間、アニオン重合条件で反応させることにより行った。その結果、対応するポリアミド 5 を 58% の収率で得た。また、モノマー 3 の共重合は、3、 $\epsilon$ -カプロラクタムと水を加え、真空封管中で混合物を 250 °C で 3 時間加熱し、ついで大気下で 250 °C に加熱することによって行った。その結果、対応するポリアミドを 73% の収率で得た。また、種々の反応条件で検討した結果、反応温度を 250 °C にし、封管中の水分が揮発しやすい反応条件を選択することで、比較的高収率でポリマー 6 が得られることが示唆された。

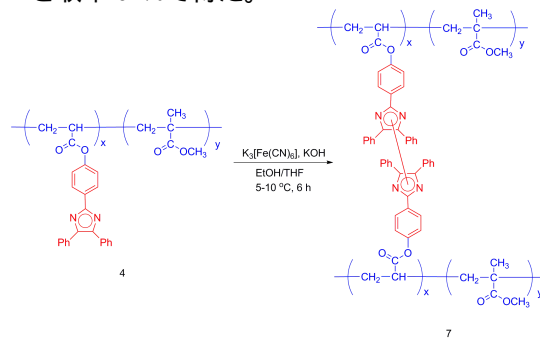


スキーム 5 モノマー 2, 3 の開環重合

## (4) トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリル系ポリマーの架橋/解架橋

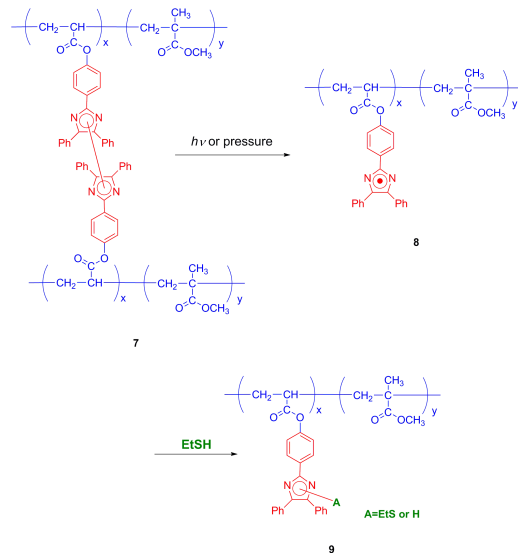
共重合体 4 のフェリシアン化カリウムによる架橋反応を試みた。4 の架橋反応は、水酸化カリウムのエタノール溶液に、THF を加えた後、共重合体 3 を溶解させ、この混合物を 5-10 °C で十分攪拌した後、1% フェリシアン

化カリウム溶液を加え、5-10 で 6 時間反応させることにより行った。その結果、架橋体 7 を収率 61% で得た。



スキーム 6 共重合体 4 の架橋反応

得られた架橋体 7 の解架橋反応を可視光あるいは圧力などの外部刺激を用いて行った。可視光による解架橋反応は、架橋体 7 を DMF に分散させ、蛍光灯による光照射を 60 分間行った。また、圧力による解架橋反応は、架橋体 7 を無溶媒でメノウ乳鉢中 5 分間加圧撹拌することにより行った。反応終了後は、光による解架橋反応の場合には反応溶液にエタノールを加え、圧力による解架橋反応の場合には、メノウ乳鉢に DMF を加え試料を DMF に分散させた後エタノールを加えた。エタノールを加えた後、これらの溶液を蒸留水に加え再沈殿させることで解架橋体 9 をいずれも良好な収率で得た (表 1)。



スキーム 7 架橋体 7 の解架橋反応

表 1 架橋体 7 の解架橋反応

Run	外部刺激	反応溶媒	反応時間 (min)	収率(%)
1	可視光	DMF	60	99
2	加圧	無溶媒	5	80

### (5) トリフェニルイミダゾール骨格を有するオルガノゲルの合成

トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリル系モノマーは、DMF 中、5 ~ 20 mol%

のエチレングリコールジメタクリレート存在下、*N*-ビニルピロリドンとラジカル重合開始剤に AIBN を用い、60、24 時間行った。その結果、7 ~ 57% の収率でオルガノゲルを得ることができた。得られたオルガノゲルはエタノールに対して良好な膨潤性を有していた。

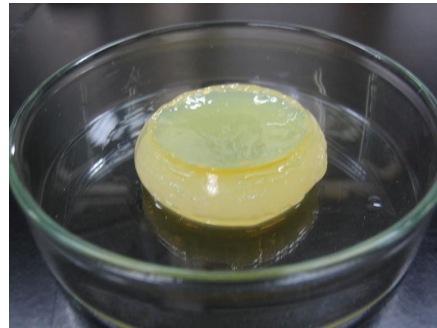
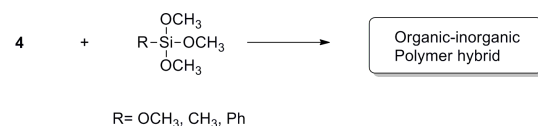


図 1 トリフェニルイミダゾール骨格を有するオルガノゲル

### (6) トリフェニルイミダゾール骨格を有するポリマーとアルコキシシランを用いた有機 - 無機ポリマーハイブリッドの合成

ラジカル共重合で得られた 4 とアルコキシシラン類とのポリマーハイブリッドは、テトラメトキシシラン (TMOS)、メチルトリメトキシシラン (MeTMOS)、フェニルトリメトキシシラン (PhTMOS) の 3 種のアルコキシシランを用い、共重合体 4 共存下、THF 中、アルコキシシランに対して 10 当量の塩酸を添加し、室温で 1 時間撹拌した。その後、40 で 2 週間静置した。その後、60 で 2 日間、減圧下で乾燥させることにより対応する有機 - 無機ポリマーハイブリッドを得た。



スキーム 8 共重合体 4 とアルコキシシランを用いた有機 - 無機ポリマーハイブリッドの合成

TMOS から調製したハイブリッドと MeTMOS から調製したハイブリッドは半透明であったのに対して、PhTMOS から調製したハイブリッドは透明であった (図 2)。

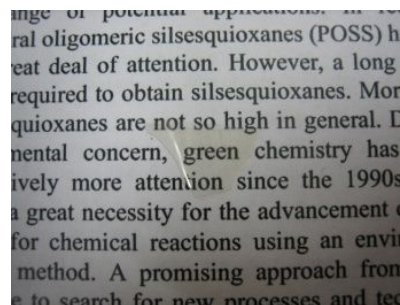


図 2 共重合体 4 と PhTMOS から得られた有機 - 無機ポリマーハイブリッドの外観写真

得られた有機 - 無機ポリマーハイブリッドの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、TMOS あるいは MeTMOS から調製したコンポジットでは無機酸化物と考えられる凝集が認められたのに対して、フェニル基を有する PhTMOS から調製したポリマーハイブリッドでは、このような凝集が認められなかった(図3)。

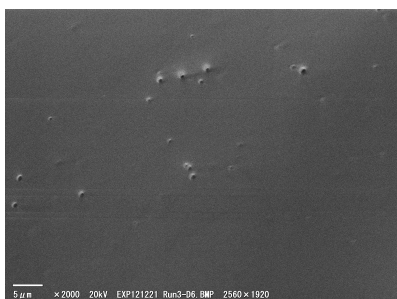


図3 共重合体4とPhTMOSから得られた有機 - 無機ポリマーハイブリッドのSEM写真

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

Synthesis and Properties of De-cross-linkable Acrylate Polymers Based on Hexaarylbiimidazole

T. Iwamura<sup>\*</sup>, S. Nakamura. *Polymer*, **54**, 4161-4170 (2013). (査読有) DOI: 10.1016/j.polymer.2013.05.066

〔学会発表〕(計12件)

- (1) 高崎雅登・廣木健人・岩村 武, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリレートポリマーとアルコキシシランから得られる有機 - 無機ポリマーハイブリッド」, 第94回日本化学会春季年会, 2014.3.30, 名古屋
- (2) 高崎雅登・岩村 武, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有する有機 - 無機ポリマーハイブリッドの合成」, 第62回高分子討論会, 2013.9.11, 金沢
- (3) 青木竜馬・高崎雅登・岩村 武, 「芳香族イミダゾール骨格を有するアクリレートポリマーの合成と熱物性」, 第8回相模ケイ素材料フォーラム, 2013.7.12, 綾瀬
- (4) 青木竜馬・高崎雅登・岩村 武, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリレートポリマーの合成と熱物性」, 第62回高分子年次大会, 2013.5.30, 京都
- (5) 岩村 武・中村咲緒梨, 「トリフェニルイミダゾール骨格を利用した解架橋性高分

子の合成」, 第61回高分子討論会, 2012.9.19, 名古屋

- (6) 高崎雅登・岩村 武, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するリサイクル性ポリマーの合成」, 第7回相模ケイ素材料フォーラム, 2012.8.30, 綾瀬
- (7) 中村咲緒梨・岩村 武・坂口真人, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するポリマーの架橋/解架橋挙動」, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア 2011, 2011.12.13, 富士
- (8) 中村咲緒梨・岩村 武・坂口真人, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリレートモノマーのラジカル重合と生成ポリマーの架橋/解架橋挙動」, 第60回高分子討論会, 2011.9.28, 岡山
- (9) 中村咲緒梨・岩村 武・坂口真人, 「架橋部位にトリフェニルイミダゾールダイマー骨格を有するポリマーの合成」, 第6回相模ケイ素材料フォーラム, 2011.8.25, 綾瀬
- (10) 中村咲緒梨・岩村 武・坂口真人, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリレートモノマーのラジカル重合挙動」, 第60回高分子学会年次大会, 2011.5.26, 大阪
- (11) 中村咲緒梨・岩村 武・坂口真人, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するアクリレートモノマーのラジカル重合」, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア 2010, 2010.12.15, 沼津
- (12) 中村咲緒梨・岩村 武・坂口真人, 「トリフェニルイミダゾール骨格を有するモノマーのラジカル重合と生成ポリマーの特性」, 第5回相模ケイ素材料フォーラム予稿集, 2010.8.26, 綾瀬

〔図書〕(計1件)

岩村 武 (分担執筆), 技術情報協会, 架橋の反応・構造制御と分析 事例集 - 架橋プロセスの設計・架橋剤の配合 -, 2014, pp. 602-607.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.esse.tcu.ac.jp/labs/synchem>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩村 武 (IWAMURA TAKERU)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号: 10416208