

令和元年6月13日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00659

研究課題名(和文) 分子レゴブロックを基盤とする高分子のケミカルリサイクルシステムの開発

研究課題名(英文) Development of a chemical recycling system for polymers based on molecular Lego blocks

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：可視光や圧力などの外部刺激により可逆的に変換できるヘキサアリアルビスイミダゾールやDiels-Alder反応によって生成する骨格に着目し、可逆的に変換可能な共有結合が形成できる部位を分子内に複数導入した様々な分子レゴブロックを合成した。得られた分子レゴブロックの重合挙動を検討することに加え、分子レゴブロック高分子の解重合反応挙動についても詳細に検討した。その結果、比較的良好な解重合性を有することが明らかになり、ケミカルリサイクルの可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子レゴブロックという概念を利用したポリマーは、比較的高いリサイクル性を有することが明らかになったことからケミカルリサイクルに有効な手法になりうると期待される。このことは、高分子化学や環境科学の分野に有用な知見をもたらすことに加え、廃棄物処理の負荷低減、環境保全、温室効果ガスの排出抑制、循環型社会の構築に意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Molecular LEGO blocks having two reversible covalent bond moieties were employed to synthesize corresponding molecular LEGO block polymers. Specifically, molecular LEGO blocks forming Diels-Alder adduct were synthesized. Moreover, molecular LEGO blocks having triphenylimidazole moieties were also synthesized. These molecular LEGO blocks were polymerized under various conditions. The resulting molecular LEGO block polymers were obtained in good yield. The molecular LEGO block polymers were depolymerized under various conditions. In the future, chemical recycling of polymer materials may become possible by this molecular LEGO block recycling system.

研究分野：高分子化学、有機化学、環境材料

キーワード：分子レゴブロック ケミカルリサイクル 高分子合成 重合 解重合 トリフェニルイミダゾール ヘキサアリアルビスイミダゾール Diels-Alder反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

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として焼却され、結果的に温室効果ガスである CO<sub>2</sub>を排出している。化石燃料由来のプラスチックを燃焼させることなく、廃プラスチック材料をプラスチック原料に再生するケミカルリサイクルが極めて重要である。しかし、廃プラスチックの有効利用率は、サーマルリサイクルの 57%程度に対して、マテリアルリサイクルは 23%、ケミカルリサイクルについては 4%程度と極わずかしが行われておらず、再度プラスチックを合成することできるモノマーリサイクルはほとんど行われていない。本研究では、外部刺激により可逆的に変換可能な共有結合を形成する部位を分子内に複数導入し、かつ、様々な元素群で構成される『分子レゴブロック』という構造単位を設計・合成し、これらを高分子化・高次化させることで、リサイクルが可能な新しいタイプの高分子の合成を試みた。特に、ロフィンラジカルの二量化によって得られるヘキサアリアルビスイミダゾール(HABI)や Diels-Alder 反応によって生成する骨格は、可逆的に変換可能な共有結合であることから、これらの骨格を活用することで分子レゴブロックの可逆的な重合/解重合が期待される。

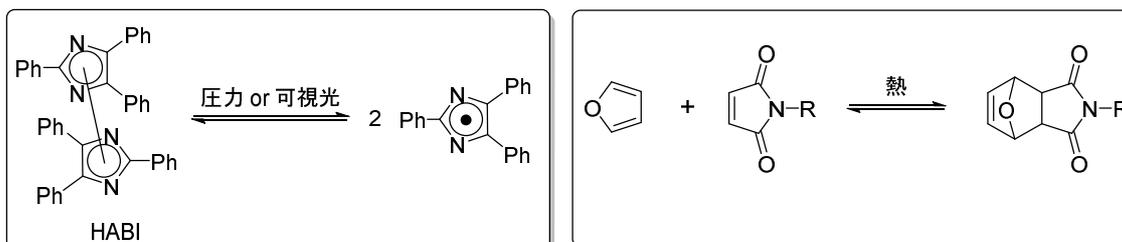


図 1 可逆的に変換可能な共有結合の例

### 2. 研究の目的

可視光や圧力などの外部刺激により可逆的に変換できる(HABI)や Diels-Alder 反応によって生成する骨格に着目し、可逆的に変換可能な共有結合が形成できる部位を分子内に複数導入した様々な分子レゴブロックを合成することを目的とした。さらに、これらの分子レゴブロックの重合挙動を検討することに加え、分子レゴブロックへの逆反応である解重合反応挙動についても詳細に検討することを目的とした。さらに重合によって得られた分子レゴブロック高分子を他の分子レゴブロックと組み換え反応を行うことで物性変換が可能か検討することも目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) モノマーに相当する分子レゴブロックの合成

分子内に有機骨格と可逆的共有結合形成部位(トリフェニルイミダゾール部位あるいはフラン・マレイミド部位)を複数有する分子レゴブロックの合成法をそれぞれ確立し、様々な種類の分子レゴブロックを合成した。

#### (2) 分子レゴブロック高分子の合成および解重合

分子レゴブロックを重合反応により組み立てることで、有機系分子レゴブロック高分子および無機系分子レゴブロック高分子の合成法を確立した。さらに、得られた分子レゴブロック高分子の解重合性(ケミカルリサイクル性)をモノマーに相当する分子レゴブロックの回収率から評価した。

#### (3) 分子レゴブロック高分子の組み換えによる高分子の物性転換

生成高分子の物性を異種の分子レゴブロック高分子の組み換え反応により生成高分子の物性転換を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) Diels-Alder 反応を利用した分子レゴブロックの重合

分子内にフラン骨格を 2 つ有する分子レゴブロックを 2 種類合成することに成功した。飽和炭化水素鎖を有する分子レゴブロック(1)は、デカメチレン鎖を有するジメシラートとフルフリルアルコールを水素化ナトリウムとテトラブチルアンモニウム プロミド存在下、無水 THF 中で 15 時間還流させることにより収率 70%で得た。トリエチレングリコール鎖を有する分子レゴブロック(2)は、トリエチレングリコール鎖を有するジメシラートを用い、1 と同様の反応条件で 24 時間反応させることにより収率 63%で得た。

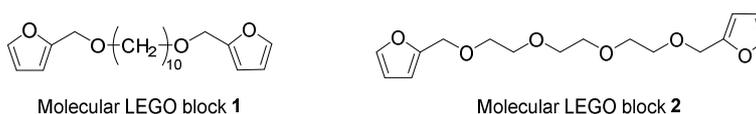


図 2 分子レゴブロック(1)および(2)

1 と BMI をジクロロエタン中、60 °C で 48 時間反応させたところ、分子レゴブロックポリマー(3) ( $M_n = 7800$ ,  $M_w/M_n = 2.68$ )を収率 75% で得た。

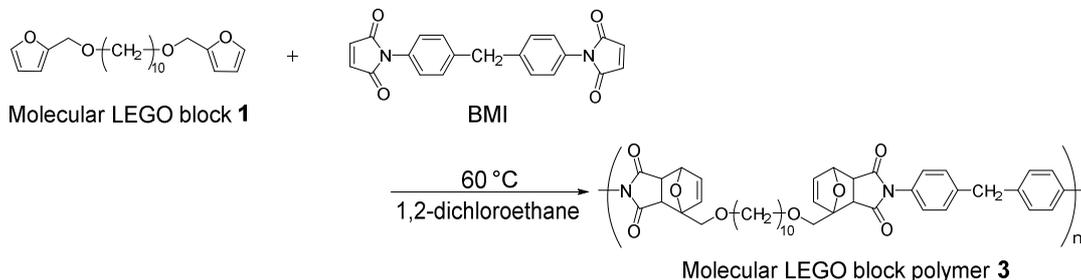


図3 分子レゴブロック(1)の重合

また、2 を同条件下で反応させたところ、収率 85% で対応する分子レゴブロックポリマー(4) ( $M_n = 38000$ ,  $M_w/M_n = 3.50$ )を得た。2 種類のポリマーは反応時間を長くすることによって、分子量が増大していく傾向にあることが認められた。

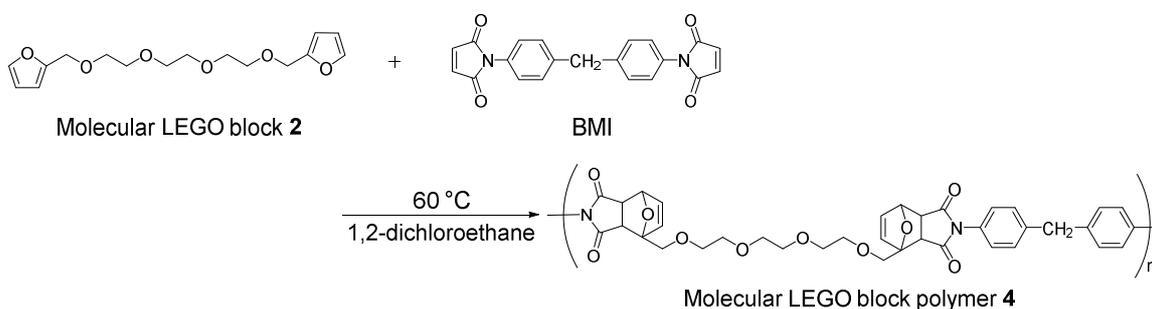


図4 分子レゴブロック(2)の重合

## (2) 分子レゴブロック高分子の解重合と組み換え反応

分子レゴブロックポリマー(3)をテトラクロロエタン中、150 °C で加熱することで解重合したところ、モノマーである分子レゴブロック(1)を収率 77% で、BMI を収率 73% で回収することに成功した。また、分子レゴブロックポリマー(3)と芳香族分子レゴブロック(5)の組み換え反応を行ったところ、収率 93% で対応する分子レゴブロックポリマー(6) ( $M_n = 2200$ ,  $M_w/M_n = 1.94$ )を得た。得られた 6 の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルから、組み換え反応が進行したことが示唆された。以上のことから、分子レゴブロックポリマーは、解重合性を有し、ブロックの組み換えも可能であることが明らかとなった。分子レゴブロックポリマー(3)および(4)の塗膜上に水滴を滴下し、水滴の接触角を測定したところ、3 は  $79.9 \pm 2.07^\circ$ 、4 は  $66.9 \pm 0.88^\circ$ であった。このことから、性質の異なるブロックと組み替えることにより、ポリマーの性質も容易に変更できる可能性が示唆された。

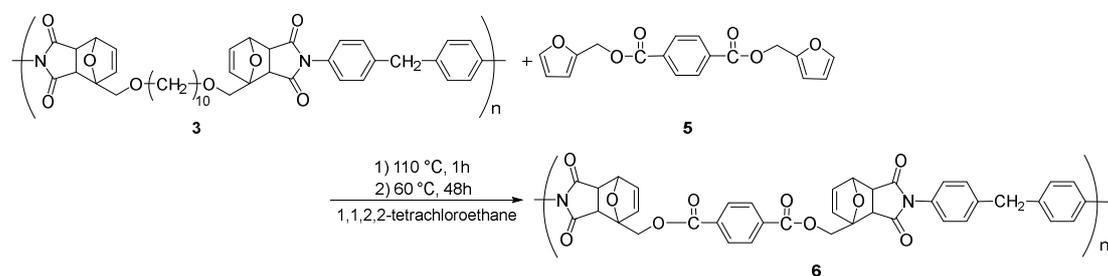
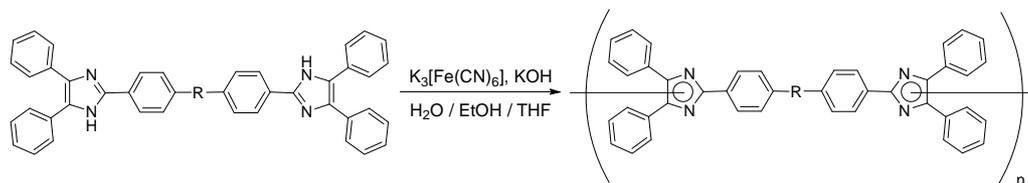


図5 分子レゴブロック高分子の組み換え反応

## (3) トリフェニルイミダゾール骨格を有する分子レゴブロックの重合

4-ヒドロキシベンズアルデヒドとベンジルを酢酸アンモニウム存在下、酢酸中 24 時間還流させることで、4-(4,5-ジフェニル-1*H*-イミダゾール-2-イル)フェノール(DPIP)を収率 98% で得た。得られた DPIP と、デカメチレン鎖を有するジメシラートとを炭酸カリウムとテトラブチルアンモニウム プロミド存在下、無水アセトニトリル中で 24 時間還流させることによりデカメチレン鎖を有する分子レゴブロック(7)を収率 67% で得た。トリエチレングリコール鎖を有する分

子レゴブロック(8)は、トリエチレングリコール鎖を有するジメシラートを用い、7と同様の反応条件で24時間反応させることにより収率62%で得た。7を水酸化カリウム存在下、フェリシアン化カリウムを用い0-5°Cで3時間反応させたところ、分子レゴブロックポリマー9 ( $M_n = 16800$ ,  $M_w/M_n = 1.84$ )を収率53%で得た。また、8を0-5°Cで24時間反応させたところ、収率24%で対応する分子レゴブロックポリマー10 ( $M_n = 4400$ ,  $M_w/M_n = 2.43$ )を得た。ガラス基板上に作製した3と4の塗膜上に水滴を滴下し、水滴の接触角を測定したところ、9は $82.8 \pm 1.43^\circ$ 、10は $77.4 \pm 1.16^\circ$ であった。このことから、性質の異なる分子レゴブロックと組み替えることにより、分子レゴブロックポリマーの性質も容易に変更できる可能性が示唆された。



Molecular LEGO block 7 or 8

Molecular LEGO block polymer 9 or 10

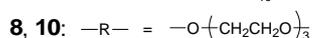
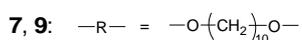


図6 トリフェニルイミダゾール骨格を有する分子レゴブロックの重合

#### (4) トリフェニルイミダゾール骨格を有する分子レゴブロック高分子の解重合

分子レゴブロックポリマー(9)をボールミルにより7日間加圧による解重合を試みたところ、解重合率が28%であることが分かった。加圧開始から7日以降は、解重合率に大きな変化は認められなかった。また9に72時間光照射を行ったところ、解重合率が29%であることが分かった。光照射開始から72時間以降は、解重合率に大きな変化は認められなかった。分子レゴブロックポリマー(10)をボールミルにより2日間加圧による解重合を試みたところ、GPC測定の結果より、解重合率が28%であることが分かった。加圧開始から2日以降は、解重合率に大きな変化は認められなかった。また10に144時間光照射を行ったところ、解重合率が62%であることが分かった。

#### (5) トリフェニルイミダゾールダイマー骨格を有するポリアミド系架橋高分子の解架橋挙動

可視光照射により架橋体の解架橋反応が進行することを明らかにした。架橋体(11)は、エタノール/フェノールの混合溶媒中で可視光を照射することにより、架橋点が切断され、対応する解架橋体(13)を生成することが明らかになった。トリフェニルイミダゾールダイマー骨格の弱い共有結合を架橋点として利用することで、外部刺激により架橋高分子を、可溶性高分子に導くマテリアルリサイクルの可能性が見いだされた。この結果は、一般的にリサイクルが困難と言われている架橋高分子のケミカルリサイクル系の構築に対する新しい方法になりうると思われる。

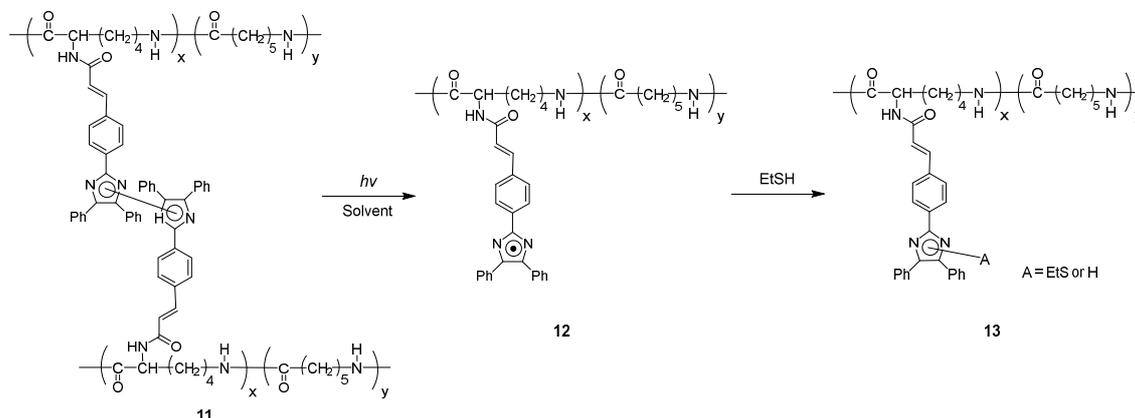


図7 トリフェニルイミダゾール骨格を有する分子レゴブロックの重合

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 3 件)

Masato Takasaki, Takeru Iwamura, Synthesis of De-crosslinkable Polyamide Having Hexaarylbisimidazolyl Moieties, *Polymer*, Vol. 158, 2018, pp. 270-278. (査読有)

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.070>

岩村 武, ケミカルリサイクルを指向した環境高分子材料の開発, *塗装工学*, Vol. 52, 2017, pp. 291-305. (査読無)

Shunsaku Motoki, Takeshi Nakano, Yudai Tokiwa, Kouhei Saruwatari, Ikuyoshi Tomita, Takeru Iwamura, Synthesis of recyclable molecular LEGO block polymers utilizing the Diels-Alder reaction, *Polymer*, Vol. 101, 2016, pp. 98-106. (査読有)

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.024>

### 〔学会発表〕(計 20 件)

岩村 武, 可逆的共有結合を利用したリサイクル性高分子の創成, 繊維学会東北・北海道支部講演会 新規材料創成のための合成技術の最前線, 2018.

長田直樹, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール骨格を表面に有する磁性ナノ粒子の合成, 第 67 回高分子討論会, 2018.

長田直樹, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール骨格を有するコアシェル型マグネタイトナノ粒子, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 2018.

菅原沙希, 長田武大, 岩村 武, HABI のフォトクロミズムとチオール類の影響, 第 13 回相模ケイ素・材料フォーラム, 2018.

長田直樹・岩村 武, トリフェニルイミダゾール修飾マグネタイトナノ粒子の合成, 第 13 回相模ケイ素・材料フォーラム, 2018.

粕谷和樹, 岩田和真, 岩村 武, ヘキサアリアルビスイミダゾールを主鎖に有する分子レゴブロック高分子を用いた共重合体の合成, 第 13 回相模ケイ素・材料フォーラム, 2018.

長田直樹, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール骨格を表面に有するマグネタイトナノ粒子, 平成 30 年度繊維学会年次大会, 2018.

岩村 武, 可逆的共有結合を基盤としたリサイクラーブル高分子の合成, 高分子学会 17-1 無機高分子研究会, 2017.

菅原沙希, 岩田和真, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール部位を有する分子レゴブロック高分子の解重合, 第 12 回相模ケイ素・材料フォーラム, 2017.

粕谷和樹, 岩田和真, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール部位を有する分子レゴブロックの合成と特性, 第 12 回相模ケイ素・材料フォーラム, 2017.

下郡嘉智, 中島成寿, 篠崎太一, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール骨格を有する高分子の pH 応答性, 第 12 回相模ケイ素・材料フォーラム, 2017.

長田直樹, 岩田和真, 岩村 武, HABI 含有 PMMA フィルムのフォトクロミック特性, 第 12 回相模ケイ素材料フォーラム, 2017.

中野健, 元木駿作, 常盤雄大, 岩村 武, 分子内にテレフタレート骨格を有する分子レゴブロック高分子, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016.

岩田和真, 岩村 武, 可逆的な共有結合部位を有するビスイミダゾール型分子レゴブロックを用いた高分子, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016.

橋本周大, 岩田和真, 長田直樹, 岩村 武, トリフェニルイミダゾールダイマー誘導体の外部刺激による紫外可視吸収スペクトルの変化, 第 11 回相模ケイ素材料フォーラム, 2016.

篠崎太一, 橋本周大, 山村英掇, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール誘導体の紫外可視吸収スペクトルの変化, 第 11 回相模ケイ素材料フォーラム, 2016.

中野健, 元木駿作, 常盤雄大, 岩村 武, 分子内にテレフタレート骨格を有する分子レゴブロック高分子の合成と物性, 第 11 回相模ケイ素材料フォーラム, 2016.

北島航弥, 猿渡晃平, 元木駿作, 岩村 武, 分子内にマレイミド骨格を有する芳香族分子レゴブロックの重合, 第 11 回相模ケイ素材料フォーラム, 2016.

岩田和真, 山村英掇, 岩村 武, フレキシブルなリンカーを有するビスイミダゾール型分子レゴブロックの重合, 第 11 回相模ケイ素材料フォーラム, 2016.

岩田和真, 岩村 武, トリフェニルイミダゾール部位を有する分子レゴブロック用いた高分子の合成, 第 65 回高分子年次大会, 2016.

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：塩月 雅士

ローマ字氏名：(SHIOTSUKI, masashi)

所属研究機関名：東京都市大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号（8桁）：30362453

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：高崎 雅登

ローマ字氏名：(TAKASAKI, masato)

研究協力者氏名：元木 駿作

ローマ字氏名：(MOTOKI, shunsaku)

研究協力者氏名：橋本 周大

ローマ字氏名：(Hashimoto, shudai)

研究協力者氏名：岩田 和真

ローマ字氏名：(IWATA, kazuma)

研究協力者氏名：常盤 雄大

ローマ字氏名：(TOKIWA, yudai)

研究協力者氏名：長田 直樹

ローマ字氏名：(OSADA, naoki)

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、研究者個人に帰属されます。