

令和元年6月10日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05788

研究課題名(和文) 脂肪族ポリカルボネート部位を有するブロック共重合体の合成と機能

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Block Copolymers Containing Aliphatic Polycarbonate Units

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) 3,700,000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ネート(APC)とビニルポリマーとのブロック共重合体の効率的な合成法の開発について検討した。エポキシドと二酸化炭素との交互共重合において、適切な連鎖移動剤を用いることで、制御ラジカル重合に必要な官能基を導入したAPCマクロ開始剤の合成に成功した。また、得られたAPCマクロ開始剤を用いた各種ビニルモノマーの原子移動ラジカル重合や可逆的付加開裂連鎖移動重合が進行し、ブロック共重合体を効率的に合成でき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は、化成品の原料として有効利用が望まれる二酸化炭素を原料とすることから、持続可能な社会に貢献する高分子材料として、学術・実用両方の観点から研究が展開されてきた。一方、ガラス転移温度や力学強度が低く、APCを実用化する上での障害となっている。本研究の成果によって得られたブロック共重合体には、APC単独では実現できない機能を発現することが予想され、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 novel method to synthesize block copolymers of aliphatic polycarbonates (APC), which is obtained by the alternating copolymerization of epoxides with carbon dioxide, and vinyl polymers. The copolymerization with suitable chain transfer agents successfully gave the APCs with functional groups for the controlled radical polymerization of vinyl monomers. In addition, the atom transfer radical polymerization and the reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of vinyl monomers were found to proceed to give the corresponding block copolymers of APCs and vinyl polymers.

研究分野：有機合成化学・高分子合成化学

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 ラジカル重合 高分子合成

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

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は、産業分野においてバルク材料や高機能性材料など様々な用途で利用されている。しかし、剛性と耐衝撃性のような互いに相反する機能の両立など、高分子材料に対する要求は多様化し、単一の高分子材料では対応が難しい。そこで、SBS樹脂のように、異種のポリマーを連結してブロック共重合体とすることで、各成分の特長を併せ持った多成分系材料が作り出されている。

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) を合成できる。この APC は、CO₂ を原料として有効利用する高分子材料として注目され、高い透明性、ガスバリア性、生分解性、易熱分解性、イオン伝導性などの特徴が明らかになっている。また近年では、置換基導入による物性制御に関する研究が活発におこなわれている。さらに、ポリエーテル、ポリエステル、ポリスチレンなど他の高分子と APC を線状に結合させたブロック共重合体による物性制御も試みられている。これらのブロック共重合体は、APC 単独では発現しないミクロ相分離構造を形成し、ナノテクノロジーへの応用が期待されている。一方、これまでに合成されているブロック共重合体の種類は限られており、汎用的なビニルポリマーと組み合わせた例としては、ポリスチレンとポリブタジエンとのブロック共重合体のみであった。

2. 研究の目的

本研究では、多様なビニルモノマーに適用可能な制御ラジカル重合に着目し、APC をマクロ開始剤とする制御ラジカル重合が進行するかを明らかにし、APC とビニルポリマーとのブロック共重合体を効率的に合成するための新手法の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) APC 部位を有するマクロ開始剤の合成：制御ラジカル重合として原子移動ラジカル重合 (ATRP) と可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を適用するために、APC 末端にそれらのラジカル重合の開始基や RAFT 剤となる官能基を導入した APC の合成について検討した。具体的には、それらのラジカル重合の開始基や RAFT 剤となる官能基をもつカルボン酸を連鎖移動剤に用いたエポキシドと CO₂ の交互共重合をおこなった。種々の連鎖移動剤を用い、得られた生成物を解析することで、連鎖移動剤の構造が共重合挙動に与える影響を評価した。

(2) APC マクロ開始剤を用いたブロック共重合体の合成：上記で得られた APC マクロ開始剤を用いて種々のビニルモノマーの ATRP および RAFT 重合をおこなった。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。

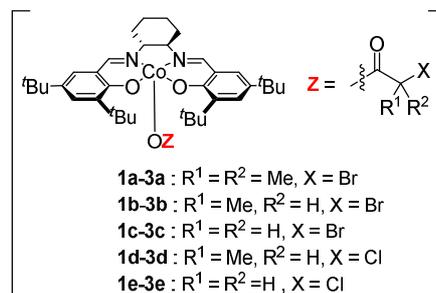
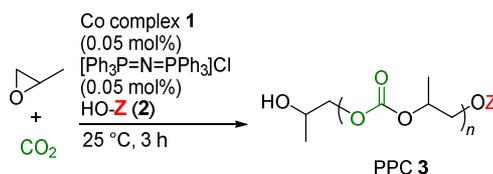
4. 研究成果

(1) ATRP によるブロック共重合体の合成

ATRP では、開始剤として α -ハロエステル基が一般的である。そこで、 α -ハロエステル基を末端に導入した APC マクロ開始剤の合成について検討した。 α -ハロカルボキシラートを配位子としてもつコバルト - サレン錯体と対応する α -ハロカルボン酸をそれぞれ触媒および連鎖移動剤として、プロピレンオキシドと CO₂ との交互共重合をおこなった (表 1)。2-ブromo-2-メチルプロピオナートを導入した錯体 **1a** と対応するカルボン酸である 2-ブromo-2-メチルプロピオン酸 (**2a**) を用いたところ、ポリプロピレンカルボナート (PPC) **3a** を収率 41% で得た (entry 1)。このとき、環状カルボナートが 4% 程度副生した。¹H および ¹³C NMR スペクトル測定の結果、得られた PPC **3a** 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 **3a** の末端には、設計通りに 2-ブromo-2-メチルプロピオナート基が導入されていることが分かった。

α -ハロカルボキシラートの構造が重合挙動に及ぼす影響を明らかにするために、コバルト - サレン錯体 **1b-1e** および α -ハロカルボン酸 **2b-2e** を用いて共重合をおこなった。その結果、**1c/2c** を用いた共重合では PPC が生成せず、環状カルボナートが主生成物として得られることが分かった (entry 3)。一方、その他の場合には、

表 1. APC マクロ開始剤の合成 ^a



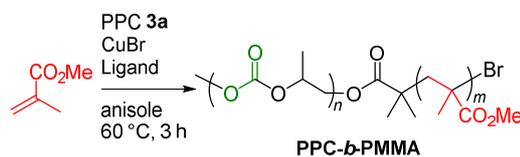
entry	Co complex /CTA	yield (%) ^b	M _n	M _w /M _n
1	1a/2a	41 (4)	4,800	1.19
2	1b/2b	30 (17)	3,600	1.20
3	1c/2c	0 (67)	---	---
4	1d/2d	46 (0)	7,000	1.14
5	1e/2e	56 (0)	7,500	1.22

^aCopolymerization conditions : propylene oxide (PO, 2.0 mL), **1** (0.050 mol%), **2** (0.75 mol%) at 25 °C, 3 h. ^bThe yield of cyclic polypropylene carbonate in parenthesis.

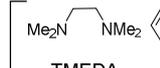
対応する α -ハロカルボキシラートが末端に導入された PPC が生成した (entries 2, 4, and 5). α 位にプロモ基が置換した場合には, α 炭素上のメチル基の数が減るにつれて環状体の生成が顕著になることから, PPC マクロ開始剤を効率的に合成するには, α 位の立体的な高さが重要であると考えられる (entries 1-3). 一方, α 位にクロロ基が置換したカルボキシラートを用いた場合には環状体の副生は確認できず, α 位の嵩高さに関係なく PPC マクロ開始剤を選択的に合成できることが分かった (entries 4 and 5).

得られた PPC マクロ開始剤 **3a** を用いて ATRP をおこなった (表 2). 触媒として CuBr /アミン錯体の存在下, 60 °C でメタクリル酸メチル (MMA) の ATRP をおこなった. 種々のアミン系配位子を用いて比較した結果, PMDETA, TPMA および HMTETA のような三座および四座アミン配位子を用いると, ほぼ全ての PPC マクロ開始剤 **3a** が反応し, 分子量分布が十分に制御された PPC とポリメタクリル酸メチル (PMMA) とのブロック共重合体を合成できることが分かった (entries 3-5). ビニルモノマーとしてスチレンなども適用可能であり, PPC マクロ開始剤 **3a** から MMA を重合した後にスチレンを添加して重合させることで, PPC・PMMA・ポリスチレンのトリブロック共重合体を合成することも明らかにした. さらに, シクロヘキセンオキシド由来の APC マクロ開始剤 **4** を調製し, そこから MMA の ATRP をおこなうことで, 対応するブロック共重合体の合成に成功した.

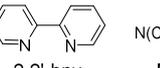
表 2. APC マクロ開始剤を用いた MMA の原子移動ラジカル重合 ^a



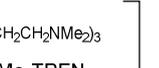
PPC-b-PMMA



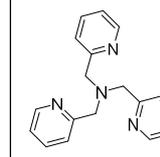
TMEDA



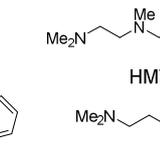
2,2'-bpy



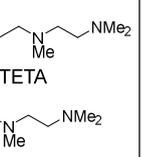
Me₆TREN



TPMA



HMTETA



PMDETA

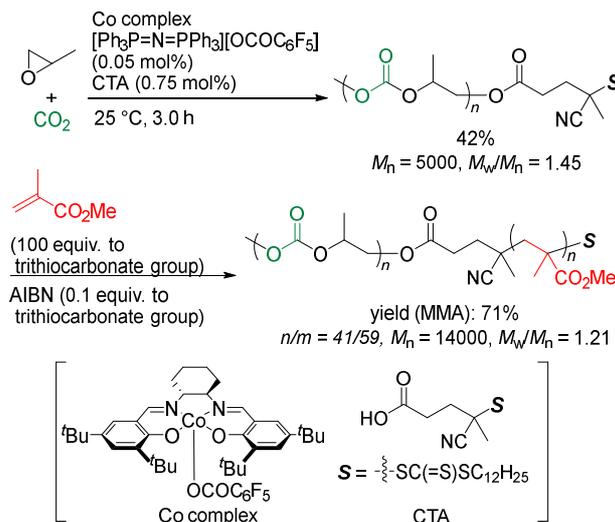
entry	ligand	yield (%)	n/m	M _n	M _w /M _n
1	TMEDA	trace	---	---	---
2	2,2'-bpy	27	25/75	23,900	1.60
3	PMDETA	41	19/81	23,100	1.17
4	TPMA	37	19/81	24,600	1.24
5	HMTETA	42	17/83	27,600	1.26

^aPolymerization conditions: MMA (1.8 mL), PPC **3a** (M_n = 5, 100 (SEC); M_w/M_n = 1.09, 0.20 mol% of Br moiety to MMA), CuBr (0.050 mol%), ligand (0.050 mol%), anisole (0.10 mL), 60 °C for 3 h.

(2) RAFT 重合によるブロック共重合体の合成

コバルト - サレン錯体およびトリチオカルボナート基をもつカルボン酸をそれぞれ触媒および連鎖移動剤に用いて PO と CO₂ との交互共重合をおこなったところ, RAFT 重合の開始基となるトリチオカルボナート基が末端に導入導入された PPC マクロ開始剤を収率 42% で得た (図 1). 次に, この PPC マクロ開始剤を用いて, ラジカル開始剤である AIBN 存在下で MMA の RAFT 重合をおこなったところ, 目的の PPC と PMMA のブロック共重合体を得ることに成功した. 得られたブロック共重合体の分子量分布は狭く, RAT 重合によってもブロック共重合体を効率的に合成できることが分かった.

図 1. RAFT 重合を利用したブロック共重合体の合成



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Yo Hiranoi, Koji Nakano, Dinuclear Co-Salicy Complexes with A Dibenzofuran Linker for Copolymerizations of Epoxides with Cyclic Anhydrides or Carbon Dioxide, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 479-482. (査読有) DOI: 10.1246/cl.190079

Yo Hiranoi, Koji Nakano, Copolymerization of Epoxides with Cyclic Anhydrides Catalyzed by Dinuclear Cobalt Complexes, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 2779-2788. (査読有) DOI: 10.3762/bjoc.14.255

Yuri Mizuno, Koji Nakano, Block Copolymers of Aliphatic Polycarbonates: Combination of Immortal Epoxide/Carbon-dioxide Copolymerization and Atom Transfer Radical Polymerization of

〔学会発表〕(計6件)

Koji Nakano, Copolymerization of Epoxides with Comonomers: Catalyst and Material Designs, International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, and Polymers in 2018 (ICAPPP2018) (招待講演)(国際学会), 2018年.

Minori Ida, Koji Nakano, Synthesis and Properties of Block Copolymers of Epoxide/Cyclic-Anhydride Alternating Copolymers and Vinyl Polymers, International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, and Polymers in 2018 (ICAPPP2018) (国際学会), 2018年.

Tomohito Tsumeda, Yuri Mizuno, Koji Nakano, Synthesis and Properties of Block Copolymers of Aliphatic Polycarbonates and Vinyl Polymers, International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, and Polymers in 2018 (ICAPPP2018) (国際学会), 2018年.

Yuri Mizuno, Minori Ida, Koji Nakano, Block Copolymer Synthesis: Combination of Ring-opening Copolymerization and Controlled Radical Polymerization, Tateshina Conference on Organic Chemistry (国際学会), 2018年.

中野幸司, 修飾化脂肪族ポリカルボナートの合成と機能, 日本化学会山形地区講演会~機能材料にむけた合成化学~ (招待講演), 2017年.

水野友里・中野幸司, 脂肪族ポリカルボネート部位をもつブロック共重合体の合成, 第66回高分子討論会, 2017年.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 新規な高分子開始剤およびその製造方法, 並びにブロック共重合体の製造方法

発明者: 中野幸司・西岡聖司

権利者: 東京農工大学・住友精化株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2017-169870

出願年: 2017年

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

東京農工大学 中野研究室 ホームページ

<http://web.tuat.ac.jp/~nakano/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 野口 恵一

ローマ字氏名: (NOGUCHI, Keiichi)