

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888022

研究課題名(和文) 二酸化炭素を原料とする新規刺激応答性環状およびグラフト型高分子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of carbon-dioxide-derived stimuli-responsive cyclic and graft copolymers.

研究代表者

本多 智 (Honda, Satoshi)

東京理科大学・工学部・助教

研究者番号：10711715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素を原料とするポリカーボネート(PC)は環境調和型材料として期待されている。しかし、PCのトポロジーを組換える研究展開にはほとんど進展がみられない。高分子トポロジーの組換えは組成や分子量に手を加えることなく物性を操る方策として期待されており、PCのトポロジーを組換えることは急務であった。本研究では、環状構造および櫛型の分岐構造を持つポリプロピレンカーボネート(PPC)の合成に成功した。また、環状PPCが直鎖状PPCよりも高い耐熱性を示すことを突き止めた。さらに、櫛型PPCは、一分子が楕円状のナノ粒子として振舞うことに加え、直鎖状PPCと同程度の温度で熱分解することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Development of eco-friendly materials utilizing carbon dioxide is one of the most challenging researches in modern chemistry. Polymer synthesis utilizing carbon dioxide as a monomer is an ideal system for transforming it into polymer backbone, yet the synthesis of carbon-dioxide-derived polymers having nonlinear topologies has been limited. On the other hand, progress in polymer science has produced macromolecules with various topologies, allowing us to design properties unique to them. In this study, the synthesis of carbon-dioxide-derived poly(propylene carbonate) (PPC) having either cyclic or comb-like topology has been attained. From thermal analysis, it is disclosed that cyclic PPC has higher thermal decomposition temperature than the linear analogue. Moreover, comb-like PPCs have not only deca-nano-scale ellipsoidal single molecular morphologies but also thermal degradability similar to that of linear PPCs.

研究分野：有機・高分子合成

キーワード：二酸化炭素の化学固定 高分子トポロジー 環状高分子 櫛型高分子

1. 研究開始当初の背景

高分子は人類の発展を支えてきたが、その中には資源・環境・エネルギー問題への影響が懸念されているものが少なくない。現代化学においては、環境に優しいプロセスによる機能性物質の創製が求められている。二酸化炭素 (CO₂) を石油に代わる炭素源として有効利用した環境に優しい高分子合成法に CO₂-エポキシド交互共重合によるポリカーボネート (PC) の合成がある。この研究分野ではこれまで、重合用の金属錯体触媒の開発、重合可能なエポキシドの探索、および熱的・機械的特性の向上を目指した研究が展開されてきた。一方、近年の高分子合成技術の急速な進歩は、多数の分岐点・分子鎖末端を有する分岐高分子や分岐・末端構造の消失した環状高分子など、様々なトポロジーの高分子の合成を可能にした。トポロジーの異なる高分子は同一組成・分子量であっても異なる性質を示す。すなわち、トポロジーの組換えは、組成・分子量への改変を伴わない物性制御法として期待できる。しかしながら、CO₂ 由来 PC のトポロジーを組換える研究展開には、ほとんど進展がみられなかった。

2. 研究の目的

CO₂ 由来 PC は、分子鎖末端から開始する解重合反応の進行によって比較的低温で熱分解する。本研究では、分子鎖末端の影響が極限まで縮小または増幅すると考えられる環状高分子およびグラフト共重合体に着目し、トポロジーが CO₂ 由来 PC の物性に及ぼす効果を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 先ず、水を開始剤とする CO₂ とプロピレンオキシド (PO) との交互共重合により両末端ヒドロキシ基型直鎖状ポリプロピレンカーボネート (PPC) を合成し、続くビニル基を有するカルボン酸とのエステル化により両末端にビニル基を有するテレケリック PPC を合成した。さらに、Grubbs 触媒存在下、このテレケリック PPC の分子内メタセシスを行うことにより環状 PPC を合成した。また、環状 PPC と対応する直鎖状 PPC の熱物性を TGA によって調べた。

(2) カルボキシル基やヒドロキシル基を有する化合物は CO₂-エポキシド交互共重合の開始剤として働く。本研究では、カルボキシル基を多数有するポリアクリル酸 (PAA) を多官能性高分子開始剤とする CO₂-PO 交互共重合により幹鎖をポリアクリル酸エステル、枝鎖を PPC とするグラフト共重合体 (PAA-g-PPC) を合成した。次いで、幹・枝鎖長の変化による流体力学的半径 (R_h) および回転半径 (R_g) の変化を RALLS 測定により調べ、一分子の形態を AFM により観察した。さらに、PAA-g-PPC の熱物性を TGA に

よって調べた。

4. 研究成果

(1) はじめに、水を開始剤とする CO₂ と PO との交互共重合により両末端にヒドロキシ基を有する α,ω -dihydroxyl PPC を合成した。次に、EDAC および DMAP 存在下、 α,ω -dihydroxyl PPC と 4-pentenoic acid とのエステル化により両末端にビニル基を有する α,ω -divinyl PPC を合成した (Scheme 2b)。その後、トルエン希釈下 (0.25 g/L)、80 °C で 2nd generation Hoveyda-Grubbs 触媒を用いた α,ω -divinyl PPC の分子内メタセシスにより環状 PPC を合成した。メタセシスの進行は ¹H NMR により確かめられ、生成物の GPC のピークトップ分子量 (M_p) は反応前よりも約 20% 減少した (α,ω -divinyl PPC: M_p = 8400、環状 PPC: M_p = 6900)。この流体力学的体積の減少は、環状高分子の生成を強く支持する結果である。

得られた直鎖状および環状 PPC の熱分解開始温度 (T_d) を TGA により調べたところ、 α,ω -dihydroxyl PPC および α,ω -divinyl PPC の T_d がそれぞれ 227 °C および 217 °C であったのに対し、環状 PPC の T_d は 276 °C であった。すなわち、分子鎖末端の消失によって約 50 °C にも及ぶ熱安定性の向上が認められた。

(2) 先ず、methyl α -bromoisobutylate を開始剤とするアクリル酸 *tert*-ブチル (tBA) の原子移動ラジカル重合 (ATRP) によりポリアクリル酸 *tert*-ブチル (PtBA: $M_n(\text{RI})$ = 10000、 $M_w(\text{RI})$ = 13600、PDI = 1.36) を合成し (図 1b、上)、PtBA にトリフルオロ酢酸 (TFA) を作用させることで PAA を合成した。次いで、(TPP)CoCl/DMAP 存在下、DMF 中 40 °C で PAA を開始剤とする CO₂ と PO の交互共重合を行った (図 1a)。生成物の GPC を測定したところ、PAA-g-PPC に相当する成分 ($M_n(\text{RI})$ = 163,000、 $M_w(\text{RI})$ = 195,000、 $M_w(\text{RI})/M_n(\text{RI})$ = 1.19) に加え、水および (TPP)CoCl を開始剤として成長した直鎖状 PPC に相当する低分子量の成分 ($M_n(\text{RI})$ = 6800、 $M_w(\text{RI})$ = 7700、PDI = 1.12) の存在が確認された (図 1b、中)。そこで、HPLC による分取操作で PAA-g-PPC に相当する高分子量の成分のみを分離した (図 1b、下)。分離した PAA-g-PPC の絶対分子量 ($M_w(\text{RALLS})$) は RALLS 測定により 1,220,000 と求めた。PAA-g-PPC の $M_w(\text{RI})$ が $M_w(\text{RALLS})$ よりも十分に小さいことは、高度に分岐した櫛型のトポロジーであることと対応している。さらに、RALLS 測定により、PAA-g-PPC の R_h および R_g は 15 および 19 nm とそれぞれ求めた。

続いて AFM によって PAA-g-PPC 一分子を観察し、PAA-g-PPC は 20–40 nm 程度の楕円状のナノ粒子であることが確かめられた (図 1c)。ナノ粒子の大きさは、RALLS 測定によって求めた R_h および R_g と対応した。

さらに、PAA-g-PPC の熱分解開始温度は

241 °C と、直鎖状 PPC と同程度であった (図 1d)。

これらのことから、PAA-g-PPC は PPC の熱物性を損なうことなく、一分子が数十 nm 程度の大きさであるような熱分解性ナノ粒子であることが明らかとなった。

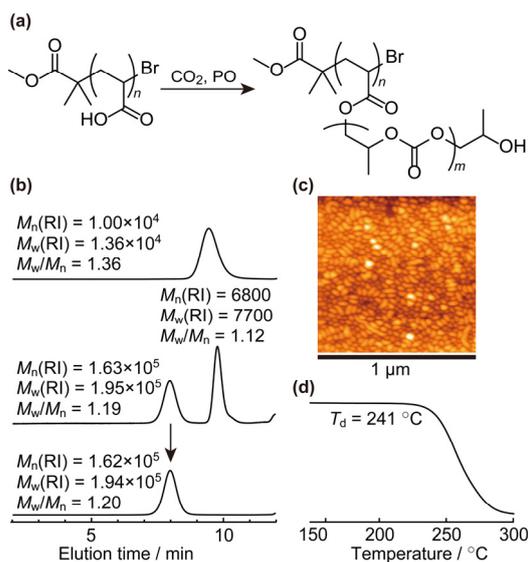


図 1. (a) PAA を開始剤とする CO_2 -PO 交互共重合。(b) PtBA (上)、交互共重合生成物 (中)、および PAA-g-PPC (下) の GPC クロマトグラム。(c) PAA-g-PPC の AFM 像。(d) PAA-g-PPC の TGA 曲線。

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 2 件)

- ① Satoshi Honda, Maito Koga, Masatoshi Tokita, Takuya Yamamoto, Yasuyuki Tezuka, Phase separation and self-assembly of cyclic amphiphilic block copolymers with a main-chain liquid crystalline segment, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 4167–4176. 査読有
DOI: 10.1039/c5py00346f
- ② Asato Yoshida, Satoshi Honda, Hidetoshi Goto, Hiroshi Sugimoto, Synthesis of H-shaped carbon-dioxide-derived poly(propylene carbonate) for topology-based reduction of the glass transition temperature, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 1883–1890. 査読有
DOI: 10.1039/c3py01319g

[学会発表] (計 12 件)

- ① 佐々木 優佳, 本多智, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [72] 種々の酸素含有側鎖官能基を有する二酸化炭素由来ポリカルボナートの合成, 第 64 回高分子討論会, 札幌コンベンションセンター, 2015 年 5 月 27 日

- ② 本多智, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御[71]: 二酸化炭素由来ポリプロピレンカルボナートを枝鎖に有する櫛形共重合体の合成とその物性, 第 64 回高分子討論会, 札幌コンベンションセンター, 2015 年 5 月 27 日
- ③ 本多智, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御[68]: 二酸化炭素由来櫛形共重合体の合成とその物性, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学, 2014 年 9 月 24 日
- ④ 本多智, 島村孝実, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御[70]: 二酸化炭素由来環状ポリプロピレンカルボナートの合成, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学, 2014 年 9 月 24 日
- ⑤ 山田留美, 眞鍋佳久, 吉田旦人, 高橋幸仁, 本多智, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [69] 二酸化炭素由来星形ポリ (プロピレンカルボナート) の合成とその熱物性の評価, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学, 2014 年 9 月 24 日
- ⑥ 本多智, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御[67] 側鎖反応性高分子を開始剤とする二酸化炭素-エポキシド交互共重合による櫛形共重合体の合成, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2014 年 5 月 30 日
- ⑦ Satoshi Honda, Hidetoshi Goto, Hiroshi Sugimoto, Synthesis of functional and topologically unique polycarbonates by alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide, International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Awaji Yumebutai International Conference Center, Kobe, Japan, September 27, 2013.
- ⑧ Rumi Yamada, Satoshi Honda, Hiroshi Sugimoto, Syntheses of Star-Shaped Poly(Propylene Carbonate)s Having Different Branching Structures and Comparison of Their Thermophysical Properties, International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Awaji Yumebutai International Conference Center, Kobe, Japan, September 24, 2013.
- ⑨ Rie Arai, Satoshi Honda, Hidetoshi Goto, Hiroshi Sugimoto, Keitaro Seto, W.C. Peter Tsang, Andrew Bell, Synthesis and Properties of Alternating Copolymer of Carbon Dioxide and Terminal Epoxide having Bulky Aliphatic Group, International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Awaji Yumebutai International Conference

Center, Kobe, Japan, September 24, 2013.

- ⑩ 本多智, 吉田旦人, 五藤秀俊, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御[64] 共有結合または水素結合により構築された H 字型二酸化炭素由来脂肪族ポリカルボナートの合成, 第 62 回 高分子討論会, 金沢大学, 2013 年 9 月 11 日
- ⑪ 長沢安希, 本多智, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御[66] 末端反応性二酸化炭素由来脂肪族ポリカルボナートを用いたさまざまなブロック共重合体の合成およびその熱物性, 第 62 回 高分子討論会, 金沢大学, 2013 年 9 月 13 日
- ⑫ 山田留美, 本多智, 杉本裕, 金属錯体による共重合反応の制御[65] 分岐部位の構造が異なる種々の星型ポリ(プロピレンカルボナート)の合成とその熱物性の比較, 第 62 回 高分子討論会, 金沢大学, 2013 年 9 月 13 日

[その他]

ホームページ等

http://www.tus.ac.jp/fac_grad/p/index.php?67ab

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本多 智 (HONDA SATOSHI)
東京理科大学・工学部・助教
研究者番号：10711715

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし