

## — 一小特集 東北からはじまる色材研究のフロンティア —

## 二酸化炭素固定をともなうラジカル重合による高分子の合成

落合文吾\*†

\*山形大学大学院理工学研究科 山形県米沢市城南4-3-16 (〒992-8510)

† Corresponding Author, E-mail: ochiai@yz.yamagata-u.ac.jp

(2023年11月8日受付, 2023年11月20日受理)

## 要 旨

ポリマー合成と二酸化炭素の反応による固定化を同時に行う系である、グリシジルメタクリレート (GMA) の二酸化炭素によるカーボネート化とラジカル重合の同時進行系を紹介する。GMAはアクリル系モノマーの一種であり、ラジカル重合によってポリマーを与える。側鎖のエポキシ基は、さまざまな変換の起点となり、二酸化炭素との反応では五員環カーボネートとなる。GMAのラジカル重合を、二酸化炭素中にて、ラジカル重合開始剤とアルカリ金属ハロゲン化物などのカーボネート化触媒存在下で行うと、重合と二酸化炭素の固定化がともに進行し、五員環カーボネート構造をもつポリメタクリレートが得られる。本系は、二つの反応を同時に行うことで、エネルギーコストの低下と、プロセスの短縮を実現した。溶媒や添加剤などを選択することで、対応するポリマー微粒子を得ることもできる。

キーワード：二酸化炭素, ラジカル重合, エポキシ, カーボネート, 微粒子

## 1. はじめに

執筆した2023年は記録的な高温の年であった。この地球温暖化の原因の一つとされているのが二酸化炭素であり、実際、人間の経済活動にともなって排出された二酸化炭素量、空気中の二酸化炭素濃度、および年間平均気温はよく相関している。二酸化炭素の排出量自体を削減する必要性はもちろん大きい。出された二酸化炭素を大気中から除く技術も求められている。地層などに貯留する固定化と、化学品への変換があるが、有効利用という点では化学品への変換に利がある(ただし、化学品の製造量は、二酸化炭素排出量に比して桁違いに少ないため、そのインパクトが小さいという欠点はある)。しかしながら、二酸化炭素は安定な燃焼の最終生成物であり、その変換には多くの場合高エネルギーを要する。結果的に、反応に使うエネルギーの対価として二酸化炭素がより多く排出されてしまうというジレンマに陥りがちである。

したがって、二酸化炭素を変換するためのエネルギーを削減することは非常に有効である。比較的低エネルギーでの反応として、エポキシと二酸化炭素の反応による五員環カーボネート

の合成がある。この反応は、エポキシの環ひずみの解消がドライブリングフォースとなり、多くの場合、比較的温和な条件下で進行する。エポキシ樹脂によく用いられるグリシジルエーテル類の場合の典型的な条件は、60~80℃程度で数時間である。典型的な触媒としては、安価で高活性なアルカリ金属やアンモニウムハロゲン化物が用いられるが、さまざまな遷移金属錯体なども開発されている。

ここで紹介させていただく研究は、このエポキシと二酸化炭素の反応をほかの部位の重合と同時にやって、二酸化炭素由来の構造が導入されたポリマーを得るものである。その発想は、この二酸化炭素を用いるエポキシのカーボネート化の条件が、一般的なラジカル重合の条件に近いことに基づいている。ラジカル重合は酸素阻害を受けるために、多くの場合(少なくとも実験室的には)、窒素などの不活性ガス雰囲気下で行うが、二酸化炭素もラジカルに対しては不活性である。また、有機溶媒中での溶液重合は60~80℃程度で行われることが多い。ここから、ラジカル重合と二酸化炭素固定を同時に行えるのではないかという着想に至った(図-1)。そのモノマーとしたのが、ラジカル重合性基であるメタクリロイル基とエポキシ基を併せもち、エポキシ樹脂とビニル型ポリマーとの複合化などに用いられるグリシジルメタクリレート (GMA) である。GMAと二酸化炭素の反応によってカーボネート構造をもつモノマー(DOMA)を得てからの重合<sup>1)</sup>、ないしはGMAのポリマーと二酸化炭素の反応<sup>2)</sup>によって、対応するカーボネート構造をもつポリマー(ポリDOMA)が合成されている。得られたポリマーは、リチウムイオン的高分子支持電解質<sup>3)</sup>、相溶化剤<sup>4)</sup>、UV遮蔽性の透明材料<sup>5)</sup>、カーボネートとアミンの優れた反応性を利用した反応性高分子などとしての応用が検討されている<sup>1,6)</sup>が、基本的には二酸化炭素の変換と、ポリマー合成を独立して



〔氏名〕 おちあい ぶんご  
〔現職〕 山形大学大学院理工学研究科 教授  
〔趣味〕 読書, ランニング, 晩酌  
〔経歴〕 平成13年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了。平成13-15年住商バイオサイエンス㈱研究員。平成15年山形大学工学部助手。平成25年より現職。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/