〔原 著 論 文〕

二酸化炭素とエピクロロヒドリンとの交互共重合と得られた
脂肪族ポリカーボネートの四級アンモニウム塩化

早野 重孝^{*1}・新井 理恵^{*2}・杉本 裕^{*2}

(受付 2017 年 5 月 31 日・審査終了 2017 年 9 月 19 日)

(早期公開 2017 年 10 月 30 日・DOI:10.1295/koron.2017-0041)

要 旨 二酸化炭素(CO₂)とエピクロロヒドリン(ECH)との交互共重合体をピリジンにて四級塩化する
ことによりピリジニウム基を有する脂肪族ポリカーボネートを合成し、そのイオン伝導性を評価した。
グルタル酸亜鉛を重合触媒としてCO₂とECHとの共重合を行い、 $M_w=17,000$ 程度の交互共重合体を得
た。1-メチルイミダゾールなどを用いて四級塩化を試みた場合には主鎖の分解が選択的に進行したもの
の、ピリジンを用いた場合には反応初期において主鎖の分解よりもポリマーの四級塩化が優勢に進行
し最大で15 mol%程度がピリジニウム塩化された、11.6 mol%が四級ピリジニウム塩化された脂肪族ポリ
カーボネートについて体積固有抵抗値を測定したところ $1.87 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ となり、イオン基をもたない場合
($1.21 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$)に比べて大きく向上した。

1 結 言

二酸化炭素(CO₂)とエポキシドとの交互共重合により
得られる脂肪族ポリカーボネートは、環境負荷の少ない
新しいプラスチック素材として注目されてきた。1969
年に井上らによりEt₂ZnとH₂Oの二元系触媒によるCO₂
とプロピレンオキシドの交互共重合が初めて報告され
た¹⁾。そののち井上、相田らによってテトラフェニルポ
ルフィリナートアルミニウムクロリド(TPPAICl)により
種々のエポキシドやラクトン類のリビング重合やイ
モータル重合が見いだされ、また同触媒による種々の
エポキシドとCO₂のリビング交互共重合が達成されて
いる^{2)~4)}。1990年代後半より、グリーンケミストリー
の観点でCO₂とエポキシドとの交互共重合が多くの研
究者の注目を集めた。Coates, Darensbourg, 野崎, 杉本
らにより種々のCo, Cr, Zn, Mn, Al系の金属錯体触媒
が開発され、プロピレンオキシドやシクロヘキセンオキ
シドとCO₂との交互共重合およびその精密制御につい
て多くの研究が報告された^{5)~12)}。現在までに多くの研
究開発がなされており、またCO₂とプロピレンオキシ
ドとを原料とした脂肪族ポリカーボネートの商業化も進
んできている。

しかしながら、主要なエポキシドモノマーであるエピ
クロロヒドリン(ECH)とCO₂の交互共重合については
報告例が極めて少なく、希土類触媒¹³⁾のほかには、井
上らによる置換ポルフィリン錯体¹⁴⁾による報告がある
のみであった。最近の研究例として、LuとDarensbourg
らがアンモニウムをsalen配位子に有するCo錯体によ
るECHとCO₂のリビング交互共重合について報告し
ており¹⁵⁾、WeiらはZn-Co錯体によるECHとCO₂の
共重合を報告している¹⁶⁾。またYoonらがグルタル酸亜
鉛(ZnGA)によるCO₂/ECHの共重合に関して報告して
いるが¹⁷⁾、筆者らはその以前から同様の重合を手がけて
おり、一部のデータを基に学会発表や特許出願を終えて
いる^{18),19)}。

脂肪族ポリカーボネートは、素材としての応用のみ
ならず、その高い極性を利用してポリマー電解質としての
検討もなされている。従来ポリエーテル類は固体電解質
として多くの研究がなされてきた。主鎖の酸素原子と炭
素原子の比率を比較すると脂肪族ポリカーボネートの方
がポリエーテルよりも酸素原子の比率が高く高極性であ
る。電解質としての脂肪族ポリカーボネートの特性とし
て、Li塩の溶解性やイオン伝導性での効果が明らかにな
っている^{20)~22)}。

イオン性ポリマーは、イオン性基を有するポリマーの
総称である。高極性材料として、オニウム基を含有する
カチオン性ポリマーの研究は活発であるが、とくにイオ
ン液体性のオニウム基が注目されている^{23)~25)}。イオン

^{*1} 日本ゼオン (株) 総合開発センター 新材料開発研究所
(〒210-9507 川崎市川崎区夜光1-2-1)

^{*2} 東京理科大学工学部工業化学科 (〒162-0826 東京都新宿
区市谷船河原町12-1)

Scheme 1. Synthetic route of ionic aliphatic polycarbonate.

液体とは100℃以下で溶融している塩化合物であり、耐熱性、高イオン濃度、イオン伝導性などの特徴がある²⁶⁾。ポリマーの主鎖や置換基にオニウム基をもたせることによりイオン伝導性の向上が期待でき、ポリマー材料としては体積固有抵抗や表面抵抗が低下すると言える。イオン性ポリマーは、多くがイオン基を有するビニルモノマーのラジカル重合で得られており、ポリマーの主鎖はエチレン鎖となる。ポリマー主鎖に極性を有するイオン性ポリマーとしては、イオン液体性ポリエーテルが報告されているのみで、研究例は少ない^{27)~31)}。

本研究においては、高極性な脂肪族ポリカーボネートにさらにアンモニウム塩基を導入して、新しいイオン性脂肪族ポリカーボネートの創出を目指した。具体的には、グルタル酸亜鉛を触媒として用いたECHとCO₂の共重合を検討し、交互共重合体を得ることに成功した¹⁷⁾。得られた脂肪族ポリカーボネートのクロロメチル基を四級アンモニウム塩化することにより、イオン性基の導入を行った (Scheme 1)。その結果、15 mol%程度までピリジニウム基を導入することに成功し、得られたイオン性脂肪族ポリカーボネートのイオン伝導性について明らかにしたので報告する。

2 実 験

特記しない限り、すべての操作はアルゴン気流下にてシュレンクチューブまたはセブタム付きアンブルを用いるか、あるいは窒素雰囲気下の循環型グローブボックス内にて行った。高圧反応には三方活栓付きオートクレイブを用いた。エピクロロヒドリン (ECH) (東京化成工業 (株) 製)、エピブプロモヒドリン (EBH) (東京化成工業 (株) 製)、ジクロロメタン (和光純薬工業 (株) 製)、1-メチルイミダゾール (和光純薬工業 (株) 製)、*n*-ブチルジメチルアミン (和光純薬工業 (株) 製)、ピリジン (和光純薬工業 (株) 製)、1,4-ジオキサン (和光純薬工業 (株) 製)、アセトニトリル (和光純薬工業 (株) 製) は常法に従い蒸留したものを用いた。グルタル酸 (和光純薬工業 (株) 製)、酸化亜鉛 (和光純薬工業 (株) 製)、テトラフェニルポルフィリンコバルト (III) (東京化成工業 (株) 製)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) (東京化成工業 (株) 製)、ピバロイルクロリド (東京化成工業 (株) 製)、テトラブチルアンモニウムクロリド (東京化成工業 (株) 製)、テトラヒドロフラン (THF) (和光純薬工業 (株) 製) は、精製することなくそのまま用いた。クロロホルム-*d* (CDCl₃) (Aldrich 社製)、ジ

メチルスルホキシド-*d*₆ (DMSO-*d*₆) (Aldrich 社製) は、モレキュラーシーブズ 3A にて脱水したものを用いた。テトラフェニルポルフィリンコバルトクロリド (TPPCoCl) は既報に従い合成した¹²⁾。

分析：NMR スペクトルは、JEOL JNM-EX400WB spectrometer (399.78 MHz for ¹H, 100.53 MHz for ¹³C, 25℃) もしくは Bruker Avance III 500 MHz spectrometer (500.13 MHz for ¹H, 125.77 MHz for ¹³C, 27℃) にて測定した。化学シフトは tetramethylsilane (δ 0.00 ppm), dimethyl sulfoxide (δ 2.50 ppm for ¹H, δ 39.5 ppm for ¹³C) または chloroform (δ 7.24 ppm for ¹H, δ 77.2 ppm for ¹³C) を基準に求めた。得られたポリマーの分子量測定は、gel-permeation chromatograph (GPC) (Tosoh HLC-8220 GPC; 溶離剤テトラヒドロフラン: 東ソー (株) 製) により行い、数平均および重量平均分子量 (*M*_n および *M*_w) と分散比 (*M*_w/*M*_n) は、ポリスチレンの校正曲線により求めた。示差走査熱量測定 (DSC) は窒素下にて測定した (SII NanoTechnology X-DSC7000 もしくは Bruker AXS DSC3100SR)。熱重量分析 (TG/DTA) は窒素下にて測定し、SII NanoTechnology TG/DTA7200 を用いた。イオン伝導度は、JIS-K6911 に準拠し二重リングプローブ法 (ハイレスタ UP MCP-HT450 型: (株) 三菱アナリテック製) により測定した。

グルタル酸亜鉛 (ZnGA) : ディーンシュターク冷却管を接続したシュレンク管に、グルタル酸 2.27 g (0.0172 mol) と酸化亜鉛 1.40 g (0.0172 mol) とを量りとり、容器内をアルゴン置換したのちにトルエンを 30 mL 添加した。内容物をトルエンの還流条件まで加熱し 4 hr 脱水反応した。反応後、得られた白色粉末をアセトン洗浄の後、室温で真空下 2 hr 乾燥し、酸化亜鉛とグルタル酸亜鉛との混合物 2.33 g を得た。液相部に残留しているグルタル酸を重量法にて定量したところ、グルタル酸の反応率は 69% であった。得られた触媒の純度を 69 mol% とし、重合に用いる際には触媒量を調整した。

テトラフェニルポルフィリンコバルトクロリド (TPPCoCl) による CO₂ と ECH との反応 : セブタムラバー付きアンブルに、TPPCoCl を 0.05 mmol, DMAP を 0.025 mmol, ジクロロメタン 2 mL, ECH を 25 mmol (2.31 g) 導入し、よく溶解した。さらに CO₂ で容器内を置換し 0.2 MPa に加圧することで反応を開始した。反応は室温、かくはん条件下で CO₂ を 0.2 MPa の定圧下で所定時間、行った。CO₂ の脱圧後、触媒残渣を分液洗浄し

て反応物を回収した。

4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one (^1H NMR (CDCl_3) δ 4.97 (1H, CH, m), 4.55 (1H, CH_2 , dd), 4.35 (1H, CH_2 , dd), 3.79 (1H, CH_2 , dd), 3.69 (1H, CH_2 , dd); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 154.27, 74.32, 66.99, 43.77)

4-(bromomethyl)-1,3-dioxolan-2-one (^1H NMR (CDCl_3) δ 4.93 (1H, CH, m), 4.56 (1H, CH_2 , dd), 4.32 (1H, CH_2 , dd), 3.60 (1H, CH_2 , dd), 3.57 (1H, CH_2 , dd); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 154.43, 74.17, 68.25, 31.91)

グルタル酸亜鉛による CO_2 と ECH との反応：三方活栓付きオートクレイブに、グルタル酸亜鉛 1.25 mmol 相当と ECH を 25 mmol (2.31 g) とを導入し ($[\text{ECH}]/[\text{ZnGA}] = 20/1$)、よくかくはんした。さらに CO_2 で容器内を置換し 5.0 MPa に加圧し 40°C に加温することで反応を開始した。反応は 40°C、かくはん条件下で CO_2 を 5.0 MPa の定圧下で、所定時間行った。 CO_2 の脱圧後に反応混合物から ZnGA をろ過して除き、溶液相の重合体を大量のメタノールに再沈殿させて回収した。得られた白色粉末状固体を 40°C で 24 hr 真空乾燥して、 CO_2 と ECH との交互共重合体である poly[4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one], (poly(ECH-*alt*- CO_2)) を回収した。

poly[4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one], poly(ECH-*alt*- CO_2) (^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 5.12–4.96 (1H, CH, m), 4.65–4.15 (2H, CH_2 , m), 4.00–3.60 (2H, CH_2 , m)).

CO_2 と ECH との交互共重合体 (poly(ECH-*alt*- CO_2)) のピリジンによる四級アンモニウム塩化：シュレンク管に poly(ECH-*alt*- CO_2) ($M_w = 17,600$, $M_w/M_n = 3.6$) を 2.0 g と 1,4-ジオキサン 10 mL を添加してアルゴン雰囲気下にて溶解し、次にピバロイルクロリド 5 g を添加し、60°C に加温してかくはん条件下で 2 日間反応した。反応後、大量のメタノールにて洗浄し、開始・停止末端のヒドロキシ基をすべてエンドキャップしてピバロイルエステルとした。 ^1H NMR によりヒドロキシ基の消失とピバロイル基の導入を確認した。

次に、得られたエンドキャップした poly(ECH-*alt*- CO_2) と、クロロメチル基に対して 40 当量のピリジンとを、アルゴンで置換されたシュレンク管に導入し、60°C にて 7 日間の四級塩化反応を行った。反応生成物からピリジンと 1,4-ジオキサンを留去したのち、 ^1H NMR によ

て、反応収率を見積もった。

1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium chloride (^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 9.17 (1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, d, $J = 5.5$), 9.02 (1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, d, $J = 5.5$), 8.64 (1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, dd, $J = 15.5$, 7.5), 8.22 (1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, dd, $J = 7.5$, 7.0), 8.19 (1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, dd, $J = 8.0$, 6.5), 5.14 (1H, CH, m), 4.60 (1H, CH_2 , dd, $J = 8.5$, 8.5), 4.28 (1H, CH_2 , dd, $J = 8.5$, 5.5), 4.03 (1H, CH_2 , dd, $J = 12.5$, 2.5), 3.95 (1H, CH_2 , dd, $J = 12.5$, 4.3); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 154.46, 145.96, 145.49, 127.82, 74.93, 66.86, 45.33) poly{1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium} (poly-(ECH-*alt*- CO_2 -PY)) repeating unit, (^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 9.30–9.00 (2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, m), 8.69 (1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, m), 8.21 (2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, m), 5.12–4.96 (1H, CH, m), 4.65–4.15 (2H, CH_2 , m), 4.00–3.60 (2H, CH_2 , m)); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 153.87, 147.03, 146.18, 128.60, 75.04, 66.65, 42.91).

3 結果と考察

3.1 ECH と CO_2 の交互共重合、クロロメチル基を有する脂肪族ポリカーボネートの合成

まず ECH と CO_2 の交互共重合を検討し、クロロメチル基を有する脂肪族ポリカーボネートの合成を試みた (Scheme 2).

テトラフェニルポルフィリンコバルトクロリド (TPPCoCl) はプロピレンオキシドと CO_2 の交互共重合において、 CO_2 が 1 atm 程度の低圧においても高活性を示すことが報告されている。そのため TPPCoCl による ECH と CO_2 の交互共重合を試みた (Table 1). TPPCoCl は、プロピレンオキシドと CO_2 の交互共重合には高活性を示すが¹²⁾、ECH または EBH と CO_2 の反応については、脂肪族ポリカーボネートの生成は見られず、それぞれ対応する環状カーボネート (4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one または 4-(bromomethyl)-1,3-dioxolan-2-one) が選択的に生成した。このように TPPCoCl を用いた場合、ECH と EBH は CO_2 との反応において重合よりも環状カーボネート生成の選択性が高いことがわかった。

次に、グルタル酸亜鉛 (ZnGA) を用いた CO_2 と ECH との交互共重合を試みた (Scheme 2). ZnGA を触媒として

Scheme 2. Catalysts and polymers in this study.

Table 1. Alternating copolymerization of functional epoxides with CO₂ by TPPCoCl^{a)}

monomers	temperature	solvents	GC conversion $\left[\frac{\text{carbonate}}{(\text{epoxide} + \text{carbonate})} \right]$	cyclic products
r.t.	bulk	46%
2.31 g (25 mmol)	80°C	CH ₂ Cl ₂ 2 mL	99.8%
r.t.	bulk	88%
3.43 g (25 mmol)				

^{a)} Polymerized for 6 days under CO₂ atmosphere; [epoxides] = 25 mmol, [TPPCoCl] = 0.05 mmol, [DMAP] = 0.025 mmol, [epoxides]:[TPPCoCl]:[DMAP] = 500:1:0.5, CO₂ = 0.2 MPa.

用いた場合には、重合は遅く生成コポリマーの分子量の制御性と再現性も低いものの、CO₂圧5.0 MPa、反応温度40°CにおいてECHとCO₂の交互共重合は進行し、48 hr 後、poly[4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one] (poly(ECH-*alt*-CO₂))を得ることができた¹⁸⁾。重合混合物は、THFで希釈後に遠心分離により触媒残渣を沈降させ、上澄みのみを貧溶媒で再沈殿してポリマーを精製・単離することができた。ZnGAは不溶性の不均一触媒であるために、触媒除去とポリマー精製の観点で非常に有効であった。得られた脂肪族ポリカーボネート中のカーボネート結合の割合は88%でありエーテル結合が12%であって、重量平均分子量(M_w)は17,600、分散比(M_w/M_n)は3.6であった(収率26%)。得られたpoly(ECH-*alt*-CO₂)の熱物性をDSCにて測定した(Figure 1)。熱履歴のない as synthesized のサンプル(1st scan)では、ガラス転移点(T_g =38°C)だけでなく、融点が複数観測され、とくに高温側は大きな熱量をもっており(T_m =130°C, ΔH =15 J/g)、半結晶性樹脂であることを示唆した(Figure 1(a))。一方、アニール後(2nd scan)では測定条件では冷結晶化が進まずガラス転移点のみ観測された(T_g =33°C)(Figure 1(b))。本報におけるpoly(ECH-*alt*-CO₂)の熱分解温度をTG/DTAにより確認したが、5%重量減少温度($T_{d5\%}$)は220°Cであった。既報においてはカーボネート結合の割合が70%前後において $T_{d5\%}>250^\circ\text{C}$ との報告があるが¹⁶⁾、本研究により得られたpoly(ECH-*alt*-CO₂)の熱安定性は低かった。

重合の時間依存性をFigure 2に示す。Figure 2(a)には、ECHの反応率とpoly(ECH-*alt*-CO₂)および4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-oneの収率の時間依存性を示している。反応初期においては、poly(ECH-*alt*-CO₂)が4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-oneよりも多く生成したが、反応時間が5日を経過するとpoly(ECH-*alt*-CO₂)と4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-oneの生成量がほぼ等しくなった。Figure 2(b)には、得られたpoly(ECH-*alt*-CO₂)の分子量の時間依存性を示す。poly(ECH-*alt*-CO₂)の M_w は、重合初期には10,000を超えていたが、反応時間が5

Figure 1. DSC thermograms (heating run) of (a) the as synthesized poly(ECH-*alt*-CO₂) and (b) the annealed polymer (determined under N₂, 10°C/min for each run).

日を経過すると8,000程度まで低下した。モノマー濃度が下がってくると重合によるポリカーボネートの分子量向上よりも分解反応による環状カーボネートの生成が相対的に有利に進行するようになると思われる。

3.2 脂肪族ポリカーボネートの四級塩化

まず開始停止両末端からの急速な解重合を抑制するために、poly(ECH-*alt*-CO₂) (M_w =32,000, M_w/M_n =3.3)の停止末端をピバロイルクロリドにてエンドキャップした

(Scheme 3). 停止末端に由来するヒドロキシ基の消失と、新たな末端に由来する *t*-Bu 基が ^1H NMR で確認できた。また停止末端のヒドロキシ基をエンドキャップす

Figure 2. Time profile of alternating copolymerization of carbon dioxide and epichlorohydrin by zinc glutarate: (a) time-polymer yield plot, (b) time dependence of M_w of obtained poly[ECH-*alt*-CO₂].

ること、GPCにより算出される相対分子量は低下した ($M_w=19,000$, $M_w/M_n=3.1$).

次にエンドキャップした poly(ECH-*alt*-CO₂) に、10–20 当量の三級アミン化合物(ピリジン、ジメチルブチルアミンまたは1-メチルイミダゾール)を添加し、60℃にて7日間、1,4-ジオキサン中にて四級塩化反応を試みた (Table 2). 20 当量のピリジンを用いた場合には、反応は極めて遅いものの徐々にポリマーの四級塩化が進行し、クロロメチル基がピリジニウム塩化された poly(ECH-*alt*-CO₂) である、poly{1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium} (poly(ECH-*alt*-CO₂-PY)) の繰返し単位を含む脂肪族ポリカーボネートを得ることができたが、同時に環状カーボネートの生成も進行した。得られた環状カーボネートにおいては、四級塩化されていない4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one が主成分であり、四級塩化された環状カーボネートである 1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium chloride の割合は小さかった。それに対し、1-メチルイミダゾールや *n*-ブチルジメチルアミンを用いた場合には、poly(ECH-*alt*-CO₂) や四級塩化された poly(ECH-*alt*-CO₂) 由来の繰返し単位は確認されず環状カーボネートのみが得られ、ほぼ選択的に分解反応が進行していた。四級塩の効果を確認するために *n*-Bu₄NCl のみを添加した場合にも分解が進行し、高分子反応により生成する四級アンモニウム塩基自体が主鎖の分解を促進することを示唆した。

次に、40 当量のピリジン存在下、60°C、5 wt% のポリマー濃度にて4日間、四級塩化反応させた反応溶液から

Scheme 3. End-capping of poly(ECH-*alt*-CO₂).

Table 2. Quaternization of poly(ECH-*alt*-CO₂) by various nitrogen-containing compounds^{a)}

amines	$\frac{[\text{amines}]}{[\text{CH}_2\text{Cl group}]}$	products ^{b)}
		20 eq.	2.5 mol%	2.1 mol%	0.14 mol%
10 eq.	0 mol%	42 mol%	0 mol%
10 eq.	0 mol%	70 mol%	0 mol%	
<i>n</i> -Bu ₄ NCl	1 eq.	0 mol%	10 mol%	0 mol%	

^{a)} reacted in 1,4-dioxane at 60°C for 7days. ^{b)} reaction yields are [product]/[polycarbonate linkage].

Figure 3. ^1H NMR chart of poly(ECH-*alt*-CO₂) with 3.6 mol% pyridinium chloride group (poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%})).

ポリマーを単離した。まず得られた反応溶液から揮発成分を留去した。次に、残った固体状混合物を少量の THF に溶解して、メタノールに再沈殿を行った。メタノール不溶部を真空乾燥したところ、無色透明の脆い樹脂状固体を得た。一方、再沈殿時のメタノール溶液より溶媒を留去し ^1H NMR を測定したところ、環状カーボネートである 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one と 1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium chloride の混合物であると同定できた。

Figure 3 には、得られた樹脂状固体の ^1H NMR スペクトルを示す。反応混合物に見られた環状カーボネートである 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one と 1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium chloride に帰属されるシグナルは消失し、poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) 由来の繰返し単位を含有する脂肪族ポリカーボネートのみが観測された。ピリジニウム基のプロトンのシグナルが 9.2–8.2 ppm の低磁場領域に見られた一方、主鎖に由来するプロトンは、ピリジニウム塩化の有無によって大きく化学シフトが変化することはなく、脂肪族ポリカーボネート構造を保持していることがわかった。ピリジニウム基のプロトンのシグナルと、主鎖のプロトンのシグナルの積分比より、クロロメチル基の 3.6 mol% がピリジニウム塩化された poly(ECH-*alt*-CO₂) (以下、poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%}) と記載) と同定した。しかしながら、Figure 3 の 3.6 mol% がピリジニウム塩化されたポリマーの ^1H NMR スペクトルから poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) 由来の繰返し単位の帰属は困難であり、後述の高四級塩化率の脂肪族ポリカーボネートにて帰属している。

得られた poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%}) の熱物性を明らかにするために DSC 測定を行った。Figure 1 にあるように poly(ECH-*alt*-CO₂) のガラス転移点は 33°C であったが、

Figure 4. DSC thermograms (heating run) of the annealed poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%}) (determined under N₂, 10°C/min for each run).

Figure 5. TG/DTA thermogram of the poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%}) (determined under N₂, 10°C/min for each run).

poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%}) のガラス転移点は四級塩化によって 36°C に変化しており、かつその他の緩和や相転移は見られなかった (Figure 4)。得られた poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%}) の安定性について評価した。単離した固体の状態室温・空気下において保管したが、5 年以上ピリジニウムおよび主鎖の分解は見られず、通常環境下において固体では安定であった。TG-DTA 測定によると poly(ECH-*alt*-CO₂-PY_{3.6%}) の 5% 重量減少温度は先に測定した poly(ECH-*alt*-CO₂) のそれよりも 40°C 以上低下しており ($T_{d5\%} = 176^\circ\text{C}$)、ピリジニウムの導入により熱安定性は低下したと言える (Figure 5)。

一方、四級塩化反応を促進するために一般的に用いられる極性溶媒であるアセトニトリルを反応溶媒として使用した場合には、ピリジニウム塩化された脂肪族ポリ

Figure 6. Quaternization of the poly(ECH-*alt*-CO₂) with 40 equivalents of pyridine. (reacted at 60°C in bulk)

カーボネートは¹H NMRでは観測されず、1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium chloride と 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one のみが観測され、poly(ECH-*alt*-CO₂) はすべて分解していた。また、poly(ECH-*alt*-CO₂) と 10 当量の pyridine を添加し、80°C、5 wt% のポリマー濃度にて四級塩化反応を行ったところ、ピリジニウム基をもつ脂肪族ポリカーボネートも生成するものの、分解による環状カーボネートの生成が顕著となった。

以上より、poly(ECH-*alt*-CO₂) に対して 40 当量のピリジン添加し、60°C、5 wt% のポリマー濃度にて四級塩化反応を行った (Figure 6)。反応初期には、poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) 由来の繰返し単位の導入がある程度選択的に進行して、副生成物としての環状カーボネート類の生成の少ないまま、5 mol% のピリジニウム基の導入に成功した。反応時間を延ばすに従って poly(ECH-*alt*-CO₂) のピリジニウム基の導入率が向上し、20 日の反応の後には、約 18 mol% の poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) 由来の繰返し単位を有する脂肪族ポリカーボネートが生成した。一方、副生成物として環状カーボネートである 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one と 1-[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]pyridinium chloride の生成量がピリジニウム基の導入に従って徐々に増えてゆき、20 日の反応によって、脂肪族ポリカーボネートへのピリジニウム基の導入率よりも、分解により生成した 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one の方が多くなった。

以上により、本検討における反応条件においては、脂肪族ポリカーボネートに対しピリジニウム基を 15 mol% 前後まで導入できることがわかった。残念ながら、得られた poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) 由来の繰返し単位を有する脂肪族ポリカーボネートは、イオン性を有するために適した GPC カラムと溶離剤の選定が困難であったため、

Table 3. Volume resistivity and surface resistivity of partially cationized poly(ECH-*alt*-CO₂) with varied pyridinium chloride content

Pyridinium ratio, %	Volume resistivity, Ω cm	Surface resistivity, Ω/□
0	1.21×10^{14}	—
4.5	4.83×10^9	2.21×10^9
11.6	1.87×10^7	1.89×10^7

GPC 測定は行わなかった。

3.3 ピリジニウム塩化された脂肪族ポリカーボネートのイオン伝導性

上記条件により得られた、ピリジニウム基を含有する脂肪族ポリカーボネートのイオン伝導性を評価した。サンプルを再沈殿法にて精製し、ピリジニウム基を 4.5 mol%、11.6 mol% 有する poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) を得た。ピリジニウム塩化された脂肪族ポリカーボネートを THF に溶解して簡易的にキャストし、イオン伝導度測定を行った。(Table 3)。ピリジニウム塩化率が上がると、体積固有抵抗が大きく下がった。非イオン性の poly(ECH-*alt*-CO₂) の場合には体積固有抵抗は $1.21 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ であり絶縁体であった。一方、poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) 由来の繰返し単位が増えるに従って体積固有抵抗は下がり、11.6 mol% の導入により体積固有抵抗は半導体レベルの $1.87 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ と大きく向上し、また表面抵抗も $1.89 \times 10^7 \Omega/\square$ と向上した。

4 結 論

イオン基を有する脂肪族ポリカーボネートの合成を行った。poly(ECH-*alt*-CO₂) は化学的に不安定であり、塩基性下にて簡単に分解した。poly(ECH-*alt*-CO₂-PY) 由来の繰返し単位を最大で 18 mol% まで導入できたが、主鎖の分解による環状カーボネート類の生成を抑えることが難しかった。今後は、ピリジニウム化率の向上、他のアンモニウム基の導入の検討、対アニオンの選定、他のエポキシドとの共重合などによるポリマーの体積固有抵抗の向上を行い、さらに組成物としては相性の良い塩化合物の選定と添加量の最適化により、性能の向上を進めることが必要であり、研究を進めている。

文 献

- 1) S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Macromol. Chem.*, **130**, 210 (1969).
- 2) T. Aida and S. Inoue, *Macromolecules*, **15**, 682 (1982).
- 3) T. Aida, M. Ishikawa, and S. Inoue, *Macromolecules*, **19**, 8 (1986).
- 4) S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2861 (2000).
- 5) F. Auriemma, C. D. Rosa, M. R. D. Caprio, R. D. Girolamo, and G. W. Coates, *Macromolecules*, **48**, 2534 (2015).

- 6) G. W. Coates and D. R. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6618 (2004).
- 7) G.-P. Wu and D. J. Darensbourg, *Macromolecules*, **49**, 807 (2016).
- 8) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, **107**, 2388 (2007).
- 9) K. Nakano, M. Nakamura, and K. Nozaki, *Macromolecules*, **42**, 6972 (2009).
- 10) K. Nakano, K. Nozaki, and T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5501 (2003).
- 11) S. Honda, H. Ohshima, and S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3549 (2003).
- 12) H. Sugimoto and K. Kuroda, *Macromolecules*, **41**, 312 (2008).
- 13) Z. Shen, X. Chen, and Y. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2003 (1994).
- 14) 井上祥平, 相田卓三, 島崎和弘, 特開平2-132123.
- 15) G.-P. Wu, P.-X. Xu, X.-B. Lu, Y.-P. Zu, S.-H. Wei, W.-M. Renand, and D. J. Darensbourg, *Macromolecules*, **46**, 2128 (2013).
- 16) R.-J. Wei, X.-H. Zhang, B.-Y. Du, Z.-Q. Fan, and G.-R. Qi, *Polymer*, **54**, 6357 (2013).
- 17) P. Sudakar, D. Sivanesan, and S. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 788 (2016).
- 18) 新井理恵, 有留瑛美, 五藤秀俊, 杉本 裕, 早野重孝, 第63回高分子学会年次大会予稿集, (2013年5月, 名古屋), 3Pc019.
- 19) 早野重孝, 杉本 裕, 特開2014-9282 (特願2012-146456) (2014).
- 20) K. Kimura, J. Motomatsu, and Y. Tominaga, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 12385 (2016).
- 21) Y. Tominaga, *Polym. J.*, **49**, 291 (2017).
- 22) Y. Tominaga, T. Shimomura, and M. Nakamura, *Polymer*, **51**, 4295 (2010).
- 23) J. Yuan and M. Antonietti, *Polymer*, **52**, 1469 (2011).
- 24) D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1629 (2011).
- 25) J. Yuan, D. Mecerreyes, and M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1009 (2013).
- 26) J. S. Wilkes and M. J. Zawarotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **965**, 967 (1992).
- 27) S. Hayano and Y. Tsunogae, WO2012/133769 (2012).
- 28) S. Hayano, H. Yonemaru, and K. Ohta, WO2012/133786 (2012).
- 29) H. Hu, W. Yuan, Z. Jia, and G. L. Baker, *RSC Adv.*, **5**, 3135 (2015).
- 30) H. Hu, W. Yuan, L. Lu, H. Zhao, Z. Jia, and G. L. Baker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 2104 (2014).
- 31) S. Hayano, K. Ohta, and T. B. Hoang, *Chem. Lett.*, **46**, 1033 (2017).

[Original Papers]

Alternative Copolymerization of Carbon Dioxide and Epichlorohydrin, and Successive Quaternization of Obtained Aliphatic Polycarbonate
Shigetaka HAYANO^{*1}, Rie ARAI^{*2}, and Hiroshi SUGIMOTO^{*2}

^{*1}*Zeon Corporation R&D Center (1-2-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-9507, Japan)*

^{*2}*Tokyo University of Science (12-1 Ichigaya-Funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0826, Japan)*

Alternating copolymerization of carbon dioxide and epichlorohydrin, followed by quaternization of obtained polymers with pyridine was carried out to give alternating copolymers containing pyridinium chloride groups, of which ionic conductivity was investigated. The alternating copolymer, poly[4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one] (poly(ECH-*alt*-CO₂)) ($M_w = 17,000$), was formed when zinc glutarate was employed as a catalyst. Degradation was dominant when 1-methylimidazole or *n*-butyldimethylamine were employed for quaternization. In the case of pyridine, the cationized polycarbonate was formed with moderate selectivity in the early period of quaternization. Volume resistivity of the partially cationized (11.6 mol%) polycarbonate was $1.87 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ and much lower than that of the non-ionic poly(ECH-*alt*-CO₂) ($1.21 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$).

KEY WORDS CO₂ / Epoxide / Polycarbonate / Ionic Polymer / Conductivity /

(Received May 31, 2017; Accepted September 19, 2017; Advance Publication October 30, 2017) [*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 534—541 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan