

令和元年6月11日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05791

研究課題名(和文) 特異な水素結合反応場を用いた精密制御ラジカル重合

研究課題名(英文) Controlled Radical Polymerization in Reaction Field with Hydrogen Bond

研究代表者

杉原 伸治 (Sugihara, Shinji)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：70377472

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ビニルエーテルは、側鎖に電子供与性を持つためほとんど単独重合が進行しないとされている。そこで、新規な水素結合反応場におけるビニルエーテルの(精密制御)ラジカル重合を検討した。アルカリ水系で2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)の単独ラジカル重合を実施したところ、40-60 wt%水溶液で重合が100%進行することがわかった。また、HEVEと他のビニルエーテルや酢酸ビニルの共重合も、モノマー間(エーテル酸素と水酸基)の水素結合が鍵となり重合を進行させることがわかった。そこで、これらの結果を利用して、LiOH水でのビニルエーテルの(精密制御)ラジカル単独重合も実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「高分子」を新たに合成する方法を見出すことは、新しいマテリアル創出の第一歩である。特に、全世界で生産される高分子の50%以上は、対応するビニルモノマーのラジカル重合で合成されている。そのような背景を鑑みると、これまでにラジカル単独重合が不可能と言われてきたモノマーの中の一つである「ビニルエーテル」ポリマーに着目し、そのラジカル単独重合に成功した本研究結果は、学術的意義が高いと言える。また、この成果は、従来の工業的なインフラを変更することなく高分子を合成できる点で、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：It is believed and demonstrated that vinyl ethers cannot be inherently homopolymerized via the (controlled) radical mechanism. Thus, novel controlled radical polymerization of vinyl ether was conducted in reaction field with hydrogen bond. Firstly, effects of alkaline water and comonomers on the free radical polymerization using 2-hydroxyethyl vinyl ether (HEVE) were investigated. The free radical polymerization of HEVE at 40-60 wt% in water (pH >7) proceeded with complete monomer conversion. The copolymerizations of HEVE with other vinyl ethers also proceeded smoothly. In each case, the primary key to success in the copolymerization is proper hydrogen bonding between the vinyl ether oxygen and hydroxyl group in the pendant or non-acidic water as a solvent. Using the resulting copolymers, we demonstrated the free radical polymerization of vinyl ether without hydroxy groups in water with LiOH.

研究分野：高分子合成

キーワード：水素結合 ラジカル重合 精密重合 RAFT重合 ビニルエーテル 温度応答性 重合誘起自己組織化

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

1. 研究開始当初の背景

高分子合成分野において、一般にリビング重合に代表される精密制御重合法を用いれば、分子量や分子量分布を制御することが可能であり、明確な構造を手に入れることができる。研究開始当初までに、ビニル系の精密制御重合においては、その生長末端の極性（アニオン、カチオン、ラジカル種）すべてにおいて精密制御重合法が見出されており、現状では、「各用途に応じた高分子を設計し、いかに興味深い性能を発現できるか、さらには高分子をどのように集積（組織化）し機能を発現させるか」が世界中の焦点になりつつある。しかし、ポリマーの構造はそのモノマーの構造に由来するため、より高機能を発現させるには、多種モノマーが同一重合にて合成可能で、簡便かつ万能な重合法であることが必須となる。これを実現するためには、ビニル重合において、次の3つの方法を考案した。

アニオン重合により、カチオン/ラジカル重合性モノマーを重合可能にする。

カチオン重合により、アニオン/ラジカル重合性モノマーを重合可能にする。

ラジカル重合により、アニオン/カチオン重合性モノマーを重合可能にする。

、の方法はいずれもイオン重合であり、不純物の影響が大きく、煩雑な操作が必要となる。は簡便な工業的利用価値も高いラジカル重合である。特に、アニオン重合性ビニルモノマーのほとんどがラジカル重合性モノマーでもあるため、カチオン重合性モノマーのラジカル重合を達成すれば、ビニルモノマー全てを網羅できる万能重合が可能になる。すなわち、モノマーを選別することなく重合可能な最善の方法を提供できることになる。さらにその精密制御化が実現すれば、シークエンス等を制御し、新機能創出のための分子設計が可能となる。

しかし、カチオン重合性ビニルモノマーは、一般的に電子供与性官能基を有するモノマーであり、ラジカル重合がほぼ不可能である。これは、ビニル α -炭素上に生成するラジカルが不安定であり、 β -開裂反応が主として起こるためと以前より説明されてきた [Macromolecules 21, 908, (1988), *ibid* 41, 7347, (2008)等]。しかし、我々は研究開始当初までに、水酸基を有する特定の電子供与型ビニルモノマーでは、フリーラジカル重合が進行することを見出し、特許出願を行っていた。

2. 研究の目的

特異な水素結合反応場を用い、これまで困難であった電子供与型ビニルモノマーの精密制御ラジカル重合を行い、ビニルモノマーの構造に依存しない精密制御ラジカル重合方法を実現する。特に、単独ラジカル重合性のないビニルエーテルを主として用い、特異な水素結合反応場での精密制御ラジカル重合を行い、その結果を基にした万能ラジカル重合系の構築および新しい分子材料合成のための基盤を築く。本研究の目的を達成するために、(1)水素結合反応場でのビニル基の電子状態制御、(2)(1)の結果を利用した可逆的付加開裂連鎖移動剤による重合を実施し、ポリマーの組織化へ向けた新しい合成方法を提案する。

3. 研究の方法

ビニルエーテルとして、商業的に利用されている水酸基含有モノマーと水酸基を持たない市販および合成ビニルエーテルモノマーで実施した。これらに対し、エーテル酸素と水素結合を引き起こす反応場を用意した。特に、水、LiOH等を用意し、フリーラジカル重合を実施した。フリーラジカル重合2,2'-アゾビス(イソ酪酸メチル)を用いて60~70℃に加熱して行った。特に、水素結合反応場においても重合可能な系を選択し、得られる生成物の構造解析(^1H および ^{13}C NMR)により β -開裂の有無および構造解析を行った。水酸基含有モノマーは、一般的にカチオン重合で停止剤として働くため、フリーラジカル重合進行の証明のために用いた。反応場における相互作用は、NMR(^{13}C 縦緩和測定)により測定した。この水素結合反応場でのアゾ開始剤を用いたラジカル重合を実施し、最適重合条件決定した。得られた分子量・分子量分布は、サイズ排除クロマトグラフィー(GPC)およびMALDI-TOF-MSにて測定した。

RAFT機構を用いた精密ラジカル(単独)重合は、付加開裂列連鎖移動(RAFT)剤を介在させ、上述のラジカル重合を拡張した。得られた高分子の構造は、末端基、立体構造を含め詳細に解析した。得られたポリビニルエーテルがマクロ開始剤として利用可能か、ビニルエステルとのブロック、ランダム共重合により確認した。

4. 研究成果

(1)水素結合場でのビニルエーテルのラジカル単独重合

水酸基含有ビニルエーテルの一般式($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$)を図1に示す。このエーテル酸素と水素結合を形成する水酸基含有ビニルエーテルの場合、 α -炭素の電子密度が低下し、ビニルエーテルの精密ラジカル単独重合ならびにそのRAFT剤存在下の精密ラジカル重合(RAFT重合)が進行する[図1中の式(1)&(2)]。この水酸基含有ビニルエーテルポリマーの中で、ポリHEVE(poly(HEVE), $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$)は水中における分散安定性が高く、非結晶ポリビニルアルコール代替品になる。ポリビニルアルコールが汎用性ポリマーであることを鑑みると、本直接ラジカル重合が学術的に重要であるだけでなく、さらに工業的にも有用であることも明らかになった。このようなラジカル単独重合可能な水酸基含有ビニルエーテルとして、図1の一般式で、 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{CH}_2)_4$, $\text{CH}_2-(1,4-\text{Cy})-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 等を実験的に提案した。

ここで、HEVE と水酸基を含有しないビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテル (IBVE, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) の $^1\text{H NMR}$ の化学シフトを比べると、HEVE のビニル基のプロトンが高磁場側へシフトしていた。IBVE はそれ自身ラジカル単独重合を進行させないため、ビニルエーテル酸素と水酸基の水素結合が関与していることがわかった。

そこで、HEVE を中心とした水酸基含有ビニルエーテルモノマーの直接ラジカル重合の改良 [式(2)] ならびに種々のビニルエーテルモノマーとのラジカル共重合 [式(4)] を検討し、poly(HEVE) を利用した微粒子の合成まで行った [式(3)]。また、水酸基を持たないビニルエーテルモノマーである MOVE ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$) に着目し、水系並びに Li^+ の相互作用を利用した直接ラジカル単独重合を可能にした [式(5)]。

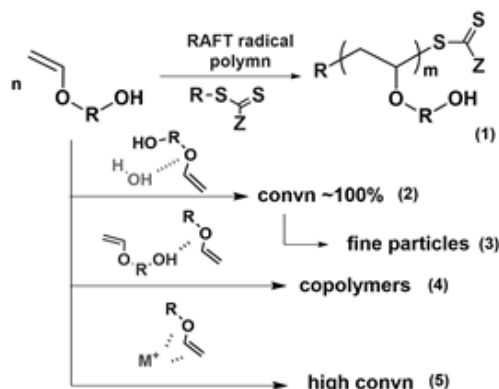


図1 ビニルエーテル類の重合コンセプト

(2) 弱アルカリ水におけるビニルエーテルのラジカル単独重合

ビニルエーテルのエーテル酸素と水酸基間の水素結合により、ビニル基への電子供与性を抑制することに着目し、次に、水素結合形成可能な種々の溶媒を添加して重合を行った。その中でも、HEVE のラジカル重合を水溶液中 ($\text{pH} > 7$) で行ったところ、 $[\text{HEVE}]_0 = 40\text{--}60 \text{ wt}\%$ で重合率 100% を達成することができた (図 2A)。得られたポリマーの数平均分子量 M_n は $\text{conversion} = 100\%$ において 15000 を超えた。

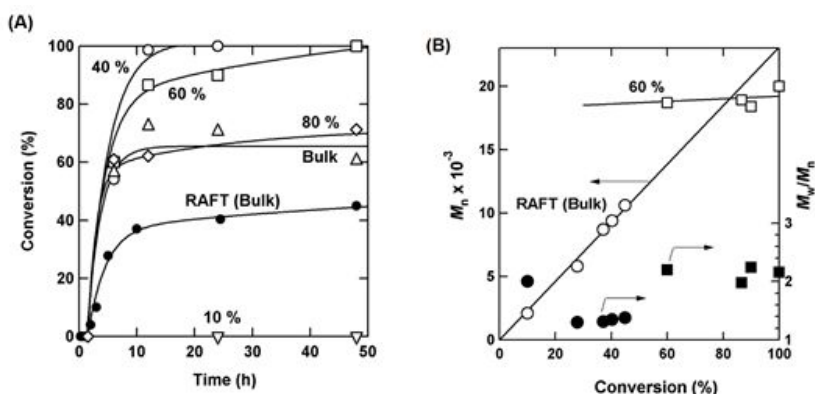


図2 種々の $[\text{HEVE}]_0$ 下での HEVE のラジカル水系重合挙動

例えば、 $[\text{HEVE}]_0 = 60 \text{ wt}\%$ における M_n と M_w/M_n および conversion の関係を図 2B に示した。有機溶媒系の重合とは異なり、HEVE 濃度が低下するほど重合速度が加速したことから、水とモノマー間の水素結合 (錯体) が重合速度に影響することがわかった。ただし、酸性条件下では容易に (ポリ)アセタールを生成し、HEVE がアルデヒドにも一部分解するため、 pH 値に注意を払って重合を実施することでビニル重合の選択性を制御した。

一方、HEVE と水酸基を持たないビニルエーテルである MOVE の共重合を行った。その結果、これまで高分子量で得られなかったビニルエーテル同士のラジカル共重合を達成することができた。得られたポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルを図 3 に示す。このスペクトルより、HEVE、MOVE が両方導入された新規な共重合体の poly(HEVE-co-MOVE) を得た。MOVE をトルエン中ラジカル溶液重合にて重合してもオリゴマーしか得られないため、本

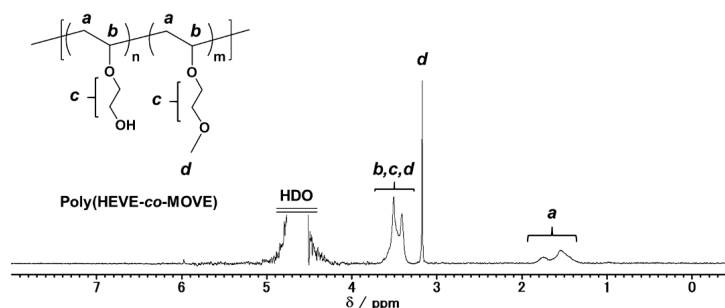


図3 本系で得られた poly(HEVE-co-MOVE) の $^1\text{H NMR}$ 結果

結果は大変興味深い。そこでこの共重合機構を解明するため、HEVE と MOVE 間の Job plot を $^1\text{H NMR}$ でのケミカルシフト変化で作成したところ、モノマー間の 1:1 水素結合が重合に大きく関与していることが分かった。また、得られた HEVE-MOVE の共重合体は、MOVE 自身が 66 付近で温度応答性を示すことから、それ以上の温度で LCST 型相分離を示す温度応答性ポリマーであることが示され、共重合の進行を物性変化により確認することができた。

HEVE-MOVE 共重合の他、反応性比の近い HEVE と酢酸ビニル (VAc) の共重合も可能であったため、HEVE ポリマーである poly(HEVE) を用いた VAc の RAFT 重合 [下記 (3)] へも展開した。

(2) 水酸基不含 MOVE の直接ラジカル単独重合 - LiOH 水系での重合

HEVE の代わりに水酸基を持たない MOVE を純水中で重合をしたところ、アルデヒドへと容易に分解し、HEVE と同様なビニルポリマーを単純に得ることができなかった。そこで塩基性に水系を傾け、かつアルカリ金属水酸化物由来の金属カチオンの求核性を利用し、ビニル基への相互作用並びにエーテル酸素のビニル基への電子供与を抑制させることで、ラジカルビニル単独重合が進行すると考え、種々の条件でラジカル重合を検討した。アルカリ金属水酸化物の中でも MOVE/LiOH = 500/1 (モル比)において水系で重合したところ、重合時間の増加に伴い重合率が増加した(図 4A)。また、重合初期より高分子量体が得られたことより、通常のラジカル連鎖重合が行われたことが示唆された(図 4B)。得られた PMOVE を ^1H NMR 測定したところ、アセタール由来のピークは確認されず、 β -開裂などの副反応を完全に抑制することができた。そこで、MOVE と Li^+ の相互作用を検討す

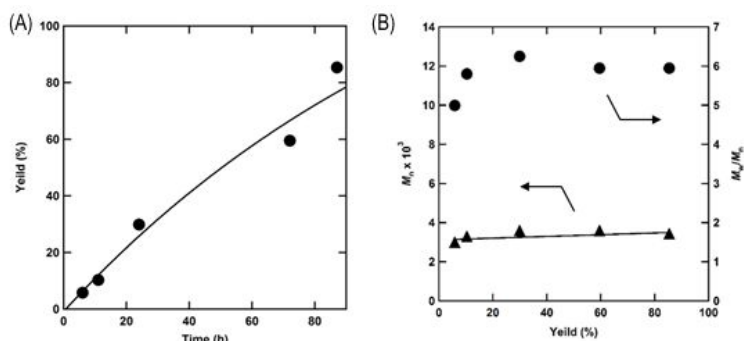


図 4 LiOH 水溶液中での MOVE のフリーラジカル重合結果

るため ^{13}C NMR を用いてスピン-格子緩和時間 (T_1) 測定を行った。通常分子間で相互作用が行われた場合、分子の運動性が低下し T_1 は短くなる。MOVE 単体と MOVE/LiOH = 500/1 で調整した重合モデルサンプルの T_1 を比較すると、後者のサンプルの T_1 の方が短くなり、MOVE と Li^+ 間での相互作用を確認した。これは水だけを MOVE に添加した系とは完全に逆の挙動(水系では T_1 は長くなる)であった。つまり、本検討により新しい水素結合反応場を構築できた。また、アルカリ金属の中では、カチオン- π 相互作用の最も大きな Li^+ が本重合に最も有効であった。

(3) RAFT 機構を用いた精密ラジカル(単独)重合

ジチオカルバゾール型付加開裂列連鎖移動剤を介在させた精密制御ラジカル重合を検討した。RAFT 剤として、シアノメチル-N-メチル-N-フェニルジチオカルバメートを用いた(図 5)。得られた高分子は(1),(2)の結果を基にして RAFT 剤を添加したところ、いずれも末端に RAFT 剤由来の官能基が導入されていた。そのため、得られたポリビニルエーテルをマクロ連鎖移動剤として利用可能であり、ビニルエステルとのブロック、ランダム共重合することができた。

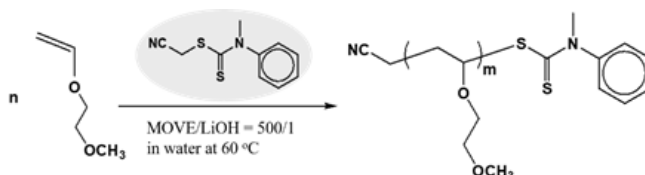


図 5 RAFT 機構を用いた MOVE の重合反応式例

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Shinji Sugihara, Masahiro Sudo, Yasushi Maeda, Synthesis and Nano-object Assembly of Biomimetic Block Copolymers for Catalytic Silver Nanoparticles, *Langmuir*, 査読有, 35 巻, 2019, 1346-1356 DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01558

Shinji Sugihara, Yoshihiro Sakamoto, Masakazu Nakayama, Keigo Michishita, Yasushi Maeda, Transformation from xanthate-type cationogen mediated metal-free RAFT cationic polymerization with $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ into RAFT radical polymerization to form poly(alkyl vinyl ether)-*b*-polyvinyl alcohol amphiphiles, *Polymer*, 査読有, 154 巻, 2018, 153-163 DOI: 10.1016/j.polymer.2018.09.002

Shinji Sugihara, Masahiro Sudo, Kazumasa Hirogaki, Satoshi Irie, Yasushi Maeda, Synthesis of Various Poly(2-Hydroxyethyl Vinyl Ether)-Stabilized Latex Particles via Surfactant-Free Emulsion Polymerization in Water, *Macromolecules*, 査読有, 51 巻, 2018, 1260-1271 DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02417

Shinji Sugihara, Yoshihiro Sakamoto, Masakazu Nakayama, Keigo Michishita, Yasushi Maeda, Transformation from xanthate-type cationogen mediated metal-free RAFT cationic polymerization with $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ into RAFT radical polymerization to form poly(alkyl vinyl ether)-*b*-polyvinyl alcohol amphiphiles, *Polymer*, 査読有, 154 巻, 2018, 153-163 DOI: 10.1016/j.polymer.2018.09.002

Shinji Sugihara, Yoshida Ayano, Fujita Satoshi, Maeda Yasushi, Design of Hydroxy-Functionalized Thermoresponsive Copolymers: Improved Direct Radical Polymerization of Hydroxy-Functional Vinyl Ethers, *Macromolecules*, 査読有, 50 巻, 2017, 8346-8356 DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02084

Mugen Yamawaki, Akari Ukai, Yuki Kamiya, Shinji Sugihara, Miku Sakai, Yasuharu Yasushimi, Metal-Free Photoinduced Decarboxylative Radical Polymerization Using Carboxylic Acids as Benign Radical Initiators: Introduction of Complex Molecules into Polymer Chain Ends, *ACS Macro Letters*, 査読有, 6 巻, 2017, 381-385 DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00193

Shinji Sugihara, Seiya Okubo, Yasushi Maeda, Metal-Free RAFT Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene with HCl·Et₂O Using a Xanthate-Type RAFT Cationogen, *Polym. Chem.*, 査読有, 7 巻, 2016, 6854-6863 DOI: 10.1039/C6PY01684G

[学会発表](計 21 件)

“ビニルエーテル類の直接ラジカル重合”, 杉原 伸治, 吉田 彩乃, 高山 剛志, 河野 孝昭, 須戸 雅弘, 前田 寧, 第 67 回高分子学会年次大会 (2018)

“重合誘起自己組織化によるワーム状ナノ組織の合成”, 阪井 美空, 杉原 伸治, 入江 聡, 前田 寧, 第 67 回高分子学会年次大会 (2018)

“ビニルエーテル類の直接 RAFT ラジカル単独重合”, 杉原 伸治, 吉田 彩乃, 高山 剛志, 河野 孝昭, 第 67 回高分子討論会 (2018)

“種々の機能性ビニルエーテル類の直接ラジカル重合”, 河野 孝昭, 杉原 伸治, 高山 剛志, 山岸 大雅, 前田 寧, 第 67 回高分子討論会 (2018)

“水酸基含有ポリビニルエーテルを用いた酢酸ビニルの RAFT 乳化重合誘起自己組織化”, 川上 竜矢, 杉原 伸治, 前田 寧, 第 67 回高分子討論会 (2018)

“水酸基含有ビニルエーテル類の直接ラジカル重合”, 高山 剛志, 杉原 伸治, 前田 寧, 平成 30 年繊維学会秋季研究発表会 (2018)

“ビニルエーテル類のラジカル重合の進歩”, 杉原 伸治, 平成 30 年繊維学会秋季研究発表会 (2018)

“水酸基含有ビニルエーテル類のラジカル重合で合成される温度応答性高分子合成”, 高山 剛志, 杉原 伸治, 前田 寧, 第 67 回高分子学会北陸支部研究発表会 (2018)

“ポリビニルエーテルを安定化剤とする RAFT 水系乳化重合誘起自己組織化”, 川上 竜矢・杉原 伸治・前田 寧, 第 67 回高分子学会北陸支部研究発表会 (2018)

“アルカリ水系でのビニルエーテル類の RAFT 単独重合”, 河野 孝昭・吉田 綾乃・杉原 伸治・前田 寧, 第 67 回高分子学会北陸支部研究発表会 (2018)

“ビニルエーテル類の(精密)ラジカル重合による機能性高分子・微粒子の合成”, 吉田 彩乃, 杉原 伸治, 須戸 雅弘, 藤田 聡, 前田 寧, 第 66 回高分子学会年次大会 (2017)

“ゼンテート型 RAFT カチオン源を用いたメタルフリーRAFT カチオン重合: ワンポット ABA トリブロックコポリマー合成”, 中山 正和, 道下 慧悟, 杉原 伸治, 前田 寧, 第 66 回高分子学会年次大会 (2017)

“Polymerization Induced Self-Assembly of Block Copolymer Nano-objects Including Poly(2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine) Segment”, Shinji Sugihara, *3rd International Conference on Bioinspired and Zwitterionic Materials (ICBZM2017)* (2017)

“ポリビニルエーテル類を立体安定化剤として用いたワンポットコアシェル微粒子の合成”, 須戸 雅弘, 吉田 彩乃, 杉原 伸治, 廣垣 和正, 前田 寧, 第 66 回高分子討論会 (2017)

“種々の RAFT カチオン源による HCl·Et₂O によるメタルフリーRAFT カチオン重合”, 杉原 伸治, 中山 正和, 道下 慧悟, 前田 寧, 第 66 回高分子討論会 (2017)

“ビニルエーテル類の(精密)ラジカル重合”, 吉田 彩乃, 杉原 伸治, 須戸 雅弘, 藤田 聡, 前田 寧, 第 66 回高分子討論会 (2017)

“Synthesis of Various Nano-objects via Polymerization-Induced Self-Assembly”, Masahiro Sudo, Shinji Sugihara, Satoshi Irie, Yasushi Maeda, *日本化学会第 97 春季年会* (2017)

“RAFT 重合誘起自己組織化による種々のブロックコポリマーナノ組織の合成”, 杉原 伸治, 須戸 雅弘, 入江 聡, 前田 寧, 第 65 回高分子討論会 (2016)

“ゼンテート型 RAFT カチオン重合によるブロックコポリマーの合成”, 中山 正和, 山田 大中, 杉原 伸治, 前田 寧, 第 65 回高分子学会北陸支部研究発表会 (2016)

“水酸基を有するポリビニルエーテル類の精密ラジカル重合”, 吉田 彩乃, 須戸 雅弘, 杉原 伸治, 藤田 聡, 前田 寧, 第 65 回高分子学会北陸支部研究発表会 (2016)

21 “水酸基含有ビニルエーテルの RAFT ラジカル重合”, 吉田 彩乃, 杉原 伸治, 藤田 聡, 前田 寧, 第 65 回高分子学会年次大会 (2016)

[図書](計 3 件)

Shinji Sugihara, Wiley-VCH, “Polymerization-Induced Self-assembly of Block Copolymer Nano-objects via Green RAFT Polymerization” *Molecular Technology, Volume 4: Synthesis Innovation*, H. Yamamoto and T. Kato eds., 2019, 1-29

杉原 伸治, シーエムシー出版, “水酸基含有ビニルエーテル類の精密ラジカル重合と機能”
リビングラジカル重合 - 機能性高分子の合成と応用展開 -, 2018, 168-176
杉原 伸治, シーエムシー出版, “RAFT 分散重合” 高分子微粒子ハンドブック, 2017, 81-88

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: ラジカル重合による炭化水素基含有ビニルエーテルポリマーの製造方法

発明者: 杉原 伸治, 遠藤 雅大

権利者: 国立大学法人福井大学, 丸善石油化学株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2018-137969

出願年: 2018

国内外の別: 国内

名称: コア - シェル型高分子微粒子、粒子分散液及び前記微粒子の製造方法

発明者: 杉原 伸治, 西浦 崇雄, 藤浦 健斗

権利者: 国立大学法人福井大学, 丸善石油化学株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2017-003278

出願年: 2017

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/koubun/sugihara/sugiharagroup/>

6 . 研究組織

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。