

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810073

研究課題名(和文)ハイパーブランチポリマーの嵩高さを利用した新規リビングラジカル重合の開発

研究課題名(英文)Development of novel living radical polymerization by using bulky hyperbranched polymer

研究代表者

太田 佳宏(Ohta, Yoshihiro)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：90625617

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：連鎖縮合重合とそれに続くフォーカルポイントの修飾によって合成した分子量と分子量分布の制御されたハイパーブランチポリアミド(HBPA)を持つ高分子モノマーのラジカル重合を検討した。本研究期間を通じて、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-70)を用いて重合温度を30℃でHBPAを持つ高分子モノマーのラジカル重合を行うと、高分子量で分子量分布の狭いグラフトポリマーが生成することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Radical polymerization of macromonomer containing well-defined hyperbranched polyamide (HBPA), which was synthesized by chain-growth condensation polymerization of AB₂ monomer, followed by modification of the focal point, was studied. During this research period, we have revealed that graft polymer with high molecular weight and low polydispersity was obtained when the polymerization with 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) at 30℃.

研究分野：高分子合成化学、多分岐高分子

キーワード：ハイパーブランチポリマー リビングラジカル重合 連鎖縮合重合 グラフトポリマー

1. 研究開始当初の背景

ラジカル重合は共重合まで含めるとほぼ全てのビニル化合物の重合を可能にすると共に、モノマー、溶媒、試薬などを高度に精製しなくても容易にポリマーを得ることができるため、大学の実験室から工業まで幅広く用いられる重合であり、現在も国内外で盛んに研究が行われている。その中で最も一般的で容易に行えるフリーラジカル重合は、開始剤から生じたラジカルがモノマーに付加し、そのラジカルが迅速に生長反応、連鎖移動反応、停止反応を起こすため、ポリマーの分子量は重合時間によらずほぼ一定か、または反応の進行に伴いモノマー濃度が減少するため停止反応に比べて生長反応が相対的に遅くなり、分子量が少しずつ減少することが知られている。

一方、これまでにニトロキシド媒介重合、原子移動ラジカル重合、可逆的付加-開裂連鎖移動重合などのリビングラジカル重合が開発されてきた。これらの重合では、ラジカル種(活性種)を共有結合種(ドーマント種)から可逆的に生成させることで、重合をリビング的に進行させることを可能にしている。すなわち、ドーマント種と活性種との可逆的な交換反応が速く起こると、全ての鎖に同じような割合で生長反応が起きる機会が与えられ、ポリマーの分子量を制御することが可能になる。この交換反応ではラジカル種はドーマント種と平衡にあり、この平衡をドーマント種側に偏らせることで活性種の濃度を低下させ、活性種どうしの副反応を抑制している。

2. 研究の目的

本研究では、ドーマント種を利用する従来のリビングラジカル重合とは異なる新規リビングラジカル重合の開発を目的とし、分子量と分子量分布の制御されたハイパーブランチポリアミド(HBPA)を持つ高分子モノマーのラジカル重合を検討した。高いHBPAを側鎖を持つ高分子モノマーのラジカル重合では、生長ラジカルの近傍に高いハイパーブランチポリマーがあるため生長ラジカル同士が立体的に近づきにくくなり、再結合停止や不均化停止が抑制されることを期待した。

3. 研究の方法

研究期間内に下記の項目について取り組んだ。

(1) ハイパーブランチポリアミドを持つ高分子モノマーの合成

開始剤存在下で AB₂ モノマーの連鎖縮合重合によって HBPA を得たのちに、HBPA 中の開始剤部位(フォーカルポイント)の官能基を変換して HBPA を持つ高分子モノマーの合成を行った。

(2) ラジカル開始剤の検討

種々のラジカル開始剤を用いて HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合を行い、本重合系で適している開始剤を調べた。

(3) HBPA を持つ高分子モノマーの重合度とラジカル重合の関係

高分子モノマーには高い HBPA が存在するため、HBPA の重合度を高くしすぎると、生長反応が進行しにくくなる可能性がある。そこで、(2) で明らかにしたラジカル開始剤を用いて重合度の異なる HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合を行い、HBPA の重合度をどの程度まで高くしてもラジカル重合が進行するのかを検討した。

(4) 異なる N-アルキル基を有する HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合

HBPA は導入する N-アルキル基によって分岐度が変わるため、N-エチル基または N-オクチル基を有する HBPA 高分子モノマーの重合を検討した。

(5) HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合挙動

(2) で明らかにしたラジカル開始剤を用いて HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合挙動を調べた。

4. 研究成果

(1) ハイパーブランチポリアミドを持つ高分子モノマーの合成

まず開始剤 1 存在下で AB₂ モノマー 2 の連鎖縮合重合を行い、分子量分布の狭い TBS-HBPA 3a を得た(図1)。続いて 3a に 1 M 塩酸を作用させて HO-HBPA 4a を得た。最後に 4a と 5 との脱水縮合反応を行い、HBPA 高分子モノマー 6a を得た。

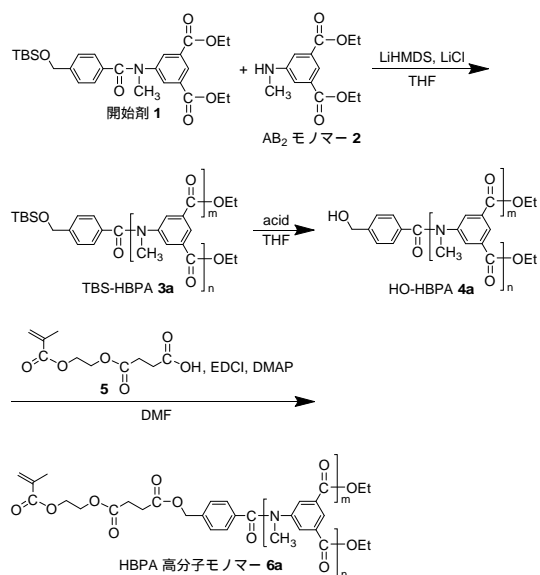


図1. ハイパーブランチポリアミドを持つ高分子モノマーの合成

(2) ラジカル開始剤の検討

次に得られた HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合を種々の開始剤存在下で検討した (図 2)。

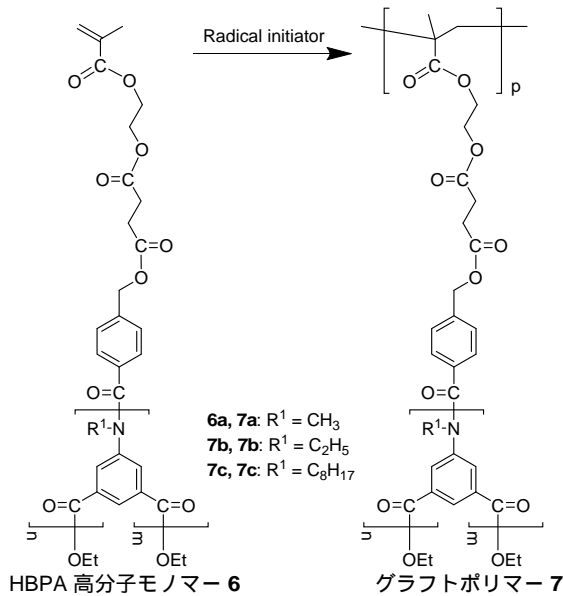


図 2. ハイパーブランチポリアミドを持つ高分子モノマーのラジカル重合

まず 15 量体程度の HBPA 高分子モノマー 6a のフリーラジカル重合を 50 mol% の 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 存在下、60 °C で行った結果、重合が進行し、数平均分子量 (M_n) が 68500、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.40 のグラフトポリマー 7a が得られた。より高分子量の 7a を得るために AIBN を 10 mol% に減らしたところ、7a の分子量は高くなった ($M_n = 99000$, $M_w/M_n = 1.36$)。そこで AIBN を 2 mol% に減らしたが、重合は進行しなくなった。そのため次に開始剤を変えて重合温度を検討した。まず、開始剤に 10 mol% の 2,2'-アゾビス(*N*-ブチル-2-メチルプロピオンアミド) (VAm-110) を用いて重合温度を 110 °C にした結果、7a の分子量は 18700 になり、AIBN の場合に比べて分子量が低下した。そこで開始剤に 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-65) を用いて重合温度を 51 °C に下げたところ、7a の分子量は 109900 になり、AIBN の場合に比べて分子量が増加した。そのため次に、開始剤に 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-70) を用いて重合温度を 30 °C に下げて 6a の重合を行った。その結果、7a の分子量は V-65 の場合より高い 319900 となり、比較的分子量分布の狭い 7a が収率 71% で得られた。このことから、低温による重合が適していることを明らかにした。しかし、粗生成物の ¹H NMR スペクトルからビニルプロト

ンのシグナルが観測され、6a が完全には消費していないことが示唆された。そこで、6a を完全に消費させるために重合時間を 8 時間から 66 時間にしたところ、6a は全て消費した。また、得られた 7a の分子量と分子量分布は、 M_n (MALLS) が 464000、 M_w/M_n は 1.31 であり、重合時間が 48 時間の場合より分子量は増加し、分子量分布は比較的狭いままであった。このことから、HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合系において、高分子量のグラフトポリマーが分子量分布狭く生成する合成法を見いだした。

(3) HBPA を持つ高分子モノマーの重合度とラジカル重合の関係

6a の重合度を変えた高分子モノマーのラジカル重合を検討した結果、重合度が 1 の 6a の重合では、重合度が 169 で分子量分布の広い 7a ($M_w/M_n = 1.95$) が生成した。一方、重合度が 8 の 6a の場合は、42 量体の 7a が分子量分布狭く得られた ($M_w/M_n = 1.28$)。さらに、6a の重合度を 39、75 程度にした場合もラジカル重合は進行し、分子量分布が 1.3 以下の 7a が得られたが、HBPA 高分子モノマーの重合度が高くなるにつれて重合が進行しにくくなる傾向があった。

(4) 異なる *N*-アルキル基を有する HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合

N-エチル基を導入した 6b の場合、または *N*-オクチル基を導入した 6c の場合、いずれの高分子モノマーの場合においても、生成物の分子量分布は狭かった。

(5) HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合挙動

HBPA を持つ高分子モノマーのラジカル重合における時間とモノマーの転化率の関係、時間と生成ポリマーの分子量および分子量分布の関係を調べた結果、時間が経過するにつれてモノマーの転化率は直線的ではないが上昇し、生成ポリマーの分子量は数万ずつ高くなり、分子量分布は常に狭い値を示した (図 3)。

次に、HBPA 高分子モノマーの濃度を 43 wt-% から 21 wt-%、11 wt-% に薄くして同様に重合を検討したところ、濃度を薄くするにつれて時間経過に対してモノマーの転化率の上昇が遅くなった。また、時間経過に伴う生成ポリマーの分子量上昇は見られなかった。このことから、本重合はモノマー濃度によって挙動が異なることがわかった。これらのことから、リビング重合ではないが、濃度を高くした場合に HBPA を持つ高分子モノマーの単独重合によって、分子量分布の狭いグラフトポリマーが得られることを明らかにした。

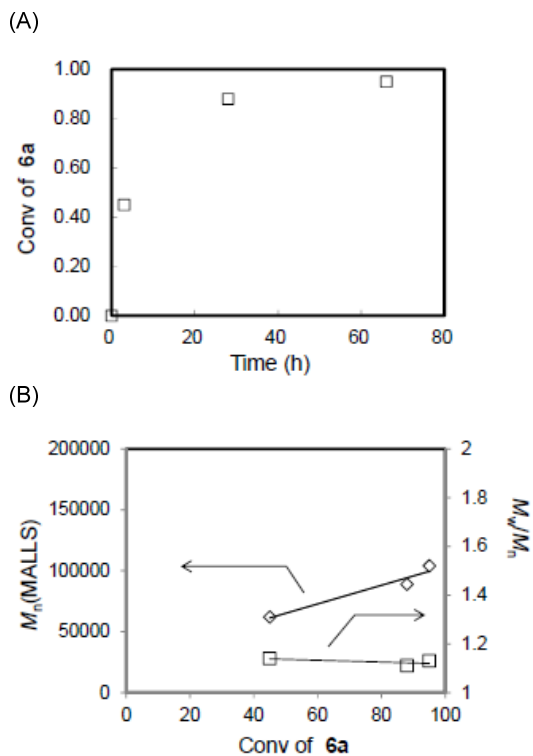


図 3. (A) 時間と 6a の消費率の関係、(B) 6a の消費率と生成した高分子の分子量や分子量分布の関係

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 10 件)

- Shintarou Narumi, Jun Matsuda, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa, 'Radical polymerization of macromonomers bearing well-defined hyperbranched polyamide: effect of degree of polymerization and *N*-alkyl group of hyperbranched polyamide', 14th Pacific Polymer Conference 14 (PPC14), December 10, 2015, Kauai (United States).
- 鳴海 慎太郎, 松田 潤, 太田 佳宏, 横澤 勉, 'N-アルキル基が異なるハイパーブランチポリアミドマクロモノマーのラジカル重合挙動', 第 64 回高分子討論会, 9 月 15 日, 2015 年, 東北大学 (宮城).
- Shintarou Narumi, Hiroto Yamaguchi, Jun Matsuda, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa, 'Radical polymerization of macromonomers with well-defined hyperbranched polyamide and with linear polyamide', European Polymer Congress 2015 (epf DRESDEN 2015), June, 22 and 23, 2015, Dresden (Germany).
- 鳴海 慎太郎, 山口 寛人, 松田 潤, 太田 佳宏, 横澤 勉, '分子量と分子量分布の制御されたハイパーブランチポリアミドマクロモノマーとリニアポリアミドマクロモノマーのラジカル重合の相違', 第 64 回高分子学会年次大会, 5 月 27 日, 2015 年, 札幌コンベンションセンター (北海道).
- Yoshihiro Ohta, Jun Matsuda, Shintarou Narumi, Hiroto Yamaguchi, Tsutomu Yokozawa, 'Synthesis of defect-free, hyperbranched graft polymers via graft-through method by radical polymerization', Fourth International Symposium Frontiers in Polymer Science, May, 21, 2015, Riva del Garda (Italy).
- Yoshihiro Ohta, Jun Matsuda, Tsutomu Yokozawa, 'Synthesis of defect-free, high-molecular-weight, graft polymer bearing well-defined hyperbranched polyamide side chains by means of 'grafting through' method', Korea-Japan Joint Polymer Symposium 2014 'Functional Macromolecules', October, 30, 2014, Daejeon (Korea).
- Jun Matsuda, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa, 'Synthesis of defect-free graft polymer with well-defined hyperbranched polyamide side chains via 'grafting through' approach', Polycondensation 2014, September, 8, 2014, Tokyo Institute of Technology (Tokyo).
- Yoshihiro Ohta, Jun Matsuda, Tsutomu Yokozawa, 'Synthesis of defect-free, high-molecular-weight, graft polymer with narrow molecular weight distribution by radical polymerization of well-defined hyperbranched polyamide macromonomer', NIMS Conference 2014 A Strong Future from Soft Materials, July, 2, 2014, Tsukuba International Congress Center (Ibaraki).
- 松田 潤, 太田 佳宏, 横澤 勉, '分子量と分子量分布の制御されたハイパーブランチポリアミドマクロモノマーのラジカル重合挙動', 学会名: 第 63 回高分子学会年次大会, 5 月 29 日, 2014 年, 名古屋国際会議場 (愛知).
- Jun Matsuda, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa, 'Synthesis of defect-free graft polymer with low polydispersity by radical polymerization of well-defined hyperbranched polyamide macromonomer', 3rd International Symposium on Controlled/Living

Polymerization from Synthesis to Application, May, 3, 2014, Antalya (Turkey).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 佳宏 (OHTA YOSHIHIRO)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：90625617

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし