

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850017

研究課題名（和文） 精密制御ラジカル重合を基盤とした剛直主鎖型液晶性ビニルポリマーの創製

研究課題名（英文） Development of Rigid-Rod Liquid Crystalline Vinyl Polymer Based on Controlled Radical Polymerization

研究代表者：

永井 寛嗣 (KANJI NAGAI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：90554808

研究成果の概要（和文）：様々な環状ビニルモノマーのラジカル重合および共重合により、剛直な主鎖骨格に由来する液晶性ビニルポリマーの創製について検討した。環状スチレン誘導体や、環状オレフィン誘導体のラジカル（共）重合を行ったところ、得られたポリマーは汎用のビニルポリマーよりも剛直であることが分かった。特に、3,8-ジメチルアセナフチレンとシクロヘキシルマレイミドとの共重合体は、濃厚溶液中でリオトロピック液晶性を示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused our attention on (controlled) radical (co)polymerization of various cyclic vinyl monomers for the purpose of preparing liquid crystalline vinyl polymers based on their main-chain stiffness. We conducted radical (co)polymerization of cyclic styrene and olefin derivatives and found that the obtained (co)polymers possess more rigid backbone than the conventional vinyl polymers. Especially, 3,8-dimethylacenaphthylene and *N*-cyclohexylmaleimide based copolymer showed the lyotropic liquid crystallinity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010年度	990,000	297,000	1,287,000
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：高分子合成、ラジカル重合、リビング重合、環状ビニルモノマー、剛直主鎖型高分子、耐熱性高分子、ブロック共重合、交互共重合

1. 研究開始当初の背景

ラジカル重合はビニルポリマーの構築において、工業的に最も広く用いられている重合法の一つである。これまで、ラジカル重合において、反応中間体であるラジカルの活性が高いため、分子量や立体構造などの一次構造の制御は困難であると考えられてきた。しかし、近年のリビングラジカル重合や立体特異性ラジカル重合の進展に伴い、ラジカル重合による高分子の精密合成が可能になりつつある。

一方液晶ポリマーは、熔融状態や溶液中において、組織的な構造が保持されることで異方性を発現するとともに、高分子特有の熱的・機械的性質を示す機能性高分子である。これまで液晶ポリマーの研究領域では、主鎖や側鎖に液晶性の低分子化合物であるメソゲンが化学結合したポリマーが中心を担っていた。これに対し、天然に存在する多糖誘導体やDNA、ポリペプチドは主鎖の剛直ならせん構造由来の液晶性を発現することが知られている。

主鎖が柔軟であると考えられているビニルポリマーにおいても、らせん構造を形成させることで液晶性を発現することが報告されている。たとえば、側鎖にかさ高いトリチル基を有するメタクリルアミド誘導体は、ラジカル重合によりらせん構造を形成しながらほぼイソタクチックなポリマーを与えることが知られており、濃厚溶液中で液晶相を形成する。

このように、らせん構造のような高次構造の剛直性に基づく液晶性発現は報告されているものの、ビニルポリマー自身の剛直な主鎖骨格と液晶性発現については、これまでに検討されていなかった。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では1,2-二置換環状骨格を有するビニルモノマーに着目した。環状二置換ビニルモノマーは、立体障害が大きいため反応性が低い、骨格が剛直であることが予想され、液晶性の発現が期待される。これまで、ラジカル重合により環状二置換ビニルモノマーを重合した報告例はあるものの、それらの構造や液晶性を詳細に検討した例はほとんどない。そこで、環状二置換ビニルモノマーのラジカル重合系を精密に設計することで、剛直主鎖型液晶性ビニルポリマーの構築が可能かどうかについて検討を行った。

ビニルモノマーを出発原料とし、汎用的な重合法であるラジカル重合により、剛直主鎖型液晶性ビニルポリマーの構築が可能となれば、学術面のみならず工業的にも重要な役割を果たすことが期待される。

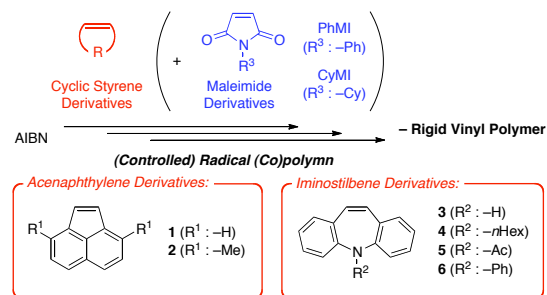
3. 研究の方法

本研究では、①アセナフチレン誘導体(1,2)やイミノスチルベン誘導体(3-6)などの環状スチレン類・②ノルボルネン誘導体(7,8)などの環状オレフィン誘導体のラジカル共重合に関して重点的に検討を行った。①に関しては、単独でのラジカル重合性及び電子求引性環状二置換ビニルモノマーであるマレイミド誘導体との共重合を行った。②に関しては、マレイミド誘導体との共重合を行った。

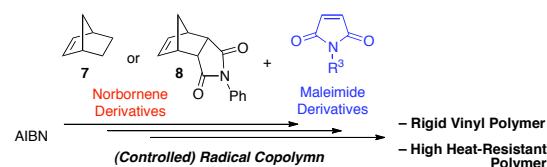
特に、モノマーの構造がラジカル重合性及び共重合性に及ぼす影響について検討を行い、

NMR や GPC を用いて解析を行った。さらに、得られたポリマーの構造に関して、光散乱検出器を用いた溶液中での剛直性や偏光顕微鏡を用いたポリマーの液晶性の評価、および DSC や TGA を用いたポリマーの熱物性の解析を行った。また、RAFT 試薬や遷移金属触媒を用いたリビングラジカル重合と組み合わせることで、分子量の制御された剛直なポリマーの創出をめざした。

■ 環状スチレン誘導体の制御ラジカル(共)重合



■ 環状オレフィンの制御ラジカル共重合



4. 研究成果

(1) アセナフチレン誘導体のラジカル重合

環状スチレン誘導体であるアセナフチレン誘導体 **1** および **2** の単独重合を、AIBN を開始剤として、トルエン中で行った。いずれの場合も重合は進行し、ポリマーを生成したが、**2** は汎用有機溶媒に不溶なポリマーを与えた。**1** のホモポリマーは有機溶媒に可溶であり、THF 中での持続長は 4.0 nm と求められた。この値は、ポリスチレン(~ 2 nm)より大きく、剛直な主鎖骨格であることがわかったが、液晶性は発現しなかった。

次に、電子供与性アセナフチレン誘導体と電子求引性環状ビニルモノマーであるマレイミド誘導体との共重合についても検討した。アセナフチレン誘導体と *N*-シクロヘキシルマレイミド(CyMI)との共重合では、いずれの誘導体もモノマー仕込み比によらず、生成ポリマーの組成は 1:1 に近く、交互的な共重合が進行した。ここで、**2** と CyMI から得られた共重合体は、テトラリンやトルエン濃厚溶液中でライオトロピック液晶性を示すこ

とがわかった (図 1)。この共重合体の持続長は 7.3 nm と長く、ナフタレン骨格にメチル基を有する嵩高い **2** と CyMI の交互的な共重合により剛直な主鎖骨格を形成し、液晶性を発現したことが示唆された。

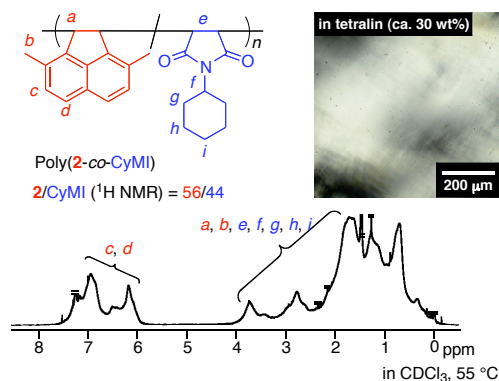


図 1. **2** と CyMI の共重合体の NMR スペクトルと濃厚テトラリン溶液中の偏光顕微鏡写真

さらに、アセナフチレン誘導体のリビングラジカル重合および共重合について、遷移金属触媒や RAFT 試薬に基づく重合系を用いて検討した。とくに、Cp*環を有する Ru 錯体が **1** のリビングラジカル重合に有効であり、剛直なアセナフチレンセグメントを有するブロック共重合体の合成も可能であった(図 2)。また、液晶性を示した **2** と CyMI の RAFT 共重合についても検討した。分子量分布は単独重合の場合よりも広いものの、得られたポリマーの数平均分子量は、重合の進行と共に増加し、共重合における分子量制御もある程度可能であることが示された。今後、液晶性を発現する剛直ビニルポリマーを一成分とし

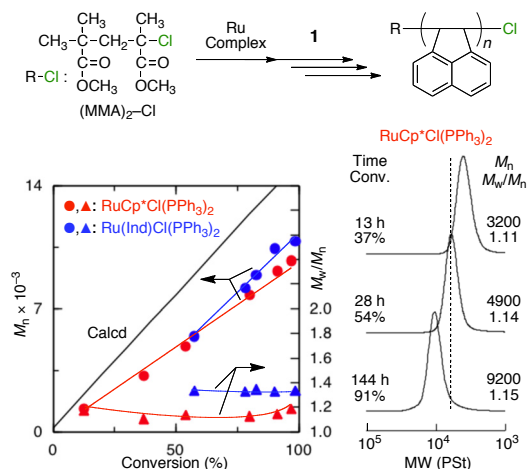


図 2. ルテニウム錯体を用いた **1** のリビングラジカル重合 ($[1]_0 = 3000\text{mM}$, $[(\text{MMA})_2\text{-Cl}]_0 = 30\text{mM}$, $[\text{Ru catalyst}] = 3\text{mM}$, $[\text{tBu}_3\text{N}]_0 = 30\text{mM}$ in toluene at $100\text{ }^\circ\text{C}$)

たブロック共重合体の合成へ展開できると考えられる。

(2) イミノスチルベン誘導体のラジカル重合

環状 *cis*-スチルベン骨格を有するイミノスチルベンを重合して得られるポリマーは剛直な骨格を有することが期待されるが、これまでに、イミノスチルベン誘導体がビニルモノマーとして用いられた報告例はない。本研究では、様々な置換基を有するイミノスチルベン誘導体(**3-6**)を合成し、AIBN によるラジカル重合を DMF 中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ で検討した。*N*-置換イミノスチルベン **4-6** は単独重合性を示さなかったが、無置換イミノスチルベン **3** は単独重合し、分子量が 1000 程度のオリゴマーを与えた。

次に、**3-6** と電子吸引性共役環状ビニルモノマーであるフェニルマレイミド(PhMI)との共重合について検討した。無置換体 **3** は、PhMI とともにスムーズに消費され、共重合が進行し、**3** の組成比が 48mol% の共重合体を与えた。

このとき、**3**(M_1)と PhMI(M_2)のモノマー反応性比は、 $r_1 = 0.01$, $r_2 = 0.26$ となり、共重合が交互的に進行したことが明らかになった。**3** と PhMI から得られた共重合体の剛直性を評価したところ、持続長は 6.8 nm であり、汎用ビニルポリマーよりも主鎖が剛直であることがわかったが、液晶性の発現には至らなかった。

さらに、RAFT 試薬として CDB を用いて、**3** と PhMI の共重合における分子量制御についても検討したところ、生成ポリマーの数平均分子量は計算値よりも低いものの、SEC 曲

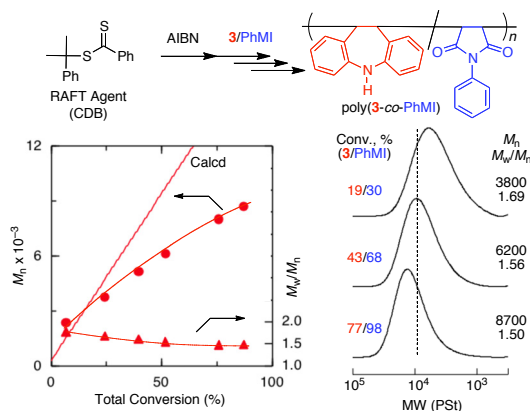


図 3. RAFT 試薬を用いた **3** と PhMI のリビングラジカル共重合 ($[3]_0 = [\text{PhMI}]_0 = 750\text{mM}$, $[\text{CDB}]_0 = 15\text{mM}$, $[\text{AIBN}] = 7.5\text{mM}$ in DMF at $60\text{ }^\circ\text{C}$)

線は比較的狭い分子量分布を保ったまま高分子量側へシフトした。

以上より、分子量の制御されたイミノスチルベン共重合体の合成が可能であることも示された。今後、高分子反応を用いてイミノスチルベンのアミノ基を様々な置換基で修飾することにより、主鎖がより剛直な共重合体の合成が期待される。

(3) ノルボルネン誘導体のラジカル共重合

ノルボルネンは環状二置換非共役ビニルモノマーであり、単独でラジカル重合性を示さない。本研究では、様々なノルボルネン誘導体と電子求引性環状ビニルモノマーであるフェニルマレイミド(PhMI)との共重合を行い、主鎖にノルボルネン骨格を有する剛直な共重合体の合成を目的とした。特に、非共役オレフィンと電子吸引性共役モノマーの共重合に有効なフルオロアルコールを溶媒に用い、ノルボルネン骨格に基づくビニルポリマーの合成を検討し、構造解析を行った。

ノルボルネン(7; M_1)とフェニルマレイミド(PhMI; M_2)との共重合を、AIBN 存在下、種々の溶媒中で検討した。いずれの溶媒でも共重合は進行した。とくに、 $\text{PhC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ を用いた場合、7 の導入率は高くなり、分子量の高い共重合体を得られた(図 4)。 $\text{PhC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 中、種々の仕込み濃度で共重合を行い、モノマー反応性比を求めたところ、 $r_1 = 0, r_2 = 0.09$ となり、交互性の高い共重合が進行したことがわかった。得られた共重合体の持続長は約 10 nm と長かったものの、液晶性の発現には至らなかった。

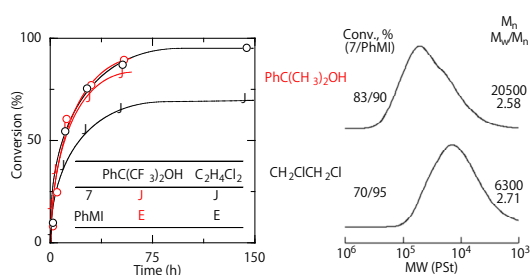


図 4. 7 と PhMI のラジカル共重合 ($[I]_0 = [\text{PhMI}]_0 = 750 \text{ mM}$, $[\text{AIBN}] = 15 \text{ mM}$, in $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ or $\text{PhC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ at 60°C)

次に、シクロペンタジエンと PhMI の Diels-Alder 反応より、側鎖にマレイミド部位を有するより嵩高いノルボルネン(8)と PhMI との共重合を行った。様々なフルオロアルコ

ール中で共重合を行ったが、8 の導入率にあまり変化は見られず、共重合体中に含まれる 8 の割合は 20%程度であった。

今後、様々なノルボルネン誘導体を用いてラジカル共重合を検討し、置換基や立体構造の違いが共重合性に及ぼす影響について考察すると共に、共重合体の構造や剛直性などについてさらなる解析が必要であると思われる。

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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 元田哲史、永井寛嗣、佐藤浩太郎、上垣外正己「アセナフチレンのリビングラジカル重合による剛直ビニルポリマーの精密合成」、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜
- ② 元田哲史、永井寛嗣、佐藤浩太郎、上垣外正己「リビングラジカル重合による剛直なアセナフチレン共重合体の合成」、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、北海道大学
- ③ 永井寛嗣、元田哲史、岡寄聡司、佐藤浩太郎、上垣外正己 "Controlled/Living Radical Polymerization of 1,2-Disubstituted Cyclic Vinyl Monomers" CAMPUS ASIA Meeting, 2010 年 3 月 11 日、Shanghai, China

[その他]

ホームページ

<http://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永井 寛嗣 (NAGAI KANJI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90554808

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし