

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 1日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655035

研究課題名（和文）ラジカル活性種の直接安定化によるラジカル重合の新規反応制御法の開発

研究課題名（英文）New developments in reaction control of radical polymerization with direct stabilization of radical species

研究代表者

右手 浩一（UTE KOICHI）

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：30176713

研究成果の概要（和文）：*N,N*-ジメチルアクリルアミドやメタクリル酸メチルなどのビニルモノマーのラジカル(共)重合系に $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiNTf_2) のような Li 塩を添加すると、収率や分子量が増加することを見出した。また、モノマーの構造によっては、得られるポリマーの立体規則性が変化することを見出した。以上の結果は、添加した Li^+ と成長ラジカルとの間の相互作用によって、成長ラジカルが安定化されたことを示唆するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：It was found that adding lithium salts such as $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiNTf_2) to radical (co)polymerization of vinyl monomers such as *N,N*-dimethylacrylamide and methyl methacrylate increased both the polymer yields and molecular weights. Furthermore, lithium salts affected stereoregularities of the polymers obtained, depending on the structure of the monomers used. These results suggest stabilization of the propagating radical due to Li^+ -radical interaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ラジカル重合，リチウムイオン，安定化，収率，分子量，立体規則性

1. 研究開始当初の背景

エチレン、1-ヘキセン、ビニルエーテルなどの非共役系モノマーの単独ラジカル重合では、反応性の高いラジカル種が成長反応よりもモノマー等への連鎖移動反応を優先するため、収率良く高分子量のポリマーを得ることは難しい。

しかし、あまり溶媒和されていないリチウムカチオン" Li^+ "存在下で、エチレンおよび末端アルケンのラジカル重合を行うと、

収率よく数千から1万程度の分子量のポリマーを与えることが2006年に報告された。その論文の著者らは、アルケンが Li^+ と錯形成することで、モノマーが活性化されたのではないかと考えた。

一方、量子化学計算の結果を基にアルキルラジカルが水素結合のアクセプターになりうるということが2009年に報告された。本文中には水素結合だけでなくアルキルラジカルとアルカリイオンとの相互作用の計算結果

も示され、 K^+ よりも Na^+ の方がラジカルを安定化すると報告されていた。 Li^+ の結果は示されていないが、さらにラジカルを安定化させることを示唆するものであった。

2. 研究の目的

以上のことから、配位性の弱い溶媒中で Li^+ 存在下、ビニルモノマーのラジカル(共)重合を行えば、 Li^+ -ラジカル相互作用によってラジカル活性種が直接的に安定化され、

(1) これまでラジカル単独重合しないと考えられてきたモノマーの重合

(2) ラジカル単独重合するモノマーの反応制御

(3) これらのモノマーの共重合の反応制御等が可能になるのではないかと考えた。そこで本研究では、 Li 塩存在下で種々のモノマーのラジカル(共)重合を行い、 Li 塩が重合挙動に影響を及ぼすかどうかを調べることを目的とした。

3. 研究の方法

イソブチルビニルエーテル(IBVE), N,N -ジメチルアクリルアミド(DMAAm), メタクリル酸メチル(MMA), N -イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm), N - n -プロピルメタクリルアミド(NNPMAAm), 塩化ビニリデン(VDC), メクリル酸 *tert*-ブチル(TBMA), アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル(MADA)などをモノマーとし、種々の溶媒中で Li 塩を含むLewis酸存在下でラジカル(共)重合させた。得られたポリマーの立体規則性や共重合組成などは NMR を用いて求め、分子量および分子量分布はサイズ排除クロマトグラフィー(SEC) を用いて求めた。

4. 研究成果

IBVE の重合

2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル(MAIB) また 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサンなどを溶媒とし、触媒量の $LiN(SO_2CF_3)_2$ ($LiNTf_2$)存在下 $60^\circ C$ で IBVE の重合を行った。収率よく数平均分子量が 4.0×10^4 を越えるポリマーが得られた。しかし、開始剤非存在下でバルク重合を行なってもポリマーが得られたことから、カチオン機構によるポリマーの生成も考えられる。ただし、 $60^\circ C$ でのカチオン重合で得られるポリマーとしては分子量が比較的高いことやカチオン重合を抑制すると考えられる 1,4-ジオキサン中でも高分子量のポリマーが得られたことから、ラジカル機構によるポリマーの生成が示唆された。

トルエン中での MMA と DMAAm の重合

MAIB を開始剤とし、触媒量の $LiNTf_2$ 存在下トルエン中 $-40^\circ C$ で UV-LED(375nm)照射に

よる MMA と DMAAm の光ラジカル重合を行った。いずれのモノマーの重合でも、 Li 塩を添加すると収率および数平均分子量が増加した。DMAAm 重合でより顕著な傾向が見られたことから、 Li 塩の添加量を増加させたところ、モノマーに対して 1/3 モル当量の Li 塩存在下では、10 秒 UV 照射を行うだけで、SEC の排除限界分子量を越える分子量のポリマーが得られることがわかった (図 1)。

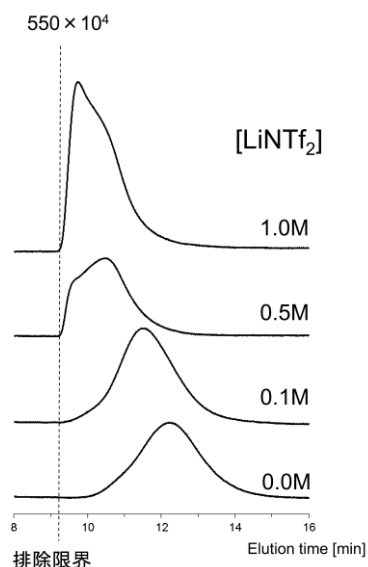


図 1 DMAAm(3.0 mol/L)のラジカル重合で得られたポリマーの SEC チャート

得られたポリマーの立体構造を調べたところ、 Li 塩の添加量とともに立体構造もわずかに変化することがわかった (図 2)。

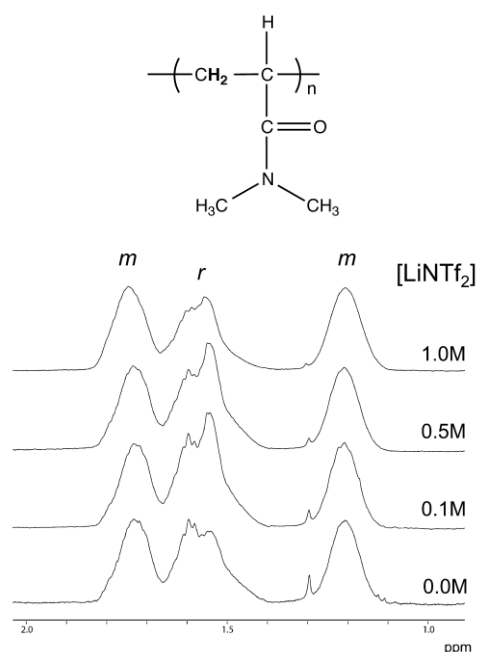


図 2 DMAAm(3.0 mol/L)のラジカル重合で得られたポリマーの主鎖メチレン基の 1H

NMR スペクトル

極性溶媒中での DMAAm と NIPAAm の重合

Li 塩が顕著な加速効果と立体規則性への影響を示したことから、添加量の影響を調べるために、極性溶媒中での重合を行った。重合溶媒をトルエンからメタノールやアセトニトリルなどの極性溶媒に変更し、モノマーに対して等モル量の LiNTf₂ 存在下で DMAAm や NIPAAm の重合を行ったところ、いずれのモノマー、いずれの溶媒でも収率と分子量が増加する傾向が見られ、アセトニトリル中でその傾向が強くなることもわかった。

さらに、等モル量の Li 塩を添加すると poly(DMAAm) の 2 連子タクチシチーは明らかに変化し、特にアセトニトリルやイソプロピルアルコール(iPrOH)中で *m*2 連子の増加が見られた。Li 塩存在下 iPrOH 中で得られた poly(DMAAm) の主鎖 CH₂ 基の ¹H NMR スペクトルを、Li 塩非存在下トルエン中 0°C で得られたポリマーのものと共に図 3 に示す。2 連子タクチシチーはほぼ同じであるにもかかわらず、*r*2 連子に帰属されるシグナルのパターンが大きく異なることがわかった。このことから、3 連子よりも長い連鎖の立体規則性が変化していることを示唆するものと考えられる。

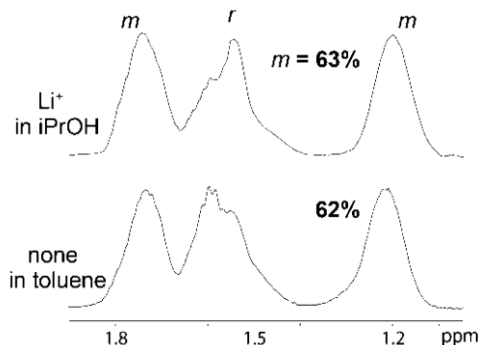


図 3 イソプロパノール中 LiNTf₂ 存在下で得られた poly(DMAAm) とトルエン中 Li 塩非存在下で得られた poly(DMAAm) の主鎖メチレン基の ¹H NMR スペクトル

NNPMAAm の重合

N-アルキルメタクリルアミドのラジカル重合では、重合温度の低下とともに得られるポリマーのシンジオタクチシチーが増加するが、収率は著しく低下する。メタクリルアミド系モノマーのラジカル重合においても Li 塩の加速効果が発現されれば、低温でもポリマーが得られると考えられる。そこで、種々の溶媒中での NNPMAAm の低温ラジカル重合系に Li 塩を添加し、収率や立体規則性に及ぼす影響を調べた。

モノマーに対して 0.5 当量の LiNTf₂ 存在下、種々の溶媒中で NNPMAAm の光ラジカル重合を行った。

メタノール中 -40°C では、Li 塩を添加しないと trace 量のポリマーしか得られなかったが、Li 塩を添加すると *rr*3 連子が 83.3% のポリマーが得られた。さらに、-80°C まで温度を下げて重合を行ってもポリマーが得られ、*rr*3 連子が 91.5% に達した (図 4)。

メタノールよりも極性の低い溶媒を用いると、収率および分子量の増加とともに、ヘテロタクチシチーが増加する傾向がみられた。特に、アセトニトリル中 0°C で行った重合では *mr*=63.6% のポリマーが得られた (図 4)。

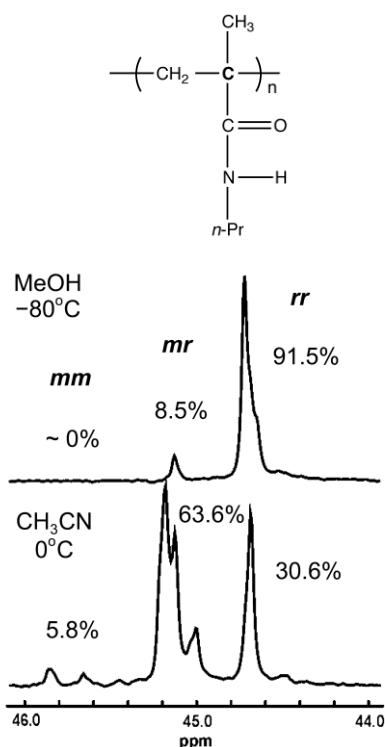


図 4 モノマーに対して 0.5 モル当量の LiNTf₂ 存在下で得られた poly(NNPMAAm) の 4 級炭素の ¹³C NMR スペクトル

MMA と MADA, TBMA または VDC との共重合

ラジカル共重合における Li 塩の添加効果を調べるために、Li 塩存在下で MMA-MADA, MMA-TBMA および MMA-VDC ラジカル共重合を行った。いずれの系でも、Li 塩の添加によって収率および分子量が増加することがわかった。しかし、モノマー反応性比や共重合モノマー連鎖を飛躍的に変化させるまでには至らなかった。

まとめ

以上の結果より、

- (1) これまでラジカル単独重合しないと考えられてきた IBVE のラジカル重合を示唆する結果, また低温では重合性の低い NNPMAAm のラジカル重合を加速させる結果
- (2) 種々のモノマーのラジカル単独重合において収率と分子量が増加すること, および立体規則性も制御可能であるという結果
- (3) ラジカル共重合においても, モノマー反応性比や共重合モノマー連鎖の制御は難しいものの, 少なくとも収率および分子量は増加可能であるという結果が得られた.

これらの結果は, 添加した Li^+ と成長ラジカルとの間の相互作用によって, 成長ラジカルが安定化されたことを示唆するものと考えられる. これは, これまでのラジカル濃度を低く保つことでラジカル重合反応を制御しようとする試みとは異なるものであり, 新規な制御ラジカル重合系へと展開することが期待できる.

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)

[学会発表] (計5件)

- ① 右手浩一, メタクリル酸メチルと塩化ビニリデンのラジカル共重合に及ぼす添加剤の効果, 2011 年日本化学会西日本大会, 2011.11.12, 徳島大学 (徳島市)
- ② 平野朋広, アクリレート系モノマーのラジカル重合におけるアルカリ金属塩の添加効果, 2011 年日本化学会西日本大会, 2011.11.12, 徳島大学 (徳島市)
- ③ 平野朋広, アクリレート系モノマーのラジカル重合における Li 塩の添加効果, 第 60 回高分子討論会, 2011.9.30, 岡山大学 (岡山市)
- ④ Koichi Ute, Effects of polar compounds on the monomer reactivity ratio and stereoregularity in radical copolymerization of (meth)acrylates, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010. 12. 19, Hawaii Convention Center (Honolulu, USA)
- ⑤ 右手浩一, アクリレート系モノマーのラジカル共重合におけるモノマー反応性比におよぼす極性化合物の効果, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010.5.26, パシフィコ横浜 (横浜市)

[その他]

ホームページ等

<http://poly.chem.tokushima-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

右手 浩一 (UTE KOICHI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス

研究部・教授

研究者番号：30176713

(2)研究分担者

平野 朋広 (HIRANO TOMOHIRO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス

研究部・准教授

研究者番号：80314839

(3)連携研究者

()

研究者番号：80314839