

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550131

研究課題名(和文) 環拡大重合による環状ビニルポリマーの大量合成

研究課題名(英文) Large-scale synthesis of cyclic vinyl polymers by a ring-expansion polymerization

研究代表者

尾池 秀章(Oike, Hideaki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20282824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、環状ビニルポリマーの実用スケールでの供給を達成するために、ビニルモノマーに適用できる環拡大重合システムの確立を目的として着手し、実施した。リビングラジカル重合が可能な官能基を有する環状化合物を合成して検討を行い、環状高分子を得ることができたものの、分子間での反応を避けることができず、環サイズが大きく、重合活性点が複数含まれる生成物が主生成物となることがわかった。この環状高分子は、複数の重合活性点をもつため、マルチブロック共重合体などの新しい合成法に展開できると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research an efficient and large-scale synthesis of cyclic vinyl polymers by using a ring-expansion polymerization process was investigated. Cyclic compounds containing a functional unit that has potential to promote living radical polymerization were synthesized. Polymerizations of vinyl monomers, i.e., styrene or methyl methacrylate, with these cyclic compounds were investigated under various conditions and the obtained polymers were characterized. Although cyclic polymers were obtained, an intermolecular reaction was occurred during the polymerization to give larger ring-size products as a major product. The obtained cyclic polymers, having plural polymerization sites, will be used for a novel synthesis of multi-block polymers.

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：環状高分子 環拡大重合 リビングラジカル重合

1. 研究開始当初の背景

環状高分子は鎖状高分子とは異なる特性を示す。環状高分子は末端がないため、溶液ならびにバルクでの特性が鎖状高分子と異なり、高分子物理の観点から様々なシミュレーションや理論計算がなされてきた。一方、実験的検証は、構造や分子量が明確であり、かつ純度ならびにサンプル量が十分な試料が供給されないため不十分であった。しかしながら、分離・分析技術の発展に伴い、分析量程度ではあるが高純度の試料が得られるようになり、その特異なトポロジーに基づく特性が実験的にも示されるようになっていた。このような状況で、環状高分子の精密かつ大スケールでの合成法の確立が望まれていた。

従来一般的な環状高分子の合成法では、鎖状分子の混入が避けられず、また大スケール化は困難であった。特に、これまで用いられてきた鎖状高分子を前駆体として末端を連結する高分子環化法では、高分子間での縮合を抑制するため高希釈条件で行われ、反応のスケールアップは困難であった。また、未反応の鎖状前駆体や高分子間縮合体の混入も起こるため、煩雑な分離精製操作も必要である。一方、環拡大重合法は、鎖状中間体を含まず、希釈条件を必要としない。環状開始剤の分子鎖にモノマーが挿入していく環拡大重合は、ラクトンやシクロオレフィンなどでの重合が報告されていたが、汎用ポリマーの原料となるビニルモノマー類に適用できる環拡大重合法は開発されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、環状高分子の実用スケールでの供給を可能にするため、従来の鎖状前駆体を用いた高分子環化による方法からの転換を図り、多くの汎用高分子材料に用いられるビニルモノマー系に適用できる環拡大重合を用いた環状高分子の合成法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、まずビニル系モノマーの重合に適用可能な活性点を分子鎖内に含む環状開始剤の開発を行った。リビングラジカル重合として NMP (Nitroxide Mediated Polymerization), および RAFT (Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer) 重合に着目し、アルコキシアミンやチオカルボニルチオ基を含んだ環状化合物の合成を行った (図 1)。

次いで、これらの環状化合物を用いて、スチレンやメタクリレート系モノマーの重合を行い、環状高分子の合成を検討した。この際、モノマー適用範囲拡大や重合反応の制御を検討しながら、スケールアップの可能性を探った。また得られた生成物についての構造解析を行った (図 1)。

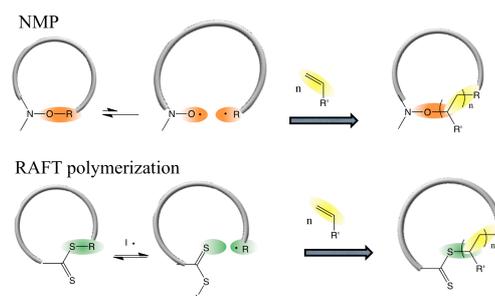


図 1 NMP および RAFT 重合を利用した環拡大重合による環状ビニルポリマーの合成の概念図

4. 研究成果

(1) 重合活性部位を有する環状化合物の合成: ビニルモノマーの環拡大重合を達成するには、樹号活性部位を導入した環状化合物の設計と合成が重要である。リビングラジカル重合に分類される、NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) と RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 重合は、共有結合間にビニルモノマーが挿入していく機構であるため、それらの活性部位を環状構造に組み込むことにより、ビニルモノマーの環拡大重合が達成できると考えられる。NMP の活性部位は、アルコキシアミンであり、RAFT 重合では、チオカルボニルチオ基などが用いられる。前者は環状開始剤として、後者は環状連鎖移動剤としてはたらくと期待される。図 2 および図 3 に示すように、これらの環状開始剤 **1** および環状連鎖移動剤 **2** の合成を行った。

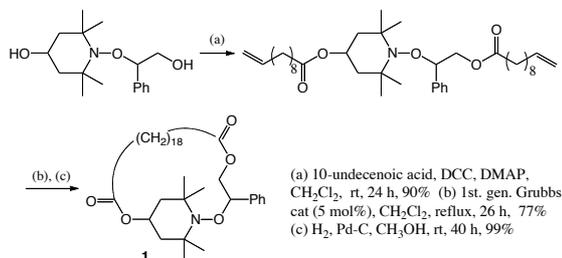


図 2 環状開始剤の合成

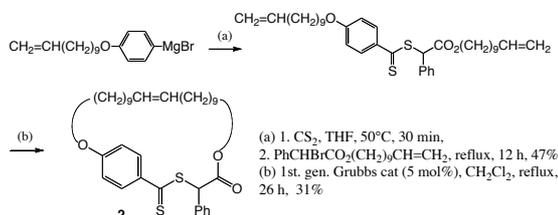


図 3 環状連鎖移動剤の合成

環状化合物 **1** および **2** は、いずれも末端に二重結合を有する鎖状前駆体に対して、Grubbs 触媒を用いて閉環メタセシス反応を行うことで合成した。環化反応の収率は 30-40% であり、他の段階も良好な収率で生成物が得られた。また、炭素数の異なるアルキル鎖を用いることで、環サイズの異なる類縁

体を合成できることも確認した。

(2) NMP による環状ポリスチレンの合成：環状アルコキシアミンである化合物 **1** を適当な温度で加熱すると炭素-酸素結合が均等開裂し、生じた炭素ラジカルがスチレンと反応する。スチレンの付加により新たに生じた炭素ラジカルは酸素ラジカルと再結合を起こし閉環する。この開裂と再結合は可逆的であるため、時間とともに重合が進行し、最終的に環状高分子が得られると期待される。

そこで表 1 に示すように、スチレンに環状アルコキシアミン **1** を加え、125°C で 16 時間または 110°C で 96 時間加熱して重合を行った。重合後の生成物は再沈殿により精製した。125°C で重合した生成物を NMR (核磁気共鳴) 測定により解析したところ、重合により生じたポリスチレン主鎖のシグナルに加えて、環状開始剤のシグナルが観測され、環状ポリスチレンの生成が示唆された。一方、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) により分子量を見積もったところ、数平均分子量 (M_n) が 2400、重量平均分子量 (M_w) が 6100 となり、 M_w/M_n で表される分子量分散度が 2.5 であることがわかった。

表 1 環状連鎖移動剤 **1** を用いたスチレンの NMP

entry	concentration of 1 (mM)	temperature (°C)	time (h)	M_n (GPC) ^{a)}
1	170	125	16	2400
2	170	110	96	3700 ^{b)}

a) Molecular weights were determined by comparison with standard polystyrenes.
b) The value after separation

NMP は一般的にリビング重合性であり、分子量分散度は 1.3 以下程度になるため、重合の制御が達成できていないことが示唆された。この原因として、重合活性種であるラジカルが生じた際に、分子間での再結合が起こり、2 倍あるいは 3 倍といった分子量の生成物が得られたものと考えられる。このことを確認するために、得られた生成物の加水分解反応を検討した。今回の重合反応で生成する高分子の構造中には開始剤由来のエステル結合が存在するため、この部分を加水分解で切断することができる。結果、加水分解後に得られた高分子では、 $M_n=1900$ 、 $M_w=2500$ 、 $M_w/M_n=1.4$ となり、分子量は減少し、分子量分散度は比較的小さいものとなった。すなわちスチレンの挿入による重合そのものは比較的制御されていたものの、分子間での反応が併発することによって、環サイズの大きな環状ポリスチレンが得られていることがわかった。

一般に分子間反応を抑制するために希釈条件での反応が行われる。そこで今回の重合系において、スチレンの量を増やし、開始剤濃度を低くして重合を行ったが、熱重合によるものと考えられるスチレンの単独重合体

のみが得られ、環状開始剤から重合した生成物は得られなかった。一方、濃度条件は変更せず重合温度を 125°C から 110°C にして重合を行ったところ、 $M_n=3900$ 、 $M_w=4500$ 、 $M_w/M_n=1.15$ と分子量分散度の小さい環状ポリスチレンが得られた。しかしながら、収量は少なく、熱重合による単独重合体もともに得られ、選択的な合成には至らなかった。また、環サイズの異なる他の環状開始剤についても検討を行ったが、上記の環状開始剤 **1** が最も良い結果を与えた。

(3) RAFT 重合による環状ポリスチレンの合成：RAFT 重合において、チオカルボニルチオ基を有する環状連鎖移動剤 **2** を用いることによって、環状連鎖移動剤の炭素-硫黄間にビニルモノマーが連続的に挿入し環状ポリマーが得られると期待される。

ラジカル開始剤として AIBN を用いて、スチレンの RAFT 重合を行った (環状連鎖移動剤 **2** : スチレン : AIBN = 1 : 100 : 0.2)。重合は 70°C で 4 時間行った。生成物を ¹H-NMR で解析したところ、ポリスチレン由来のシグナルが出現するとともに、5.8 ppm に見られていたエステルカルボニル基の α 位のプロトン由来のシグナルが大きく高磁場 (3.1–3.3 ppm) に移動しており、炭素-硫黄間へのスチレンの挿入が確認された (図 4 上)。また、スチレン挿入後も硫黄原子に結合する炭素上のプロトン由来のシグナルが 4.7–5.0 ppm に観測され、この積分強度がエステルカルボニル基の α 炭素上のプロトン由来のシグナル積分強度と等しかったことは、得られた生成物が環状構造を保っていることを支持している。環状連鎖移動剤由来のシグナルとポリスチレン主鎖由来のシグナルの積分強度比から算出した数平均分子量 (M_n) は、7300 となった。

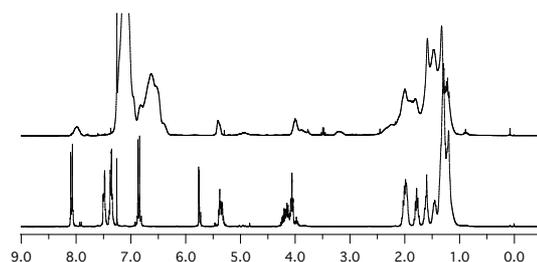


図 4 (下) 環状連鎖移動剤 **2**、および (上) **2** を用いたスチレンの RAFT 重合による生成物の ¹H-NMR

一方、GPC 測定により得られた数平均分子量 (M_n) は 28000 となり、NMR から算出した値の約 4 倍であった。環状連鎖移動剤の代わりに鎖状の連鎖移動剤を用いた場合では、GPC および NMR から得られた数平均分子量は、ともに約 7000 となり、よい一致を示した。これらの結果から、環状連鎖移動剤を用いた RAFT 重合においても、環状開始剤によ

る NMP の場合と同様に分子間での反応が進行し、環サイズの大きいポリスチレンが生成したものと考えられる。

RAFT 重合においても、希釈条件での反応を検討した。用いる試薬の混合比を、環状連鎖移動剤 **2** : スチレン : AIBN = 1 : 1000 : 0.2 とし、70°Cで行った。重合を 1 時間と短い時間で停止し、反応初期（スチレンの転化率 5%）の生成物を得た。GPC による解析により、この生成物は高分子量体と比較的低分子量体の 2 種類の生成物の混合物であることがわかり、低分子量体の生成物を分離して構造の解析を行った。この生成物の ¹H-NMR は、上記の生成物（図 4 上）と同様であり、環状連鎖移動剤の炭素-硫黄間にスチレンが連続的に挿入した環状ポリスチレンであることが示唆された。また、NMR から算出した数平均分子量は 3600 であり、GPC から求めた数平均分子量 2500 より、若干大きいものの、比較的近い値をとることが確認された。更に、MALDI-TOF-MS（マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析）による解析を行うことができた（図 5）。

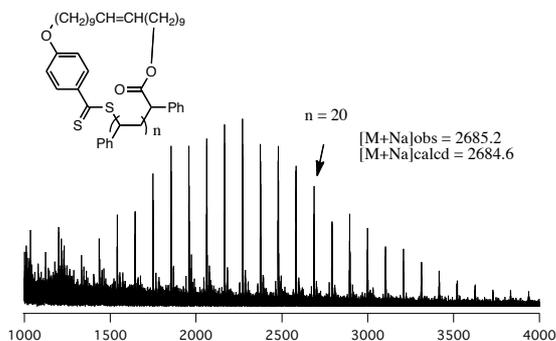


図 5 RAFT 重合により生成した環状ポリスチレンの MALDI-TOF-MS スペクトル

それぞれのピーク間隔は、ポリスチレンの繰返し単位に相当する 104 であることから、それぞれのピークは、基本的に同じ構造を有し重合度の異なるポリスチレンに由来している。また、それらの値 (m/z) は、環状連鎖移動剤 **2** の炭素-硫黄間にスチレンが連続的に挿入した環状ポリスチレンであることを示している。例えば、 $m/z = 2685.2$ のピークは、スチレンが 20 分子挿入した環状ポリスチレンにナトリウムイオンが付加したもの ($C_{195}H_{208}O_3S_2Na = 2684.6$) に相当する。したがって、この比較的低分子量の生成物は、分子間での反応が起こっておらず、当初期待していた環状ポリスチレンであることがわかった。

(4) RAFT 重合による環状ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体の合成 : NMP に比べ、RAFT 重合では、適用できるモノマーの範囲が広い。そこで RAFT 重合においては、スチレンとは別の代表的なビニルモノマーであるメチルメタクリレート（メタクリル酸メチル）を用いての検討も行った。スチレ

ンをモノマーとして用いたときと同様に、環状連鎖移動剤では分子量の制御された高分子が得られたものの、環状連鎖移動剤では分子間反応が併発し、環サイズが大きく反応点が複数ある生成物が得られる結果となった。

そこで、本重合反応で得られる主生成物が、重合活性点であるチオカルボニルチオ基を複数有する環状高分子であることを利用し、マルチブロック環状高分子の合成に展開することを考えた。最初に、スチレンとメチルメタクリレートを同時にモノマーとして用いて行ったところ、環状スチレン-ポリメチルメタクリレートランダム共重合体を得られた。スチレンやメチルメタクリレートの単独重合のときと同様、GPC から算出した数平均分子量は、NMR から求めたものよりも数倍大きく、分子間での反応を含んだ重合が進行したものと考えられる。

次いで、十分な検討は行えなかったが、マルチブロック環状共重合体の合成についても検討した。チオカルボニルチオ基を分子内に平均で 5 ヲ所に有する環状ポリスチレンの存在下、AIBN をラジカル開始剤としてメチルメタクリレートの RAFT 重合を行った。GPC から分子量の増大が確認され、¹H-NMR からはポリメチルメタクリレートセグメント由来のシグナルが観測されたことから、環状ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体の生成が示唆された。また、チオカルボニルチオ基を有する環状ポリメチルメタクリレートを環状連鎖移動剤としたスチレンの RAFT 重合も行ったところ、同様の結果が得られた。しかしながら、詳細な解析を行ったところ、メチルメタクリレートあるいはスチレンの単独重合体が生じていることがわかった。これは、この実験では、ラジカル開始剤が環状連鎖移動剤のチオカルボニルチオ基に対して等量（通常よりも過剰量）用いており、そのために単独重合体が多く生成したものと考えられる。

(5) 総括 : 本研究は、環状ビニルポリマーの実用スケールでの供給を達成するために、従来の合成法からの転換をはかり、ビニルモノマーに適用できる環拡大重合システムを確立することを目的として着手し、実施した。当初の計画通り、リビングラジカル重合が可能なアルコキシアミンおよびチオカルボニルチオ基を有する環状化合物の合成については問題なく達成することができた。一方で、上記①~③のとおり、当初期待していた環状ポリスチレンや環状ポリメチルメタクリレートは、NMP および RAFT 重合によって選択的に合成することが困難であった。重合条件についても様々な検討を行ったが、分子間での反応を避けることができず、環サイズが大きく、重合活性点が複数含まれる生成物がほとんどの場合に主生成物となった。研究実施期間に、他の研究グループからも同様のコンセプトによる研究発表がなされたが、やは

り分子間反応の併発が報告されている。これら一連の研究から、現段階では、リビングラジカル重合を利用した環拡大重合による環状ビニルポリマーの選択的合成には、克服すべき課題が存在することが明らかになったと考えられる。

一方、主生成物となった重合活性点を複数有する環状高分子の利用は、新たな展開のひとつである。マルチブロック共重合体の簡便な合成法は少ない。一般にブロック共重合体の合成は、リビング重合におけるモノマーの逐次添加であり、マルチブロック共重合体を合成するためには、その過程を繰り返し行わなければならない。本研究で得られた環状高分子は、分子内に複数の重合活性点をもち、一度に複数のブロックを構築することができるものである。今後の検討によっては、新しい合成法となると期待される。

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)

[学会発表] (計 8 件)

- ① 加藤久雄, 中川雄太, 尾池秀章, 環状連鎖移動剤を用いたスチレン及びメタクリル酸メチルの RAFT 重合による環状ポリマーの合成, 第 62 回高分子討論会, 2013 年 9 月 12 日, 金沢大学
- ② 加藤久雄, 中川雄太, 尾池秀章, チオカルボニルチオ基を有する環状連鎖移動剤を用いた環拡大重合による環状ポリメタクリル酸メチルの合成, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29 日, 国立京都国際会館
- ③ Hideaki Oike, Haruhisa Tamada, Yuta Nakagawa, Synthesis of cyclic polystyrenes by living radical polymerizations with cyclic initiators and cyclic chain transfer agents, The 11th International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, Japan (2012,10, 30)
- ④ 日下慧祐, 玉田春仙, 尾池秀章, TEMPO 含有環状化合物を用いたスチレンの環拡大重合挙動の解析, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 21 日, 名古屋工業大学
- ⑤ 中川雄太, 尾池秀章, チオカルボニルチオ基を有する環状連鎖移動剤を用いた環拡大重合による環状ポリスチレンの合成, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋工業大学
- ⑥ 中川雄太, 尾池秀章, 環状連鎖移動剤を用いた環拡大重合による環状ポリスチレンの合成, 電気通信大学・東京農工大学 第 8 回合同シンポジウム, 2011 年 12 月 10 日, 東京農工大学
- ⑦ 中川雄太, 尾池秀章, 環状連鎖移動剤を用いた RAFT 重合による環状ビニルポリマーの合成, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 30 日, 岡山大学
- ⑧ 中川雄太, 尾池秀章, チオカルボニルチオ基を有する大環状 RAFT 型連鎖移動剤の合

成, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪国際会議場

6. 研究組織

(1)研究代表者

尾池 秀章 (OIKE Hideaki)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20202824