

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：13401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655102

研究課題名（和文）非ラジカル重合性モノマーのリビングラジカル重合

研究課題名（英文）Living Radical Polymerization of Non-Radically Polymerizable Monomers

研究代表者

杉原 伸治（SUGIHARA SHINJI）

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70377472

研究成果の概要（和文）：ビニルエーテルは電子供与性の置換基を有するモノマーであることから、カチオン重合が進行しラジカル重合は進行しにくい。通常、ビニルエーテル類のカチオン重合を行う場合、無水状態で反応させる必要がある。また、水酸基を有するモノマーの場合、停止反応が優先的に進行してしまうため、カチオン重合は進行しない。しかし、水酸基を有するビニルエーテルは、その水素結合によりビニル基の電子密度が変化し、ラジカル重合の進行が期待できる。そこで、水酸基を有するビニルエーテルを用い、直接ラジカル重合条件を詳細に検討し、RAFT重合をはじめとする精密（リビング）ラジカル重合のための基礎的な検討を行った。

研究成果の概要（英文）：Vinyl ethers cannot be inherently polymerized via radical mechanism. In contrast, the vinyl ethers can be polymerized into high molecular weight products only by cationic polymerizations. The cationic polymerization is known to be influenced by the presence of nucleophiles such as water and monomer with a hydroxyl group. However, the vinyl ether with a hydroxyl group is an interesting monomer with the potential to polymerize by radical process. This is because the electron density of the vinyl moiety in vinyl ethers is changed by the hydrogen bonding between the hydroxyl group and the ether of the monomer. Thus, direct radical polymerization using the vinyl ether having a hydroxyl group was investigated in this project as the basis of precision radical polymerization of non-radically polymerizable monomers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

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：リビングラジカル重合・リビングカチオン重合・ビニルエーテル・RAFT・極性変換

1. 研究開始当初の背景
高分子合成の分野において、精密重合法（リビング重合法）が成熟の時を迎えている。こ

の精密重合法を用いれば、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。特にビニル系の

精密重合においては、その生長末端の極性（アニオン、カチオン、ラジカル）すべてにおいて精密重合が見いだされたため、現在は、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が研究の中心になりつつある。ポリマーの構造はそのモノマーの構造に由来するため、高機能を発現には、多種類のモノマーが重合できる万能な重合を見出すことが必須であると換言できる。そこで、非ラジカル重合性モノマー（ビニルエーテル）のリビングラジカル重合が達成されれば、ビニル基が存在するにもかかわらず、高分子化できない新たなモノマー（例えば、植物油）の重合や新規高分子材料合成へとさらに拡大適用できると考え、本研究を行った。

2. 研究の目的

これまで困難であった非ラジカル重合性モノマー：ビニルエーテル類のリビングラジカル重合に挑戦し、メタクリル系またはアクリル系ポリマーとのリビングラジカル共重合を可能にすることを目的とする。特に、下記の2通りの方法によって本目的を達成する。

(1) ビニルエーテルよりも選択的に連鎖移動を起こす可逆的付加開裂連鎖移動剤 (RAFT) およびそのザンテート構造 (MADIX) 剤によって、ビニルエーテルの直接ラジカル重合を検討する。そのために、直接ラジカル重合可能なビニルエーテルの選択的ラジカル重合を検討する。

(2) ビニルエーテルに直接可逆的付加開裂連鎖移動部位を導入し、本部位からのリビングカチオン重合及びリビングラジカル重合を実施し、目的のビニルエーテル/メタクリルおよびアクリル系共重合体を合成する。

3. 研究の方法

次の2つの方法を行い、本挑戦的検討を遂行した。

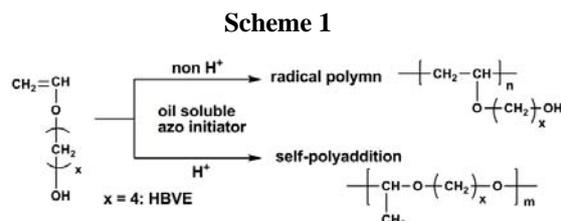
(1) ラジカルがビニル基に付加した後、そのラジカルがビニルエーテル側鎖で共鳴し、そのビニルエーテル自身が連鎖移動剤として働くように、カチオンラジカル開始剤を用い、ビニルエーテルの（リビング）ラジカル重合法を検討する。まず、上記の検討を行う際に、非ラジカル重合性モノマーの構造を検討し、ラジカル重合が進行するような条件検討を行う。

(2) ビニルエーテルに直接 RAFT 官能基または MADIX 官能基を付与し、リビングカチオン重合ならびにリビングラジカル重合の

両方が進行する新規重合法を構築する。本方法により、新しいブロックコポリマーやグラフトコポリマーが合成可能となる。

4. 研究成果

(1) 水酸基を有するビニルエーテルのラジカル重合を油溶性アゾ開始剤によって達成した。重合系に H^+ が存在しない場合は、HBVE から PHBVE を得ることができ、 H^+ が存在する場合はポリアセタールを選択的に得た（反応式は **Scheme 1** に示す）。



例えば、カルボキシル基含有アゾ開始剤を用いた場合、**Scheme 1** のポリアセタールが選択的に得られた。また、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用い、水素結合を変化させるジメチルホルムアミド(DMF)を加えバルク重合すると、その添加量によって分子量を制御することができた。つまり、重合には水素結合が大きく関与していることが示唆される。また重合条件の検討を行った結果、開始剤として H^+ を出さない油溶性アゾ開始剤であればいずれも重合が進行したが、その中でも Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate) が最も効率よく重合が進行し、バルク重合で $[HBVE]_0/[V-601]_0 = 100/0.2$ の条件では、 $M_n = 14000$, $M_w/M_n = 2.0$ (66 % conv.) の高分子を得た。同様の方法で PHBVE を後保護して 1H NMR および MALDI-TOF-MS スペクトルを測定したところ、通常連鎖重合が進行していることがわかり、現在精密重合系へと展開している。

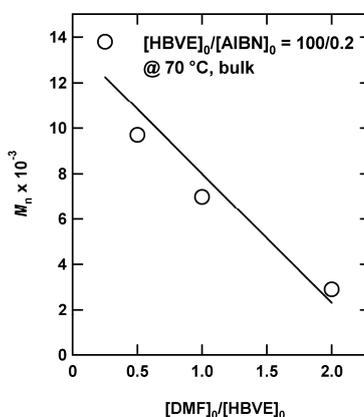


Fig. 1 Radical bulk polymerization of HBVE in the presence of DMF.

また、得られた PHBVE の水溶液は、LCST 型の温度応答性を有しており、保護した HBVE のカチオン重合で得た水溶液挙動と同様であった。

(2) **1** の RAFT 剤 (Scheme 2) を用い、イソブチルビニルエーテル (IBVE) を重合した。

Scheme 2

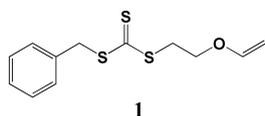


Fig. 2 には、**1** のトリフルオロ酢酸付加体を開始種として用いた IBVE の重合結果を示す。Fig. 2(a) から、得られた数平均分子量は、**1**-TFA の 1 分子から重合したと仮定した分子量の計算値と比較的よく一致することを確認した。Fig. 2(b) の GPC 結果から、ポリマーが狭い分子量を保ったまま高分子量側へシフトしていることを確認した。

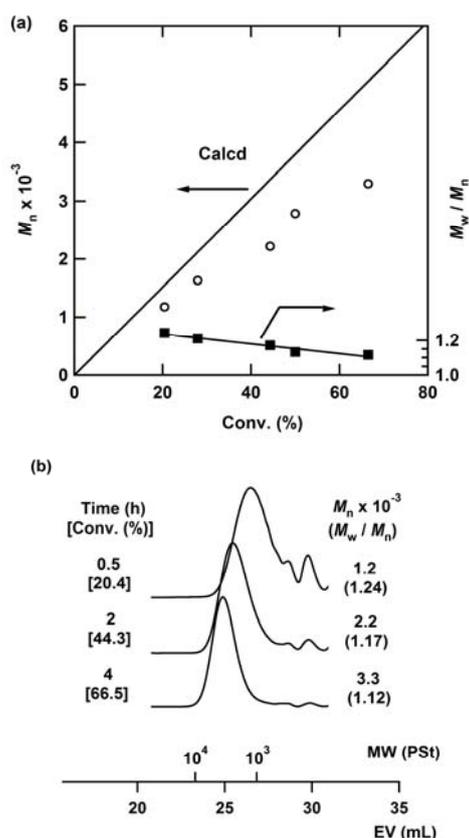


Fig. 2. Living cationic polymerization of IBVE in toluene at 0 °C: $[1\text{-TFA}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{IBVE}]_0 = 0.38 \text{ M}$, $[\text{EtAlCl}_2]_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{CH}_3\text{COOEt}] = 1.0 \text{ M}$; (a) M_n or M_w/M_n -conversion, and (b) representative GPC curves.

また、得られた PIBVE の ω -末端に RAFT 重合基を有していることを、MALDI-TOF-MS 測定 (Fig. 3) および $^1\text{H NMR}$ から確認した。このポリ IBVE をマクロ連鎖移動剤としてアクリル酸エチルを重合したところ、更に高分子量側へ分子量がシフトし、ブロックコポリマーの合成を確認した。

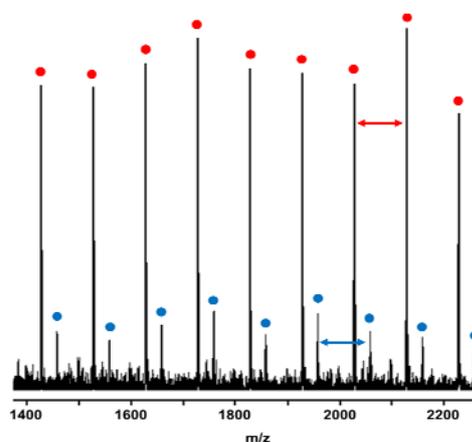
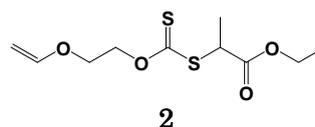


Fig. 3. MALDI-TOF-MS spectrum for PIBVE initiated from **1**-TFA (●). The interpeak distances correspond to the mass of the IBVE repeating unit.

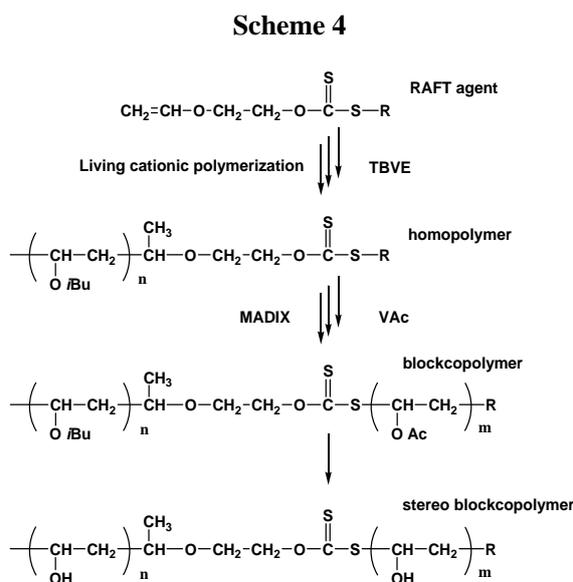
さらに、Scheme 3 に示す新しいビニルエーテル **2** を合成した。コンセプトは、前述の **1** と同様であるが、**2** のラジカル重合性官能基は、ザンテート基を有するため、非共役モノマーのラジカル重合に有効的に働くと考えられる。

Scheme 3



2 の RAFT 剤を用いて、*tert*-ブチルビニルエーテル (TBVE) のリビングカチオン重合が達成された。Fig. 2 と同様に、**2** のトリフルオロ酢酸 (TFA) 付加体を開始種として用いた重合を行った。重合は EtAlCl_2 を活性化剤に用い、酢酸エチルを添加塩基とすることで、スムーズに進行し、約 1 時間で終了した。得られた M_n は、高コンバージョンでは、**2** の TFA 付加体 1 分子から重合したと仮定した分子量の計算値と一致し、MALDI-TOF-MS 測定からも末端への RAFT 機構の導入を確認した。また GPC から、ポリマーが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ていることを確認した。本 RAFT 剤では特に、*tert*-ブ

チルビニルエーテル(TBVE)と酢酸ビニル(VAc)からブロックコポリマーを合成し、その加水分解によって、新規なステレオブロックポリビニルアルコール (PVA) の合成を検討した。その反応フローを **Scheme 4** に示す。本法では、非ラジカル重合性モノマーTBVE とラジカル重合性モノマーの酢酸ビニル (PVAc) が、どちらもポリビニルアルコール (PVA) の前駆体であることを利用している。



2/EtAlCl₂/酢酸エチル開始剤系でカチオン重合 TBVE は、分子量・分子量分布の制御されたリビングポリマーであった。末端を精密に分析するために、MALDI-TOF-MS スペクトル測定を行ったところ、開始末端に RAFT 分解末端を有する **a** および停止末端に RAFT 末端を有するピーク **b**、プロトン開始末端ピーク **c**, **d** が確認され、そこから末端官能基度 (F_n) が 0.78 と算出した。この結果を **Fig. 4** に示す。

前述で得られた RAFT 末端含有 poly(TBVE) を macro-CTA (マクロ連鎖移動剤) とし、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN), VAc を加えラジカル重合を開始することで、構造の制御されたブロックコポリマーの合成が可能となる。各モル濃度およびモノマー濃度の組み合わせを検討し、**Fig. 5** の GPC 測定結果を得た。得られたピークは poly(TBVE)-*b*-PVAc であることがわかった。しかし、未反応の poly(TBVE) が残存しており、poly(TBVE) と同じ分子量のピークも見られた。これは F_n 値が 1.00 より小さい 0.78 であったためだと考えられる。

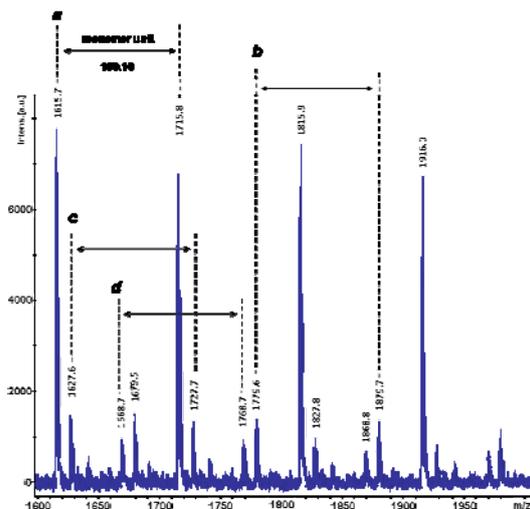


Fig. 4. MALDI-TOF-MS spectrum of poly(TBVE)-*b*-PVAc.

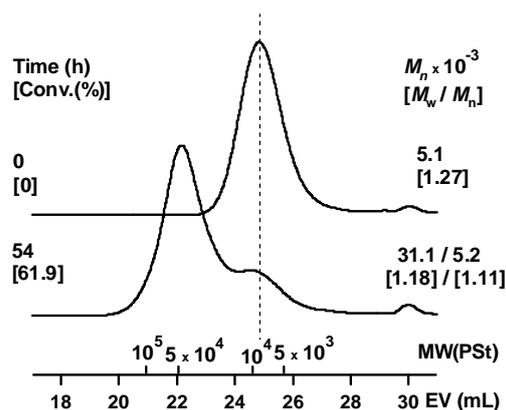


Fig. 5. MWD curves of PTBVE-*b*-PVAc in bulk at 60 °C. [VAc]₀:[macro-CTA]₀: [AIBN]₀ = 400:1:0.5

得られた poly(TBVE)-*b*-PVAc の各セグメントは、PVA の前駆体であり、立体構造が異なる PVA セグメントが得られる。例えば、poly(TBVE) は $mm:mr:rr = 56.1:38.4:5.5$ のアイソタクチックリッチであり、PVA は $mm:mr:rr = 18.9:54.3:26.8$ のアタクチックポリマーである。つまり、得られた poly(TBVE)-*b*-PVAc を変換した PVA-*b*-PVA は、アイソタクチック-アタクチックなステレオブロックコポリマーであることが示唆される。そこで poly(TBVE)-*b*-PVAc の酸ないしアルカリ加水分解条件を検討し、PVA ステレ

オブロックコポリマーを得た。

Fig. 6 に, KOH および HBr による加水分解前後の ^1H NMR 測定結果を示す。CDCl₃ 中で確認される PTBVE-*b*-PVAc のプロトンピークが消失し, *d*₆-DMSO 中にて PVA の主鎖および側鎖のピークが現れたことから, PVA ステレオブロックコポリマー合成が示唆された。このポリマーの熱的性質は, DSC により確認した。特に, DSC により融点の融点が2つ現れたため, ステレオブロックコポリマーが形成していることが示唆された。しかし, ゼンテート部分の構造が加水分解に対して脆弱であるため, 今後さらなる分子設計が必要であると考えられる。

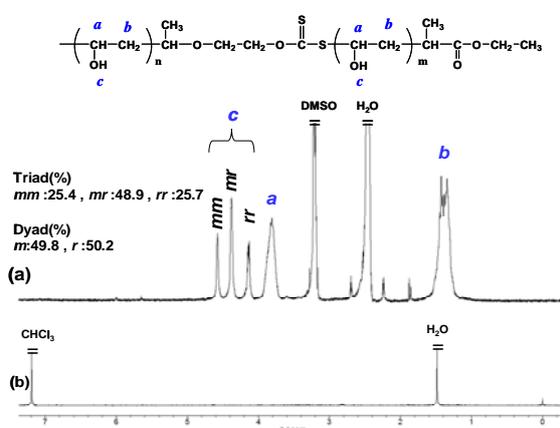


Fig. 6. ^1H NMR spectra of PVA(i)-*b*-PVA(a), (a) in *d*₆-DMSO and (b) in CDCl₃.

以上の通り,

(1) より非ラジカル重合性モノマー HBVE の重合に成功し,

(2) より, 非ラジカル重合性モノマーから, ラジカル重合性モノマーとカチオン重合性モノマーからなるセグメントとのブロック共重合に成功した。

ジチオエステル型のビニルエーテルを用いてブロックコポリマーの合成に関する一般性を確認したのち, ゼンテート型のビニルエーテルからステレオブロックコポリマーの合成に挑戦した。ポリビニルアルコールステレオブロックコポリマーは, DSC 等で物性確認され, 合成法の工夫によって簡便に合成できるようになりつつある。このように, 非ラジカル重合性モノマーのリビングラジカル重合の達成の可能性が示唆され, 今後はより緻密な重合条件の設計により, 本研究がさらに進展すると考えられる。

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2件)

(1) Shinji Sugihara, Keiji Iwata, Soichiro Miura, Akmal Hadi Ma'Radzi, Yasushi Maeda, "Synthesis of dual thermoresponsive ABA triblock copolymers by both living cationic vinyl polymerization and RAFT polymerization using a dicarboxylic RAFT agent", *Polymer*, 査読有, 54巻, 2013, 1043-1052

Doi: 10.1016/j.polymer.2012.12.039

(2) 杉原伸治, "精密重合による種々のブロックコポリマーの合成とそれらを利用したナノ組織化", *高分子論文集*, 査読有, 69巻, 2012, 567-579

Doi: 10.1295/koron.69.567

[学会発表] (計5件)

① 杉原伸治, 古根川直人, 若山友理, 前田寧, "HCl-Et₂O によるビニルエーテルのメタルフリーリビングカチオン重合: RAFT 機構の導入", 第61回高分子討論会, 2012年9月20日 (名古屋工業大学)

② 若山友理, 杉原伸治, 前田寧, "ビニルエーテルの直接ラジカル重合", 第61回高分子討論会, 2012年9月20日 (名古屋工業大学)

③ 三浦聡一郎, 杉原伸治, 前田寧, "RAFT 重合基を有するビニルエーテルからのリビングカチオン/RAFT 重合極性変換", 第61回高分子年次大会, 2012年5月29日 (パシフィコ横浜)

④ 樋田匠, 杉原伸治, 岩田圭司, 前田寧, "ゼンテート基を有するビニルエーテルからのリビングカチオン/RAFT 重合変換", 第61回高分子年次大会, 2012年5月31日 (パシフィコ横浜)

⑤ 古根川直人, 杉原伸治, 前田寧, "HCl-Et₂O によるビニルエーテルのメタルフリーリビングカチオン重合: RAFT 機構の導入", 平成24年度繊維学会秋季研究発表会, 2012年9月26日 (福井大学)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○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/sugindex.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉原 伸治 (SUGIHARA SHINJI)
福井大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70377472

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし