

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 5月 20日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23750122

研究課題名（和文） 環状二置換ビニルモノマーの精密制御ラジカル重合に基づく
剛直高分子の創製研究課題名（英文） Controlled Radical Polymerization of Cyclic Vinyl Monomer for
Rigid-Rod Polymer

研究代表者

永井 寛嗣 (NAGAI KANJI)

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1,2-二置換環状ビニルモノマーのラジカル（共）重合系を設計することで、主鎖骨格に環状ユニットを含有し、耐熱性が高く剛直なポリマーの合成を行った。ラジカル単独重合性のほとんどない、環状オレフィンや環状スチレン誘導体については、電子求引性環状ビニルモノマーであるN-置換マレイミドとの共重合系を設計することで、ポリマーを与えた。とくに、これらの共重合をフルオロアルコール中で行うことで、交互性が高く分子量の高いポリマーが得られた。さらに、リビングラジカル重合と組み合わせることで、分子量や末端構造の制御されたポリマーの合成だけではなく、耐熱性の高いセグメントを有するブロックポリマーの合成も可能であった。

研究成果の概要（英文）： In this study, we investigated radical (co)polymerization of various 1,2-disubstituted cyclic vinyl monomers for possible construction of well-defined rigid and thermally-stable vinyl polymers. Cyclic olefins and cyclic styrene derivatives which have little homopolymerizability were copolymerized with electron-withdrawing monomers, N-substituted maleimides, to afford copolymers efficiently. Especially, when the copolymerization of these monomers were conducted in fluoroalcohol, the copolymerizability was enhanced to give predominantly alternating copolymers. The obtained copolymers possess relatively high T_g value and stiff main-chain. Furthermore, we succeeded in living/controlled radical (co)polymerizations of these cyclic vinyl 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	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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、操作が簡便であり幅広いビニルモノマーに適応可能である点から、工業的に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、分子量や末端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が、近年のリビングラジカル重合の進展に伴い、ラジカル重合においても分子量や末端構造の精密制御が可能になりつつある。これにより、ブロック共重合体や星型ポリマーなど様々な特殊構造ポリマーが簡便に合成可能になってきている。

一方、汎用ビニルモノマーであるスチレン

や（メタ）アクリレートに代表される一置換および、1,1-二置換ビニルモノマーとは異なり、1,2-二置換環状ビニルモノマーは、立体障害が大きく反応性が低いことが知られている。このような環状二置換ビニルモノマーを重合して得られるポリマーは、汎用ビニルポリマーに比べ剛直な骨格を有すると考えられ、高い耐熱性や液晶性を示す高分子が得られることが期待される。

我々は最近、ナフタレン骨格を有する 1,2-二置換環状ビニルモノマーであるアセナフチレン誘導体のラジカル重合および共重合に関して検討を行なってきた。とくに、アセナフチレンの 3,8-位にメチル基を導入した 3,8-ジメチルアセナフチレンと *N*-置換マレイミドとの共重合体は、高い耐熱性を有するだけでなく、濃厚溶液中でリオトロピック液晶を発現することを見いだしている。さらに、リビングラジカル共重合系を設計することで、剛直な液晶セグメントを含有するブロック共重合体の合成にも成功している。このように、環状ビニルモノマーの設計により、剛直かつ耐熱性の高いポリマーの合成も可能になりつつある。

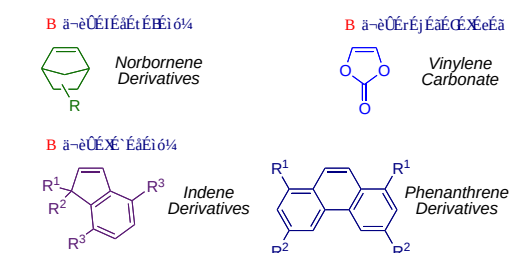
しかしながらこれまでに、環状モノマーの構造が反応性や生成ポリマーの構造に与える影響について俯瞰的に研究を展開した例はほとんどない。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では、様々な環状二置換ビニルモノマーのラジカル重合および共重合に関して、包括的な検討を行った。さらに、リビング重合と組み合わせることで、分子量や末端構造の制御されたポリマーだけではなく、剛直な環状二置換ビニルモノマーユニットを含有するブロック共重合体などの特殊構造高分子の合成についても検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、以下のモノマー群のラジカル重合および共重合に関して検討を行った。



① 環状オレフィン誘導体（ノルボルネン誘導体）

- ② 環状ビニルエステル（ビニレンカーボネート）
- ③ 環状スチレン誘導体（インデン、フェナントレン誘導体）

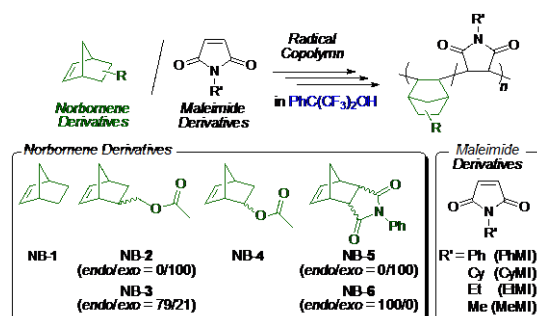
単独ラジカル重合性がほとんどなく、電子供与性の環状ビニルモノマーである①、③に関しては、電子求引性の環状ビニルモノマーである *N*-置換マレイミドとの共重合に関して検討を行った。また、単独ラジカル重合性がある②に関しては、ザンテートを RAFT 試薬として用いたリビングラジカル重合系を設計した。このようにして得られたポリマーの耐熱性・液晶性・剛直性に関して解析を行い、環状二置換ビニルモノマーの構造が重合性や生成ポリマーに与える影響について明らかにすることを目的とした。

4. 研究成果

① ノルボルネンとマレイミドとのラジカル交互共重合による透明耐熱高分子の合成

ノルボルネンは、脂環式骨格を有しており、配位重合や開環メタセシス重合によって得られるポリマーは高い耐熱性や透明性を有するため、近年非常に注目を集めている。一方で、ノルボルネンは非共役オレフィンであるため、ラジカル単独重合性はない。簡便なラジカル共重合により、ノルボルネンの含有率の高いポリマーの合成が可能になれば、耐熱性や透明性の良好な新規シクロオレフィンポリマーとして有用であると考えられる。

そこで、本研究では様々なノルボルネン誘導体と、電子求引性の環状ビニルモノマーであるマレイミド誘導体とのラジカル共重合を検討し、環状ビニルモノマーからなる高耐熱透明高分子の合成をめざした（スキーム 1）。



スキーム 1. ノルボルネンとマレイミド誘導体とのラジカル共重合

はじめに、かさ高さや立体構造の異なる様々なノルボルネン誘導体 NB-1～NB-6 と *N*-フェニルマレイミド(PhMI)との共重合を様々な溶媒中で行った。いずれの場合も共重合は

スムーズに進行した。ここで、オレフィンと極性ビニルモノマーの共重合において、交互性の向上に有効であることが知られているフルオロアルコールを溶媒に用いて共重合を行ったところ、ノルボルネン誘導体の消費率は向上し、比較的分子量の高い共重合体が得られた (表 1)。

表 1. PhC(CF₃)₂OH 中でのノルボルネン誘導体(M₁)と PhMI(M₂)とのラジカル共重合

M ₁	Substituent	endo/exo	Time (h)	Conv., (%) ^a (M ₁ /PhMI)	M _n ^b	Incorp. ^a (M ₁ /PhMI)	r ₁ ^c	r ₂ ^c
NB-1	—	—	54	83/90	24300	48/52	0.00	0.09
NB-2	CH ₂ OAc	0/100	248	66/69	12000	48/52	0.01	0.14
NB-3	CH ₂ OAc	79/21	196	58/70	8400	45/55	0.01	0.22
NB-4	OAc	79/21	268	48/65	6700	43/57	0.00	0.29
NB-5	PhIm	0/100	383	21/50	4900	33/67	—	—
NB-6	PhIm	100/0	238	13/63	8800	18/82	—	—

[M₁]₀ = [PhMI]₀ = 750 mM, [AIBN]₀ = 15 mM, in PhC(CF₃)₂OH, ^a by NMR, ^b by SEC, ^c by Kelen-Tüdös method.

置換基のかさ高さや立体構造が共重合性に与える影響を明確にするために、モノマー反応性比を求めた。モノマー反応性比の値は置換基がかさ高くなるほど大きくなり、共重合性が減少することがわかった。とくに、無置換ノルボルネン NB-1 は、フルオロアルコール中でマレイミド誘導体と高い共重合性を有することが明らかになった。また、共重合性は置換基の立体構造にも依存し、ノルボルネンの *endo*-位に置換基を導入すると、共重合性が大きく低下することもわかった (図 1)。

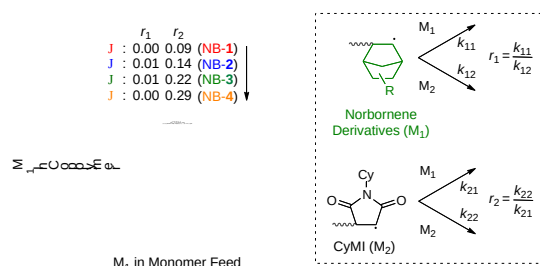


図 1. ノルボルネン誘導体と PhMI とのラジカル共重合組成曲線。[Monomer]₀ = 1.5 M, [AIBN]₀ = 15 mM in PhC(CF₃)₂OH at 60 °C.

さらに、適切な条件で NB-1 と種々の *N*-置換マレイミドとの共重合を行うことで、数平均分子量が 10 万以上の交互共重合体を得ることも可能であった。得られた交互共重合体の熱物性を測定したところ、ガラス転移温度は 250 °C 以上であり、5%重量減少温度も 400 °C 以上であった。とくに、*N*-シクロヘキシルマレイミドとの共重合体のガラス転移温度は 300 °C 以上であり、非常に耐熱性の高い共重合体であることがわかった。(図 2A) また、溶媒キャストにより作成したフィルムは、可視光領域の光線透過率が 90% 程度と高い透明性を示し、従来の透明材料と同程度で

あることも明らかにした。以上より、これら共重合体が環状骨格に由来する高い耐熱性や透明性を有していることが明らかとなった。

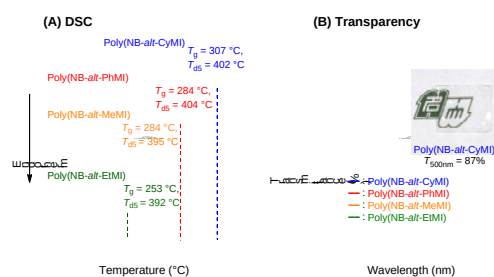


図 2. 無置換ノルボルネンと *N*-置換マレイミドとの交互共重合体の DSC 曲線(A)および光線透過率(B)。

また、この共重合の重合制御についても検討した。非共役オレフィンと極性モノマーとのリビングラジカル重合に有効であることが知られている鉄触媒[Fe₂Cp₂(CO)₄]を用い、PhC(CF₃)₂OH 中 60 °C で共重合を行った。重合の進行とともに分子量は直線的に増加し、SEC 曲線は狭い分子量分布を保ったまま高分子量側にシフトした (図 3)。さらに、この鉄錯体を用い、アクリル酸エステルセグメントと、ノルボルネン/マレイミドの交互セグメントからなるブロック共重合体の合成も可能であった。以上のことから、耐熱性の高いセグメントを含有するブロック共重合体の合成も可能であることが示された。

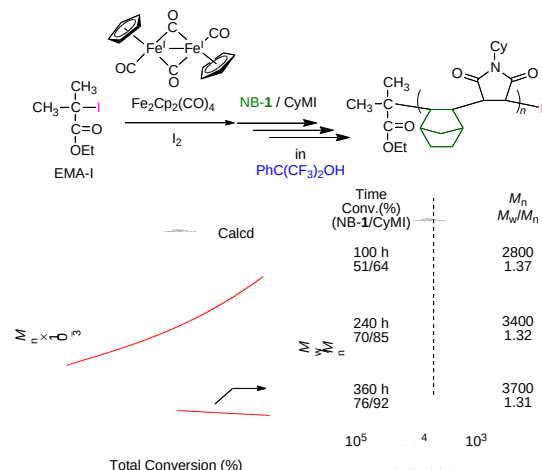
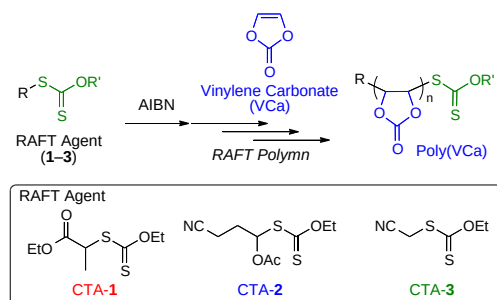


図 3. NB-1 と CyMI とのリビングラジカル共重合。[NB-1]₀ = [CyMI]₀ = 1.5 M, [EMA-I]₀ = [Fe₂Cp₂(CO)₄]₀ = 60 mM, [I₂]₀ = 30 mM in PhC(CF₃)₂OH at 60 °C.

② ビニレンカーボネートの制御ラジカル重合

ビニレンカーボネートは、酢酸ビニルに代表されるビニルエステルに類似した活性種を生じる非共役環状ビニルモノマーであり、古くからラジカル単独重合することが知られている。

ビニレンカーボネートの精密重合が可能となれば、反応性に富む環状カーボネート骨格を主鎖に持つ多様なポリマーの設計が可能になるにも関わらず、これまでにこのモノマーの重合制御はほとんど検討されてない。そこで本研究では、非共役ビニルモノマーの重合制御にも有効であることが知られている RAFT 重合により、ビニレンカーボネートのリビングラジカル重合に関して検討を行った (スキーム 2)。



スキーム 2. ビニレンカーボネートの RAFT 重合

ザンテート型の RAFT 試薬 (CTA-1 ~ CTA-3) を用い、ビニレンカーボネートの RAFT 重合を行った。いずれの RAFT 試薬を用いても重合はスムーズに進行し、生成ポリマーの分子量は比較的狭い分子量分布を保ったまま重合率に比例して直線的に増加した (図 4)。とくに、RAFT 試薬として CTA-1 を用いた時、最も分子量分布が狭くなった。

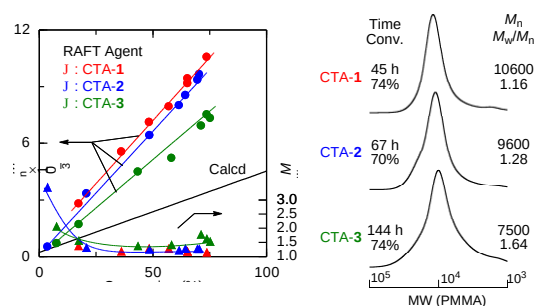


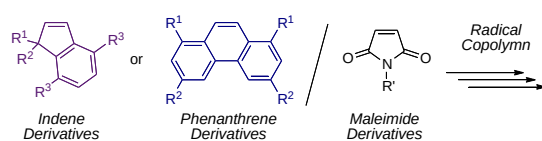
図 4. 様々な RAFT 試薬を用いたビニレンカーボネートの RAFT 重合。[VCa]₀ = 12.6 M, [AIBN]₀ = [CTA]₀ = 0.253 M, in ethylene carbonate at 60 °C.

¹H NMR により生成ビニルポリマーの解析したところ、主鎖由来のピークとザンテートの開始末端に由来するピークが観測され、そこから求めた分子量は、モノマー消費率から算出した計算値とよく一致した。また、CTA-1 を用いて、酢酸ビニルとビニレンカーボネートからなるブロック共重合体の合成も可能であった。さらに、RAFT 重合により得られたポリマーは、様々な一級、二級アミンなどの求核試薬と反応し、カルバメートへと変換可能であったことから、主鎖に反応性の高い

カルバメート基を有するブロックポリマーなどの合成が可能であると考えられる。

③環状スチレン誘導体のラジカル共重合による新規剛直主鎖型液晶性ポリマーの開発

冒頭でも述べたように、最近我々は主鎖近傍に置換基を有するアセナフチレン誘導体と *N*-置換マレイミドからなる共重合体が剛直な主鎖骨格に由来する液晶性を発現することを見出している。そこで本研究では、環状スチレン誘導体の一つであるインデンおよびフェナントレンの主鎖近傍に置換基を導入した誘導体を設計し、*N*-置換マレイミドとのラジカル共重合により、新規な剛直主鎖型液晶性ポリマーの開発を試みた (スキーム 3)。



スキーム 3. 環状スチレン誘導体のラジカル共重合による新規剛直主鎖型ポリマーの開発

主鎖近傍に様々な置換基を導入した誘導体を合成し、*N*-置換マレイミドとの共重合を検討したところ、ノルボルネンとマレイミドとの共重合において、交互性の発現に有効であったフルオロアルコール中で重合を行うことで、比較的高分子量かつ交互性の高い共重合体を得られることがわかりつつある。今後、置換基の電子的な効果や嵩高さが共重合性に与える影響や、生成ポリマーの構造について詳細な解析を行なっていく予定である。

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 16 件)

①岡寄聡司, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "ノルボルネンおよびマレイミド誘導体のラジカル共重合による透明耐熱高分子の合成", 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋工業大学, 2012 年 11 月 10-11 日

②橋本将大, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "インデン誘導体のラジカル共重合による剛直主鎖型高分子の合成", 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月 19-21 日

③岡寄聡司, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣

外正己, "ノルボルネンおよびマレイミド誘導体の RAFT 交互共重合", 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月 19-21 日

④岡寄聡司, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "ノルボルネン/マレイミド共重合による高耐熱透明剛直高分子の合成", 第 141 回東海高分子研究会講演会, 津市, 2012 年 8 月 31-9 月 1 日

⑤永井寛嗣, "1,2-二置換環状ビニルモノマーの制御ラジカル重合", 第 141 回東海高分子研究会講演会, 津市, 2012 年 8 月 31-9 月 1 日

⑥鶴田彩恵, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "ビニレンカーボネートの制御ラジカル重合", 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2012 年 5 月 29-31 日

⑦岡寄聡司, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "ノルボルネン/マレイミド共重合による高耐熱透明剛直高分子の合成", 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2012 年 5 月 29-31 日

⑧元田哲史, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "アセナフチレン骨格に基づく新規剛直ビニルポリマーの開発", 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 信州大学, 2011 年 11 月 5-6 日

⑨岡寄聡司, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "ノルボルネン誘導体のラジカル共重合による高耐熱透明剛直高分子の合成", 第 5 回物質科学フロンティアセミナー, 名古屋大学, 2011 年 10 月 21-22 日

⑩岡寄聡司, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "ノルボルネン誘導体のラジカル共重合による高耐熱透明剛直高分子の開発", 第 60 回高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月 28-30 日

⑪元田哲史, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "アセナフチレン骨格に基づく新規剛直ビニルポリマーの開発", 第 60 回高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月 28-30 日

⑫永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "イミノスチルベン誘導体の制御ラジカル共重合" 第 60 回高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月 28-30 日

⑬元田哲史, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "アセナフチレン誘導体の制御ラジカル重合による剛直主鎖型ビニルポリマーの開発", 第 137 回東海高分子研究会講演会,

三重郡, 2011 年 9 月 2-3 日

⑭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 Cyclic Vinyl Monomers", 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場, 2011 年 5 月 25-27 日

⑮岡寄聡司, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "ノルボルネン誘導体のラジカル共重合による新規配列制御剛直高分子の合成", 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 25-27 日

⑯元田哲史, 永井寛嗣, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "アセナフチレン誘導体のリビングラジカル重合による剛直ビニルポリマーの合成", 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場, 2011 年 5 月 25-27 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: 炭化水素系共重合体およびその製造方法、並びに成形体

発明者: 上垣外正己、佐藤浩太郎、永井寛嗣、岡寄聡司、前川一彦、偉士大宗紀

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許公開 2013-49739

出願年月日: 2011 年 8 月 30 日

国内外の別: 国内

〔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