

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750109

研究課題名(和文) マルチビニルモノマーの選択重合による高分子構造制御

研究課題名(英文) Structure control of polymers through selective polymerization of multi-vinylmonomers

研究代表者

北浦 健大 (Kitaura, Takehiro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：80452407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アニオン重合系によるアクリレート系マルチビニルモノマーの重合制御について検討を行い、選択的に特定の構造を有するポリマーの精密合成を行うことを目的とした。その結果、1)アクリレート系ジビニルモノマーのモノマー設計、重合条件の精査により、1つのビニル基の重合あるいは環化重合をそれぞれ選択的に実現する手法を見出した。同一のモノマーに対して異なる重合系を適用することにより1つのビニル基選択重合と環化重合を可能にする系や、従来困難であった反応性の近いジビニルモノマーの選択重合を可能とした。2)上記の重合選択性を利用した、一段階での星形ポリマーの合成を可能とした。

研究成果の概要(英文)：In this work, precise structure control of acrylic polymers was examined through the anionic polymerization of multi-vinylmonomers.

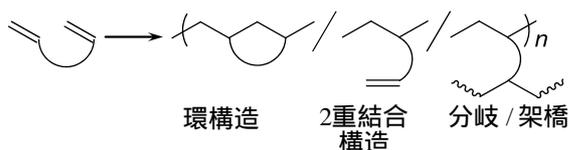
Consequently, the authors established 1) selective polymerization of one vinyl function of divinylmonomers or cyclopolymerization by the proper selection of polymerization systems, and 2) unprecedented single-step synthesis of star polymers by using the above-mentioned originally developed polymerization systems.

研究分野：高分子化学

キーワード：マルチビニルモノマー 選択重合 環化重合 アニオン重合 星形ポリマー 反応性ポリマー 一段階合成 精密重合

1. 研究開始当初の背景

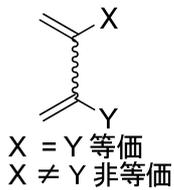
2つ以上の重合性ビニル基を有するマルチビニルモノマーは、架橋剤や星型ポリマー合成におけるコア形成剤などとして学術的合成研究だけでなく産業応用上も広く利用されている。例えば2官能性ビニルモノマーの重合では、右図に示すように複数の構造単位を含むポリマーが生成し得る。



ビニルモノマーとして汎用されるモノビニルモノマーの重合に比べ構造設計の自由度は高いが、任意の構造を選択的に生成させる手法は限られており、マルチビニルモノマーの重合制御は未だ課題が残されていた。

このようなマルチビニルモノマーの単独重合制御の例として、2官能性ビニルモノマーの高希釈条件下での環化重合が挙げられる。得られる環化重合体はポリマー鎖上に剛直な環構造を有するため機械的強度や熱安定性に優れ、また重合時の体積減少が比較的少ないという特徴をもっており、機能性材料として利用されている。しかしその立体化学や分子量、分子量分布まで厳密に制御された例は希少である。

また、非希釈条件の2官能性ビニルモノマーの重合では多くの場合、架橋反応の進行のため不溶性ポリマーが生成する。二つのビニル基の反応性が極端に異なる場合には(例えば、カチオン重合性ビニル基とアニオン重合性ビニル基からなる2官能性モノマーの重合)、一方のビニル基を選択的に重合させることにより側鎖に反応性のビニル基を有するポリマーが得られる例も知られているが、おのずと適用範囲は限られる。これに対し、二つのビニル基の反応性が等価、もしくは非等価であってもどちらも重合しうる環境下では両者の重合により容易に架橋反応が進行し、均一な構造を有するポリマーの合成は事実上不可能である。このような背景のもと、著者はマルチビニルモノマーの重合制御における新しい方法論を提供することを企図した。



2. 研究の目的

本研究ではアニオン重合系によるアクリレート系マルチビニルモノマーの重合制御を行い、選択的に特定の構造を有するポリマーの精密合成を行うことを目的とする。

上述の通り、マルチビニルモノマーの重合制御でこの構造選択性を完全に変化させるような系は知られておらず、選択性の程度も十分高いとはいえない。これらを可能とする手法の開発は高分子骨格形成の新たな方法

論を与える。また研究対象とするアクリレート系モノマーは一般に各種誘導体化が比較的容易であり、重合制御手段を提供することによる波及効果が高いといえる。

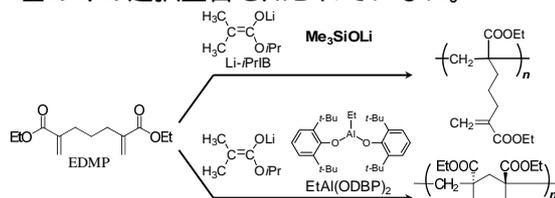
3. 研究の方法

アクリレート系マルチビニルモノマーの選択重合について検討し、合成法として一般化を行う。モノマー構造の設計と合成を行い、環構造/2重結合構造の高選択的重合系の開発を行う。これらの選択性を利用した官能基選択的環化重合による精密連鎖制御にも取り組む。二つ以上のビニル基を有するモノマーの重合も実施し、さらに立体規則性マルチビニルポリマーの合成ならびにテンプレート重合による構造制御にも取り組む。単官能性モノマーとの共重合も検討し、ポリマー鎖中に任意の割合の環構造または側鎖ビニル基を導入する手法を確立する。

4. 研究成果

4-1. 位をアルキレンリンクした2官能性アクリレート系モノマーのアニオン重合

2つのアクリレート型ビニル基がトリメチレンリンクされた(Diethyl 2,6-dimethyleneheptanedioate, EDMP, 下図)は6員環化重合が進行することが知られているが希釈条件下に限られ、また片方のビニル基のみの選択重合も知られていない。



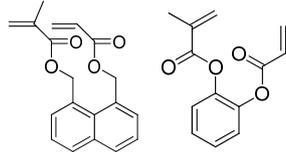
本研究では重合開始剤と重合条件を適切に設定することにより、環化重合と片方の2重結合の重合の選択性制御を可能とした。アニオン重合開始剤としてリチウム-イソ酪酸イソプロピルを用い、 $\text{Me}_3\text{SiOLi}$ を添加した場合には片方のビニル基の選択重合が、かさ高いアルミニウムフェノキシド $[\text{EtAl}(\text{ODBP})_2]$ を用いた場合には環化重合がそれぞれ進行する。このような単一のジビニルモノマーから構造の異なるポリマーをそれぞれ選択的に生成する手法は報告例がほとんどなく、高分子合成の方法論として新しいものであるといえる。より詳細なNMRを用いた構造解析により、それぞれの重合は立体特異的に進行していることも確認している。またこの環化重合では通常ジビニルモノマーの重合と異なりバルクに近い条件でも環化選択性が高く、可溶性のポリマーが得られている。このような重合の選択性を重合中に変換することにも成功し、片方のビニル基の重合体と環化重合体のそれぞれのブロックからなるブロック共重合体を得た。モノマーの構造との相関についても検討しており、ジメチレンリンクされたモノマー(次項図)の重合では環化重合を進行させることが可



能であったが、メチレンリンクされたモノマーでは環化重合が進行しなかった。

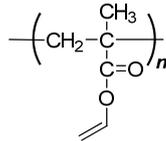
#### 4 - 2 . 非等価ビニルモノマーのアニオン重合

アクリロイル基とメタクリロイル基からなる非等価ジビニルモノマーのアニ

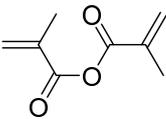


オン重合挙動について検討した。これら2つの官能基は反応性が比較的近く、アニオン重合では両者がともに重合し得る。著者らは、上述のかさ高いアルミニウムフェノキシドの存在下のアニオン重合を適用した場合、1,8-ジメチレンナフチル基(図)やエチレン基でリンクしたモノマーではアクリロイル基選択的な重合が高い選択性で進行し、可溶性で分布の狭いポリマーが得られることを見出した。これに対しo-フェニレン基でリンクしたモノマーはやはり可溶性のポリマーを与えるが双方のビニル基の重合により交互的環化重合体を与える。これはモノマー設計により重合の反応性と生成ポリマーの構造制御を実現したものと言える。

またメタクリル酸ビニルのアニオン重合ではメタクリロイル基の重合のみが進行し線状ポリマー(右図)を与え、その立体特異性重合に成功した。またこのメタクリル酸ビニルはモノビニルモノマーであるメタクリル酸メチルとの共重合で特異な反応性を示し、一段階でブロック共重合体が得られることを明らかにしている。

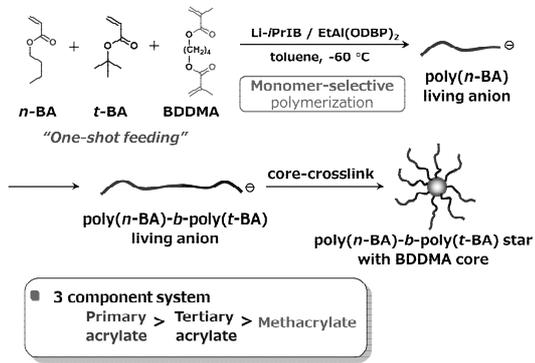


またメタクリロイル基を2つ有するジビニルモノマーのメタクリル酸無水物(右図)は本来アニオン重合がほとんど進行しないが、重合系の工夫によりアニオン重合を可能とした。この時得られるポリマーはほぼ環化重合体が選択的に生成していることを確認している。



#### 4-3 モノビニルモノマーとジビニルモノマーの官能基選択重合を利用した星形ポリマーの一段階合成

マルチビニルモノマーはその多点反応性を利用し、多分岐ポリマーの一種である星形ポリマーの合成にも利用されている。これはリビングポリマーとマルチビニルモノマーの反応による架橋形成によるものであり、リビングポリマーの合成と架橋形成の2段階反応が通常必要である。本研究では上記のかさ高いアルミニウムフェノキシドを用いたアニオン重合により、これを1段階で達成する手法を見出した(図)。



これら一連のマルチビニルモノマーの重合の研究により、重合制御と得られるポリマーの構造制御を達成している。

#### 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 1 件)

- 1) *Polymer*, 査読有, Vol.54, Issue 8, 2013、pp. 1987-1992、DOI: 10.1016/j.polymer.2012.12.078, Anionic cyclopolymerization of methacrylic anhydride with the aid of bulky aluminum Lewis acid, Kitaura, Takehiro; Moroi, Naoko; Kitayama, Tatsuki

[学会発表](計 11 件)

- 1) 坂本廉、北浦健大、北山辰樹、2,4-ジメチレンペンタン二酸ジメチルのアニオン重合、第61回高分子討論会
- 2) 師井奈緒子、北浦健大、北山辰樹、メタクリル酸無水物のアニオン環化重合、第61回高分子学会年次大会
- 3) N. Moroi, T. Kitaura, T. Kitayama, Anionic cyclopolymerization of methacrylic anhydride with the aid of bulky aluminum Lewis acid, IPC2012
- 4) N. Moroi, Y. Ando, T. Kitaura, T. Kitayama, One-shot star polymer synthesis through selective cyclopolymerization of three component acrylate monomers, 第62回高分子学会年次大会
- 5) 北浦健大、坂本廉、北山辰樹、1,8-ジメチレンアジピン酸ジメチルならびに1,8-ジメチレングルタル酸ジメチルのアニオン重合、同上
- 6) T. Kitaura, N. Moroi, T. Kitayama, Anionic star polymer synthesis via one-shot feeding of three component monomer mixture including dimethacrylate as core-forming component, PPC 2013

- 7) T. Yoshioka, A. Hashimoto, Y. Ando, T. Kitaura, T. Kitayama, chemoselective anionic polymerization of acrylic divinyl monomer, IP2013
- 8) N. Moroi, N. Tanaka, R. Sakamoto, T. Kitaura, T. Kitayama, Selective anionic cyclopolymerization of divinyl monomers, IP2013
- 9) T. Kitaura, N. Moroi, Y. Ando, T. Kitayama, Anionic star polymer synthesis with one-shot feeding; monomer selective copolymerization of monovinyl and divinyl monomers, IP2013
- 10) 吉岡汰玖哉、北浦健大、北山辰樹、メタクリル酸ビニルのアニオン重合ならびにモノマー選択共重合、第63回高分子学会年次大会

〔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

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

北浦 健大 (KITAURA, Takehiro)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号：80452407

##### (2) 研究分担者

##### (3) 連携研究者