

# 研究助成 研究成果報告書

平成 25 年 8 月 30 日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

森 秀晴

印

記

## 1.研究課題名

和文

Diels-Alder 型 Click 反応と RAFT 重合を用いた熱可逆性ゴムの開拓

英文

Development of thermo-reversible rubbers by RAFT polymerization and Diels-Alder type click reaction

## 2.申請者名(代表研究者)

氏名 森 秀晴	ローマ字表記 Hideharu Mori
所属大学・機関名 山形大学	英訳表記 Yamagata University
学部・部課名 大学院理工学研究科	英訳表記 Graduate School of Science and Engineering
役職名 教授	英訳表記 Professor

## 3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

#### 4. 英文抄録 (300 語以内)

Functional star polymers were synthesized by RAFT polymerization of various vinyl monomers involving *n*-butyl acrylate, acrylic acid, *N*-isopropyl acrylamide, and *N*-vinylcarbazole using multifunctional chain transfer agents (CTAs). A xanthate-type and dithiocarbamate-type tetrafunctional CTAs were employed to afford four arm star polymers having relatively low polydispersities and controlled molecular weights. Both tetrafunctional CTAs were found to be the most efficient for the controlled synthesis of four-arm poly(*n*-butyl acrylate) stars having pre-determined arm lengths. The number-average molecular weights of the poly(*n*-butyl acrylate) stars increased with the [monomer]/[CTA] ratio, and the molecular weight distributions remained relatively narrow, indicating the feasibility of controlling the molecular weights. In the cases of the polymerization of acrylic acid as well as *n*-butyl acrylate, the SEC traces were unimodal with no evidence of high molecular weight species. The modifications of the dithioester end-groups of the poly(*n*-butyl acrylate) and poly(acrylic acid) stars by aminolysis afforded the corresponding star polymers having thiol end groups. The formation of disulfide linkages was obtained by the oxidation of the terminal thiol groups of the star polymers using various oxidizing agents. The reactions of the dithioester end-groups with 2,2-pyridyl disulfide afforded the star polymers having pyridyl disulfide end groups, which can be used for further thiol-disulfide exchange chemistry.

Organic-inorganic hybrid stars having inorganic core were also obtained by RAFT polymerization with silsesquioxane-based multifunctional CTA. We synthesized a multifunctional RAFT agent having xanthate groups on the periphery of silsesquioxane nanoparticles. Star-shaped organic-inorganic hybrids with low polydispersities were obtained by RAFT polymerization of *n*-butyl acrylate as well as *N*-vinylcarbazole from the silsesquioxane-based macro-CTA. The molecular weights of the star-shaped hybrids could be manipulated by the ratio of the monomer to macro-CTA in the feed. The sizes and shapes of the hybrids were also characterized by GPC with RALLS, DLS, and SFM measurements.

#### 5. 研究目的

目的：本研究では、ジチオエステル-ジエン間の可逆的なDiels-Alder型Click反応に着目し、RAFT系リビングラジカル重合手法を組み合わせることでリサイクル可能な新規熱可逆性ゴムの開拓とその基盤技術の体系化を図る。

背景及び到達目標：近年の低炭素社会実現に向けた動きの中で、ゴムや熱硬化性樹脂をはじめとする3次元ネットワークポリマーのリサイクルは様々な試みが行われてきた。その究極的なアプローチの一つとして、外部刺激により可逆的な共有結合の形成-解離を起こす部位を材料に導入し、ケミカルリサイクルが容易な3次元架橋ネットワークを構築する手法が挙げられる。本研究では、ジチオエステル-ジエン間の可逆的なDiels-Alder型Click反応に着目した。この反応は、短時間で定量的に付加反応が進行し環状化合物を与える (Diels-Alder “Click” reaction) と共に、条件により解離反応 (*retro*-Diels-Alder reaction) が優先することが知られている。一方、リビングラジカル重合の一種である可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 重合によりジチオエステル部位を末端に有するポリマーの精密合成が可能となる。このジチオエステル含有ポリマーと多官能性ジエン化合物 (ポリエン) とのclick反応により、何度でもリサイクル可能な夢のゴムである熱可逆架橋ゴムの開発が期待できる。

#### 6. 研究内容及び成果の本文

別紙参照

## 7.今後の研究の見通し

本研究で、リビングラジカル重合法の一種である RAFT 重合がアクリルゴムの主原料である *n*-ブチルアクリレート (nBA) の重合制御及び特殊構造高分子の精密合成手法として有用であることが明らかとなった。さらに星形ポリマーのジチオエステルのアミノ分解によるチオール化、酸化反応による対称型ジスルフィド結合の形成、より安定で保護基としても有用なピリジン部位を有する非対称型ジスルフィド結合の形成手法を確立した。また、従来はラジカル重合での制御が困難と考えられていた非共役 *N*-ビニルモノマー類 (*N*-ビニルカルバゾールなど) や水素結合・イオン結合が期待できるモノマー群 (アクリル酸など) にも適応可能であり、それら特殊モノマーの RAFT 重合による星形高分子の形成が可能であることも見出した。さらに、多数の腕分子を有するシルセスキオキサン型マクロ連鎖移動剤 (SQ-CTA) を用いた有機・無機星形ハイブリッド及びそのネットワーク構造体の合成にも成功している。

上記の結果により、外部刺激により可逆的な共有結合の形成-解離を起こす部位を対象となるポリマー材料に導入する技術は確立しつつある。今後の取り組みとして、これらの基盤技術を用いた精密ネットワークの構築手法の確立、可逆的な形成-解離の最適条件の探索、ゴム特性・機械特性等の諸物性の評価、リサイクル特性の評価などが挙げられる。これらの項目を達成し、RAFT 重合による特殊構造高分子と末端官能基変換に関する最先端の技術・知見を利用することで新規熱可逆性ゴム・エラストマー用途への実用化が可能となり低炭素社会の実現に貢献できる。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

1. Hideharu MORI, Hiroyuki SANBE, Kazuhiro NAKABAYASHI, Development of novel network polymers by end-group modifications of star polymers synthesized by RAFT polymerization, in preparation.
2. Hideharu MORI, Hiroyuki SANBE, Kazuhiro NAKABAYASHI, Synthesis of star-shaped organic-inorganic hybrids by RAFT polymerization from silsesquioxane-based nanoparticles with xanthate moieties, in preparation.

[注1] 本報告書は、研究終了後3ヶ月以内に必ず提出してください。

[注2] (お願い)電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注3] この報告書を当財団の事業報告書(年報)及び当財団のホームページに掲載することがありますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。  
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上