

研究助成研究成果報告書

令和 元年 9月 4日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野真一郎 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

杉原 伸治 印

記

1.研究課題名

和 文 非ラジカル重合性モノマーの制御ラジカル重合による熱可塑性エラストマーおよび 微粒子の合成
英 文 Controlled Radical Polymerization of Non-radically Polymerizable Monomers: Synthesis of Thermoplastic Elastomers and Fine Particles

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 杉原 伸治	ローマ字表記 Shinji Sugihara
所属大学・機関名 福井大学	英訳表記 University of Fukui
学部・部課名 学術研究院工学系部門	英訳表記 Graduate School of Engineering
役職名 准教授	英訳表記 Associate 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）

Radical initiators promote the polymerization of almost any carbon-carbon double bond because the generated radical species are neutral and have little structural restrictions for the propagating radical substituent. Therefore, these initiators have been applied to a vast range of industrial vinyl polymer syntheses. However, few radical homopolymerizations of vinyl ethers are known. Although vinyl ethers can radically and alternatively copolymerize with electron-accepting monomers, they are believed to be 'non-radically' polymerizable. This is because the generated radical species are highly reactive due to their instability derived from the σ -radical, which leads to unfavorable side reactions such as β -scission and frequent hydrogen abstraction, such that homopolymerization does not proceed or oligomerization occurs.

Recently we have succeeded in controlled radical polymerization of hydroxy-functional vinyl ethers by reducing the electron density of vinyl group by hydrogen bonding between hydroxy groups and the ether on vinyl group. However, direct radical homopolymerization of vinyl ethers without a hydroxy group have not been achieved.

In this work, we investigated the highly efficient and facile radical homopolymerization of vinyl ethers in water containing Li^+ ion using the appropriate azo-initiator. Furthermore, the controlled radical polymerization via addition-fragmentation chain transfer process. On the basis of these polymerization results, we used the resulting poly(vinyl ether) for RAFT emulsion polymerization of VAc to prepare novel elastomers and fine particles.

5.研究目的

高分子合成分野において、精密制御重合は成熟の時を迎えている。一般に、リビング重合に代表される精密制御重合法を用いれば、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。現在までに、ビニル系の精密制御重合においては、その生長末端の極性（アニオン、カチオン、ラジカル種）すべてにおいて精密制御重合法が見出されており、現ステージでは、「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、さらには高分子をどのように配列・集積（組織化）し機能を発現させるか」が世界中の焦点になりつつある。

現在、合成高分子であるビニルポリマーのほとんどは、ラジカル重合にて合成されており、その精密重合の工業化もすでに一部達成されている。しかし、ビニルエーテル類は電子供与性官能基を有するカチオン重合性モノマーであり、唯一ラジカル単独重合がほぼ不可能とされてきた非ラジカル重合性モノマーである。これは、ビニル α -炭素上に生成するラジカルが安定化せず、かつ高い反応性を有し、 β -開裂反応を頻繁に引き起こすためである。

これまでに我々は、水酸基を有するビニルエーテルモノマーを用い（例えば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）、ビニルエーテル酸素と側鎖の水酸基間の水素結合により、ビニル基の電子密度を変化させ、ラジカル重合を成功している。そこで、本研究において、同じく電子密度を低下可能な Li^+ の配位した水酸基不含ビニルエーテルのラジカル重合を行い、その可逆的付加開列型連鎖移動反応による重合手法を確立することを目的とする。また、得られるポリマーを立体安定化剤とする乳化重合により、新規なエラストマー並びに微粒子を合成することを目的とする。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究において、ビニルエーテル類の単独ラジカル重合ならびに制御ラジカル重合が可能になった。特に、電子密度を低下可能な Li⁺を用い、水酸基を持たないビニルエーテル類の単独ラジカル重合に成功したことは、学術的にも工業的な応用にも大変インパクトのある結果である(別紙研究内容および成果,ならびに S. Sugihara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 13962-13969 (2019) を参照のこと)。

さらに、得られた水酸基含有ビニルエーテルの重合をエラストマー並びに微粒子へと応用した結果の中で、得られたポリマー(ジエチレングリコールビニルエーテルポリマー)をマクロ連鎖移動剤として酢酸ビニルモノマーの RAFT(可逆的不可開裂型連鎖移動)乳化重合による種々の形態の微粒子合成結果を示した。この際、これまでに得られたことのない棒状の酢酸ビニル集合体やベシクル状の酢酸ビニル集合体は、それ自身ナノ空間材料や接着剤、粘度調整剤等、種々の応用も期待できる。特に、本重合における構造制御方法を、現在市販されている種々の疎水性モノマーに適用することで、種々のポリマーのラテックス粒子の形態制御にもつながるであろう。そこで今後は、この三次元的な構造体を生かした新しい物性制御にも挑戦したいと考えている。

以上のことから、本研究で得られた結果は、さらなる発展が期待され、今後のエラストマーや微粒子などへ大いに貢献できると考えている。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

1. “Controlled Radical Homopolymerization of Representative Cationically-Polymerizable Vinyl Ethers”, Shinji Sugihara,* Ayano Yoshida, Taka-aki Kono, Tsuyoshi Takayama, Yasushi Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 13962-13969 (2019)

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と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ホームページに掲載させていただきますので、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。

本財団のおかげで、当該研究の活性化に繋がり、非常に良い結果が出たと考えております。感謝申し上げます。

ぜひ、財団としての活動を継続していただけると幸いです。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上