

ラジカル重合に基づく多重制御精密重合体の構築

Precision Synthesis of Multiple Controlled Polymers via Radical Polymerization

上垣外 正己 (Kamigaito Masami)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

本研究では、ビニル基への炭素ラジカルの付加を生長反応経路とし、連鎖機構で進行するラジカル付加重合と逐次機構のラジカル重付加において、モノマーおよび反応系の設計を多角的に進めることで、生成ポリマーの分子量、立体構造、配列などが制御された多重制御精密重合体を構築することを目的とする。

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：高分子合成、重合触媒、機能性高分子、環境関連高分子

1. 研究開始当初の背景

ラジカル重合は、多様なビニル化合物の重合を可能とし、工業的にも最も広く用いられている重合法であるが、生長種の反応性が高くポリマーの一次構造制御は困難とされてきた。一方、自然界に存在する天然高分子は、分子量、立体構造、モノマー配列などの一次構造が精密に制御されており、合成高分子においても精密な一次構造制御が新たな機能性高分子の創出につながると期待され、精密重合系の開発がなされてきた。

2. 研究の目的

本研究では、ビニル基への炭素ラジカルの付加を共通の生長反応経路とする、連鎖機構のラジカル付加重合と、逐次機構のラジカル重付加において、分子量、立体構造、配列を制御するために、モノマーおよび反応系の設計を多角的に進めることで、ラジカル重合による多重精密制御重合体を構築する。

3. 研究の方法

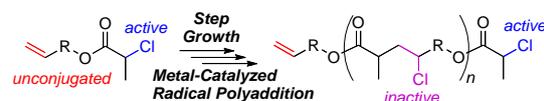
遷移金属触媒を用いたラジカル重付加反応を確立し、さらにモノマー設計により配列の制御されたビニルポリマーの合成を行う。また、重付加と付加重合の組み合わせや、付加重合における反応系の設計により、分子量、立体構造、配列が多重に制御されたポリマーの構築を行う。ポリマー解析は NMR, SEC, MALDI-TOF-MS, MALLS, DSC などの装置を用いて行う。

4. これまでの成果

成果をいくつかの項目に分けて述べる。

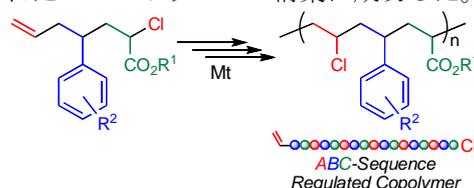
①金属触媒ラジカル重付加反応系の確立

本研究の基盤となる金属触媒ラジカル重付加反応系を確立するため、本重合反応の必須骨格である炭素-炭素二重結合と炭素-塩素結合をもつ基本モノマーとして、これらの必須骨格がエステル結合で結ばれた一連の化合物を用い、触媒や反応条件を検討することで、理想的な逐次機構でラジカル重付加反応が進行することを明らかとした。さらに、本方法が、ラジカル重合を用いたポリエステルの新規合成法となることを示した。



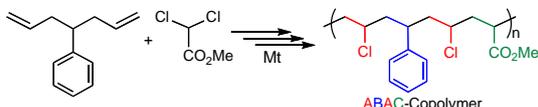
②ビニルモノマーをビルディングブロックとする配列制御ビニルポリマーの構築

ビニルモノマーを出発原料とし、これらの配列を組み込んだ ABC, ABCC 型などの重付加用モノマーを合成し、金属触媒によりラジカル重付加を行うことで、モノマー配列の制御されたビニルポリマーの構築に成功した。



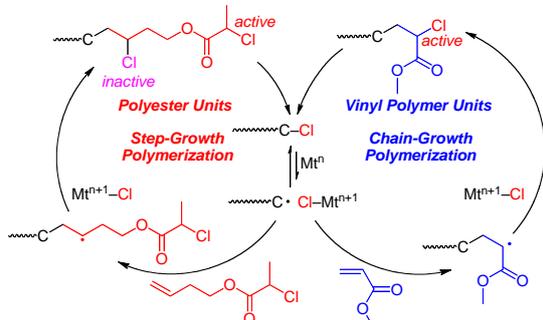
③異種モノマー間でのラジカル重付加による高次配列制御ビニルポリマーの構築

ジビニル化合物とジハロゲン化合物の異種モノマー間でラジカル重付加を行うことで、単純な骨格を有する二つの化合物から、ABAC型などより高次の配列を有するビニルポリマーの合成が可能なることを見出した。



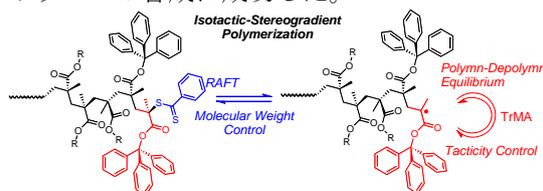
④同時ラジカル連鎖・逐次重合によるランダムおよびマルチブロックポリマーの構築

連鎖重合であるラジカル付加重合と、逐次重合であるラジカル重付加を、同じ金属触媒を用いて同時に行うことで、ビニルポリマーとポリエステル骨格を有するランダムからマルチブロックポリマーの合成に成功した。



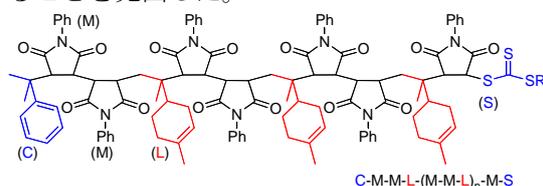
⑤ラジカル付加重合における分子量と立体構造の同時制御

嵩高い置換基を有するビニルモノマーをリビングラジカル付加重合し、重合・解重合の平衡を利用することで、鎖に沿って立体構造が徐々に変化するステレオグラジエントポリマーの合成に成功した。



⑥ラジカル付加重合における分子量と配列の同時制御

非共役モノマーと共役極性モノマーの組み合わせにおいて、ルイス酸添加物やフルオロアルコール溶媒などを用いた系で、リビングラジカル共重合を行うことにより、付加重合でもAABなどの従来になかった規則的なモノマー配列を有し、開始末端から停止末端まで配列と分子量が制御されたポリマーが得られることを見出した。



5. 今後の計画

研究は当初の計画通りほぼ順調に進んでおり、今後は、ラジカル重付加を用いたより高次のモノマー配列を有する配列制御ビニルポリマーの構築、ラジカル付加重合における分子量、立体構造、配列のさらなる制御、重付加と付加重合の併用などによる新たな多重制御精密重合体の構築などを行う。

6. これまでの発表論文等

1. K. Satoh, S. Ozawa, M. Mizutani, K. Nagai, M. Kamigaito, Sequence-Regulated Vinyl Copolymers by Metal-Catalysed Step-Growth Radical Polymerization, *Nature Commun.*, in press (DOI: 10.1038/Ncomms1004).
2. K. Satoh, M. Kamigaito, Stereospecific Living Radical Polymerization: Dual Control of Chain Length and Tacticity for Precision Polymer Synthesis, *Chem. Rev.*, **109**, 5120-5156 (2009).
3. T. K. Goh, J. F. Tan, S. N. Guantari, K. Satoh, A. Blencowe, M. Kamigaito, G. G. Qiao, Nano-to-Macroscale Poly(methyl methacrylate) Stereocomplex Assemblies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8707-8711 (2009).
4. K. Ishitake, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, Stereogradient Polymers Formed by Controlled/Living Radical Polymerization of Bulky Methacrylate Monomers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1991-1994 (2009).
5. K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Mn₂(CO)₁₀-Induced Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Acrylate and 1-Hexene in Fluoroalcohol: High α -Olefin Content Copolymers with Controlled Molecular Weights, *Macromolecules*, **42**, 2497-2504 (2009).
6. M. Mizutani, K. Satoh, M. Kamigaito, Metal-Catalyzed Radical Polyaddition for Aliphatic Polyesters via Evolution of Step-Growth Polymerization, *Macromolecules*, **42**, 472-480 (2009).
7. M. Mizutani, K. Satoh, M. Kamigaito, Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization and Radical Polyaddition for Precision Polymer Synthesis, *J. Phys. Conf. Ser.*, **184**, 012025 (2009).
8. 平成 21 年度高分子学会 Wiley 賞 上垣外正己

ホームページ等

<http://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html>