

# 研究助成研究成果報告書

令和 6 年 9 月 2 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 松岡 真一



記

## 1. 研究課題名

和 文

新規アクリルゴムの設計を指向した二官能性ジアクリルモノマーの化学選択的重合

英 文

Chemoselective Polymerization of Diacrylate Monomers by Lewis Pair Catalyst for Design of New Acrylic Rubber

## 2. 申請者名(代表研究者)

|                        |                                                          |
|------------------------|----------------------------------------------------------|
| 氏 名<br>松岡 真一           | ローマ字表記<br>Shin-ichi Matsuoka                             |
| 所属大学・機関名<br>名古屋工業大学    | 英訳表記<br>Nagoya Institute of Technology                   |
| 学部・部課名<br>工学部・生命・応用化学科 | 英訳表記<br>Department of Life Science and Applied Chemistry |
| 役職名<br>准教授             | 英訳表記<br>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）

The chemoselective polymerization of divinyl monomers can produce reactive polymers useful for post-polymerization modification. However, it is generally difficult to suppress cross-linking side reactions. In this work, the polymerization of a difunctional monomer, a methacryloyl group-containing acrylate (**1**), proceeded chemoselectively at the acrylate moiety to produce the polymer bearing methacryloyl group in the side chain. This was achieved using Lewis pair catalyst,  $\text{PPh}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in which the polymerization was initiated by the conjugate addition of  $\text{PPh}_3$  to the  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -coordinated **1**. This chemoselectivity was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and MALDI-TOF-MS analysis of the obtained poly**1**. The polymer molecular weights were controlled with the monomer/ $\text{PPh}_3$  feed ratio. The  $^1\text{H}$  NMR and  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  HOESY NMR analyses indicated that Lewis acid catalyst,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , predominantly coordinates the carbonyl group of the acrylate moiety via the multi-coordination of both the carbonyl oxygen to the boron and the fluorine to the  $\alpha$ -proton of the monomer. The monomer **1** was copolymerized with ethyl acrylate to prepare multi-crosslinkers with several incorporation ratios of **1**. The photo-initiated radical polymerization of ethyl acrylate was conducted in the presence of this multi cross-linker to produce acrylic elastomers. The mechanical properties of these elastomers were compared with those prepared using **1** as the bifunctional crosslinker. The elastomers prepared using multi cross-linker showed lower Young's modulus, higher elongation at break, and higher tensile strength and toughness, compared with those prepared using **1**. These differences are derived from longer distances between cross-linking points and number of polymer chains between crosslink points. These results indicate that elastomers with various properties can be produced from the well-defined multi cross-linkers.

#### 5.研究目的

アクリルゴムは耐熱性・耐油性において、シリコンゴムに次ぐ性能を有し、その用途展開は広い。ゴム弾性を発現させるためには、高分子鎖間で架橋させる必要がある。アクリルゴムの製造に関しては、エポキシ系と塩素系の官能基が用いられ、その種類により、得られる各物性が異なり、それに応じて用途展開も異なってくる。すなわち新たな架橋反応部位を有するポリマーの設計は、アクリルゴム材料の可能性を拡張することができる。そこで今回我々は、側鎖に重合性二重結合を有する高分子架橋剤（マルチ架橋剤）に着目した。

我々は、ルイス酸と塩基を組み合わせたルイスペア触媒を用いた重合反応に着目している。その特徴は、ルイス酸がモノマーだけでなく成長末端（エノレート）に結合しているため、ルイス酸の立体的・電子的影響を大きく受ける。これまで、ルイス塩基にホスフィン類、ルイス酸に各種金属トリフラートやボランを用いた（メタ）アクリル酸エステル類の重合を見出してきた（*Macromolecules*, 2021, 54, 3, *Chem. Lett.* 2022, 51, 477, *Polym. J.* 2024, 56, 145, *Macromolecules* 2024, 57, 4926）。その際、モノマーの重合性はその微妙な立体的環境に大きく依存することが分かった。特に  $\text{PPh}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を開始剤系に用いたときには、アクリル酸 *n*-ブチルは高活性で重合するが、メタクリル酸エステルは全く重合しない。この結果を踏まえて、立体的環境が異なるジアクリレートモノマーの選択的重合反応が初めて可能となると考え、本研究を着想した。今回、メタクリル酸エステルを側鎖に有するアクリル酸エステルモノマー(**1**)を合成し、 $\text{PPh}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  により選択的な重合反応が進行するのかを調査した。さらに、得られた共重合体を高分子架橋剤（マルチ架橋剤）として用い、アクリル酸エチルとのラジカル重合によりアクリルゴムを合成しその物性を評価した。

## 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

次の1)～3)に関して検討を行う予定である。

### 1) 重合機構の解明

ジアクリレート類の重合反応機構をさらに調査する。今回の選択的重合反応が進行したのは、アクリル酸エステルと  $B(C_6F_5)_3$  との多点相互作用による高効率なモノマー活性化であると考えている。そこでこの理論を確立するため、計算機科学を用いることで、その相互作用を評価する。さらに、その他の金属トリフラート類をルイス酸に用いた場合においても、モノマーとの多点相互作用が存在するのか、明らかにする。さらにこれらの重合反応を速度論的に検証することで、成長反応機構を解明する。

### 2) 選択的重合反応の適用範囲の拡張

今回の報告ではモノマー1の選択的重合反応を報告した。それ以外の二官能性モノマーの重合を検討する。最近アクリルアミド誘導体の高効率なルイスペア重合を見出している。これをふまえて、アクリルアミドと(メタ)アクリル酸エステルとを一分子内に含む二官能性モノマーの重合を検討する。このジビニルモノマーとアクリルアミド系モノマーとの共重合により新たなマルチ架橋剤を合成する。

### 3) 高靱性化アクリルゴムの合成

今回の力学特性の結果から、架橋部位の化学構造が破断強度と靱性に大きく影響を与えることが分かった。これをふまえて、モノマー1の重合においてアクリル酸エチル以外のモノマーとの共重合を行う。特に、水素結合性の官能基含有モノマーをコモノマーに用いることで、それらの分子間相互作用により高靱性化を達成する。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

投稿準備中

[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。