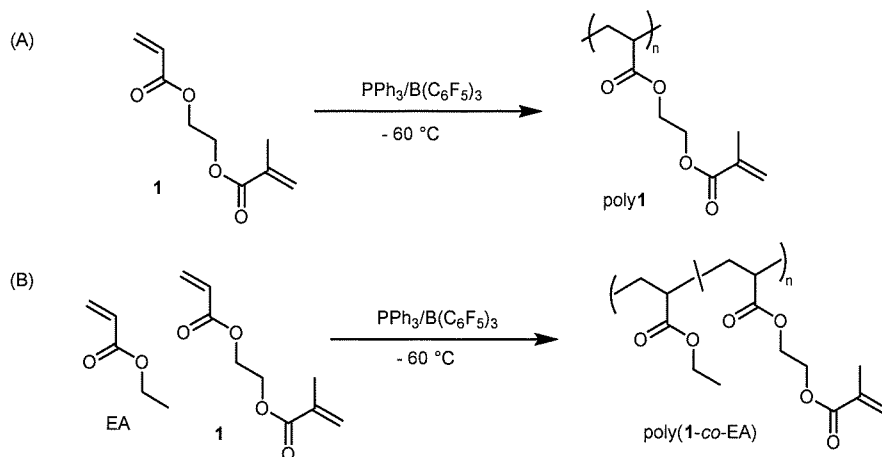


<はじめに>

化学選択的重合によって合成された反応性ポリマーは、高分子反応や分岐・架橋ポリマーの合成など、その有用性は幅広い。例えば、 $t\text{BuOK}$ を添加剤として用いたジビニルベンゼンのアニオン重合¹や、ルイスペア触媒を用いたジビニルモノマーのルイスペア重合²では、側鎖にビニル基を有する反応性ポリマーを合成できる。このような高分子は側鎖に複数の架橋点を有するマクロ架橋剤として利用でき、低分子架橋剤とは異なる機械特性を発現させるエラストマーを合成できる³。近年、M. Hong らは $\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ をルイスペア触媒として用いたアクリル酸エステルのリビングアニオン重合を報告している⁴。当研究室では、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を用いた様々なルイスペア触媒によりアクリル酸エステルの重合について報告している⁵。 $\text{PPh}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 触媒を用いて、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの共重合を行ったところ、アクリル酸エステルの単独重合体のみが定量的に得られ、メタクリル酸エステルは未反応であった。そこで本研究では、メタクリロイル基を側鎖に有すアクリル酸エステル誘導体(**1**)のルイスペア重合を行った(Scheme 1(A))。また **1** とアクリル酸エチル(EA)の共重合(Scheme 1 (B))で得られたポリマー($\text{poly}(\mathbf{1}\text{-co-EA})$)をマルチ架橋剤として用い、EAの光開始ラジカル重合によりエラストマーを合成し、機械特性を評価した。



Scheme 1. (A) Selective polymerization of **1** and (B) copolymerization of **1** with EA to produce multi-crosslinker, $\text{poly}(\mathbf{1}\text{-co-EA})$.

<結果と考察>

モノマー**1**の化学選択的ルイスペア重合を $\text{PPh}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を用いて $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 、トルエン溶媒中で行ったところアクリロイル基が定量的に反応した。 $^1\text{H NMR}$ とMALDI-TOF-MSの結果から、メタクリロイル基を側鎖に有する直鎖状の $\text{poly}(\mathbf{1})$ ($M_n = 26,400$, $M_w/M_n = 1.2$)が得られた(entry 1, Table 1)。また $30\text{ }^\circ\text{C}$ で重合を行っても架橋反応は進行せず、可溶性の $\text{poly}(\mathbf{1})$ (M_n

= 46,300, $M_w/M_n = 2.9$)が得られた (entry 2)。加えて、ジクロロメタン溶媒中でも定量的に重合が進行した (entry 3)。次に $[\text{PPh}_3]_0 : [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_0$ を一定にして $[\mathbf{1}]_0$ を変化させたところ, $[\mathbf{1}]_0$ に応じて分子量が増加することが確認できた (entries 4-6)。

Table 1. Polymerization of **1**

entry	$[\mathbf{1}]_0 : [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_0 : [\text{PPh}_3]_0$	solvent	temp. (°C)	conv. ^a (%)	$10^{-3}M_n^b$	M_w/M_n^b
1	50 : 2 : 1	toluene	-60	100	26.4	1.2
2	50 : 2 : 1	toluene	30	100	46.3	2.9
3	50 : 2 : 1	DCM	30	100	51.3	3.1
4	25 : 2 : 1	toluene	-30	100	18.2	1.9
5	37 : 2 : 1	toluene	-30	100	22.9	2.1
6	50 : 2 : 1	toluene	-30	100	24.9	2.8

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 4 \text{ mol\%}$. $[\text{PPh}_3] = 2 \text{ mol\%}$. ^a by ^1H NMR spectrum. ^b by GPC (DMF, RI, PMMA stds.)

次にモノマーの活性化機構を考察した。アクリル酸ブチル(*n*BA)とメタクリル酸ブチル(*n*BMA)の混合溶液($[\textit{nBA}] : [\textit{nBMA}] = 1 : 1$)に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を等モル量になるまで徐々に添加し ^1H , ^{13}C NMR の化学シフト値を測定した。*n*BA 由来のピークは大きく低磁場側にシフトしたが, *n*BMA 由来のピークは変化しなかった。以上より, アクリロイル基のカルボニル基が $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ に選択的に配位し, そのビニル基の求電子反応性を向上させると考えられる。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を等モル以上添加した場合, *n*BMA 由来のピークも低磁場側にシフトしたことから, メタクリル酸エステルのカルボニル基も $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ に配位することができる。また各モノマー(*n*BA, *n*BMA, **1**)と $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ の混合溶液をそれぞれ ^1H - ^{19}F HOESY で測定した。*n*BA と **1** は, **1** の α 水素と $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ のオルト位のフッ素が相関を示し, *transoid* 型で配位していると考えられる(Figure 1)。一方, α 位に水素を持たない *n*BMA は β 水素と $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ のオルト位のフッ素が相関を示したため, *cisoid* 型で配位していると考えられる(Figure 1)。この配位性の違いが, 開始剤や成長末端エノレートが, アクリル酸エステルには反応し, メタクリル酸エステルには反応しない理由であると考えられる。

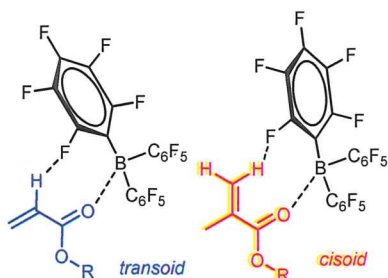
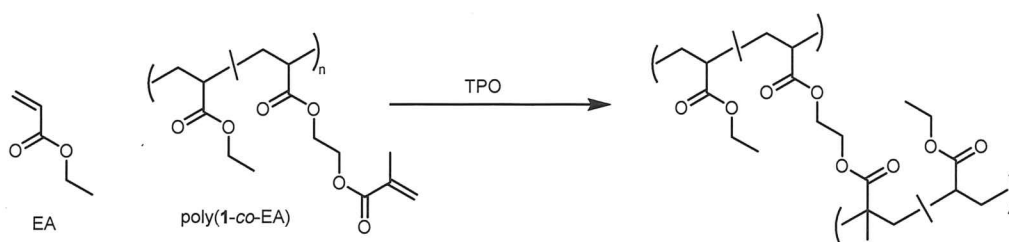


Figure 1. Coordination of meth(acrylate)s to $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

次に $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ トルエン溶媒中で **1** とアクリル酸エチル(EA)を共重合させたところ、両モノマーが定量的に反応した($M_n = 13,800$, $M_w/M_n = 1.6$) (Scheme 1(B))。また任意の比率で共重合し、メタクリロイル基の組成比を制御したポリマーを定量的に合成した。**1** と EA の混合溶液に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を徐々に添加し、 ^1H NMR の化学シフト値を測定した。 $[\mathbf{1}]:[\text{EA}]:[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 1:1:0.5$ では EA 由来のピークのみが低磁場側にシフトした。また 30 秒で共重合を停止したところ、**1** に比べ EA の反応速度が速いことを確認した。以上より **1** に比べ、EA が $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ に配位しやすく、得られるポリマーはグラジエントポリマーであると推測できる。次に、 $[\mathbf{1}]_0:[\text{EA}]_0 = 1:9$ で合成したマクロ架橋剤(poly(**1-co-EA**))存在下で、光開始剤 (TPO)による EA のラジカル重合を行い、エラストマー(polyEA(b), (d))を合成した (Scheme 2, Figure 2)。比較のために、ジビニル架橋剤(**1**)を用いて、エラストマー(polyEA(a), (c))を合成した。polyEA(a)-(d)の引張試験を行ったところ、ジビニル架橋剤を用いた polyEA(a), (c)に比べ、マクロ架橋剤を用いた polyEA(b), (d)では低ヤング率と高延伸性、高破断強度、高靱性を示した(Figure 2)。ジビニル架橋剤を用いたエラストマーの架橋点は一様に分布している(Figure 2(B))。一方、マクロ架橋剤で合成したエラストマーの架橋点は局所的に密集しており、相対的に架橋点間距離が大きい高分子鎖が増えたことが、低ヤング率と高延伸性をもたらしたと考えられる。またマクロ架橋剤を用いたエラストマーは、互いの架橋点群を結ぶ高分子鎖の数が多く、破断強度と靱性が向上したと考えられる。



Scheme 2. Synthesis of acrylic elastomer via photo-initiated radical polymerization of EA in the presence of multi-crosslinker

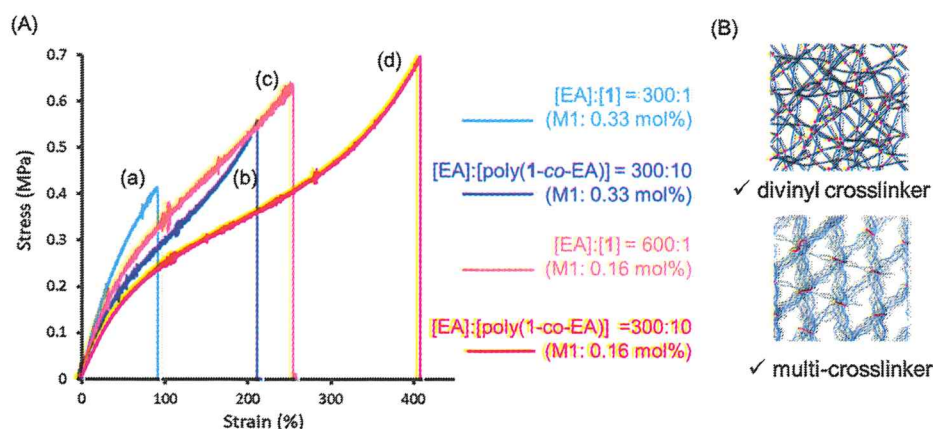


Figure 2. (A) Tensile properties and (B) schematic diagram of the elastomers.

References

- 1) S. Tanaka, M. Matsumoto, R. Goseki, T. Ishizone, A Hirao, *Macromolecules*, **2013**, 46, 146.
- 2) P. Zhang, H. Zhou, X.-Bing Lu, *Macromolecules*, **2019**, 52, 4520.
- 3) T. Mizuno, M. Hayashi, R. Takahashi, *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44, 2200936.
- 4) Z. Zhang, X. Wang, Y. Li, and M. Hong, *Macromolecules*, **2021**, 54, 8495.
- 5) Y. Naganawa, K. Mori, S. Matsuoka, M. Suzuki, *Polym. J.*, **2024**, 56, 145.