

研究助成研究成果報告書

平成 30 年 9 月 28 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 高坂 泰弘

印

記

1. 研究課題名

和文

ブタジエン誘導体の付加-脱離反応を利用した機能性エラストマーの合成

英文

Synthesis of Functional Elastomers via Addition-Fragmentation Reaction of Butadiene Derivatives

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 高坂 泰弘	ローマ字表記 Kohsaka, Yasuhiro
所属大学・機関名 信州大学	英訳表記 Shinshu University
学部・部課名 繊維学部化学・材料学科機能高分子学コース	英訳表記 Functional Polymer Science Course, Department of Chemistry and Materials, Faculty of Textile Science and Technology.
役職名 助教	英訳表記 Assistant 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)

Polymers containing polymerizable group in the backbones are expected as thermo-setting resins and macromolecular crosslinking agents. In particular, 1,3-butadiene skeleton and ether bond are stable against chemicals such as acids and bases, polyethers with 1,3-butadiene skeletons are attractive. In this work, therefore, the synthetic methodology of such polymers was established through the polycondensation of 2,3-diiodomethyl-1,3-butadiene (**1b**) and a variety of bisphenols. At first, we had expected that the polycondensation could be conducted at room temperature in both polar and nonpolar solvents, because the structure of **1b** composed of allyl halide units and a conjugated system, was similar to bis[α -(chloromethyl)acrylates] that undergo conjugated substitution under ambient condition. However, **1b** did not afford a polymer under the condition, probably due to the weaker electrophilicity of an 1,3-butadiene skeleton than that of an acryloyl skeleton. After the optimization of the reaction conditions, the polymerization in *N*-methylpyrrolidone (NMP) at room temperature with excess of potassium *tert*-butoxide afforded the corresponding polymers. Thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), and differential scanning calorimetry (DSC) suggested that the obtained polyethers underwent thermal curing around 250 °C without degradation. In other words, the polymers were thermo-setting resins. The glass transition temperature (T_g s) were found at ca. 150 °C, and thus these polymers were not elastomers.

5. 研究目的

繰返し単位にビニルモノマー骨格を有するポリマーは、高分子架橋剤や熱硬化性樹脂、レジスト材料として古くから関心を集めてきた。例えば、4-ビニルベンジルメタクリレートของกลุ่มトランスファー重合により得られるポリマーは側基にスチリル基を有しているため、熱硬化性を示す。申請者らは最近、ビス[α -(ハロメチル)アクリル酸エステル]の求核置換反応に基づく重縮合により、主鎖にアクリロイル骨格を有する種々のポリ共役エステルが簡便に合成できることを報告した。

1,3-ブタジエン骨格はラジカル重合が可能であるほか、Diels-Alder 反応による化学修飾も期待できる。さらに、炭化水素のみで構成されることから、酸や塩基等に強い耐薬品性ポリマーが創成できる。これらの性質はアクリロイル骨格にはない特徴で魅力的ではあるが、1,3-ブタジエン骨格をポリマー主鎖に導入する手法は限られており、著者らの知る限り 2 例が報告されているのみである。2,3-ビス(ハロメチル)-1,3-ブタジエン (**1**) はハロゲン化アリル 2 分子が 2 位で互いに連結した構造を有し、種々の求核剤と置換反応を経て 1,3-ブタジエン誘導体を与える。その構造はアリル位に脱離基を有する共役系という点で、ビス[α -(ハロメチル)アクリル酸エステル]と類似しており、先行研究のような重縮合系への展開が期待される。一般に、主鎖に不飽和結合を含むポリマーはガラス転位温度が低いことから、**1** の重合により得られるポリマーは熱処理により架橋可能なエラストマーとしても期待される。そこで本研究では、1,3-ブタジエン骨格含有ポリマーの合成を目的に、**1** とビスフェノールを初めとする種々の求核モノマーとの重縮合を検討した。

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

1b とビスフェノールの重縮合により、主鎖に 1,3-ブタジエン骨格を有するポリマーが得られ、熱硬化性樹脂としての性質を示すことがわかった。一方で、反応条件に制約・課題が残った。上記は先行研究であるビス [α - (ハロメチル) アクリル酸エステル] の優位性を引き立たせる一方で、今後改善すべき課題であるとも言える。**1b** はラジカル反応にも活性で、連鎖移動反応を 2 回起こして 1,3-ブタジエン置換体を生じ、さらにラジカル付加を受容する。この性質を利用すると、ビニルポリマーに分岐構造を導入することができると期待される。今後は **1b** の用途についても検討したい。

本研究では **1b** は求電子モノマーとして単独で用いたが、工業的にはカルボン酸クロリドや他のジハロゲン化アルキレンと併用することが考えられる。すなわち、**1b** を鎖延長剤として少量使用することで、既存の縮合系ポリマーに架橋点を導入する効果が期待される。また、使用する求核モノマーを適切に選択すれば、エラストマーへの展開も夢ではない。特に、ポリスルフィドイオンと **1b** を共重合することで、硫黄原子が骨格の大半を占めながら、ゴム状硫黄より実用的な合成ゴムを開発できないか期待している。

また、当初は架橋反応だけではなく、1,3-ブタジエン骨格を利用した Diels-Alder 反応による高分子の機能化も標的としていた。モノマー合成と重合反応の最適化に時間を要したため、上記は未検討の課題として残っており、今後の研究が期待される。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

なし (現在執筆中であるため、後日報告する)

[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。

当研究室は創設から間もなく、また若手1人で切り盛りしているため、研究室の整備が急務でした。本助成により、研究環境を整え、本研究を発展性のある研究テーマとして確立することができました。残念ながらエラストマーとしての特性は出ませんでしたが、当該成果はゴム工業の関連企業を含む、産業界からの照会が相次いでいます。今後もゴム産業、高分子工業に貢献できるよう精進しますので、どうぞよろしく申し上げます。

また、研究成果について5月に学会発表をしたところ、上記のように企業からの問い合わせが多く、本学知財部を通じて特許化する話が出ています。論文化が遅れているのは、このためです。論文化の暁には、改めて報告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