

反応性シクロオレフィンポリマーを用いた新規共重合体の合成 Synthesis of New Copolymer using Reactive Cycloolefin Polymer

○工藤慎平¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Shinhei Kudo¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Cycloolefin polymers comprise a new class of polymeric materials showing properties such as high glass-transition temperature, optical clarity, low shrinkage, low moisture absorption, and low birefringence. There are several types of cycloolefin copolymers based on different types of cyclic monomers and polymerization methods. We tried to the synthesis of functional cycloolefin polymer by controlled thermal degradation of commercial cycloolefin polymer, and synthesized new copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of vinyl monomers.

1. 緒言

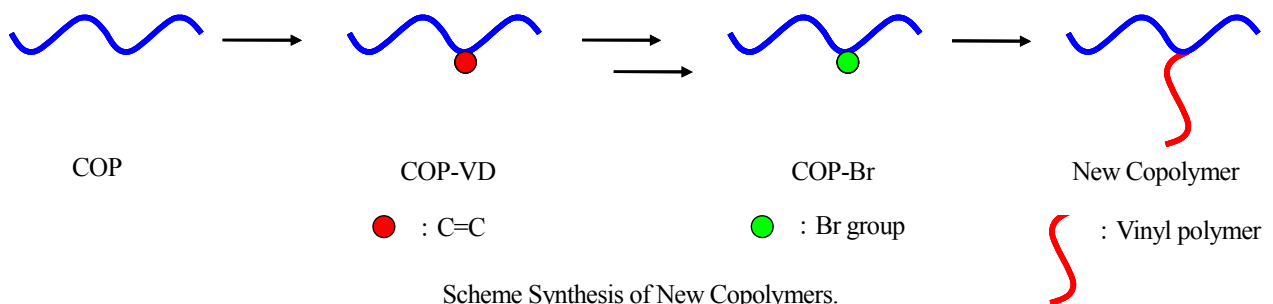
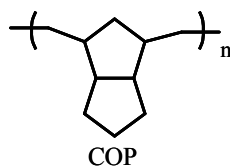
シクロオレフィンポリマー (COP) は、シクロオレフィンユニットがポリマー骨格にランダムまたは交互に結合しており、非晶質である。高いガラス転移温度 ($T_g=100\sim 156^\circ\text{C}$)、高い光学的透明性 (光線透過率 90%)、低収縮、低吸湿性及び低複屈折の性質を示す高分子材料であり、環状モノマーと重合方法の違いにより、いくつかの種類が存在する。カメラやプロジェクターのレンズ、ミラーの一部など機能性の透明材料として利用されている。COP に関する研究は、主に様々な構造の COP の合成とその組成と物性の相関関係を明らかにする目的で行われているが、COP は透明材料以外の用途がほとんどない。また、塗装性、接着性に乏しくこれらの性質の改善は用途拡大のために重要である。

我々は制御熱分解法を開発し、特にイソタクチックポリプロピレン (iPP) を原料とし、両末端にビニリデン型二重結合を有するテレケリックポリプロピレン (iPP-TVD) を、選択的かつ高収率で合成できることを既に報告した^[1]。この iPP-TVD の両末端二重結合は定量的に官能基変換され新規共重合体の合成に応用されている。

本研究では、日本ゼオン製 COP (ZEONOR[®]) の制御熱分解により、分子鎖中に二重結合を有するシクロオレフィンポリマー (COP-VD) を合成し^[2]、二重結合を官能基化した後、原子移動ラジカル重合(ATRP)^[3]によって、新規共重合体の合成を行った。

2. 実験

二重結合を有するシクロオレフィンポリマー (COP-VD, $M_n=2.2\times 10^4$, $M_w/M_n=1.5$) は、市販シクロオレフィンポリマー (COP, $M_n=2.4\times 10^4$, $M_w/M_n=1.5$) の制御熱分解により調製した。マクロ開始剤 (COP-Br) は COP-VD のヒドロホウ素化に続く酸化反応、その後の 2-ブロモイソブチルブロミドとのエステル化により得た。共重合体は COP-Br (1g)、臭化銅 (I) 及び N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンを *o*-キシレンに溶解後、所定量のモノマーを添加し、80°C で 24 時間加熱して ATRP を行い、その後重合溶液をメタノールに注ぎ、生じた沈殿物を減圧乾燥することで得た。



1 : 日大理工・院 (前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U., 2 : 三栄興業, San-ei Kogyo, Corp.

3 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

Table Synthesis results of COP-PMMA.¹⁾

Run	MMA [mL/ g]	Solvent [mL]	Precipitates [g]	Conversion by yield [%]	Weight ratio (COP / PMMA)	
					Conversion	¹ H-NMR
1	0.5 / 0.47	10	1.11	23	90 / 10	90 / 10
2	1.0 / 0.94	10	1.28	30	78 / 22	74 / 26
3	2.0 / 1.88	10	2.11	59	47 / 53	46 / 54
4	4.0 / 3.76	16	3.11	56	32 / 68	31 / 69
5	10 / 9.40	40	5.14	44	20 / 80	16 / 84

1) COP-Br : 1.00g, Solvent : *o*-xylene, Temp. : 80°C, Time 24h

3. 結果及び考察

Table に COP-PMMA (シクロオレフィンポリマー/ポリメタクリル酸メチル) 共重合体の沈殿物の収量及び共重合体中の各ブロック鎖の重量組成比を示す. Fig.1 に COP-Br, COP-PMMA 及び PMMA の ¹H-NMR スペクトルを示す. COP-PMMA において, PMMA 鎖に由来するシグナル a~c が観測された. また, COP 鎖に由来する 2.38ppm 付近のシグナルと PMMA 鎖に由来する 3.60ppm 付近のメチルエステルのシグナル c との強度比から求めたブロック鎖の重量比は, 収量から求めた値とほぼ一致した. MMA の添加量を変えることにより, 組成の異なる COP-PMMA 共重合体を得られた. しかし, *o*-ジクロロベンゼンを測定溶媒とした PMMA の GPC では, 信号を検出できない.

Fig.2 に COP-Br 及び COP-PS (シクロオレフィンポリマー/ポリスチレン) 共重合体の GPC 曲線を示す. COP-PS の曲線は COP-Br の曲線よりも高分子量側にシフトしたことから, 共重合体の合成を確認した.

これらの共重合体の諸物性は当日述べる.

4. 結言

分子鎖中に二重結合を有するシクロオレフィンポリマーを用いたメタクリル酸メチル及びスチレンの ATRP によって新規共重合体を得られた.

5. 参考文献

- [1] T. Sawaguchi, et. al., *Macromolecules*, 28, 7973-7978 (1995)
- [2] S. Kudo, et. at., *Polym. Prepr. Jpn.*, 62(1), 491(2013)
- [3] S. Kudo, et. at., *Polym. Prepr. Jpn.*, 62(2), 2308(2013)

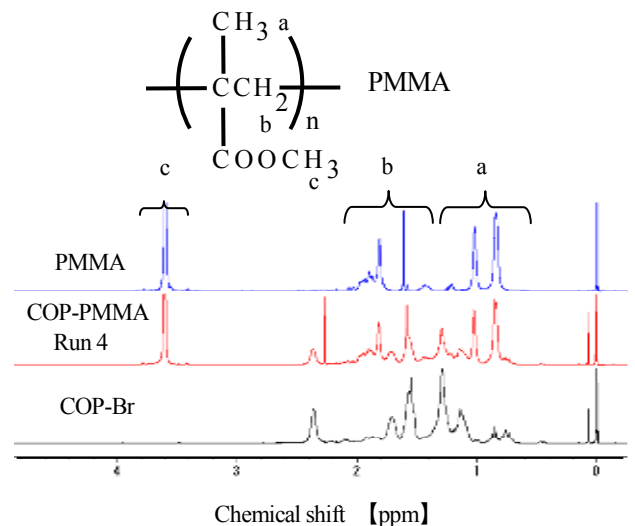


Fig.1 ¹H-NMR spectra of COP-Br, COP-PMMA and PMMA.

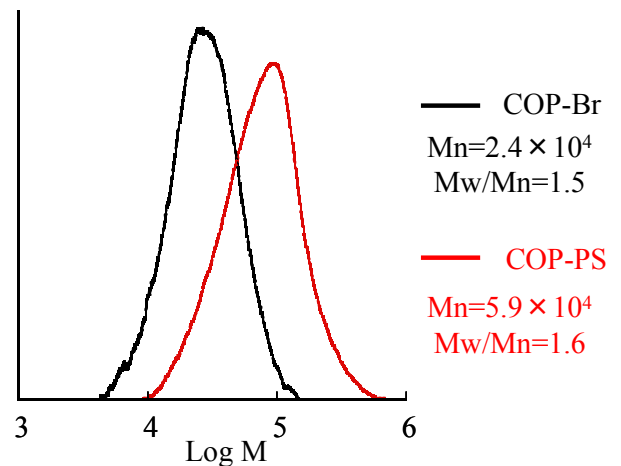


Fig.2 GPC curves of COP-Br and COP-PS.