〔原著論文〕

ジビニルエーテルの環化重合：かさ高い置換基の導入と
星型ポリマー化による高分子量環化ポリマーの合成丹羽 貴大^{*1}・山本 和史^{*1}・橋本 保^{*1}
漆崎 美智遠^{*1}・阪口 壽一^{*1}

(受付 2019 年 1 月 23 日・審査終了 2019 年 2 月 18 日)

(早期公開 2019 年 4 月 16 日・DOI:10.1295/koron.2019-0002)

要 旨 かさ高い置換基を有するジビニルエーテル、1,2-ビス(2-ビニロキシエトキシ)-3,5-ジ-*t*-ブチルベンゼン (**1**) のリビングカチオン環化重合を、トルエン溶媒中、0°C で $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ 開始剤系を用いて検討した。重合反応は、不溶性のゲルを生成しないで、有機溶媒に可溶性ポリマーを定量的に生成して進行した。ポリマーの数平均分子量 (M_n) は、重合率に比例して増加し、ほぼ重合が終了した反応溶液に新しいモノマーを添加するとさらに増加し、**1** のリビング環化重合が起きたことがわかった。生成したポリマー中の未反応ビニル基の含量は 2 mol% 以下であった。したがって、ポリマーの環化率は 98% 程度であると推定された。ジビニルエーテル **1** の環化ポリマーの高分子量体を得るために、モノマーの逐次添加と環化ポリマーの成長末端をマイクロゲル化して星型環化ポリマーの合成を行った。モノマーの逐次添加では、3 回のモノマー添加後、すなわち 4 段階目の重合中、重合率 390% まで可溶性のポリマーを生成し、高分子量環化ポリマー ($M_n=48,300$) が得られた。トルエン溶媒中、0°C で環化成長末端とシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (**2**) を架橋剤として反応させた星型ポリマー化では、星型ポリマーの収率は高収率 (~91%) でコア架橋星型環化ポリマー (**1**) [star-poly(**1**) with **2**] ($M_n=105,000$) が生成した。同様に、2,2-ビス[4-[2-(ビニロキシ)エトキシ]フェニル]プロパン (**3**) を架橋剤として用いて星型ポリマーの合成をすると、高収率 (~88%) でコア架橋星型環化ポリマー (**1**) [star-poly(**1**) with **3**] ($M_n=84,700$) が生成した。得られた分子量の異なる poly(**1**) ($M_n=8,550\sim31,100$) のガラス転移温度 (T_g) は、125~135°C だった。架橋剤に **2** を用いて合成した星型環化ポリマーである star-poly(**1**) with **2** ($M_n=95,900$) の T_g は 132°C、架橋剤に **3** を用いて合成した星型環化ポリマーである star-poly(**1**) with **3** ($M_n=52,500$) の T_g は 124°C だった。これらの環化ポリマーは、十三員環と推定されるクラウンエーテル状の比較的柔軟な環構造繰返し単位を有しているにもかかわらず、高いガラス転移温度を有することがわかった。

1 緒 言

二官能性ビニルモノマーの環化重合の研究は Butler らによって始まり、1,6-非共役ジエン類のラジカル環化重合によって五ないし六員環の環化ポリマーの合成が最初に見いだされた^{1)~3)}。また、1,6-非共役ジエン類のアニオン環化重合の研究では、高環化率で選択的に五員環の

環化ポリマーが生成する重合系が見いだされ^{4)~7)}、ビニル化合物のアニオン重合における head-to-head 結合生成の最初の例となった⁴⁾。

二官能性のビニルエーテル(ジビニルエーテル)のカチオン重合においては、一般に、二つのビニル基がそれぞれ独立して重合すると、架橋構造をもつ溶媒に不溶性ポリマーを生成する^{8)~11)}。しかし、モノマー構造の設計により、生成ポリマーの主鎖の繰返し単位にさまざまな環構造を導入できる環化重合が進行する^{3), 12)~24)}。二つの重合性官能基が分子内で成長反応を起こすと、環構造

^{*1} 福井大学大学院工学研究科材料開発工学専攻 (☎ 910-8507 福井市文京 3-9-1)

Scheme 1. (Color online) Synthesis of high-molecular-weight cyclopolymers: (i) sequential monomer addition and (ii) star-shaped cyclopolymer formation.

の生成とともに環状の成長末端が生じ、それがモノマーと分子間で反応することによって主鎖に連続した環構造をもつ環化ポリマーを生成する^{3),12)~24)}。カチオン環化重合では、初期のころから、head-to-tail結合をすれば十三員環以上の大環状環化ポリマーを生成する二官能性ビニルエーテルの環化重合が中心として研究された^{12),13)}。得られる環化ポリマーは、クラウンエーテル状の環構造単位を有し、低分子化合物の捕捉能をもつ機能性ポリマーとして検討がなされた^{3),12)~18)}。一方で、環化重合において環化率の高い環化ポリマーを合成するためには、分子内成長が分子間成長よりも優先して起こることが必要となる^{3),25),26)}。高環化率ポリマーを合成する最も一般的で有効な方法は、モノマーの濃度を低くすることによって、分子間成長を抑制することである^{3),26)}。しかし、重合するモノマーの濃度を低くすると、それに伴い高分子量の環化ポリマーの合成は困難となる。高環化率で高分子量の環化ポリマーが合成できれば成形体を作製できる可能性があり、剛直な環状主鎖構造に基づく耐熱性のプラスチックとして期待される。

前報では、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ を組合せた開始剤系を用い、カチオン環化重合において一般に用いられる1,2-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼンのリビングカチオン環化重合を達成し、そのリビング環化ポリマーを含む重合系を用いて、モノマー逐次添加と星型ポリマー化により、高分子量の環化ポリマーを合成した²⁷⁾。しかし、モノマー逐次添加と星型ポリマー化のどちらの反応でも、反応が進むにつ

れて不溶性のポリマーを生成した。これは、この環化ポリマー中に約5 mol%の未反応ビニル基が存在していたためであると考えられる。

本研究では、リビングカチオン重合開始剤として、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3$ 、 $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ と CH_3COOEt を組合せた開始剤系を用い、head-to-tail結合をすれば十三員環を形成するジビニルエーテルにかさ高い置換基を導入した1,2-ビス(2-ビニロキシエトキシ)-3,5-ジ-*tert*-ブチルベンゼン(**1**)²⁰⁾のリビングカチオン重合を達成し、高環化率の環化ポリマーの合成を検討した。かさ高い置換基の導入は、分子間成長反応を抑制し、環化率が高くなると期待される²⁰⁾。そして、ジビニルエーテル**1**の高分子量体を合成するために、(i)モノマーの逐次添加と(ii)ミクロゲルコアを有する星型ポリマーの合成反応を検討した(Scheme 1)。これにより、高分子量環化ポリマーを合成する過程でのかさ高い置換基の効果を明確にした。さらに、得られた高分子量環化ポリマーの熱的性質を明らかにした。

2 実験

2.1 試薬

ジビニルエーテル**1**は2-クロロエチルビニルエーテルと3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコールの反応によって合成した²⁰⁾。2,2-ビス[4-[2-(ビニロキシ)エトキシ]フェニル]プロパン(**3**)は2-クロロエチルビニルエーテルとビスフェノールAの反応によって合成した。1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル(**2**) (日本カーバイド工業(株)製)は、水素化カルシウム上で2回蒸留

(126°C/14 mmHg) し、アンプル詰めをして冷蔵庫で保存した。トルエン(重合溶媒, 和光純薬工業(株)製, 一級)は、塩化カルシウムで一晩乾燥し、水素化カルシウム上で2回蒸留し、アンプル詰めをして冷蔵庫で保存した。テトラリン(ガスクロマトグラフィーの内部標準, 和光純薬工業(株)製, 一級)は、1L 当たり、硫酸(和光純薬工業(株)製, 一級) 50 mL, イオン交換水 300 mL, 10 wt% 水酸化ナトリウム水溶液 300 mL でこの順で各3回洗浄した。その後、イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し、塩化カルシウムで乾燥した。その後、水素化カルシウム上で2回減圧蒸留(76°C/10 mmHg) し、アンプル詰めをして保存した。イソブチルビニルエーテル酢酸付加体(IBEА) [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3$] は、還流冷却器を取り付けたナスフラスコにイソブチルビニルエーテル(東京化成工業(株)製, 35 mL, 0.3 mol) と酢酸(和光純薬工業(株)製, 一級, 11.4 mL, 0.2 mol) を加え、60°C で3時間反応させた後、水素化カルシウム上で3回減圧蒸留し、トルエンで0.912 M に希釈し、アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。エチルアルミニウムセスキクロライド($\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$) (東ソー・ファインケム(株), 2.0 M トルエン希釈溶液) は、市販品をアンプル詰めして冷蔵庫で保存した。酢酸エチル(和光純薬工業(株)製, 一級) は、塩化カルシウムで一晩乾燥し、水素化カルシウム上で2回蒸留し、アンプル詰めをして使用直前まで冷蔵庫で保存した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 重合

重合は、ヒートガンを用いて約400°C でベーキングを行った三方コックを取り付けたシュレンク管内にて、乾燥窒素雰囲気下で行った。重合溶液の体積は5.0 mL で行った。 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ 開始剤系による重合は、テトラリンと CH_3COOEt を含むモノマーのトルエン溶液(4.0 mL) に、冷却した $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3$ のトルエン溶液(0.5 mL) と $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ のトルエン溶液(0.5 mL) を連続的に加えることで開始させた。リビング環化ポリマーの星型ポリマー化は、星型ポリ(ビニルエーテル)の合成のために報告された方法に基づいて行った^{27)~31)}。モノマーのほとんどが消費された反応溶液に、架橋剤のトルエン溶液(1.0 mL) を添加しリビング環化ポリマーの成長末端と反応させた(Scheme 1(ii))。すべての重合は少量のアンモニア水を加えたメタノール(2.0 mL) を重合溶液に加えることで停止した。重合率は、内部標準としてテトラリンを用いてガスクロマトグラフィーによって測定した残渣モノマー濃度から決定した。重合溶液は塩化メチレンで希釈し、開始剤残渣を取り除くために0.1 mol/L 塩酸と10 wt% 食塩水を用いて3回ずつ洗浄した。その後、減圧下で溶媒を蒸発させ、次いで生成したポリマーを得るために真空乾燥した。¹H NMR の測定のためのポリマーサ

ンプルは、分取用ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって精製した。熱的性質の測定のためのポリマーサンプルは、poly(1) の THF 溶液はメタノール中に、star-poly(1) with 2 の THF 溶液はアセトン中に、star-poly(1) with 3 の THF 溶液はメタノールとアセトンの混合溶液中(4/5 : v/v) に注いでポリマーを沈殿させ、残存する未反応モノマーやテトラリンを除去し精製した。

2.3 測定

ポリマーの分子量分布(MWD) の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて行った。GPC 本体に(株)島津製作所製 LC-10AD, 示差屈折計(RI)に(株)島津製作所製 RID-6A, プレカラムに東ソー(株)製 TSK guardcolumn を用い、カラムに昭和電工(株)製ポリスチレンゲルカラム K-807L, K-805L, K-804L を直列につなぎ使用し、溶媒にクロロホルムを用いて、0.5 wt/vol% に調製した試料溶液を装置に注入し、流速 1.0 mL/min, 温度 40°C で測定した。ポリマーの数平均分子量(M_n) および多分散度(M_w/M_n) (M_w : 重量平均分子量) は、標準ポリスチレン(分子量: 775000, 355000, 168000, 50000, 17700, 2800) により作成した検量線を基にポリスチレン換算で求めた。ポリマーの分子量分別は、分取用ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(分取用 GPC)を用いて行った。本体に、日本分光(株)製 Tri Rotar-II, 示差屈折計(RI)に昭和電工(株)製 Shodex RI SE-31, プレカラムに昭和電工(株)製 Shodex GPC K-LG, カラムに昭和電工(株)製ポリスチレンゲルカラム Shodex Megapak GEL201 を使用し、流速 3.0 mL/min, カラム温度は室温、溶媒にクロロホルムを用いた。ポリマーの絶対分子量の測定は、低角光散乱検出器と屈折率検出器を組合せて用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(LALS-GPC)を用いて行った。計算ソフトウェアに旭テクネイオン(株)製 OmniSEC software を解析に使用し、昭和電工(株)製ポリスチレンゲルカラム Shodex KF-806M, 旭テクネイオン(株)製 Viscotek Model 270 光散乱検出器, ジーエルサイエンス(株)製 GL Sciences RI Model 504 屈折率検出器を備えた(株)島津製作所製 Shimadzu LC-10AD chromatograph を用いて 40°C, THF 中、流速 1.0 mL/min で測定した。核磁気共鳴(NMR) スペクトルの測定は、JEOL ECX-500 スペクトルメーターを使用し、内部標準にテトラメチルシラン(TMS)を用いて、トルエン- d_8 中、室温で行った。マトリクス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOF-MS) は、337 nm の窒素レーザーを取り付けた Bruker Daltonics autoflex spectrometer (リフレクトロン型)を用いて行った。質量スペクトルは50回の照射を積算して得た。Protein Calibration Standard I は質量スケールを校正するために内部標準として使用した。サンプルは、マトリックスとして1,8,9-トリヒドロキシアン

トラセン (ジスラノール) と添加塩としてトリフルオロ酢酸を用いて, THF 中に溶解させた (ポリマーサンプル/ジスラノール/トリフルオロ酢酸ナトリウム=1/8/1 質量比). 示唆走査熱量分析 (DSC) は, 昇温速度と降温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で (株) リガク製 Rigaku Thermos Plus DSC 8230L を使用し, 窒素雰囲気下で行った. ガラス転移温度 (T_g) は第二昇温過程での熱容量の変化の midpoint の温度として測定した. 熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA) は, 窒素雰囲気下, 昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でリガク (株) 製 Rigaku TG-DTA 8078G1 を用いて行った. 熱分解温度は試料の 5% 重量損失の温度とした.

3 結果と考察

3.1 かさ高い置換基を有するジビニルエーテル **1** のリビングカチオン環化重合

かさ高い置換基を有するジビニルエーテル **1** を, 0°C , トルエン溶媒中で $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ 開始剤系を用いて検討した. この開始剤系は, ビニルエーテルのリビングカチオン重合を室温のような温和な条件で起こすと知られている³²⁾. 分子間成長に対して環化を導く分子内成長を促進するため, 比較的低いモノマー初濃度 ($[\text{M}]_0=0.15\text{ M}$) を用いた^{19)~21),24)}. Figure 1 に, **1** の重合に対して時間-重合率曲線 (A), 生成したポリマーの M_n (B) および M_w/M_n (C)

と重合率の関係, そして重合率, M_n と M_w/M_n とともにポリマーの分子量分布 (MWD) 曲線 (D) を示す. **1** の反応は 3 時間で重合率約 94% に達し, ポリマーの M_n は重合率とともに増加し, 多分散度 (M_w/M_n) は, 1.4 程度であり, 生成ポリマーは溶媒に完全に可溶であった.

重合の初期 (conversion=29%) で得られた poly(**1**) の ^1H NMR スペクトルを Figure 2(B) に示す. ポリ (ビニルエーテル) 主鎖 (a, b, k, と l), オキシエチレン単位 (c, d, i, と j), ベンゼン環 (f と h), *t*-ブチル置換基 (e と g) のシグナルとともに, 反応しなかったビニルエーテルのメチンプロトン (6.5 ppm で k') の非常に小さいシグナルが観測された. 主鎖のメチン基 (b と k) と側鎖のメチレン基 (c, d, i, と j) に由来するすべての吸収 (δ 3.0~5.2 ppm) とビニルエーテルのメチンプロトン (k') の強度比に基づいてポリマー中の未反応ビニル基の含量 (ビニル基含量) を求めると, 1.3 mol% であった (ここで, もしビニル基含量が 100 mol% であれば, それぞれのポリマーの繰返し単位に一つの未反応ビニル基が存在することを意味する). 言い換えると, poly(**1**) の環化率は約 99% だった. この値は, 前報のかさ高い置換基を有していないジビニルエーテルのカチオン環化重合で報告されている環化率よりも高い値だった²⁷⁾. これは, 側鎖に二つのかさ高い置換基を導入することにより, 分子間成長反応が抑制されたためだと考えられる²⁰⁾. しかし

Figure 1. Polymerization of **1** with $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ in toluene at 0°C : $[\text{1}]_0 = [\text{1}]_{\text{first addition}} = [\text{1}]_{\text{second addition}} = [\text{1}]_{\text{third addition}} = 0.15\text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 5.0\text{ mM}$; $[\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}]_0 = 60\text{ mM}$; $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = 1.0\text{ M}$. (A) Conversion vs. time; (B) M_n vs. conversion; (C) M_w/M_n vs. conversion; (D) GPC traces of the polymerization products.

ながら、**1**の本重合系の環化重合では、環状繰返し単位を生成する分子内成長反応だけでなく、ポリマー側鎖に未反応のビニル基を与える分子間成長反応もごくわずかに起こっていることが示された。また、**1**の構造は非対称であるため、 ^1H NMR スペクトルを測定すると二種類のビニル基のピークが見られた (Figure 2(A)). poly(**1**)の未反応ビニル基のピークは、モノマー **1** のビニル基のピーク位置と比較すると、k のピークのみが見られ、

Figure 2. ^1H NMR spectra (in toluene- d_8) of **1** (A), the product obtained by the polymerization of **1** with $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ in toluene at 0°C (B): $[\textbf{1}]_0 = 0.15\text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 5.0\text{ mM}$; $[\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}]_0 = 60\text{ mM}$; $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = 1.0\text{ M}$; monomer conversion = 29%; $M_n = 2740$; $M_w/M_n = 1.41$; vinyl content = 1.3 mol % and (C): $[\textbf{1}]_0 = 0.15\text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 5.0\text{ mM}$; $[\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}]_0 = 60\text{ mM}$; $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = 1.0\text{ M}$; monomer conversion = 94%; $M_n = 7440$; $M_w/M_n = 1.38$; vinyl content = 0 mol %.

Figure 2 に示すような構造であると考えられる²⁰⁾. 高重合率 (conversion=94%) で得られた poly(**1**) の ^1H NMR スペクトルを Figure 2(C) に示す. 高重合率で得られた poly(**1**) の ^1H NMR スペクトルは、同様にポリマー由来の一連のピークを示した. しかし、重合初期には見られていた未反応ビニル基のピークは、高重合率では見られなかった. したがって、重合初期に形成したポリマー中の未反応ビニル基は重合の間に消費されたと考えられる^{19)~22)}. または、成長ポリマー鎖が高分子量体になり、ポリマー鎖全体の立体障害により環化率が上昇したためと考えられる³³⁾.

生成ポリマーのより詳細な構造を、MALDI-TOF-MS によって解析した. Figure 3 に、**1** の重合において高重合率 (94%) で得られた生成物 $[M_n(\text{GPC})=7,440$, $M_w/M_n=1.38$, Figure 1] の MALDI-TOF-MS スペクトルを示す. 主ピークの分子量間隔は、モノマーのモル質量 (362.5) によく一致した. それぞれのピークの絶対分子量は、イオン化のために加えた添加塩の Na^+ と、 α 末端の開始剤セグメント $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})-]$ と、成長末端と停止剤メタノールとの反応によって生じる ω 末端のメトキシ基 ($-\text{OCH}_3$) を有する poly(**1**) の分子量計算値とよく一致した. たとえば、poly(**1**) のおもなピークの一つ、ピーク a (7,403.7 g/mol) は、分子量の計算値 (7,405.2, $n=20$) とほぼ一致した. また、図中に示すように、もしポリマー中の未反応ビニル基が成長しているポリマー末端と反応したとすると、分岐構造が生じて α 末端と ω 末端が増えるため、たとえば、図中に示すところにピークが現れることになる. しかし、そのようなピークが見られないため、そのような分岐ポリマーは存在してもわずかなことがわかる.

この環化重合系のリビング性を確かめるために、ほぼ完全にモノマーが消費された反応溶液に新たにモノマーを添加した (最初の段階と当量; Figure 1). モノマー添加後も不溶性のポリマーは生成せず、重合系は均一溶液だった. そしてモノマー添加後のポリマーの

Figure 3. (Color online) MALDI-TOF-MS spectrum of the product obtained by the polymerization of **1** with $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ in toluene at 0°C (A): $[\textbf{1}]_0 = 0.15\text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 5.0\text{ mM}$; $[\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}]_0 = 60\text{ mM}$; $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = 1.0\text{ M}$; monomer conversion = 94%; $M_n = 7440$; $M_w/M_n = 1.38$.

Scheme 2. (Color online) The effect of bulky substituents on cyclopolymerization.

Scheme 3. (Color online) The effect of bulky substituents on synthesis of high-molecular-weight linear cyclopolymer.

MWD 曲線のピークトップは、はっきりと高分子量の方に移動した (Figure 1). さらに、**1** の重合によって得られた poly(**1**) の MWD 曲線は、モノマー添加後も比較的狭かった ($M_w/M_n=1.5\sim1.6$). これらの結果は、ジビニルエーテル **1** のリビング環化重合が起こっていることを示している. かさ高い置換基を有するジビニルエーテル **1** は、かさ高い置換基どうしの立体反発によってリビングポリマーとモノマーの分子間成長反応を抑制し、分子内環化成長反応を優先して起こしたことを示す (Scheme 2). したがって、**1** の重合は分岐や架橋構造をほとんどたない高環化リビングポリマーを生成したと考えられる.

poly(**1**) の繰返し環状単位の環員数は、分子内成長の様式によって決められる; head-to-tail 付加は十三員環を形成する (Scheme 1), そして head-to-head 付加は十二員環を形成する. これまでのジビニルエーテルのカチオン環化重合の研究においては、head-to-tail 付加によって分子内成長反応が起こることが報告されている^{12),13),21)}. **1** の本重合においても、同様に head-to-tail 付加で十三員環が生成していると推定される.

3.2 かさ高い置換基を有するジビニルエーテル **1** の高分子量環化ポリマーの合成: モノマー逐次添加と星型ポリマー化

ジビニルエーテル **1** の高分子量の環化ポリマーを得るために、モノマーの逐次添加と星型ポリマー化を検討した. モノマーの逐次添加では、**1** の重合をモノマー初濃度 $[M]_0=0.15\text{ M}$ で行い、新しいモノマー (最初の段階と当量) をほぼ完全にモノマーが消費された反応溶液に 3 回添加した (Scheme 1(ii)). モノマーの逐次添加によって得られたポリマーの MWD 曲線のピークは、反応が進む

につれて高分子量側に移動した (Figure 1). しかし、重合が進むにつれて、ポリマー MWD は広がった. モノマー添加 3 回目以降の重合中の重合率 390% では M_w/M_n は 3.4 になった. そして、重合率 399% では不溶性のポリマーが生じた (生成中の不溶部、 $\sim 11\text{ wt\%}$). しかし、言い換えると、モノマーの逐次添加により、**1** は重合率 390% まで溶媒に可溶性高分子量環化ポリマー ($M_n=48,300$) を合成することができた. 一方で、前報のかさ高い置換基を有していないジビニルエーテルのモノマー逐次添加実験では、モノマー添加 2 回目の重合中の重合率 244% で M_w/M_n は 14.6, 重合率 277% で不溶性のポリマーが生じた (生成中の不溶部、 $\sim 93\text{ wt\%}$)²⁷⁾. したがって、かさ高い置換基を導入することで、未反応ビニル基を生じる分子間成長反応が抑制され、分子内環化成長反応をより優先して起こすため、未反応ビニル基をほとんどたない高環化リビングポリマーを生成したと考えられる²⁰⁾. **1** の環化ポリマーは未反応ビニル基をほとんどたないため (Figure 2), 反応が進んでも分岐や架橋反応が起こりにくく、前報のかさ高い置換基を有していないジビニルエーテルの環化ポリマーよりも、より直鎖状の高分子量環化ポリマーを生成した (Scheme 3).

次に、環化ポリマーの成長末端と環化重合を起こさないジビニルエーテルとの反応でミクロゲルを生成させ星型ポリマー化することにより、溶媒に可溶性で高分子量の環化ポリマーを合成することを検討した. 架橋剤のジビニルエーテルには、二つのジビニルエーテル基の間の中央鎖にシクロヘキサジメチレン型の **2** とビスフェノール A 型の **3** を用いた. ジビニルエーテルモノマー **1** を、最初に 0°C , トルエン溶媒中で $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ 開始剤系を用いてリビ

Figure 4. (Color online) GPC traces of the products in the synthesis of star-poly(1) using monomer divinyl ether **1** and crosslinker divinyl ether **2** with $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ in toluene at 0°C : $[\mathbf{1}]_0 = 0.15\text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 5.0\text{ mM}$; $[\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}]_0 = 60\text{ mM}$; $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = 1.0\text{ M}$; $r = [\mathbf{2}]_0/[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 10$.

Figure 5. (Color online) GPC traces of the products in the synthesis of star-poly(1) using monomer divinyl ether **1** and crosslinker divinyl ether **3** with $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ in toluene at 0°C : $[\mathbf{1}]_0 = 0.15\text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 5.0\text{ mM}$; $[\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}]_0 = 60\text{ mM}$; $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = 1.0\text{ M}$; $r = [\mathbf{3}]_0/[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 10$.

ング環化重合させ、そして生じた直鎖状のリビング環化ポリマーを、 0°C 、トルエン溶媒中でジビニルエーテル **2** または **3** と反応させた (Scheme 1(ii)).リビング環化ポリマー成長末端に対する **2** または **3** の仕込みモル比 (r) は、 $r = [\mathbf{2}]_0/[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = [\mathbf{3}]_0/[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3]_0 = 10$ を用いた。Figure 4 と Figure 5 に、**2** とリビング poly(**1**) の反応過程における生成ポリマーの MWD の変化と **3** とリビング poly(**1**) の反応過程における生成ポリマーの MWD の変化を示す。まず、ジビニルエーテル **2** は、ミクロゲルの生成過程で3時間以内にほぼ消費され、溶媒に完全に可溶性星型環化ポリマー [star-poly(**1**) with **2**] を生成した。もともとの直鎖状環化ポリマーの MWD 曲線のピーク ($M_n = 8,200$) と比較して、生成ポリマーの MWD 曲線のピークは大きく高分子量側にシフトした ($M_n = 54,900$)。この MWD 曲線において、生成した星型ポリマーと未反応の直鎖状環化ポリマーの面積比より星型ポリマーの収率を求めると、78% であった (Figure 4)。これは、ジビニルエーテル **1** が腕

鎖となる環化ポリマーに未反応ビニル基をもたない高環化リビングポリマーを生成するため、架橋反応がほぼ成長末端のコア部分でのみ起き、星型環化ポリマーを生成することができたと考えられる (Scheme 4)。さらに、ミクロゲルの生成反応をより長くすると (6時間~48時間)、生成ポリマーの分子量は大きく増加していき、最終的に分子量10万を超える溶媒に完全に可溶性星型環化ポリマー (48時間) を合成できた。また、生成した星型ポリマーの収率は高収率 (91%) で、ポリマー MWD は単峰性、 M_w/M_n は 1.5~1.7 と比較的狭かった。

ジビニルエーテル **3** を同様な反応条件下でリビング環化ポリマー成長末端に対して反応させると、Figure 5 に示すように、**3** はミクロゲルの生成過程で6時間以内にほぼ消費され、溶媒に完全に可溶性星型環化ポリマー [star-poly(**1**) with **3**] を生成した。もともとの直鎖状環化ポリマーの MWD 曲線のピーク ($M_n = 8,200$) と比較して、生成ポリマーの MWD 曲線のピークは大きく高分子量側にシフトした ($M_n = 37,000$)。この MWD 曲線において

Scheme 4. (Color online) The effect of bulky substituents on synthesis of star-shaped cyclopolymer.

て、生成した星型ポリマーと未反応の直鎖状環化ポリマーの面積比より星型ポリマーの収率を求めると、84%であった (Figure 5). したがって、**2** とリビング poly(**1**) の星型ポリマー化と同様、腕鎖となる環化ポリマーに未反応ビニル基をもたない高環化リビングポリマーを生成するため、架橋反応がほぼ成長末端のコア部分でのみ起き、星型環化ポリマーを生成することができたと考えられる (Scheme 4). さらに、ミクロゲルの生成反応をより長くすると (12 時間～48 時間)、生成ポリマーの分子量は大きく増加していき、最終的に分子量 8 万を超える溶媒に完全に可溶な星型環化ポリマー (48 時間) を合成できた。また、生成した星型ポリマーの収率は高収率 (86%) で、ポリマー MWD は単峰性、 M_w/M_n は 1.6～1.8 と比較的狭かった。一方で、前報の、かさ高い置換基を有していないジビニルエーテルの星型ポリマー化の実験においては、MWD 曲線の高分子量側に大きな肩が見られ、分子量分布が広く、最終的にはゲル化するという結果が得られた²⁷⁾。これは、かさ高い置換基を有していないジビニルエーテルの環化ポリマーは、環化率が 95% 程度であり、分岐構造を多くもつ環化ポリマーが星型環化ポリマーのコアを結合する架橋剤のように働き、架橋構造を有する不溶性の星型環化ポリマーを生成したと考えられる。本研究で用いたかさ高い置換基を有するジビニルエーテルの環化ポリマーの環化率は約 99% であり、分岐構造はより少なく、前報で見られた星型ポリマーどうしの架橋反応は起こりにくく、より分子量分布の狭い星型ポリマーが得られたと考えられる。

GPC によりポリスチレン換算で求めた星型ポリマーの M_n の値は、星型ポリマーの小さい流体力学的体積のため、一般に真の分子量よりも低く見積もられる。そこで、星型ポリマーの腕鎖の本数は、LALS-GPC によって測定した star-poly(**1**) とその腕鎖ポリマーの絶対分子量によって求めた、ジビニルエーテル **2** を用いて 12 時間のミクロゲル生成反応によって生成した star-poly(**1**) with **2** ($M_n=71,600$, Figure 4) は、LALS-GPC によって測定された M_n の値が 278,000 であり、腕鎖である poly(**1**) ($M_n=8,200$, Figure 4) は、LALS-GPC によって測定された M_n の値が 15,200 であった。これらの値に基づきこの星型環化ポリマー [star-poly(**1**) with **2**] の腕鎖の本数を求める

Table 1. Thermal properties of the cyclopolymer^{a)}

Polymer	$M_n^b)$	$M_w/M_n^b)$	T_g (°C) ^{c)}	T_d (°C) ^{d)}
Poly(1) ^{e)}	8,550	1.24	125	350
Poly(1) ^{f)}	18,500	1.53	134	361
Poly(1) ^{g)}	31,100	1.84	135	358
Star-poly(1) with 2 ^{h)}	95,900	1.50	132	353
Star-poly(1) with 3 ⁱ⁾	52,500	1.58	124	364

^{a)} Polymerizations were carried out with $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ in toluene at 0°C. ^{b)} Measured by GPC with polystyrene calibration. ^{c)} Measured by DSC on second heating scan. ^{d)} Measured by TG-DTA with 5% weight loss. ^{e)} Purified by reprecipitation (Figure 1; $M_n=7,440$; $M_w/M_n=1.38$). ^{f)} Purified by reprecipitation (Figure 1; $M_n=17,800$; $M_w/M_n=1.64$). ^{g)} Purified by reprecipitation (Figure 1; $M_n=29,100$; $M_w/M_n=2.05$). ^{h)} Purified by reprecipitation (Figure 4; $M_n=71,600$; $M_w/M_n=1.62$). ⁱ⁾ Purified by reprecipitation (Figure 5; $M_n=48,100$; $M_w/M_n=1.66$).

と [腕鎖の本数=星型ポリマーの M_n (LALS-GPC)/[腕鎖ポリマーの M_n (LALS-GPC)+196.29 (**2** の分子量)×10], 約 16 本であることがわかった。同様に、ジビニルエーテル **3** を用いて 12 時間のミクロゲル生成反応によって生成した star-poly(**1**) with **3** ($M_n=48,100$, Figure 5) は、LALS-GPC によって測定された M_n の値が 108,000 であり、腕鎖である poly(**1**) ($M_n=8,200$, Figure 5) は、LALS-GPC によって測定された M_n の値が 15,200 であった。これらの値に基づきこの星型環化ポリマー [star-poly(**1**) with **3**] の腕鎖の本数を求めると [腕鎖の本数=星型ポリマーの M_n (LALS-GPC)/[腕鎖ポリマーの M_n (LALS-GPC)+368.47 (**3** の分子量)×10], 約 6 本であることがわかった。

3.3 環化ポリ (ジビニルエーテル **1**) の熱的性質

Table 1 に得られた直鎖状の環化ポリマー poly(**1**) と星型環化ポリマー star-poly(**1**) の熱的性質を示す。直鎖状環化ポリマーである poly(**1**) の T_g は、 M_n が 8,550 で 125°C, M_n が 18,500 で 134°C, M_n が 31,100 で 135°C だった。架橋剤に **2** を用いて合成した星型環化ポリマーである star-poly(**1**) with **2** ($M_n=95,900$) の T_g は 132°C, 架橋剤に **3** を用いて合成した星型環化ポリマーである star-poly(**1**) with **3** ($M_n=52,500$) の T_g は 124°C だった。十三員環と推定される比較的柔軟なクラウンエーテル状の大環状構造から成るにもかかわらず、得られた各種の環化ポ

リマーの T_g は比較的高かった。主鎖に環構造繰返し単位を有する環化ポリ(ジビニルエーテル)の T_g は、これまでも高い T_g を有することが報告されている^{21)~24),27)}。また、ここで合成された各種 poly(**1**) の T_g の違いは、おもに、分子量の違いによると考えられる。ただし、架橋剤に **3** を用いて合成した星型環化ポリマーである star-poly(**1**) with **3** の T_g が、 M_n が 52,500 と高分子量体にもかかわらずやや低めなのは、マイクロゲルコアが屈曲性のあるビスフェノール A 単位を中央鎖に有する架橋剤 **3** から成るからと考えられる。

直鎖状環化ポリマーである poly(**1**) ($M_n=8,550\sim31,100$) の熱分解温度 (T_d ; 5% 重量損失) は、 $350\sim361^\circ\text{C}$ だった。架橋剤に **2** を用いて合成した星型環化ポリマーである star-poly(**1**) with **2** の T_d は 353°C 、架橋剤に **3** を用いて合成した星型環化ポリマーである star-poly(**1**) with **3** の T_d は 364°C だった。いずれの poly(**1**) も高い熱的安定性を有していることがわかった。

4 結 論

かさ高い置換基を有するジビニルエーテル **1** のリビングカチオン環化重合を、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCH}_3/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ 開始剤系を用いて達成した。ジビニルエーテルにかさ高い置換基を導入することによって、高環化率の環化ポリマーを合成した。そのリビング環化ポリマーを含む重合系を用いて、モノマー逐次添加と星型ポリマー化により、高分子量の環化ポリ(ジビニルエーテル **1**) を合成した。得られた高分子量環化ポリマー poly(**1**) は、高い T_g と高い耐熱性を有することがわかった。

文 献

- G. B. Butler and F. L. Ingley, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 895 (1951).
- G. B. Butler and R. J. Angelo, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3128 (1957).
- G. B. Butler, "Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization", Marcel Dekker, New York (1992), pp 1-127, and pp 279-339.
- T. Kodaira and H. Tanahashi, *Macromolecules*, **22**, 4643 (1989).
- T. Kodaira, M. Urushisaki, M. Usugaya, K. Ohora, and M. Okumura, *Macromolecules*, **27**, 1320 (1994).
- M. Urushisaki, T. Kodaira, T. Furuta, Y. Yamada, and S. Oshitani, *Macromolecules*, **32**, 322 (1999).
- T. Kodaira, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 627 (2000).
- T. Hashimoto, T. Kanai, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 675 (1998).
- T. Hashimoto, M. Mishima, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1931 (1999).
- T. Hashimoto, M. Ohashi, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4002 (2002).
- T. Hashimoto, T. Nakamura, S. Tanahashi, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3729 (2004).
- G. B. Butler and Q. S. Lien, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **22**, 54 (1981).
- G. B. Butler and Q. S. Lien, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, **195**, 149 (1982).
- J. Bartulin, M. Parra, A. Ramirez, and H. Zunza, *Polym. Bull.*, **22**, 33 (1989).
- R. Rodenhouse, V. Percec, and A. E. Feiring, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **28**, 345 (1990).
- T. Kakuchi and K. Yokota, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **48**, 1106 (1990).
- K. Yokota, M. Matsumura, K. Yamaguchi, and Y. Takada, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 721 (1983).
- T. Kakuchi, K. Aoki, O. Haba, and K. Yokota, *Polym. J.*, **25**, 839 (1993).
- M. S. Rahman, T. Hashimoto, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 281 (2003).
- T. Hashimoto, K. Watanabe, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3373 (2004).
- T. Hashimoto, H. Takagi, Y. Hasegawa, H. Matsui, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 952 (2010).
- K. Morita, T. Hashimoto, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2445 (2013).
- K. Morita, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, and T. Hashimoto, *Mem. Grad. Eng. Univ. Fukui*, **61**, 83 (2013).
- T. Hashimoto, H. Matsui, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **53**, 1094 (2015).
- W. E. Gibbs and J. M. Barton, "In Kinetics and Mechanisms of Polymerization", Vol 1, Vinyl Polymerization, G. E. Ham, Ed., Marcel Dekker, New York, (1967), Chapter 2, pp 59-138.
- G. Smets, P. Hous, and N. Deval, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 4825 (1964).
- T. Niwa, T. Hashimoto, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 215 (2017).
- S. Kanaoka, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **24**, 2309 (1991).
- T. Shibata, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7497 (2006).
- T. Imaeda, T. Hashimoto, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 1796 (2013).
- R. Okunaga, T. Hashimoto, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 333 (2016).
- S. Aoshima, H. Oda, and E. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2407 (1992).
- A. Matsumoto, T. Nakane, and M. Oiwa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 699 (1983).

[Original Papers]

Living Cationic Cyclopolymerization of Divinyl Ether with Bulky Substituents: Synthesis of High-Molecular-Weight Cyclopolymers and Star-Shaped Cyclopolymers Takahiro NIWA^{*1}, Takafumi YAMAMOTO^{*1}, Tamotsu HASHIMOTO^{*1}, Michio URUSHISAKI^{*1}, and Toshikazu SAKAGUCHI^{*1}^{*1}*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, University of Fukui (3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan)*

Living cationic cyclopolymerization of 1,2-bis(2-vinyloxyethoxy)-3,5-di-*tert*-butylbenzene (**1**) was investigated with the CH₃CH(O*t*Bu)-OCOCH₃/Et_{1.5}AlCl_{1.5}/CH₃COOEt initiating system in toluene at 0°C. All the reactions proceeded quantitatively to give gel-free polymers, soluble in organic solvents. The number-average molecular weight (M_n) of the polymers increased in direct proportion to monomer conversion and further increased on addition of a fresh monomer feed to the almost completely polymerized reaction mixture, indicating that living cyclopolymerization of **1** occurred. The content of unreacted vinyl groups in the produced soluble polymers was less than ~2 mol%, and therefore, the degree of cyclization of the polymers was determined to be over ~98%. Preparation of high-molecular-weight cyclopoly(**1**) was achieved by sequential monomer addition to the living polymerization system and polymer linking reaction of living cyclopoly(**1**) leading to star-shaped polymers. Glass transition temperature (T_g) of linear cyclopoly(**1**) ($M_n = 18,500$) was 134°C and T_g of star-shaped cyclopoly(**1**) ($M_n = 95,900$) was 132°C, and thermal decomposition temperatures (T_d s) of these cyclopoly(**1**) were over 350°C, indicating their high thermal stability.

KEY WORDS Cationic Polymerization / Living Polymerization / Cyclopolymerization / Divinyl Ether / Cyclopolymer / Star-Shaped Polymer / Bulky Substituent /

(Received January 23, 2019; Accepted February 18, 2019; Advance Publication April 16, 2019) [Kobunshi Ronbunshu, **76**, 216—225 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan