

平成 26 年度 工系創成的研究賞 受賞者

〔研究者〕



氏名 石曾根 隆 (いしぞね たかし)

所属 有機・高分子物質専攻

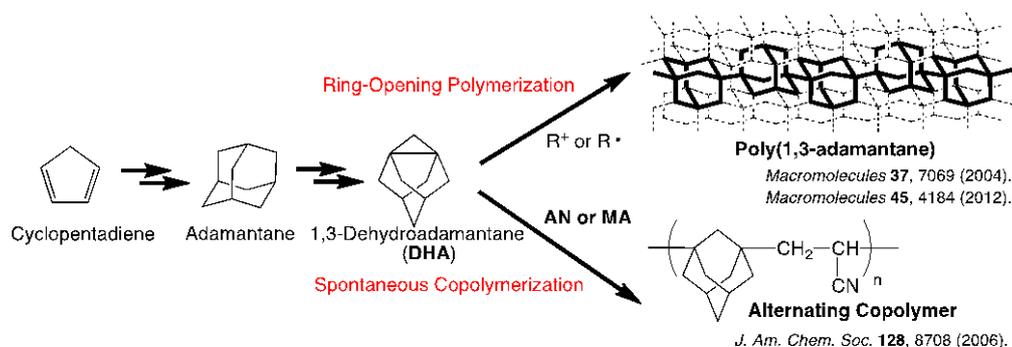
職名 教授

〔タイトル〕

1,3-デヒドロアダマンタン類の開環重合による高耐熱性ポリアダマンタン類の合成

〔背景〕

本研究では、特徴ある分子構造を有する新規 1,3-デヒドロアダマンタン(DHA)類の開環重合により、アダマンタン-1,3-ジイル骨格を主鎖中に含有する単独重合体および共重合体を合成することを、第一の目標としている。特に DHA 類を交互共重合体の出発原料として捉え、反応性、自発的重合性の詳細な検証を行うことは学術的にも非常に重要であると考えている。第二の目標として、生成した新規ポリマー類の構造解析と様々な物性値の評価を行い、分子鎖へのアダマンタン環の導入効果について包括的に議論する。こうしたアダマンタン誘導体やアダマンタン含有高分子の利用・開発を進めることは、先端材料の開発という視点からばかりでなく、無駄に焼却処分されている石油 C5 留分の有効利用(スキーム中のシクロペンタジエン)に寄与し、「低環境負荷」や「持続可能なものづくり」にとっても非常に重要だと考えられる。



〔目的〕

本研究では、高い分子内歪みを有する[3.3.1]プロペラン誘導体である新規 1,3-デヒドロアダマンタン(DHA)類の開環重合により、アダマンタン骨格を有するポリ(1,3-アダマンタン)類を合成することを目的とする。かさ高く剛直なアダマンタン環に由来する高い化学的安定性や熱的安定性、高いガラス転移温度、紫外光領域透明性、低誘電率などを兼ね備えた、従来にない耐熱性高分子材料の創製が期待される。これまでに、電子密度の高い DHA 類と、 π 電子密度の低い極性ビニルモノマー(アクリロニトリルやアクリル酸エステル)とを混合すると、自発的な共重合反応が開始され、交互性の高い共重合体が得られることを見出している。本研究では、この自発的交互共重合を利用して、アダマンタン-1,3-ジイル骨格を主鎖に交互に有する新規ポリマー類を合成することも検討する。

〔研究計画概要〕

1) 1,3-デヒドロアダマンタン誘導体の開環重合と生成ポリマーの構造解析

各種のラジカル活性種またはカチオン種(求電子剤)、アニオン種(求核剤)と各種 DHA との反応を行い、広範な条件下における DHA 類の開環反応性・開環重合性を探索する。得られた単独重合体や共重合体の構造、分子量解析を、NMR、IR、GPC、MALDI-TOF-MS、LS、X線解析などの測定手段を用いて行う。また、DSC、TGA、偏光顕微鏡、UV、誘電率測定などを行い、生成物の熱的および化学的安定性、光学的、電気的性質などを解析する。

2) 1,3-デヒドロアダマンタン誘導体の自発的共重合による交互共重合体の合成

DHA 類は電子密度が非常に高く、アクリロニトリルや(メタ)アクリル酸エステル、*N*-フェニルマレイミドなどの電子求引性基によって活性化された極性ビニルモノマーと室温で混合しただけで、自発的な共重合反応が開始され、交互性に富んだ共重合体を与えることを見出している。本研究では DHA 類と様々な機能性ビニルモノマー類との共重合反応を検討し、新規ポリマーの合成を行う。相手モノマーの適切な選択によって交互共重合体が得られることから、主鎖中にアダマンタン環(アダマンタン-1,3-ジイル骨格)と機能性ビニルモノマー類に由来する塩基性や酸性官能基、液晶性ユニット、親水性ユニットなどを正確に配列させることが可能である。共重合モノマー類から得られる単独重合体と比較して考えると、アダマンタン環の導入効果によりガラス転移温度や分解開始温度が大きく上昇することが予想され、単独重合体の物性の大きな改質、特に熱安定性の向上が期待される。

