

研究成果報告書

研 究 題 目		高機能光通信用材料への応用を志向したフッ素化 ポリオレフィンの合成手法の開発	実 施 年 度 2017-2018 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学大学院 工学研究院 応用化学専攻	
	氏 名	田中 亮	印

1. 研究の目的・背景

フッ素ポリマーは、撥水性・耐薬品性・電気絶縁性に優れた重要な化合物である。なかでも環状構造を有するフッ素ポリマーは非晶性であり、可視から赤外領域にかけての透明性が高く低屈折率であることから光ファイバーなどの通信用材料に応用されている。しかし、このようなフッ素樹脂は比重が通常のポリオレフィンと比較して極端に高い、溶液塗布によるコーティングのための媒質が環境負荷の大きいフッ素系溶媒に限られる、耐熱性が 100° C 程度と低い、といった問題を抱えており、輸送コストや環境への影響、材料としての適用範囲の観点から改善の余地を残している。

一方、脂環構造を鎖内に有するシクロオレフィンポリマーは、軽く、通常の有機溶媒に可溶で、組成を制御することで耐熱性も向上させることができるため、車載用光ファイバーへの応用が期待されている。主鎖に脂環構造、側鎖にフッ素置換基を導入したポリマーが合成できれば、フッ素ポリマーの撥水性や低屈折率とシクロオレフィンポリマーの軽量性・耐熱性両方の利点を持つ新しい材料となり得る。

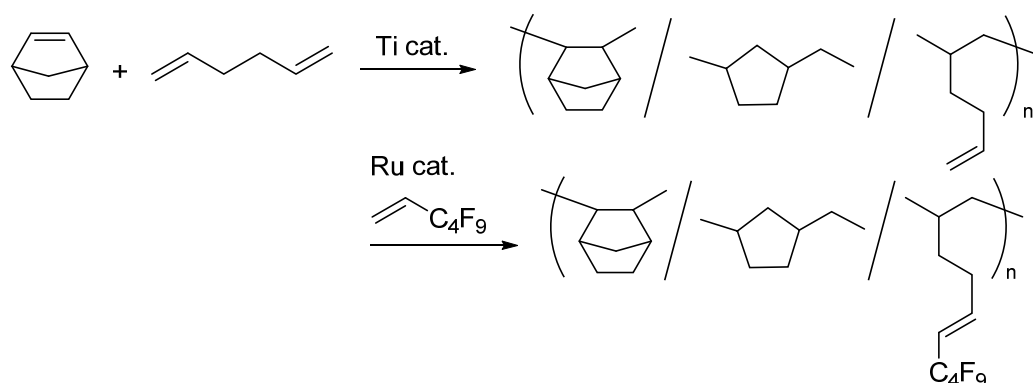
近年、申請者らはノルボルネンと 1,5-ヘキサジエンの共重合によって末端ビニル基を側鎖に有するシクロオレフィンポリマーの合成に成功した。このポリマーはクロロホルムやトルエン、THF といった汎用的な有機溶媒に可溶であり、分子量も数万程度と高いため溶液塗布によるフィルム成形が可能である。また、ガラス転移温度も 300°C 以上と非常に高く、十分な耐熱性を有している。

本研究では、まず先行研究で得られたビニル基含有シクロオレフィンポリマーの分子量や側鎖の含有量を制御する検討から始め、その後オレフィンメタセシス反応によるフルオロアルキル基の導入を検討することで、フッ素官能基を側鎖に有するシクロオレフィンポリマーの効率的合成法を開発した。また、当初の計画に加え、別のフッ素化シクロオレフィンポリマーの合成手法として、フルオロアルキル基を有するノルボルネン誘導体の直接重合についても検討した。

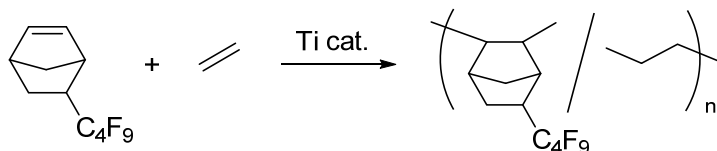
2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

脂環構造を有する含フッ素ポリオレフィンの合成のため、まず末端ビニル基導入量が制御されたシクロオレフィン共重合体の合成技術の確立を目指した。ノルボルネンと 1,5-ヘキサジエンをチタン錯体触媒存在下、様々な仕込み比で共重合させたところ、分子量が数万程度の共重合体を得られ、ビニル基の量は最大 9.4 mol%まで制御することが可能であった。得られたポリマーは THF やクロロホルム、トルエンなど一般的な溶媒に可溶であり、1,5-ヘキサジエンによる架橋反応はほとんど起こっていないことも分かった。1,7-オクタジエンを用いた場合は架橋ポリマーが得られるので、モノマーの側鎖の長さが架橋の有無に大きく影響することも分かった。これらの共重合体のガラス転移温度も、1,5-ヘキサジエンの仕込み比によって 300°C 以上から 100°C 以下まで自在に制御可能であった。

続いて、シクロオレフィン共重合体に対して過剰量のパーフルオロ 1-アルケン存在下、Ru 触媒によるメタセシス反応を行うことで、高収率で含フッ素ポリマーを得ることも成功した。0.7 mol%の含フッ素オレフィンの導入によって水接触角が約 2 度上昇し、フッ化アルキル基の導入効果でポリマーの疎水性が上昇したことも分かった。



本研究は 1 年目終了時点で既に想定以上の進捗があったため、ノルボルネン骨格にフルオロアルキル基が置換したモノマーの直接重合についても試みた。シクロペンタジエンとパーフルオロ 1-アルケンの Diels-Alder 反応によってフッ化アルキル基を有するノルボルネンを合成し、重合に用いた。単独重合やプロピレンとの共重合は進行しなかったが、エチレンとの共重合において最大 7.6 mol% (48 wt%)のシクロオレフィンモノマーが取り込まれ、半結晶性のポリマーが得られた。



3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費：41 万円(油回転真空ポンプ 3 台)

消耗品費：72 万円(試薬類：32 万円、NMR 溶媒：25 万円、その他 15 万円)

旅費：12 万円

合計 125 万円

本研究で合成したポリマーは溶解性に問題があり、解析のため種々の NMR 溶媒を検討する必要があった。そのため、学術論文校正費として申請していた 5 万円を消耗品費に充てた。英文校正は利用しなくとも 2 編の学術論文を執筆することができたので、計画に支障はなかった。その他はほぼ予定通りに執行した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では 2 種類の方法を用いてフッ素置換基を有するシクロオレフィンポリマーの合成に成功した。オレフィンメタセシスを用いた合成法で得られたポリマーについては、十分な耐熱性を有するとともに、少量のフッ素置換基の導入によってポリマーの疎水性が確かに増大するという知見を得ることができた。今後は屈折率や複屈折など、光学特性に関する基礎データを収集し、どのような用途が適しているかを評価したい。

エチレンとフッ素置換ノルボルネンとの共重合で得られたポリマーは融点が 80~100°C 程度の半結晶性を示し、当初目標としていた高耐熱性ポリマーの合成手法として用いることはできないが、疎水性置換基を有する官能基化ポリエチレンとして見た場合、テフロンとポリエチレンの中間程度の疎水性を有するポリマーとして新たな応用が期待できる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

"1,5-ヘキサジエンをモノマーに用いたシクロオレフィン共重合体の官能基化"

田中 亮, 佐々木 茜, 竹中 拓磨, 中山 祐正, 塩野 毅,

高分子学会第 66 年次大会, 幕張メッセ, 千葉, 2017 年 5 月 29 日, 1Pf034

論文発表

1) Selective synthesis of highly soluble cyclic olefin copolymers with pendant vinyl groups using 1,5-hexadiene as a comonomer

Ryo Tanaka, Akane Sasaki, Takuma Takenaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono
Polymer, **136**, 109-113 (2018).

2) Synthesis of Fluorinated LLDPE Using Highly Active *ansa*-(Fluorenyl)(amido) titanium-Based Catalysts

Sun Yanjie, Chen Wang, Ryo Tanaka, Takeshi Shiono, Cai Zhengguo, *Submitted*.