

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 5月 31日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 広島大学大学院

職 名 准教授

氏 名 田中 亮



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

④

(1) テーマ

脂環構造の形成制御を鍵とする環境調和型高機能ポリマー材料の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2025年4月 ~ 2026年3月

(3) 本研究の目的

ノルボルネンのような石油由来の環状オレフィンを配位重合・開環メタセシス重合して得られるシクロオレフィンポリマーは、高い耐熱性を持つ非晶性のポリマーであり、車載レンズなどの光学材料から注射筒のような医療用途まで、多くの分野で重要な役割を果たしている。シクロオレフィンポリマーに類似する炭化水素構造を持つポリマーとして、 β -ピネンなどの植物由来の環状オレフィン・ジエンを重合して得られるポリマーも報告されている。このようなポリマーは、資源循環の観点からシクロオレフィンポリマーの代替材料としての価値が期待できるが、一般的に単独重合体のガラス転移温度がポリノルボルネンよりも低いことが問題である。

我々は最近、NMRを用いた解析により、カチオン重合によって得られたポリ(β -ピネン)のマイクロ構造が1,4-シクロヘキセニル構造と1,3-シクロヘキセニル構造の2種類で構成される、という直接的な証拠を得た(図1、*Macromolecules* **2024**, *57*, 9257)。ポリ(β -ピネン)は、最初に合成が報告されてから70年以上が経過しているが、このようなマイクロ構造の存在や、各構造が得られる機構の合理的な説明を与えた例はこれまでに無かった。このようなマイクロ構造の割合は用いる触媒の種類によって異なり、触媒のLewis酸性が弱い場合に1,4-シクロヘキセニル構造が増加してガラス転移温度が上昇することを見出している。

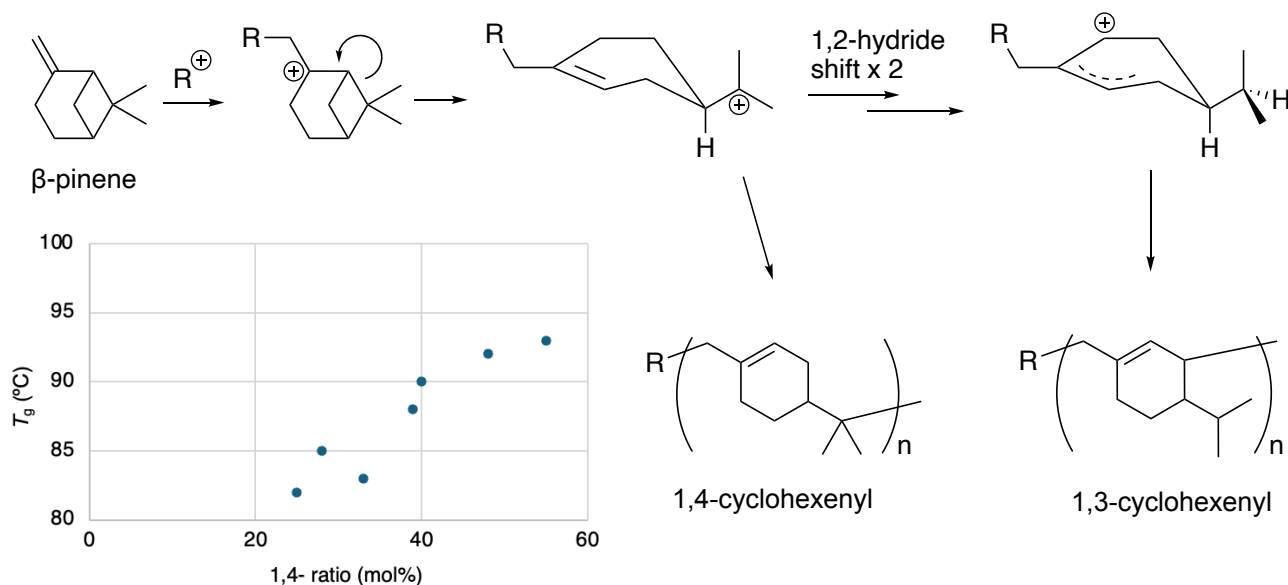


図1. β -ピネンのカチオン重合における各マイクロ構造の生成機構と熱的性質

また、我々は同様の触媒を用いた β -ピネンとイソブテンとの共重合も検討し、仕込み比に応じた β -ピネンの含有率の制御によって共重合体のガラス転移温度が制御可能であることも示している(*Catalysts*, **2024**, *14*, 402)。これらの知見から、 β -ピネン重合における触媒や組み合わせるモノマーを検討することで、植物由来成分を構造の一部に含みつつ、より高いガラス転移温度を示すシクロオレフィンポリマーが合成できると着想した。

そこで本研究では、他の環状構造を有するモノマー、例えばシクロペンタジエンやインデンを β -ピネンと共重合させることで、ガラス転移温度がシクロオレフィンポリマー並みとなる炭化水素ポリマーを合成することを目的とした。

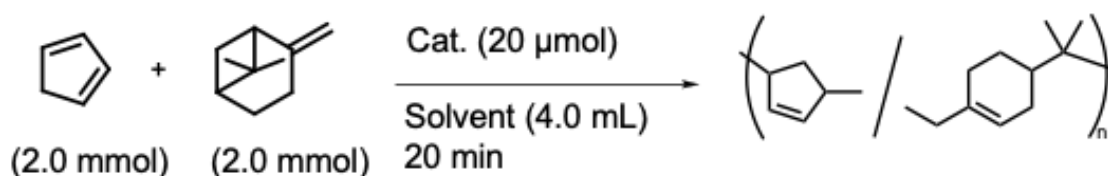
(4) 本研究の概要

各種ホウ素 Lewis 酸触媒を用いた、 β -ピネンとシクロペンタジエン・インデンなどの共重合を試みた。重合は低温で進行し、分子量1万程度の共重合体が高収率で得られた。重合溶媒の極性に応じて β -ピネン部分の規則性が変化し、それに伴って共重合体のガラス転移温度も変化することがわかった。ガラス転移温度はモノマーの導入によっても制御でき、特にインデンとの共重合においては、代表的なシクロオレフィンポリマーであるエチレン-ノルボルネン交互共重合体と同程度のガラス転移温度を有するポリマーが得られた。

(5) 本研究の内容及び成果

まず、 $B(C_6F_5)_3$ を触媒として用い、 β -ピネンとシクロペンタジエンとの共重合を試みた。

表1：シクロペンタジエンと β -ピネンとのカチオン共重合



run	Cat.	Solvent	Temp. (°C)	Yield (%)	M_n^a (10^3)	D_n^a	T_g^b (°C)	Content ^c Cp : Pin
1	$B(C_6F_5)_3$	Hexane	-20	28	5.0	2.5	95	52 : 48
2	$B(C_6F_5)_3$	CH_2Cl_2	-20	95	13	2.4	89	51 : 49
3	$B(C_6F_5)_3$	$C_6H_5NO_2$	r.t.	>99	16	3.9	80	52 : 48
4	DHBA	Hexane	-20	38	6.6	1.7	69	0 : 100

^a Determined by GPC calibrated with PS standards.

^b Determined by DSC. ^c Determined by 1H NMR.

共重合は極性溶媒中において特に高活性で進行し、ニトロベンゼン中室温においては短時間でほぼ定量的にポリマーが得られた。得られたポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトル(図 2)においては、5.7 – 5.5 ppm 付近にシクロペンタジエン由来のオレフィンプロトンのシグナル(H_c)が、5.4 ppm 付近にピネン由来の 1,3-シクロヘキセニル連鎖のオレフィンプロトンのシグナル(H_a)が、5.3-5.2 ppm 付近にはピネン由来の 1,4-シクロヘキセニル連鎖のオレフィンプロトンのシグナル(H_b)がそれぞれ観測され、これらの積分強度比から各モノマーの取り込み率を算出することができる。シクロペンタジエンにも 1,2-付加または 1,4-付加によって得られた連鎖が存在することが知られており、これらの連鎖の割合も触媒の Lewis 酸性によって制御できることが報告されている (*Macromolecules* 2001, 34, 3176)。しかし、これらの連鎖を区別できる 2-3ppm 付近のシグナルはポリ(β -ピネン)のシグナルと重なっており、正確なミクロ構造の割合を算出することは困難であった。低収率であったヘキサン中で得られたポリマー (Run 1)においても、シクロペンタジエンと β -ピネンの取り込み比はほぼ 1:1 であり、仕込み比どおりにポリマーが得られていることがわかった。

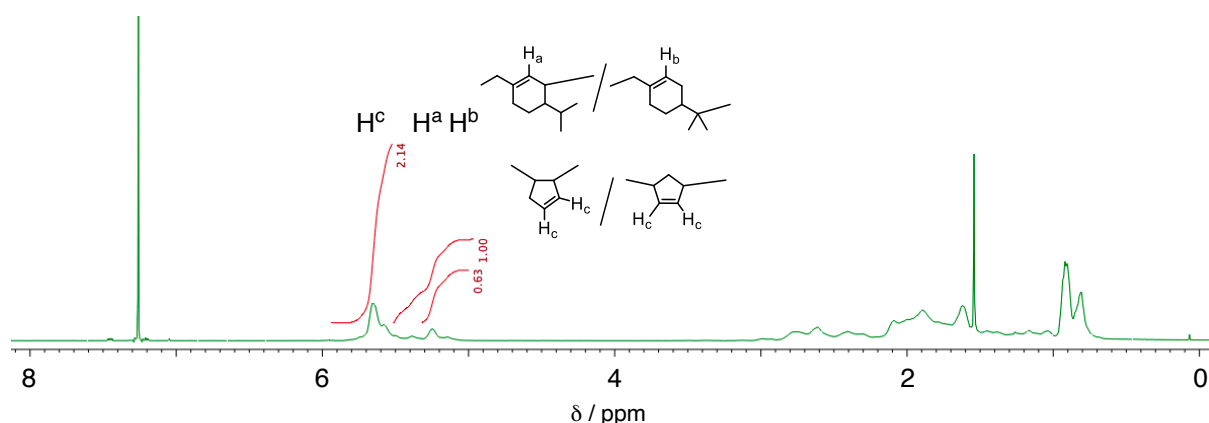
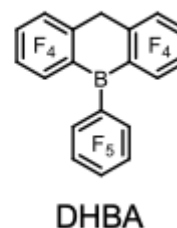


図 2. シクロペンタジエン/ β -ピネン共重合体の $^1\text{H NMR}$ スペクトル (Run 3, in CDCl_3 , 500 MHz).

また、 β -ピネン由来の連鎖における 1,4-および 1,3-シクロヘキセニル構造の割合は溶媒によって大きく影響を受け、高極性溶媒中で得られたポリマーほど 1,3-構造の割合が上昇した(表 2)。これは、 β -ピネンの単独重合においてみられた傾向と同じである。これに伴い、共重合体のガラス転移温度は、シクロペンタジエンの取り込み比がほぼ一定であるにもかかわらず、1,3-構造の割合上昇とともに低下し、その差は $15\text{ }^\circ\text{C}$ に達した。

表 2. シクロペンタジエン/ β -ピネン共重合体のミクロ構造とガラス転移温度の関係。

run	Solvent	Temp. ($^\circ\text{C}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	1,4 : 1,3
1	Hexane	-20	95	64 : 36
2	CH_2Cl_2	-20	89	42 : 58
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	r.t.	80	27 : 73



なお、 β -ピネンの重合において 1,4-構造の割合を高めるために有効であった、弱 Lewis 酸性の環状ホウ素化合物であるフッ素化ジヒドロボラントラセン(DHBA)を触媒として用いた場合には、 β -ピネンの単独重合体のみが得られた(run 4)。

④

他にも 1,3-シクロヘキサジエンやインデンとの共重合について検討し、対応する共重合体を得た (図 3)。1,3-シクロヘキサジエンの取り込み率はシクロペンタジエンよりも低く、得られた共重合体のガラス転移温度もほとんど上昇しなかった。また、ピネン部分の 1,3-連鎖の割合も他の共重合体より大きく、ポリマー成長速度自体の低下が示唆された。一方、インデンの共重合体は剛直な芳香環の導入により、エチレン-ノルボルネン交互共重合体に匹敵する高さのガラス転移温度を示した。

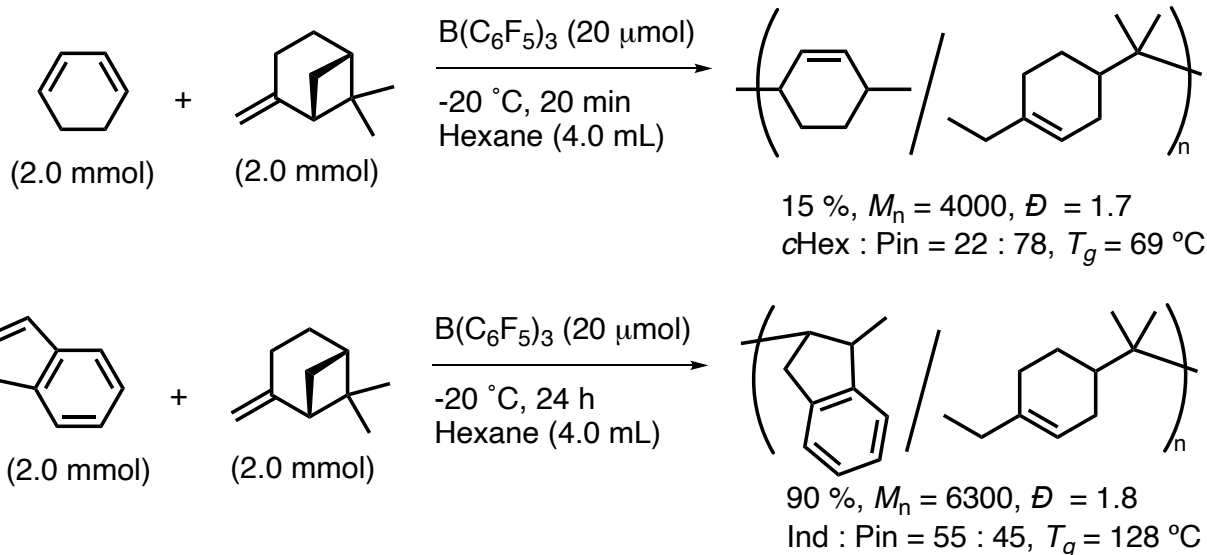


図 3. β -ピネンと各種環状モノマーとの共重合。

(6) 本研究の考察

本研究で、様々な炭化水素モノマーとピネンとの共重合体を得られ、ガラス転移温度を制御可能であることを見出した。特に、インデンの取り込みによって、ガラス転移温度が上昇した。ポリインデンは部分的に水素化することで、ガラス転移温度が段階的に(完全水素化で約 $70 \text{ } ^\circ\text{C}$)上昇することが知られている (*Macromolecules* **2003**, *36*, 71 など)ため、得られたポリマーのさらなる水素化によって高耐熱化が期待できる。また、得られたポリマーを透明材料として用いる際には、材料の複屈折を小さくすることが求められるが、芳香環の導入によって、複屈折を小さくできる可能性がある。

(7) 共同研究者 (所属機関名、役職、氏名)

なし

(8) 本研究の成果の公表先

植物由来モノマーとインデンのカチオン共重合による高耐熱性シクロオレフィンコポリマーの合成
 ○岡 大智・田中 亮、第 7 2 回高分子研究発表会(関西)、2026 年 7 月 14 日、Pa-42

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。