

分解性ビニルポリマーの開発

～リビング重合による分解前後の分子量の制御が可能～

【ポイント】

- ・七員環^{注1)}の新規環状チオアセタール^{注2)}を開発し、ビニルエーテル^{注3)}とのリビングカチオン共重合により、主鎖にチオアセタール結合を有する分子量の制御されたポリビニルエーテルの合成に成功した。
- ・ビニルエーテルのリビングカチオン重合^{注4)}は、主鎖中に生じたチオアセタール結合に挿入される形で進行し、チオアセタール結合間のポリビニルエーテルの長さも制御される。
- ・主鎖のチオアセタール結合は、金属塩や酸によって加水分解が可能であり、分解生成物として分子量の制御された低分子量のポリビニルエーテルを与えた。
- ・分解前のポリマーの分子量は、モノマーと開始剤^{注5)}の仕込み比により、分解後のポリマーの分子量は、ビニルエーテルと環状チオアセタールの仕込み比により、それぞれ自在に制御可能である。
- ・異なるビニルエーテルを2番目のモノマーとして添加することで、分解性を有するマルチブロックポリマー^{注6)}の合成も可能である。

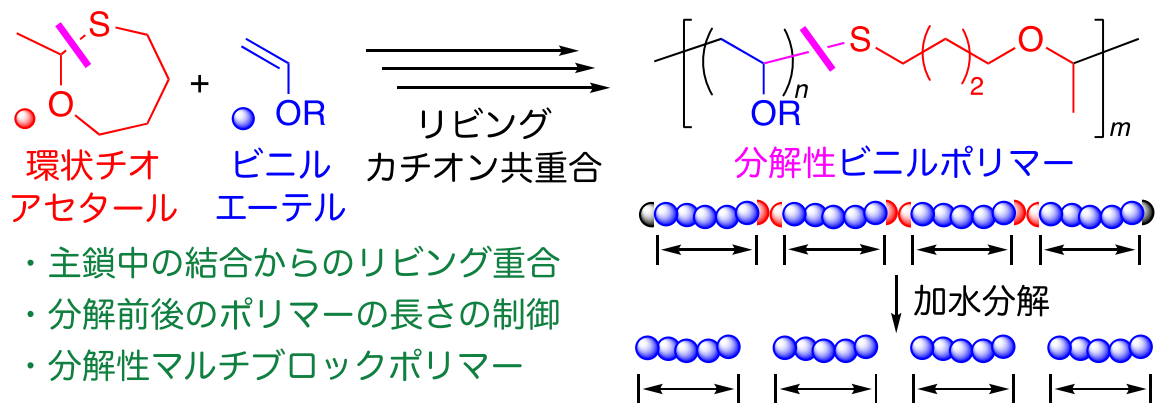
【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の内山 峰人 講師、上垣外 正己 教授は、国立大学法人東京工業大学物質理工学院の佐藤 浩太郎 教授らとともに、炭素—硫黄結合の可逆的活性化に基づくリビングカチオン重合を用いることで、分解前後の分子の長さが自在に制御可能な分解性ビニルポリマーの開発に成功しました。

近年、環境問題の観点から、分解性を有する高分子材料の開発が求められ、中でもビニルポリマー^{注7)}は、主鎖が安定な炭素—炭素結合から成り、長期間にわたって使用できる一方、分解性に乏しいため、適度な分解性をもつビニルポリマーの研究開発が学術的にも工業的にも重要となっています。

本研究では、硫黄を有する環状化合物を開環重合^{注8)}することにより生じる炭素—硫黄結合の間に、ビニル化合物を挿入する形でリビング重合を進行させることで、主鎖に分解性の炭素—硫黄結合をほぼ一定間隔で有するビニルポリマーの合成を可能としました。分解前後のポリマーの長さを制御できることで、ポリマー物性と分解物の制御が可能となり、環境適合型高機能性材料の開発につながると期待されます。

本研究成果は、2022年11月12日付ドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン速報版に掲載されました。



【研究背景と内容】

近年、さまざまな環境問題の観点から分解性ポリマーの研究開発が求められています。中でも、高分子材料として広く使われるビニルポリマーは、主鎖が安定な炭素—炭素結合から成るため長期間にわたって使用できる一方、分解性に乏しいため適度な分解性をもつビニルポリマーの研究開発が学術的にも工業的にも重要になっています。

ビニルポリマーに分解性を与える一つの方法として、ビニルモノマーを重合する際に、ヘテロ原子^{注9)}をもつ環状モノマーを加えて共重合させ、開環に伴い弱い炭素—ヘテロ原子結合を主鎖に導入する方法が最近注目を集めています。しかし、ビニルモノマーと有効に共重合する環状モノマーは限られています。さらに共重合が可能であっても、環状モノマーはビニルモノマーとの反応性に従ってポリマーに取り込まれるため、ヘテロ原子は、ビニルポリマーの主鎖に不規則に導入されるのがほとんどです。このため、炭素—ヘテロ原子結合を分解して生じる、分解生成物の分子の長さを制御することは困難です。

本研究では、環員数の異なる新規環状チオアセタールを合成し、七員環の環状チオアセタールがビニルエーテルとのカチオン共重合において高い反応性を示し、速く重合することを見出しました。生成ポリマーの分子量は、開始剤1分子から1分子のポリマー鎖が生じると仮定した理論値にほぼ一致し、重合がリビング的に進行し、ポリマー全体の長さを制御可能なことを明らかとしました（図1）。

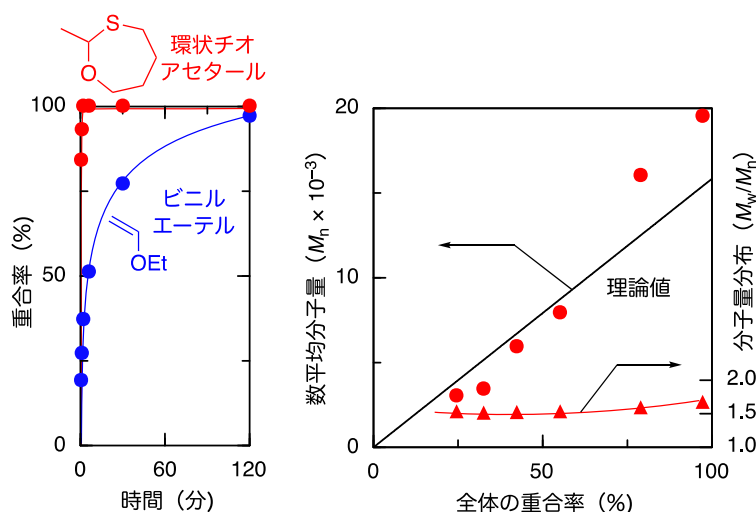


図1. 環状チオアセタールとビニルエーテルのリビングカチオン共重合。

また、ポリビニルエーテル鎖中に導入されたチオアセタール結合は、硝酸銀水溶液や酸性水溶液によって切断可能であり、低分子量のポリビニルエーテルになることを見出しました。生成した分解生成物の分子量分布は狭く、その分子量は、ビニルエーテルと環状チオアセタールの仕込み比から計算される値に、ほぼ一致することが分かりました。

さらに、開始剤、チオアセタール、ビニルエーテルの仕込み比を順に変化させて、一連の共重合体を合成し、分解前後のポリマーの分子量を測定しました。その結果、分解前のポリマーの長さは開始剤と全モノマー（ビニルエーテルと環状チオアセタール）の仕込み比により、また、分解後のポリマーの長さはビニルエーテルと環状チオアセタールの仕込み比により、自在に制御可能でした（図2）。

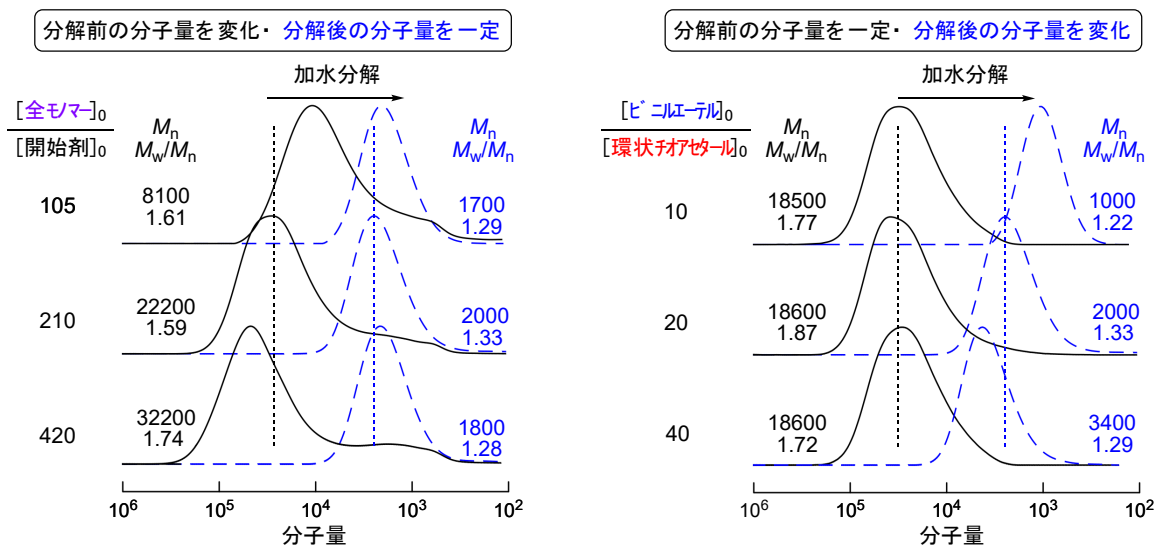


図2. 得られた共重合体の分解前後のサイズ排除クロマトグラフィー曲線。

この共重合反応では、環状チオアセタールの開環重合で、ポリマー主鎖中に生成したチオアセタール結合が、生長炭素カチオンとの交換連鎖移動機構^{注10)}によって可逆的に活性化され、主鎖内部から炭素カチオンが生じ、ここにビニルエーテルがリビング重合的に反応して、内部の鎖がほぼ均等に伸びていくことを明らかとしました（図3）。これにより、チオアセタール結合間の分子量が制御され、さらにチオアセタールでつながったポリマー全体の分子量も制御可能となりました。

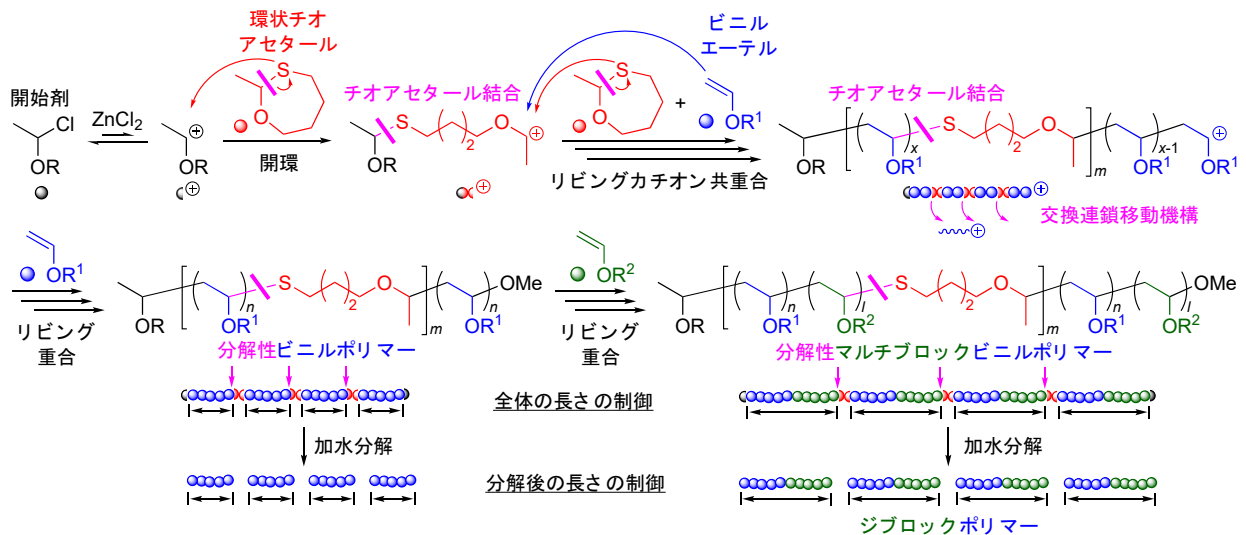


図3. 環状チオアセタールとビニルエーテルのリビングカチオン共重合による分解性ビニルポリマーおよび分解性マルチブロックポリマーの合成。

さらに、ビニルエーテルが消費された時点で、異なるビニルエーテルを添加すると、鎖の内部の各チオアセタール結合からブロック重合が進行し、マルチブロックポリマーがワンポット^{注11)}で合成可能なことを明らかとしました。マルチブロックポリマーは連結部のチオアセタール結合の分解により、分子量の制御されたジブロックポリマーへと変換可能なことも分かりました。

【成果の意義】

ビニルポリマーの主鎖に分解性の結合を一定間隔で導入可能な重合方法を、新規環状チオアセタールとビニルエーテルのワンポットでのリビングカチオン共重合により達成しました。これは、研究グループがこれまでに開発してきた可逆的連鎖移動機構によるリビングカチオン重合の分解性ポリマー設計への展開を示すと共に、この手法は他のリビング重合にも適用可能と期待されます。ポリマー分解物の分子量を制御できることは、分解性ポリマーの実用化においても重要な技術になると思われれます。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「ムーンショット型研究開発事業」と独立行政法人日本学術振興会科学技術研究費助成事業の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注1) 七員環：

化合物中に、環状に結合している原子が七つあるもの。

注2) チオアセタール：

$R^1O-C-SR^2$ (R^1, R^2 はアルキル基など)で表される化学構造。

注3) ビニルエーテル：

ビニル基にエーテル酸素が結合し、 $CH_2=CHOR$ (Rはアルキル基など)で表される

ビニル化合物。カチオン重合によりポリマーとなる。

注4) リビングカチオン重合：

正電荷（カチオン）の生長種が途中で失活しないで進行する重合反応で、ポリマーの分子量制御を可能とする重合反応。

注5) 開始剤：

モノマーと反応して重合反応を開始する試薬。

注6) マルチブロックポリマー：

ブロックポリマーは異なるポリマー鎖がブロックとしてつながった共重合体。マルチブロックポリマーは、ブロックがたくさんつながった共重合体。

注7) ビニルポリマー：

ビニル化合物を重合することで得られるポリマー。ビニル化合物は二重結合をもつ分子で、一般に $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （R は置換基）で表される。

注8) 開環重合：

環状の化合物が重合の生長種と反応して、環を開いてつながりポリマーが生成する重合反応。

注9) ヘテロ原子：

有機化学の分野において、分子に含まれる炭素および水素以外の原子。

注10) 交換連鎖移動機構：

連鎖移動は、ポリマーの生長種が他の化合物に移動する反応であり、移動するとそこからポリマー鎖が生長する。連鎖移動を可逆的にポリマー鎖間で交換する機構で速く起こすと、ポリマーの分子量を制御することができる。

注11) ワンポット：

一つの反応容器。複数の反応をワンポット（一つの容器内）で行うことができると簡便である。

【論文情報】

雑誌名：Angewandte Chemie International Edition

論文タイトル：Synthesis and Degradation of Vinyl Polymers with Evenly Distributed Thioacetal Bonds in Main Chains: Cationic DT Copolymerization of Vinyl Ethers and Cyclic Thioacetals

（主鎖にチオアセタール結合が均等に配置されたビニルポリマーの合成と分解：ビニルエーテルと環状チオアセタールのカチオン交換連鎖移動共重合）

著者：M. Uchiyama（講師）、Y. Murakami（大学院博士前期課程学生（研究当時））、K. Satoh（東京工業大学教授）、M. Kamigaito（教授）

DOI：10.1002/anie.202215021

URL：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202215021>