

硫黄—炭素二重結合の直接ラジカル重合の開発 ～さまざまなビニルポリマーへの分解性の付与～

【ポイント】

- ・硫黄—炭素二重結合(S=C)をもつチオアミド^{注1)}類を合成し、炭素—炭素二重結合(C=C)をもつビニル化合物^{注2)}とラジカル共重合^{注3)}することを見出した。
- ・チオアミド類は空气中で安定に取り扱い可能で、かつそのS=C結合はラジカル付加反応^{注4)}により共重合し、ビニルポリマー^{注5)}の主鎖に硫黄原子がチオエーテル結合^{注6)}として組み込まれることがわかった。
- ・ビニル化合物はスチレン^{注7)}、酢酸ビニル^{注8)}、アクリル酸エステル^{注9)}、アクリルアミド^{注10)}など工業的に利用されている広範囲のビニルモノマーが利用可能であった。
- ・リビングラジカル重合^{注11)}により、ポリマーの分子量の制御も可能であった。
- ・チオアミドの共重合により、ポリマーのガラス転移温度^{注12)}が上昇する一方、主鎖のチオエーテル結合に基づくさまざまな分解性ビニルポリマーの合成が可能となった。

【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渡邊 大展 助教、上垣外 正己 教授は、硫黄—炭素二重結合をもつチオアミドが、炭素—炭素二重結合をもつ広範囲のビニル化合物と直接ラジカル共重合することを見出し、さまざまなビニルポリマーへの分解性の付与に成功しました。

ラジカル重合は、広範囲のビニル化合物の重合を可能にし、さまざまな性質のポリマーを与えるため、工業的に最も広く利用されている重合法の一つです。しかしラジカル重合は、C=C以外の二重結合を重合するのは難しく、ポリマーの主鎖に炭素以外のヘテロ原子を直接組み込むことは困難でした。

本研究では、硫黄—炭素二重結合(S=C)をもつチオアミドの安定性と反応性に着目しラジカル重合を検討したところ、広範囲のビニルモノマーとラジカル共重合が可能であることを見出しました。これにより、主鎖に硫黄原子がチオエーテル結合で組み込まれたさまざまなビニルポリマーが合成可能なことがわかりました。主鎖にヘテロ原子^{注13)}が導入されたことで、ビニルポリマーの物性が変わり、分解性も付与され、新たなビニルポリマー材料の開発につながると期待されます。

本研究成果は、2023年4月21日付アメリカ化学会誌「J. Am. Chem. Soc.」のオンライン速報版に掲載されました。

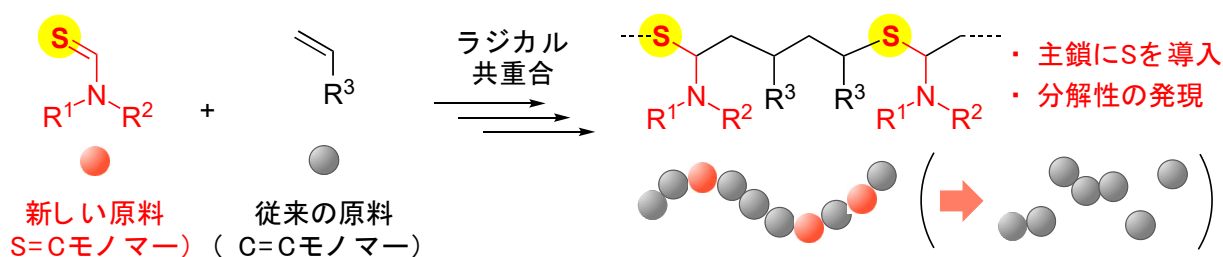


図:S=CモノマーとC=Cモノマーのラジカル共重合による分解性ポリマーの合成

【研究背景と内容】

ラジカル重合は、比較的容易に広範囲のビニル化合物の重合を可能にし、さまざまな性質のポリマーを与えるため、工業的に最も広く利用されている重合法の一つです。しかしラジカル重合では、C=C以外の二重結合を直接重合するのは難しく、ポリマーの主鎖に炭素以外のヘテロ原子を組み込む方法はこれまで限られていました。もしラジカル重合によってヘテロ原子をポリマー主鎖に導入する簡便な方法を新たに開発できれば、さまざまなポリマーの性質を変化させ、炭素—ヘテロ原子結合に基づく分解性を付与できると期待されます。

プラスチックの原料などに用いられるポリマーに適度な分解性を与えることは、近年、さまざまな環境問題の観点から注目されています。これまでラジカル重合においては、特定の環状モノマー^{注 14)}の開環反応を利用することで、主鎖に分解性の結合を導入する研究が行われています。しかし、この方法ではモノマーの構造が環状に限定される上、開環反応の起こりやすさが環状モノマーの構造に依存するため、分解性ビニルポリマーの設計には大きな制限がありました。

本研究では、硫黄—炭素二重結合(S=C)の直接ラジカル重合に挑戦しました。S=C結合は、炭素ラジカルの付加反応を受けやすいことが知られていますが、付加すると隣の結合が切れやすいことや、空気中で不安定なものが多いことから、直接ラジカル重合するのは困難でした。ここでは、S=C結合の隣に窒素原子を有するチオアミドに着目しました。チオアミドは、空気中で安定に取り扱い可能な化合物であると共に、ラジカル付加反応を受けた後の隣の結合が切れにくいことが計算化学より示唆されました。そこで、種々のチオアミドを合成し、さまざまなビニルモノマーとのラジカル共重合を検討しました。

中でも、窒素の隣にアセチル基^{注 15)}を有するチオアミド(AcMeThiFA)は、アクリル酸エステル、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなど広範囲の汎用ビニルモノマーとラジカル共重合し、モノマーや条件によって異なりますが、ポリマー中に最大 50–60%程度まで導入されることがわかりました(図1)。特に酢酸ビニルでは、酢酸ビニル同士の連鎖がほぼなく、モノマーの連鎖が比較的交互に近い共重合体が得られました。このような反応性の違いは、計算化学によって説明可能でした。いずれの共重合体でも、S=C結合はC=C結合と同じように直接重合して、主鎖に硫黄原子がチオエーテル結合として導入されていることがわかりました。

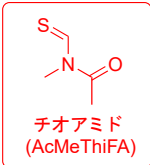
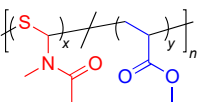
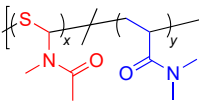
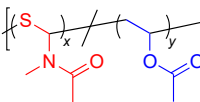
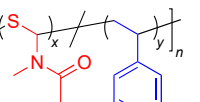
				
ビニルモノマー				
	アクリル酸エステル (MA)	アクリルアミド (DMAA)	酢酸ビニル (VAc)	スチレン (St)
共重合体				
数平均分子量 (M_n)	23900	22700	48200	19100
分子量分布 (M_w/M_n)	4.02	5.79	2.95	2.39
組成比	16/84	22/78	58/42	10/90

図1. チオアミドとさまざまなビニルモノマーとのラジカル共重合。

また、代表的なリビングラジカル重合である RAFT 重合^{注16)}を用いると、ポリマーの分子量の制御も可能なことがわかりました(図2)。

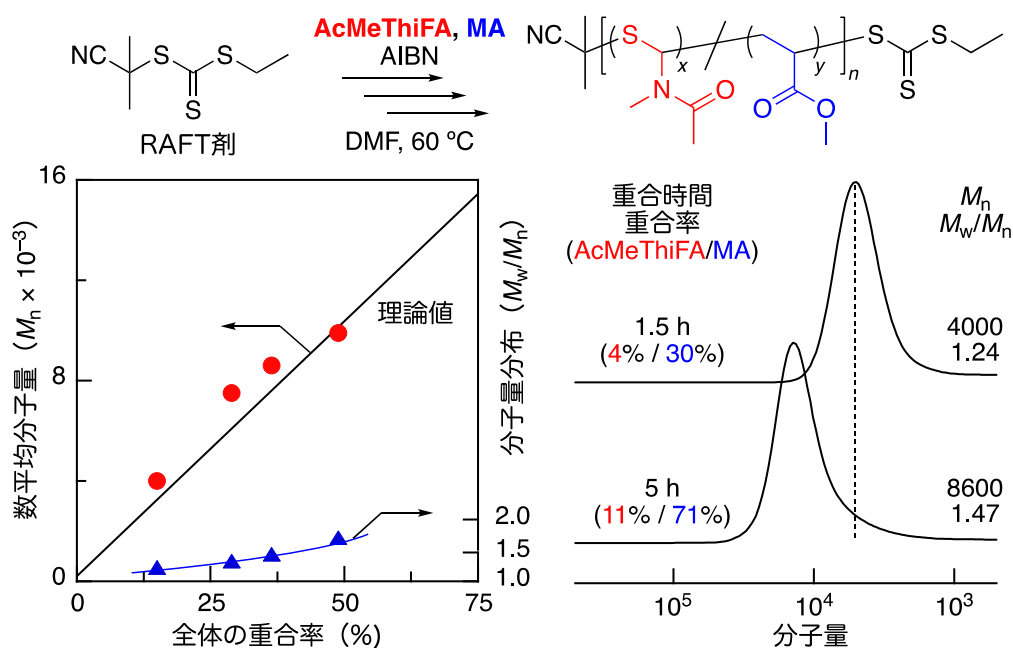


図2. チオアミドとアクリル酸エステルの RAFT 共重合。

これらの共重合体のガラス転移温度は、多くの場合 100℃以上の高い値を示し、チオアミドはポリマーのガラス転移温度を上昇させることがわかりました。一方、熱分解温度は一般的なビニルポリマーと比べて低下しました。いずれの共重合体も硝酸銀水溶液を作用させることで分解し、分子量が大きく低下しました。このことから、主鎖にチオエーテル結合が導入されることで、さまざまな分解性のビニルポリマーの合成が可能になることが示されました(図3)。

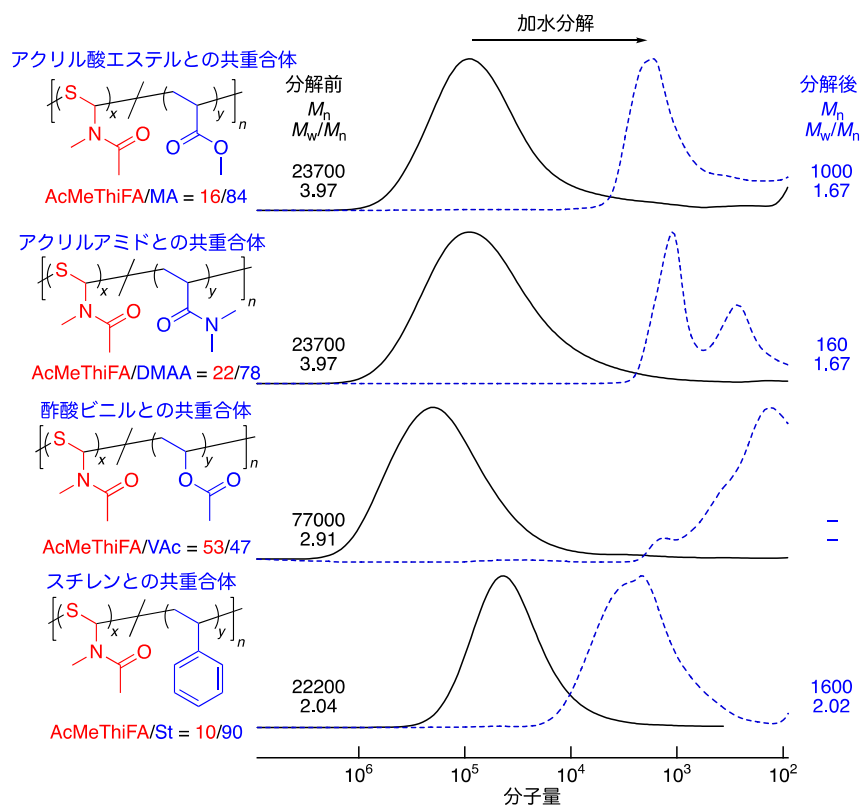


図3. 得られた共重合体の分解前後のサイズ排除クロマトグラフィー曲線。

【成果の意義】

ラジカル重合において、 $S=C$ 結合のようなヘテロ原子から成る二重結合を直接重合可能であり、広範囲のビニルモノマーとの共重合体が見出されたことは高分子化学において学術的に意義が高いと考えられます。また、ビニルポリマーの性質を主鎖のヘテロ原子で変える新たな手法が見出され、さまざまなビニルポリマーに分解性を付与できるようになったことは、実用面からも重要な成果と思われます。

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)チオアミド:

硫黄と炭素と窒素が、 $S=C-N$ の順に結合した化合物。

注 2)ビニル化合物:

ビニル基($C=C$)から成る化合物で、高分子化合物(ポリマー)の原料として広く用いられる。

注 3)ラジカル共重合:

ラジカル重合は、不対電子をもつ化学種であるラジカルによって、ビニル化合物などの小分子化合物がつながってポリマーを与える反応。共重合は、2種類以上の小分子化合物が一緒につながってポリマーを与える反応。

注 4)ラジカル付加反応:

ラジカルが、二重結合などの多重結合に付加する反応。

注 5)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。主鎖はビニル基($C=C$)が付加反応を繰り返して重合するので、通常は炭素—炭素単結合($C-C$)のみから成る。

注 6)チオエーテル結合:

$C-S-C$ から成る結合。 $S-C$ 結合は、 $C-C$ 結合より切れやすい。

注 7)スチレン:

ビニル基にベンゼン環がついた化合物。化学式は図1を参照。重合体のポリスチレンは、透明容器や発泡スチロールなどさまざまなプラスチック材料に用いられる。

注 8)酢酸ビニル:

ビニル基に酢酸がついた化合物。化学式は図1を参照。重合体のポリ酢酸ビニルは、その後の反応によりポリビニルアルコールへと変換され、接着剤、繊維、偏光フィルムなどに用いられる。

注 9)アクリル酸エステル:

ビニル基を有するカルボン酸のエステル化合物。化学式は図1を参照。重合体のポリアクリル酸エステルは、塗料、接着剤、樹脂などに用いられる。

注 10)アクリルアミド:

ビニル基を有するアミド化合物。化学式は図1を参照。重合体のポリアクリルアミドは、親水性の樹脂として凝集剤などに用いられる。

注 11)リビングラジカル重合:

ラジカル重合において、反応中にポリマー末端が活性を保ったまま伸び続ける重合反応で、ポリマーの分子量を制御することができる。

注 12)ガラス転移温度:

非晶性のプラスチックなどがガラス転移を起こす温度。この温度を超えると、プラスチックはガラス状態からゴム状態になり、やわらかくなる。

注 13)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 14)環状モノマー:

環状の化合物でポリマーの原料となる。生長種と反応して環が開く反応を経由することでポリマーになる。環状部分にある原子や結合がポリマーの主鎖に組み込まれる。

注 15)アセチル基:

CH₃CO から成る構造で電子求引性の置換基である。

注 16)RAFT 重合:

RAFT は可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) の略で、連鎖移動剤として主に S=C 結合をもつチオカルボニルチオ化合物が用いられるラジカル重合。リビングラジカル重合の代表的な例の一つで、広範囲のビニルモノマーのラジカル重合の制御が可能となる。

【論文情報】

雑誌名: Journal of the American Chemical Society

論文タイトル: Direct Radical Copolymerizations of Thioamides to Generate Vinyl Polymers with Degradable Thioether Bonds in the Backbones

(チオアミドの直接ラジカル共重合による主鎖に分解性チオエーテル結合をもつビニルポリマーの合成)

著者: H. Watanabe(助教)、M. Kamigaito(教授)

DOI: 10.1021/jacs.3c01796

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c01796>