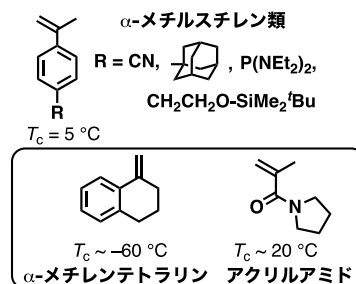


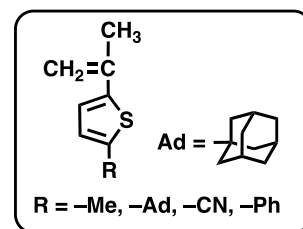
D1-04 アニオン重合による高分子の精密合成とその解重合

○石曾根 隆¹・栗芝裕享¹・後関 頼太² (東工大物質¹・工学院大先進工²)

近年、持続可能な社会の実現に向けて世界レベルで環境問題に強い関心が注がれている。高分子材料においてはマイクロプラスチック問題から、易分解性材料の開発が強く望まれている。そのような気運の高まりの中、高分子の解重合性に着目した研究が活発になされている¹⁾。ただし、その大半はヘテロ結合からなるポリマーが主な対象となり、汎用樹脂に見られる炭素-炭素結合からなるビニル系ポリマーへの展開は今後の課題である。そもそも解重合性を示すビニルポリマーは限定され、 α -メチルスチレン(α MeSt)が知られているのみであり、解重合性を示す分子設計や分解温度(天井温度: T_c)の制御ができるまでの学術的な理解がなされていない。これまでに様々な1,1-二置換アルケン(ビニリデン型モノマー)である α MeSt誘導体やイソプロペニル基含有モノマーが合成され、一次構造の明確なポリマーの合成とその解重合挙動が見出されてきている²⁻⁴⁾。また、我々は、 α MeSt誘導体以外にもエキソメチレン骨格をもつ α -メチレンテトラリンやピロリジン骨格を有するメタクリルアミドが解重合挙動を示すことを独自に見出している。



そこで、本研究では分子構造と解重合性に関するさらなる相関性の解明に向けて、 π -過剰系芳香族ヘテロ環化合物であるチオフェン環の5位に様々な置換基を有するイソプロペニルチオフェン類を設計し、そのアニオン重合挙動と解重合性を明らかにすることを目的とした。過去に報告された α MeSt誘導体関連の研究から、 T_c は電子求引性または電子供与性置換基の導入では大きく変化しない($T_c = 5^\circ\text{C}$)一方で、母骨格をピリジンとした2-イソプロペニルピリジンの場合は、 T_c が 100°C と大きく変化することが示唆されている⁵⁾。そのため、母骨格の変化に伴う T_c への影響に興味をもたれる。ここで置換基には、メチル基、1-アダマンチル基、シアノ基およびフェニル基を選択した。その結果、置換基の導入により重合挙動に変化が見られ、それぞれ重合条件は異なるがいずれのモノマーともに重合制御が可能となることを見出した。特に、フェニル基を有するイソプロペニルチオフェン誘導体のアニオン重合を -78°C の下、Ph₂CHKを用いて行うことで定量的に進行し、設計通りの分子量と狭い分子量分布を持つポリマーが得られることがわかった。また、各種温度における速度論的解析を行うことで、フェニル基含有イソプロペニルチオフェンポリマーの天井温度は 17°C となることを明らかにした。



- 1) S. Köstler, *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1221.
- 2) T. Kase, M. Imahori, T. Kazama, Y. Isono, T. Fujimoto, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1714.
- 3) T. Ishizone, Y. Okazawa, K. Ohnuma, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 757.
- 4) S. Kobayashi, H. Kataoka, R. Goseki, T. Ishizone, *Macromol. Chem. Phys.*, **2017**, *219*, 1700450.
- 5) K. Yagi, T. Miyazaki, H. Okitsu, F. Toda, Y. Iwakura, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1972**, *10*, 1149.

PROFILE

石曾根 隆 (東京工業大学 物質理工学院 教授)

①1989年東京工業大学大学院博士課程中途退学。同年東京工業大学工学部助手。1995年米国シカゴ大学博士研究員。2000年東京工業大学工学部助教授。同大学准教授を経て、2014年同大学教授、現在に至る。②高分子合成・有機合成、③2021年度高分子学会賞、④⑤新規モノマーのリビングアニオン重合による機能性高分子の精密合成、リビングアニオン付加反応による定序性高分子の合成、高分子学会関東支部長(2022年度より)、趣味: ガラス細工