

高分子合成化学研究室

<スタッフ> 金澤 有紘 (准教授)

<研究のキーワード>

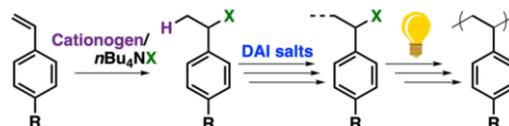
- (1) 高分子合成 (2) カチオン重合 (3) リビング重合 (4) 開環重合
(5) 配列制御 (6) 分解性高分子 (7) 共重合 (8) 機能性高分子

<令和6年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、新しいリビングカチオン重合系やビニル付加・開環同時カチオン共重合系を開発し、様々な機能性ポリマーを精密合成してきた。本年度は、スチレン類の新規制御重合系、ポリ環状アセタールを用いたグラフトポリマー合成法、イオン液体型ビニルエーテル (VE) 共重合体の特異な溶解性、配列制御カチオン三元共重合系、オキシランのリビングカチオン重合系、フルフラール由来環状ヘミアセタールエステルの共重合などの研究をおこなった。

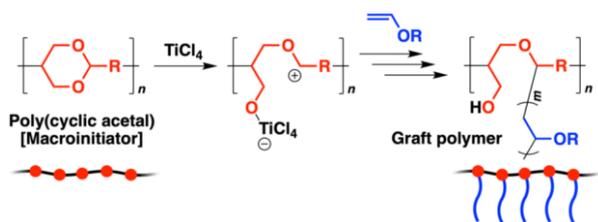
(1) ジアリールヨードニウム塩を有機ルイス酸触媒として用いたスチレン類のカチオン重合における光照射での高速化

ジアリールヨードニウム塩 (DAI 塩) は光カチオン重合開始剤として用いられている。一方、DAI 塩はルイス酸性も示し、当研究室では DAI 塩を有機ルイス酸触媒として用いたメタルフリーリビングカチオン重合系を開発した。さらに、DAI 塩を有機ルイス酸触媒として用いた重合中に光照射すると、重合がリビング性を保ったまま大きく高速化することを見出した。この重合系により反応性側鎖をもつスチレン類のカチオン重合をおこなったところ、側鎖での副反応が起こることなく重合が高速化された。



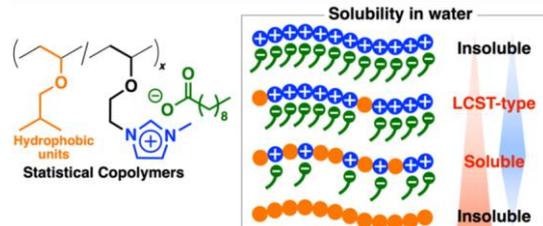
(2) ポリ環状アセタールをマクロ開始剤としたリビングカチオン重合によるグラフトポリマー合成

グラフトポリマーなどの特殊な形態をもつポリマーは、直鎖状ポリマーとは異なる性質を示す。本研究では、新規グラフトポリマー合成法の開発を目的に、環状アセタール構造を主鎖中に有するポリ環状アセタールに着目した。TiCl₄ をルイス酸触媒とした系により、適切な条件下では環状アセタール部位の開環反応によりカチオンが生成し、VE のリビングカチオン重合が進行してグラフトポリマーが生成した。



(3) 対アニオンにカルボン酸イオンをもつイオン液体型温度応答性ビニルエーテル共重合体の合成：疎水性基の導入による水溶性の増加

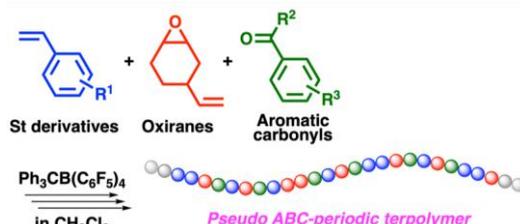
当研究室では以前、イミダゾリウム塩型のイオン液体構造を有する VE ポリマーが、水



中および有機溶媒中で特異な温度応答挙動を示すことを見出した。C₇H₁₅COO⁻など適切な長さの脂肪族カルボン酸イオンを対アニオンとするポリマーでは LCST 型の応答挙動を示す。本研究では、C₈H₁₇COO⁻ (C9) を対アニオンにもつ単独ポリマーは水に不溶だが、イソブチル VE を 17% 導入した統計コポリマーは低温で水に溶解し昇温により不溶となる LCST 型の温度応答性を示し、51% 導入した統計コポリマーは 90 °C まで昇温しても水に溶解するなど、疎水性ユニットの導入により水溶性が増加することを見出した。

(4) スチレン誘導體, オキシラン, 芳香族カルボニル化合物のカチオン三元共重合による ABC 型配列制御ポリマー合成

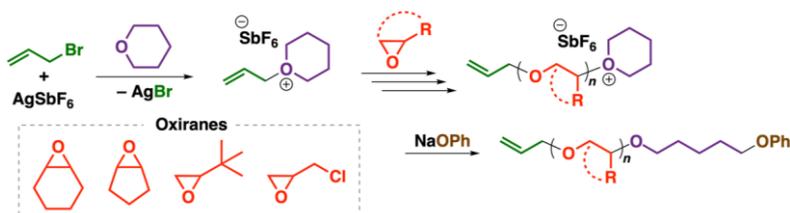
スチレン誘導體, オキシラン, 芳香族カルボニル化合物のカチオン三元共重合系を設計した。適切なモノマーの組合せでは一方方向の交差生長反応を伴って共重合が進行し、最も適した系では単独生長がほぼ抑制され ABC



型周期配列をもつ三元共重合体が生成した。生成ポリマーは第二級ベンジルエーテル構造を主鎖に有し、酸あるいは酸化剤による分解が可能であった。

(5) オキシランのリビングカチオン重合系の開発

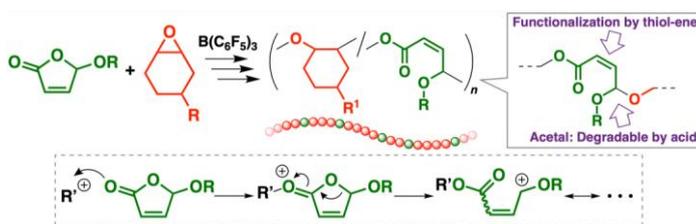
オキシランのカチオン重合は環状オリゴマーの生成を伴う副反応などが頻発し、重合制御は一般に難しい。本研究では、臭化アリル,



AgSbF₆, テトラヒドロピラン (THP) を組み合わせた開始剤系を用いると、様々な反応性のオキシランのリビングカチオン重合が進行することを見出した。

(6) フルフラール由来環状ヘミアセタールエステルとオキシランのカチオン開環共重合

当研究室では、五員環環状ヘミアセタールエステルはカチオン単独重合性は示さないが、オキシランとの二元共重合, VE を加えた三元共重合は進行することを見出した。



本研究では、フルフラールから合成可能な 5-アルコキシ-2(5H)-フラノンの共重合を検討した。オキシランとの共重合は交差生長反応を伴って進行し、酸分解性を示すポリマーが生成した。生成ポリマーは主鎖中に β-アクリレート構造をもつため、thiol-ene 反応による修飾反応も可能であった。

<参考文献>

1. Kamigaki, K.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. *ACS Macro Lett.* **2024**, *13*, 754–760.
2. Katto, A.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. *Macromolecules* **2024**, *57*, 6255–6266.
3. Maruyama, N.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. *Polym. Chem.* **2025**, *16*, 1792–1797.
4. Eguchi, Y.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. *Macromolecules* **2025**, accepted.