

2023 年度年次報告書

持続可能な材料設計に向けた確実な結合とやさしい分解

2022 年度採択研究代表者

高坂 泰弘

信州大学 先鋭領域融合研究群

准教授

オンデマンド合成&解体を実現するビニルポリマーの高速分解技術

研究成果の概要

フリーラジカル重合による合成が可能で、穏和な刺激で迅速に主鎖切断するアクリル樹脂が創成できれば、解体性接着剤など新たな材料の開発に繋がる。そこで、ラジカル開環重合を利用して主鎖にエステル結合を導入する戦略が注目を集めているが、主鎖エステルを分解する際に、側基エステル基の分解が競争する課題がある。本研究では、穏和な条件で選択的に主鎖切断を誘起する機構の設計を目指した。

アリル位にシリル保護したヒドロキシ基を有するメタクリレートと、環状ケテンアセタールを共重合すると、交互連鎖が形成される。この交互連鎖においてシリル基を除去する脱保護を行うと、直ちに分子内エステル交換が生じて安定な 5 員環が形成し、不可逆かつ選択的に主鎖切断することがわかった¹。具体的には、共重合体をテトラヒドロフランに溶かし、テトラブチルアンモニウム塩で処理すると、5 分以内に大幅に分子量が減少することがわかった。メタクリル酸メチルを 78 mol% 含む 3 元共重合体でも、同様の主鎖分解が確認された。さらに、酢酸水溶液中に 2 元共重合体を分散させても、主鎖切断が進行した。主鎖切断はポリマーがガラス状態でも進行するが、加熱によりガラスーゴム状転移を引き起こすと、分解速度が飛躍的に高まった。また、酢酸濃度を高めるか、テトラヒドロフランなどの有機溶媒を加えて、ポリマーと水溶液の親和性を高めると、分解が加速することがわかった。

以上の成果をもとに、モノマー混合物をガラス板に挟み、光硬化による接着を行った後、酢酸水溶液に浸して主鎖分解を誘起し、剥離が可能な検討を行った。時間経過に伴う接着強度の減少が確認された一方で、剥離速度が不十分であることがわかったため、今後はモノマー設計を接着剤用に最適化して、再度検討を行う。

また、成形性、修復性、応力緩和性を有するアクリル系架橋樹脂(ビトリマー性エラストマー)を開発した²。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Y. Kohsaka, K. Toyama, M. Kawauchi, Fast and Selective Main-Chain Scission of Vinyl Polymers using the Domino Reaction in the Alternating Sequence for Trans-esterification, ChemRxiv. (2024). doi:10.26434/chemrxiv-2024-863zk. This content is a preprint and has not been peer-reviewed.
- 2) Y. Kohsaka, N. Nishiie, S. Tezuka, R. Kawatani, M. Hayashi, Vitriimer-like Elastomers with Rapid Stress-Relaxation by High-Speed Carboxy Exchange through Conjugate Substitution Reaction, 04 April 2024, PREPRINT (Version 1) available at Research Square [<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4164033/v1>]