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

2022 年度 年次報告書

髙坂 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

2-(トリメチルシロキシメチル)アクリル酸メチルと 3-メチレン-1,5-ジヒドロベング[e][1,3]ジオキセピンのラジカル共重合により得られるビニルポリマーを、フッ化テトラブチルアンモニウムのテトラヒドロフラン溶液、もしくは酢酸水溶液で処理すると、ペンダント基の脱保護を起点とする主鎖分解が進行することが明らかになった。この分解は溶液中のみならず、固体ポリマーを用いた不均一系でも進行することがわかった。また、メタクリル酸メチルを主成分とした3元共重合体に応じても、同様の分解反応が進行することがわかった。このとき、メタクリル酸メチルの含有量が多くなるほど、最終的な分解物の分子量が大きくなることがわかった。これは、2-(トリメチルシロキシメチル)アクリル酸メチルと3-メチレン-1,5-ジヒドロベング[e][1,3]ジオキセピンからなる連鎖が分解点として機能したことを示唆する。一方、分解反応の速度は分解点の濃度、すなわちメタクリル酸メチルの濃度に依存しなかった。したがって、将来的に本ポリマーを剥離可能な接着剤やレジスト材料に応用する場合は、主鎖切断に伴い有為な物性変化が誘起できる範囲であれば、分解点を少なくした3元共重合体でも十分に機能すると考えられる。

3-メチレン-1,5-ジヒドロベンブ[e][1,3]ジオキセピンは吸湿により加水分解する性質があり、これがオンデマンド合成を実現する上での障壁になっていた。そこで、同様にラジカル開環重合して、主鎖にエステル結合を導入可能な環状ビニルモノマーとして、アリル位に硫黄原子を有する環状アクリレートの利用を検討した。2-(ヒドロキシロキシメチル)アクリル酸メチルとのラジカル共重合体を3級アミン触媒の存在下で処理したところ、5分以内に完全に主鎖切断することがわかった。