



浪越 毅

(北見工業大学 マテリアル工学科)

「硫黄官能基を有するビニルエーテルのリビングカチオン重合」

ビニルエーテル(VE)のリビングカチオン重合は、単純なアルキル基を有する VE の重合だけでなくオキシエチレン鎖やエステル、糖鎖など様々な置換基を有する VE においても達成されている。しかし、カチオン重合は酸性条件下での重合であり、生長末端の活性種がカルボカチオンであるため、酸で分解するアセタールやカルボカチオンを求核攻撃すると考えられる窒素や硫黄原子を有する VE の重合は、これまで検討されてこなかった。我々はこのような VE に注目し、アセタールやカルバメートなどの難カチオン重合性基を有する VE のリビングカチオン重合に取り組んできた。

本研究では、硫黄官能基を有する VE のリビングカチオン重合を検討し、チオフェンやスルフィドを有する VE の制御カチオン重合を達成した。

1. アルキル VE のリビングカチオン重合系での硫黄化合物の影響

硫黄官能基を有する VE のカチオン重合の可能性を検討するため、硫黄化合物が既知のアルキル VE のリビングカチオン重合に及ぼす影響について調べた。図 1 に示す HCl/ZnCl₂ 開始剤を用いた *n*-ブチルビニルエーテル(NBVE)のリビングカチオン重合系に Me₂S やチオフェンをモノマーと等量添加した重合は、Me₂S など一部の硫黄化合物では高いルイス酸濃度 ([ZnCl₂]₀ = 5.0 mM, (通常は 0.5mM)) を必要としたが、いずれの化合物を添加しても重合は重合率 100% に達した。得られたポリマーの分子量は重合率に比例して増加し、GPC 曲線は単峰性で分子量分布の狭いポリマー(Me₂S: M_n = 13,300,

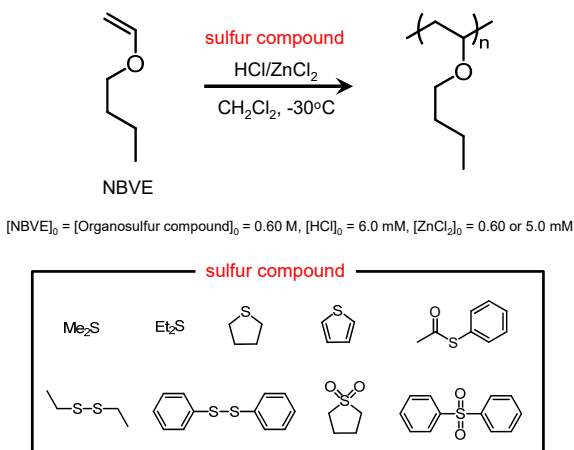


図 1 硫黄化合物存在下でのアルキル VE の重合

$M_w/M_n=1.16$ が得られ、硫黄化合物を添加しない重合で得られたポリマーと変わらず、硫黄化合物が VE のリビングカチオン重合系にほとんど影響しないことが示された。

2. スルフィドを有する VE のリビングカチオン重合

硫黄化合物がリビングカチオン重合を阻害しなかったことから、図2に示すスルフィドを有する VE(1、2)のリビングカチオン重合を同様に HCl/ZnCl₂ 開始剤を用いて検討した。アルキルスルフィド型モノマー1の重合では18%とほとんど重合せず、得られた生成物の GPC 曲線は多峰性で分子量も低かった(図3)。一方、フェニルスルフィド型モノマー2の重合は、高重合率に達し、図3(b)下に示すように GPC 曲線は単峰性で高分子量が得られ分子量分布も比較的狭かった $M_n=13,100$, $M_w/M_n=1.26$ 。また、 M_n は重合率に比例して増加しリビング的に重合が進行した。

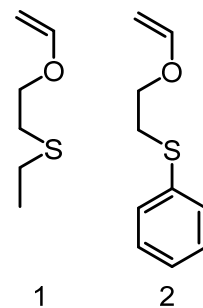


図2 スルフィドを有する VE

3. ¹H NMR によるモデル反応

CDCl₃ 中でモノマー1、2に TfOH を等モル加え、生成物の構造から活性種を調べるモデル実験を行なった。生成物の ¹H NMR スペクトルから、1では図4上に示す5員環のスルホニウム化合物の生成が確認された。一方、2ではスルホニウムと通常のカルボカチオンの生成が確認された。このことから、1の重合では図4に示すように、TfOHにより生成した生長カルボカチオンに硫黄原子が求核攻撃してスルホニウムを生成し、ドーマント種となり重合が停止したと考えられる。一方、2の重合ではフェニル基により硫黄原子の求核性が低くなり、生成した生長カルボカチオンを求核攻撃し難くなり、活性種が失活せず重合が進行したと考えられる。

以上のように、硫黄官能基を有する VE の制御カチオン重合を達成し、新たなポリマー材料の開発の可能性を見出した。

この度は平成27年度日本化学会北海道支部奨励賞の受賞を大変光栄に思います。本研究は北見工業大学・マテリアル工学科・機能有機材料研究室で行われたものであり、渡邊眞次教授、村田美樹教授をはじめ、多くの先生方からいただいたご協力やご助言、一緒に実験を進めてくれた学生の方々の努力の賜物であり、皆様に深く感謝致します。これからも、機能性高分子材料の開発を目指し、基礎的な高分子合成反応の研究から応用に向けた研究を進めていきたいと思ひます。

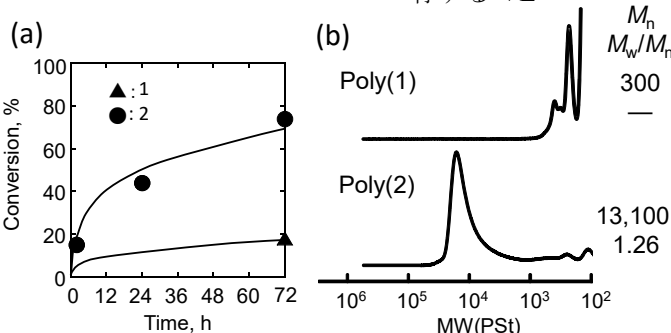


図3 スルフィド VE のリビングカチオン重合 (a) 時間-重合率、(b)GPC 曲線

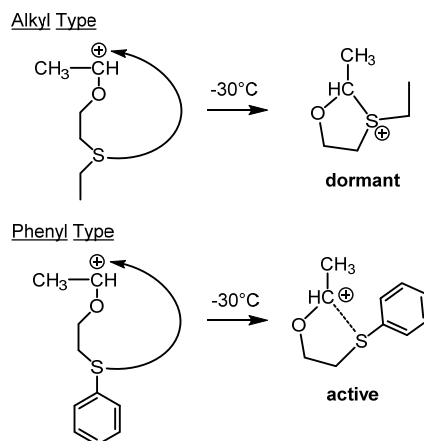


図4 予想される開始反応後の活性種の構造