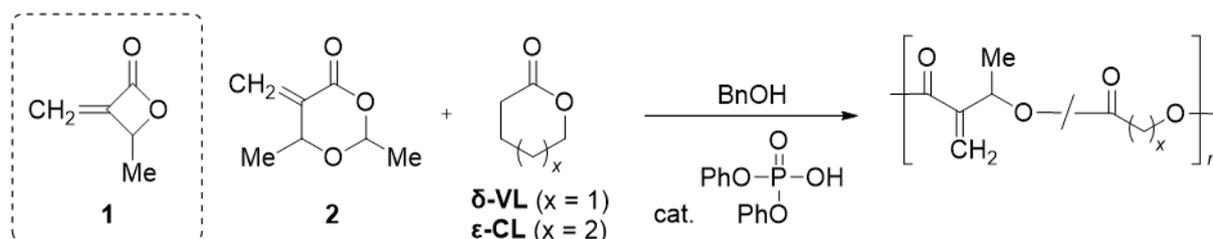


2P205 アクリル基含有環状ヘミアセタールエステルとラクトン類の 開環重合によるポリ共役エステルの合成

(信州大繊維) ○山下 舞, 松橋 洋介, 高坂 泰弘

【緒言】

ポリ共役エステルは主鎖中にアクリル骨格を有する高分子で、脂肪族ポリエステルとしての生分解性と、アクリロイル基の反応による機能化、架橋・硬化が期待される。既存のポリ共役エステルで最も単純な構造は、4員環ラクトン **1** の開環重合により合成される¹ (Scheme 1)。しかしながら、**1** は平面構造を持つ4員環で、その合成は容易ではない。最近著者らは、6員環の環状ヘミアセタールエステル **2** の開環重合がアセトアルデヒド脱離を伴いながら進行し、**1** の開環重合体と同等の構造を持つポリ共役エステルを与えることを見出した²。しかしながら、**2** の単独重合は進行しにくく、オリゴマーが得られたのみであった。また、**2** と δ -VL の共重合では、 δ -VL が優先して重合し、**2** 由来の共役エステル単位の含有率が低いポリマーが生成した。そこで本研究では、 δ -VL より重合速度が遅い ϵ -CL をモノマーとして用い、共役エステル単位を多く含み、かつ高分子量のポリ共役エステルの合成を目指した。



Scheme 1. Copolymerization of cyclic hemiacetal ester **2** and lactones.

【結果・考察】

開始剤にベンジルアルコール、触媒にジフェニルリン酸を用いて、窒素雰囲気中 **2** と ϵ -CL の共重合を行った ($[2]_0/[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BnOH}]_0 = 25/25/1$)。 **2** の開環重合は室温ではほとんど進行しないため²、重合を 50 °C で実施した。 24 時間後には ϵ -CL がほぼ完全に消費された一方で、**2** の転化率は 41.1% に留まった。 ¹H NMR スペクトルから、**2** がアセトアルデヒドの脱離を伴いながら集合したことが示唆され、**2** 由来の単位の含有率は 32% であった ($M_n = 2300$, $D = 1.30$)。 次に、開始剤/モノマー比を $[2]_0/[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BnOH}]_0 = 50/50/1$ としたところ、 $M_n = 4000$, $D = 1.52$ のポリマーが得られた。 ¹H NMR スペクトルによる解析から、ポリマー鎖 1 本当りの **2** 由来の単位の含有量は 33%、ポリマー鎖 1 本当り約 12 単位と見積もられた。 δ -VL の共重合で得られたポリマー ($M_n = 2300$, $D = 1.30$, 共役エステル 5.8 unit/chain)² と比べて、 ϵ -CL との共重合では共役エステル単位を多く含み、かつ分子量の大きなポリマーが得られたことになる。

このポリマーについて、 α -(アシロキシ)メチルアクリル酸エステル骨格へのチオール共役置換反応に基づく、主鎖切断を試みた³。 クロロホルム中、トリエチルアミン存在下で、アクリル骨格当たり 1.2 モル等量のベンジルメルカプタンを加えて 24 時間反応させたところ、数平均分子量は $M_n = 4000$ から $M_n = 900$ に減少した。 ¹H NMR スペクトルでは、共役置換反応が進行し、さらに余剰のチオールが共役付加反応を起こしたことが示唆された。 以上から、共役置換反応により主鎖切断したことが確認された。 サイズ排除クロマトグラムにおいて、高分子ピーク全体が低分子側に移動したことから、すべての高分子鎖に共役エステル骨格が導入され、主鎖切断を起こしたことが改めて確認された。

1) Y.-C. Xu, W.-M. Ren, H. Zhou, G.-G. Gu, X.-B. Lu, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 3131–3142

2) 松橋洋介, 山下修司, 高坂泰弘, 繊維学会平成 29 年度年次大会予稿集, 2P205 (2017).

3) Y. Kohsaka, T. Miyazaki, K. Hagiwara, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1610–1617.