

# 光開始リビングカチオン配列制御三元共重合系の開発

大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻 江口優人、金澤有紘、青島真人

合成高分子のモノマー配列や分子量、分子量分布などの一次構造を制御することは、高分子の機能や特性の制御につながるため重要である。当研究室では最近、ビニルエーテル (VE)、オキシラン、ケトンの配列制御カチオン三元共重合系<sup>1</sup>を開発した。また、環状エーテル存在下でのシクロヘキセンオキシド (CHO) のリビングカチオン重合系<sup>2</sup>を開発した。一方、ジアリールヨードニウム (DAI) 塩は UV 照射により分解することでカチオン光開始剤として働くことが知られている<sup>3</sup>。

本研究では配列制御重合とリビング重合に加え、DAI 塩を光開始剤とする光開始重合を組み合わせ、光開始リビングカチオン三元共重合の開発を試みた (Scheme 1)<sup>4</sup>。

環状エーテルとしてヘキサメチレンオキシド (HMO) 存在下、DAI 塩 1—5 を光開始剤としてイソブチル VE (IBVE)、4-ビニルシクロヘキセンオキシド (VCHO)、メチルエチルケトン (MEK) の光開始三元共重合を  $-20^{\circ}\text{C}$ 、ジクロロメタン中で行った。DAI 塩 5 を用いた結果を Figure 1 に示す。重合時間とともに各モノマー消費量および分子量が増加し、リビング的な挙動を示したことがわかった。

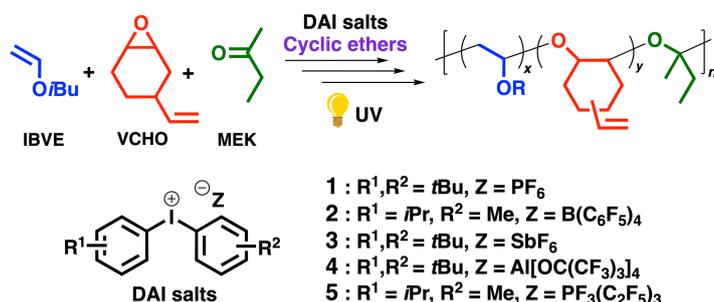
この重合系では、VCHO 生長末端が環状エーテル (HMO) とオキソニウムイオン種を形成したと考えられる。このオキソニウムイオン種が比較的安定に存在し、ドーマント種のように働いたことで、各生長鎖の均等な生長反応に寄与しリビング的な挙動が見られたと考えられる (Scheme 2)。

## 文献

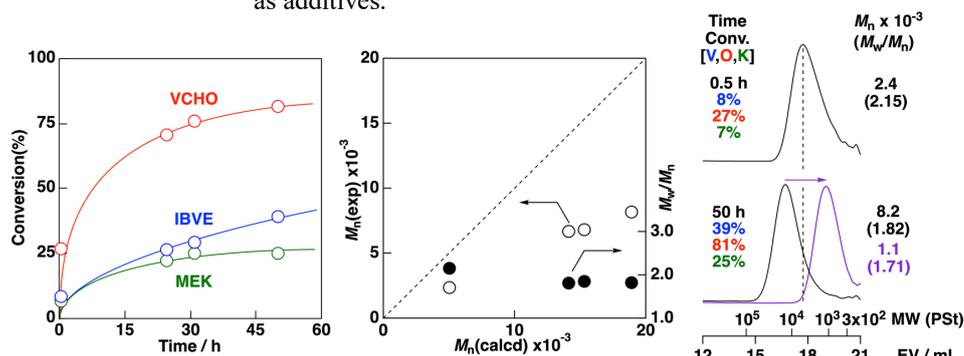
- 1) Mimura, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2019**, *52*, 7572.
- 2) Inoue, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2021**, *54*, 5124.
- 3) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *Macromolecules* **1977**, *10*, 6.
- 4) Eguchi, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2024**, *57*, 3346.

## 謝辞

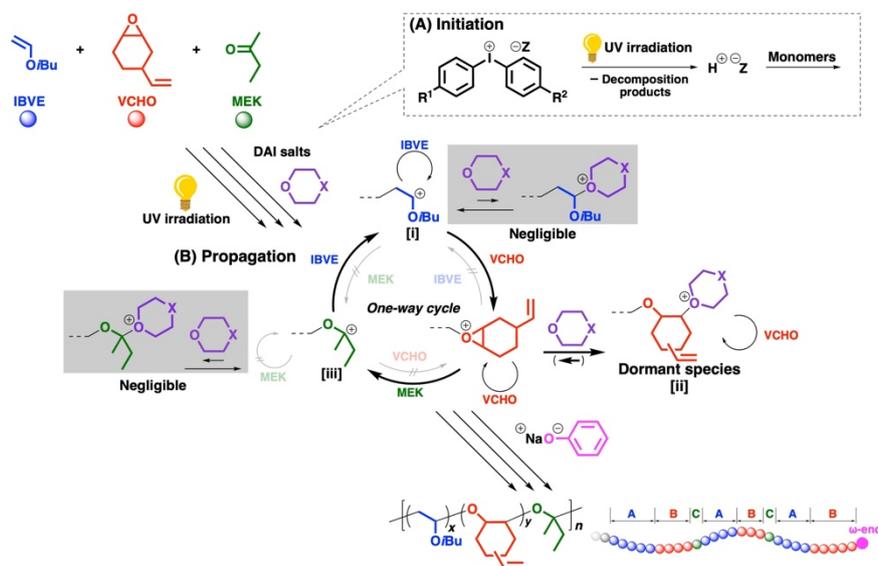
DAI 塩 5 はサンアプロ株式会社よりご提供いただきました (製品名: IK-1)。



**Scheme 1.** The cationic terpolymerization of VE, CHO and MEK using DAI salts as photoinitiators in the presence of cyclic ethers as additives.



**Figure 1.** (A) Time-conversion curves of terpolymerization and (B)  $M_n$  and  $M_w/M_n$  values of IBVE-VCHO-MEK terpolymers:  $[\text{IBVE}]_0 = 0.80 \text{ M}$ ,  $[\text{VCHO}]_0 = 0.40 \text{ M}$ ,  $[\text{MEK}]_0 = 0.20 \text{ M}$ ,  $[\text{HMO}] = 0.10 \text{ M}$ ,  $[\mathbf{5}]_0 = 4.0 \text{ mM}$ , in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $-20^{\circ}\text{C}$ ; UV irradiation: 20 min.



**Scheme 2.** Polymerization mechanisms.