

Academic Program [Oral A] | 18. Polymer : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 9:00 AM - 11:40 AM JST | Tue. Mar 19, 2024 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏢 D341(341, Bldg. 3 [4F])

[D341-2am] 18. Polymer

Chair: Daisuke Aoki, Hiroaki Imoto

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[D341-2am-01]

Synthesis of caged silsesquioxane copolymers with isobutyl and phenyl groups

○Cashew Nagashima¹, Yu Tomioka¹, Ryota Tanaka¹, Hiroaki Imoto¹, Kensuke Naka¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[D341-2am-02]

Formation of supramolecular gels of hydrogen-bonded organic unit-modified dumbbell-shaped POSS

○Jinshiro Takeuchi¹, Ichiyo Tokuami¹, Hiroaki Imoto¹, Kensuke Naka¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[D341-2am-03]

Synthetic Study of Glycodendrimers (I): Preparation of Glycodendrimers having α -Glycosidic GlcNAc Moieties○Aya Tomiyama¹, Takahiko Matsushita^{1,2,3}, Tetsuo Koyama¹, Ken Hatano^{1,2,3}, koji Matsuoka^{1,2,3} (1. Grad. Sch. Sci & Engin., Saitama University, 2. Adv. Inst. Innov. Tech., Saitama University, 3. Strategic Res. Ctr., Saitama University)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[D341-2am-04]

Templated synthesis of low-atomic-number platinum clusters

○Taira Kinoshita¹, Tetsuya Kambe^{1,2}, Tatsuya Moriai^{1,2}, Takamasa Tsukamoto^{1,2,3}, Takane Imaoka^{1,2}, Kimihisa Yamamoto^{1,2} (1. Lab Chem. Life Sci, Tokyo Institute of Technology, 2. JST-ERATO, 3. JST-PRESTO)

🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[D341-2am-05]

Design of Degradable Polymers Realized by C-O Bond Cleavage in the Presence of Photocatalyst

○Yasuyuki Nitta¹, Yusei Nakashima¹, Takashi Nishikata¹ (1. Yamaguchi University)

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[D341-2am-06]

Possibility of acid-catalyzed depolymerization of polyphenylene oxide

○Tsuyoshi Takano¹, Ryoyu Hifumi¹, Ikuyoshi Tomita¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

◆ Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[D341-2am-07]

Multi-Objective Bayesian Optimization to Explore and Interpret the Copolymer Synthesis Process

○Hiromu Yamada¹, Shogo Takasuka¹, Shunto Oikawa¹, Yosuke Harashima¹, Tomoaki Takayama¹, Aniruddha Nag¹, Araki Wakiuchi^{1,3}, Tsuyoshi Ando¹, Tetsunori Sugawara³, Miho Hatanaka², Tomoyuki Miyao¹, Takamitsu Matsubara¹, Yu-ya Ohnishi³, Hiroharu Ajiro¹, Mikiya Fujii¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Keio University, 3. JSR Corporation)

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[D341-2am-08]

Synthesis and Application of Polymer with Thiophosphino Groups.

○Emi Okazaki¹, Minoru Hayashi¹, Hidetoshi Ohta¹ (1. Ehime University)

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[D341-2am-09]

Synthesis of oxidatively degradable vinyl polymer via the introduction of functionalized group into the backbone

○Kouhei Kajiwar¹, Nobuhiro Kihara¹ (1. Kanagawa University)

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[D341-2am-10]

Oxidation-Triggered Self-Degradable Polyurethane

○Tsukushi Shibuya¹, Nobuhiro Kihara¹ (1. kanagawa University)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[D341-2am-11]

Degradation of Poly(diacylhydrazines) with Using Nitrogen Oxide

○Takahiro Kaneko¹, Nobuhiro Kihara¹ (1. Kanagawa Univesity)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[D341-2am-12]

Synthesis and ammonolysis of aliphatic polycarbonate-based network polymers

○Rikuto Niki¹, Tatsuo Taniguchi², Takashi Karatsu², Daisuke Aoki² (1. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[D341-2am-13]

Modification of carbohydrate-based aliphatic polycarbonates via bond exchange reactions

○Tomoya Sakagami¹, Tatsuo Taniguchi¹, Takashi Karatsu¹, Daisuke Aoki¹ (1. The Univ. of Chiba)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[D341-2am-14]

Analysis the effect of side chain effects and thermos-responsive on the side-chain length-variable polymers by light scattering.

○Sakyo Hiraizumi¹, Takuma Kureha¹ (1. The Univ. of Hirosaki)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[D341-2am-15]

Effects of the terminal functional group of the polymer side chain on the swelling and mechanical properties of hydrogels.

○Yuka Wakayama¹, Takuma Kureha¹ (1. Hirosaki University)

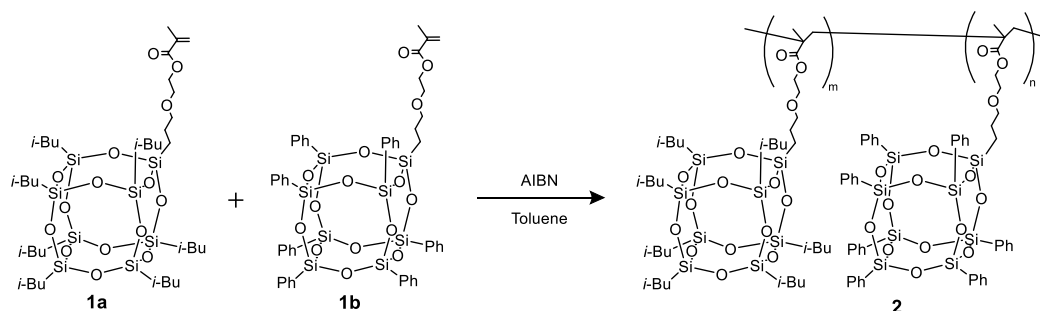
イソブチル基とフェニル基を有するかご型シルセスキオキサン共重合体の合成

(京工繊大院工芸) ○長嶋 夏秋・富岡 由宇・田中 涼太・井本 裕顕・中 建介
 Synthesis of caged silsesquioxane copolymers with isobutyl and phenyl groups (*Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech.*) ○Cashew Nagashima, Yu Tomioka, Ryota Tanaka, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Cage silsesquioxane is an organic-inorganic hybrid molecule, and incorporation of POSS into the side chain can achieve properties that cannot be achieved with commodity polymers. Although many polymers having POSS in the side chain have been reported, there are few examples of copolymerization of POSS monomers with different substituents. In addition, POSS monomers with isobutyl and phenyl groups are known to be incompatible with each other¹⁾. In this study, Methacrylethoxypropyl-substituted heptaisobutyl-POSS monomer(**1a**) and heptaphenyl-POSS monomer(**1b**) was copolymerized to obtain copolymers(**2**) with different substituents in the same molecule were synthesized. The composition ratio of each POSS monomer was varied, and the thermal properties of the polymers and the physical properties of the cast films were evaluated for each composition.

Keywords : Cage silsesquioxane; Organic-inorganic hybrid; Iodine; Copolymerization

かご型シルセスキオキサン(POSS)は有機無機ハイブリッド分子であり、側鎖に POSS を組み込むことにより、汎用ポリマーでは実現できない物性を達成することができる。これまで側鎖に POSS を有するポリマーは数多く報告されているが、異なる置換基をもつ POSS モノマー同士を共重合した例は少ない。また、イソブチル基置換とフェニル基置換 POSS は相溶性がないことが知られている¹⁾。そこで本研究ではメタクリルエトキシプロピル基を有するヘプタイソブチル基置換 POSS モノマー(**1a**)とヘプタフェニル基置換 POSS モノマー(**1b**)を共重合し、同一分子内に異なる置換基をもった共重合体(**2**)を合成した(**Scheme 1**)。そして各 POSS モノマーの組成比を変化させ、それぞれの組成において、ポリマーの熱特性やキャスト膜の物性を評価した。



Scheme 1. Copolymerization of **1a** and **1b**

- 1) M. Nagao, T. Hayashi, H. Imoto, K. Naka, *Langmuir* **2021**, 37, 14777.

水素結合性有機ユニット修飾ダンベル型 POSS の超分子ゲルの形成

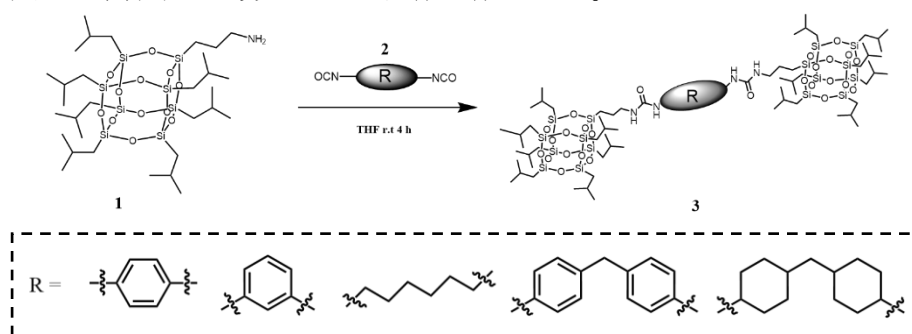
(京工織大院工芸)○武内 仁志朗・徳網 一陽・井本 裕顕・中 建介

Formation of supramolecular gels of hydrogen-bonded organic unit-modified dumbbell-shaped POSS (Grad. Sch. Sci. Tech, Kyoto Inst. Tech.) ○ Jinshiro Takeuchi, Ichiyo Tokuami, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Supramolecular self-assembled materials have been applied in various fields such as molecular recognition, separation, adhesion, self-healing, catalysis, energy conversion and storage, and information recording. Cage-shaped silsesquioxane (POSS) is a promising molecule as a nanobuilding block for organic-inorganic hybrid materials, which has the ability to form a unique defined structure due to its huge molecular size and high hydrophobicity. Although there are many studies on the self-assembly of polymers using POSS⁽¹⁾, there are no reports on the self-assembly of small-molecular POSS. In this study, dumbbell-shaped POSS derivatives (3) linked with urea groups were synthesized by the reaction of aminopropyl-heptaisobutyl-POSS (1) with several kinds of diisocyanates (2) (**Scheme 1**). By studying gelation behavior of (3), we succeeded in forming supramolecular gels under specific conditions.

Keywords: Supramolecular; Cage-shaped silsesquioxane; Gels; Hydrogen bond

超分子集合体を用いた自己組織化材料は分子認識、分離、接着、自己修復、触媒、エネルギー変換・貯蔵、情報記録など様々な分野に応用されている。かご形シルセスキオキサン(POSS)は、有機無機ハイブリッド材料のナノビルディングブロックとして期待されている分子であり、巨大な分子サイズと高い疎水性からユニークな規則的構造を形成する能力をもつ。これまで POSS を用いた高分子の自己組織化に関しては多くの研究がなされている⁽¹⁾が、低分子の自己組織化に関してはまだ報告がなされていない。本研究では、アミノプロピルヘプタイソブチル POSS (1) と種々の構造を有するジイソシアネート (2) を反応させることで、ウレア基を有するリンカーで架橋したダンベル型 POSS 誘導体 (3) を合成し(**Scheme 1**)、(3) のゲル化挙動を検討することで、特定の条件下で超分子ゲルの形成に成功した。



Scheme 1. Syntheses of dumbbell-shaped molecules

- 1) T. Kamitani, A. Ishida, H. Imoto and K. Naka, *Polym. J.* **2022**, *54*, 161-167

・糖鎖デンドリマーの合成研究 (I): α グリコシド型 GlcNAc 含有デンドリマーの合成

(埼玉大院理工¹・埼玉先端ラボ²・埼玉大戦略研究³) ○富山 紋¹・松下 隆彦^{1,2,3}・小山 哲夫¹・幡野 健^{1,2,3}・松岡 浩司^{1,2,3}

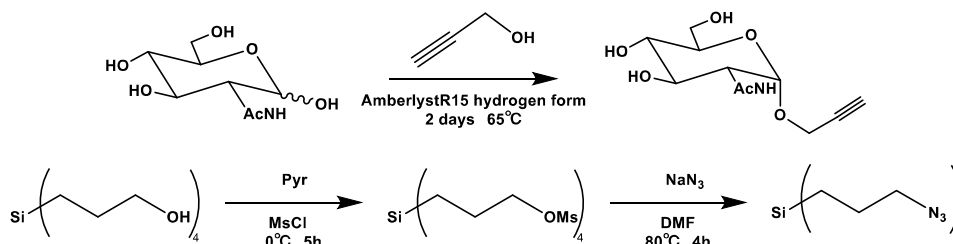
Synthetic Study of Glycodendrimers (I): Preparation of Glycodendrimers having α -Glycosidic GlcNAc Moieties (¹*Graduate School of Science & Engineering, Saitama University*, ²*Advanced Institute of Innovative Technology, Saitama University*, ³*Strategic Research Center, Saitama University*) ○¹Aya Tomiyama,^{1,2,3} Takahiko Matsushita,¹ Tetsuo Koyama,^{1,2,3} Ken Hatano,^{1,2,3} Koji Matsuoka

Organosilicon compounds have numerous superior properties compared to ordinary organic compounds. Functionalized carbosilane dendrimers can be synthesized by introducing sugar chains to the surface of these characteristic organosilicon compounds. However, no synthetic research on the introduction of α -glycosidic GlcNAc into carbosilane dendrimers via an appropriate linker has been studied, thus, this study attempts to characterize the properties of the dendrimers and their evaluation. We will describe the synthesis of the carbosilane scaffold and chemical modification by means of α -glycosidic GlcNAc. Condensation of GlcNAc with propargyl alcohol gave the desired glycoside in low yield. The known carbosilane dendrimer having alcoholic terminal ends was modified by using methanesulfonyl chloride, followed by azidation with sodium azide in DMF to give the tetravalent azide derivative.

有機ケイ素化合物は、一般の有機化合物と比較して数々の優れた性質を有する。このユニークな有機ケイ素化合物の表面に糖鎖を導入することにより機能性カルボシランデンドリマーを合成することができる。しかし、リンカーに α グリコシド型 GlcNAc カルボシランデンドリマーを導入した合成研究はこれまでに行われていないため、本研究ではその化合物の合成と評価を試みる。今回は、カルボシラン骨格とそのリンカーとなる α グリコシド型 GlcNAc の合成結果について報告する。

GlcNAc とプロパルギルアルコールを反応させた場合、収率は低いですが、目的の物質得られた。

また、テトラキス (3-ヒドロキシプロピル) シランとメタンスルホニルクロリドでメシル化を行い、その後、合成した物質をアジ化ナトリウムと DMF 溶媒中で反応させることによってアジド化を行い足場骨格の合成を行った。



低原子数白金サブナノ粒子の鋳型合成

(東工大 化生研¹、JST-ERATO²、JST-さきがけ³) ○木下 平頼¹・神戸 徹也^{1,2}・森合 達也^{1,2}・塚本 孝政^{1,2,3}・今岡 享稔^{1,2}・山元 公寿^{1,2}

Templated synthesis of low-atomic-number platinum clusters

(¹Lab Chem. Life Sci, Tokyo Institute of Technology, ²JST-ERATO, ³JST-PRESTO)

○Taira Kinoshita¹, Tetsuya Kambe^{1,2}, Tatsuya Moriai^{1,2}, Takamasa Tsukamoto^{1,2,3}, Takane Imaoka^{1,2}, Kimihisa Yamamaoto^{1,2}

Metallic ultrafine particles of around 1 nm have attracted much attention in recent years due to their unique functions. We have reported the precise synthesis of ultrafine particles using phenyl azomethine dendrimers (DPA) as templates, but it has been difficult to synthesize particles of less than 12 atoms because the shell effect of the template is not sufficient (**Fig. 1**). In this study, we synthesized 4-atom platinum-particles (Pt₄) precisely using DPA with alkyl side chains as a template, and investigated the structures of the Pt₄ particles.

4Pt-C₁₂-DPA G2 complex was synthesized by adding PtBr₄ solution to C₁₂-TPM G2 solution. Direct observation of the complexes by STEM was achieved. The complex was fixed on a carbon support, and Pt₄ particles were synthesized by hydrogen reduction (**Fig. 2**). Furthermore, the steric properties of the Pt₄ particles were evaluated, and it was suggested that the Pt₄ particles synthesized by this method have a tetrahedral structure.

Keywords : Dendrimer; Metal accumulation; Shell effect; Sub-nano particle

1 nm 前後の金属超微粒子は特異機能の発現から近年注目されている。我々はこれまでフェニルアゾメチンデンドリマー(DPA)を鋳型とした超微粒子の精密合成を報告してきたが、12 原子以下の粒子は鋳型のシェル効果が十分でないため合成が難しいとされていた(**Fig. 1**)。本研究では、側鎖にアルキル鎖を有する DPA を鋳型として白金 4 原子粒子(Pt₄)の精密合成を行い、Pt₄粒子の構造立体性を評価した。

C₁₂-TPM G2 溶液に対して PtBr₄溶液を添加し、4Pt-C₁₂-DPA G2 錯体を合成・STEM による直接観察を達成した。錯体を炭素担体に固定し、水素還元することで Pt₄粒子を合成した(**Fig. 2**)。また、Pt₄粒子の立体性を評価し、本手法により合成した Pt₄粒子は四面体構造をとることが示唆された。

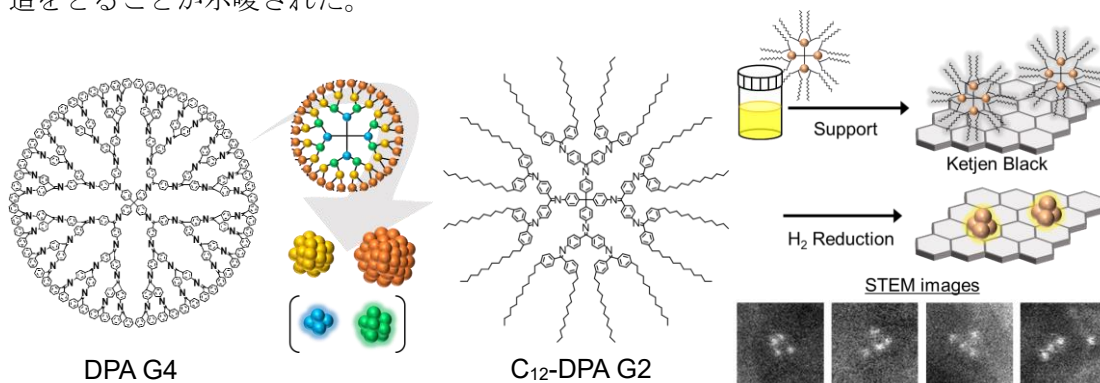


Fig. 1 Sub-nanoparticle synthesis using DPA G4.

Fig. 2 Molecular structure of C₁₂-DPA G2. Synthesis scheme and STEM images of Pt₄ particle.

光触媒存在下 C-O 結合開裂で実現する分解性高分子の設計

(山口大院創成¹⁾) ○新田 恭之¹・中島 悠成¹・西形 孝司¹

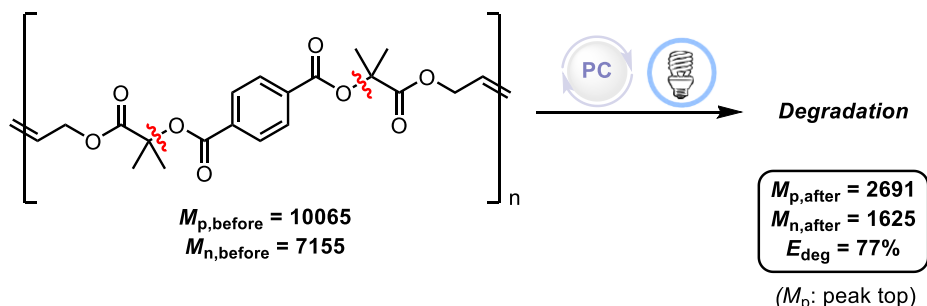
Design of Degradable Polymers Realized by C-O Bond Cleavage in the Presence of Photocatalyst (¹Graduate School of Engineering, Yamaguchi University) ○Yasuyuki Nitta,¹ Yusei Nakashima,¹ Takashi Nishikata¹

The development of degradable polymers that can be chemically recycled is an urgent issue for the realization of a sustainable society. However, they have their own challenges, such as the use of large amounts of heat, poor shelf life and short lifespan, and the generation of greenhouse gases, and there are only a few types of polymers available. We have developed a new polymer with a C(sp³)-O bond as a core block, which can be cleaved by photocatalyst, to develop a degradable polymer that can be chemically recycled. As a result, when the designed polymers were reacted in the presence of an organic photocatalyst and radical supplement, a polymer with a molecular weight of about 10,000 was found to degrade to about 2,000. Since terephthalic acid is produced as a byproduct of this reaction, chemical recycling is expected to be realized. In this presentation, reaction conditions and mechanism will be discussed.

Keywords : Photocatalyst, Tertiary alkyl radical, C(sp³)-O bond cleavage, Chemical recycle, Degradable polymer

持続可能な社会の実現に向け、ケミカルリサイクル可能な分解性高分子の開発は喫緊の課題である。これまでに様々な分解可能な高分子構造が報告されているが、大量の熱を使用することや、保存性が悪く短寿命であること、温室効果ガスが生成されるなどそれぞれ課題があり、ポリマーの種類も少ない。

そこで我々は、光触媒により開裂可能な C(sp³)-O 結合をコアブロックとしてポリマーに組み込むことで、ケミカルリサイクル可能な分解性高分子が開発できると考えた。その結果、有機光触媒およびラジカル補足剤であるジフェニルエテンの存在下、設計したポリマーを反応させると、分子量 1 万ほどの高分子が対応するラク톤の生成と同時に、2 千ほどに分解することを確認した。本反応は、副生成物としてテレフタル酸が生成するため、ケミカルリサイクルの実現が期待できる。本発表では、反応条件および反応メカニズムについて議論する。



1) The degradation efficiency (E_{deg}) was calculated referring the following a paper. Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 11957.

酸触媒によるポリフェニレンオキシドの解重合の可能性

(東工大物質理工¹) ○高野 剛志¹・一二三 遼祐¹・富田 育義¹

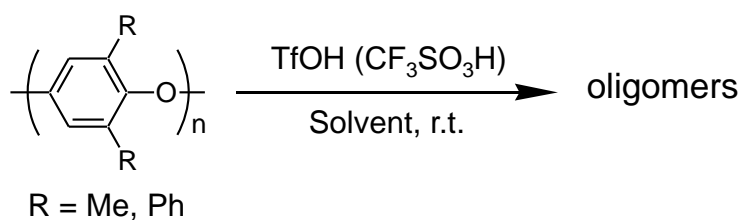
Potential acid-catalyzed depolymerization of polyphenylene oxide (¹*School of materials and chemical engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Tsuyoshi Takano,¹ Ryoyu Hifumi,¹ Ikuyoshi Tomita¹

Polyphenylene oxide (PPO) and its derivatives are important engineering plastics applicable to various fields. Although the functionalization PPOs would expand further their applicability, the lack of the synthetic methods for the post-functionalization of PPO limits the applications of PPOs. In the course of our studies to look into the possibility of functionalization of PPOs, we found that PPOs degrade in the presence of strong acids such as trifluoromethanesulfonic acid (TfOH) to produce lower molecular weight oligomers. The degradation of the networked PPOs will also be described.

Keywords : Polyphenylene oxide (PPO); depolymerization; Cross-linking

ポリフェニレンオキシド (PPO) はさまざまな分野で使用されている重要なエンジニアリングプラスチックの 1 つである。その優れた性能を活かした機能性 PPO の合成は興味深い研究対象であるが、PPO のポスト機能化の手法についてはいまだに限られており、多様な構造をもつ機能性 PPO の合成のためには新しい反応手法の開拓が重要と考えられる。本研究では、PPO の機能化を行う一連の研究においてトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) 等の超強酸存在下において PPO が解重合することが明らかになった。

例えば、2,6-ジメチルフェノールから合成される PPO ($M_w = 35000$, $M_w/M_n = 3.21$) をトルエン中、5 当量の TfOH 存在下、室温で 160 時間反応させたところ、低分子量のオリゴマー ($M_w = 1600$, $M_w/M_n = 11.8$) が得られた。本発表では、架橋構造を付与した PPO 誘導体の解架橋を行った結果についても併せて報告する。



多目的ベイズ最適化によるコポリマー合成の探索とその解釈

(奈良先端科学技術大学院大学¹・慶應義塾大²・JSR 株式会社³) ○山田 大夢¹・高須賀 聖五¹・及川 駿登¹・原嶋 庸介¹・高山 大鑑¹・Aniruddha Nag¹・脇内 新樹^{1,3}・安藤 剛¹・菅原 哲徳³・畑中 美穂²・宮尾 知幸¹・松原 崇充¹・大西 裕也³・網代 広治¹・藤井 幹也¹

Multi-Objective Bayesian Optimization to Explore and Interpret the Copolymer Synthesis Process (¹Nara Institute of Science and Technology, ²Keio University, ³JSR Corporation) ○ Hiromu Yamada¹, Shogo Takasuka¹, Shunto Oikawa¹, Yosuke Harashima¹, Tomoaki Takayama¹, Aniruddha Nag¹, Araki Wakiuchi^{1,3}, Tsuyoshi Ando¹, Tetsunori Sugawara³, Miho Hatanaka², Tomoyuki Miyao¹, Takamitsu Matsubara¹, Yu-ya Ohnishi³, Hiroharu Ajiro¹, Mikiya Fujii¹

Optimization of process conditions for copolymers has relied on the experience and knowledge of researchers, resulting in problems such as depending on a particular researcher and the time required for process development. To solve this problem, we used a machine learning method to automatically optimize the process conditions to achieve the desired copolymer composition ratio [1]. In this example, we employed a single objective variable, but depending on the application of the synthesized copolymer, it may be necessary to optimize multiple physical properties. Therefore, in this study, we optimized the process conditions using Multi-objective Bayesian optimization. It was shown that optimization for a single objective variable can lead to a variety of possible combinations of process variables to obtain the desired composition ratio, while Multi-objective optimization leads to a unique combination of process variables. Furthermore, to discuss the relationship between process conditions and multiple physical properties, visualization and analysis using the Partial Dependence Plot method also confirmed the conflicting relationship between different properties. Details of the Multi-objective optimization will be presented on the day.

Keywords : Machine Learning; Materials Informatics; Multi-Objective Bayesian Optimization; Polymer Science; Flow Synthesis

コポリマーのプロセス条件の最適化は研究者による経験や知識に依存し、属人化や開発期間の長期化などの問題が生じている。この課題に対して、我々は機械学習手法を用いてコポリマー組成比が所望値になるプロセス条件の自動的な最適化に取り組んだ[1]。この例では、目的変数を単一としたが、コポリマーの用途によっては複数の物性値を最適化する必要がある。そこで本研究では、多目的ベイズ最適化によるコポリマー合成のプロセス最適化に取り組んだ。単一の目的変数に対する最適化では所望の組成比を得るプロセス変数の組み合わせは多様な可能性がありえるが、多目的最適化では一意のプロセス変数の組み合わせになることを示した。さらに、プロセス条件と複数物性値の関係性を論じるために、Partial Dependence Plot 法を用いて可視化と解析を行ったところ、異なる物性間の相反する関係も確認された。多目的最適化の詳細を当日に発表する。

[1] S. Takasuka, et.al., “Bayesian optimization of radical polymerization reactions in a flow synthesis system”(submitted)

チオホスフィノ基を有するポリマーの合成と応用

(愛媛大院理工) ○岡崎 映美・太田 英俊・林 実

Synthesis and Application of Polymer with Thiophosphino Groups (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Emi Okazaki, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

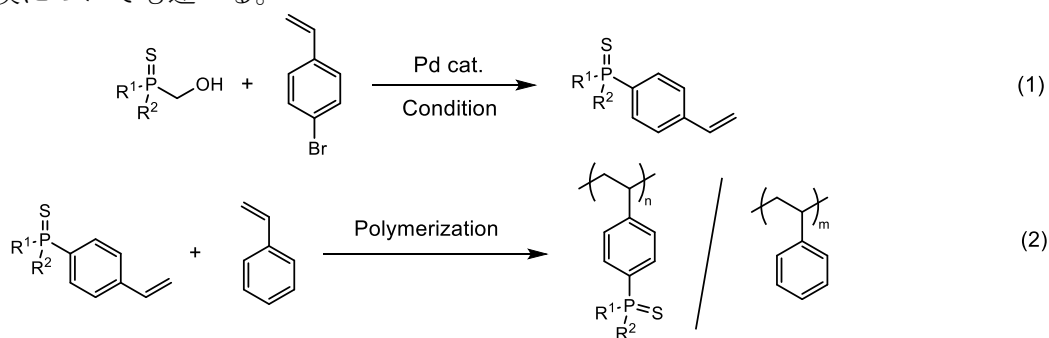
Macromolecules, including organophosphorus moieties, have superior heat-resisting, fire-resisting and adhesive properties. Most of those phosphorus-containing polymers have their phosphorus functional groups on the side chains, and they were synthesized by polymerization of the corresponding phosphorus-containing monomers. Therefore, their structures were quite limited. We have already reported a Pd-catalyzed P-C cross coupling reaction of phosphine sulfides with α -oxymethyl group and aromatic halides^{1,2}. In this study, we have explored the synthesis of various phosphine sulfides with a styryl groups via our cross-coupling reaction and their polymerization. Radical polymerization of the styryl phosphine sulfides solely or co-polymerization with styrene gave the corresponding polymers with thiophosphino groups on the side chain. Details of the synthesis and polymerization will be presented.

Keywords: *polymer; polystyrene; thiophosphino groups; radical polymerization*

有機リン官能基を含む高分子化合物は耐熱性、難燃性、接着性に優れていることが知られている。一般的に側鎖にリン官能基を有するものが多く、それらはリン官能基を含むモノマーの重合によって合成されるため構造の制約が多い。一方、演者らは α -オキシメチル基を有するホスフィンスルフィドと芳香族ハロゲン化物との Pd 触媒による P-C クロスカップリング反応を既に報告している。今回、この反応を用いてスチリル基を有する様々なホスフィンスルフィド化合物の合成を検討した。また、このスチリル基含有ホスフィンスルフィドモノマーの重合についても検討したので報告する。

各種ホスフィンカップリング前駆体と *p*-ブロモスチレンの P-C クロスカップリング反応は円滑に進行し、対応するスチリルホスフィンスルフィドを高収率で与えた (式 1)。得られたスチリルホスフィンスルフィドは、通常のラジカル重合条件で、単独重合、あるいはスチレンとの共重合が円滑に進行し、側鎖にチオホスフィノ基を有するポリスチレンを得ることができた (式 2)。

発表ではモノマー合成反応の詳細に加え、得られたポリマーのチオホスフィノ基の変換についても述べる。



1) M. Hayashi, T. Matsuura, I. Tanaka, H. Ohta, Y. Watanabe, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 628.

2) H. Ohta, Q. Xue, M. Hayashi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 6, 735.

主鎖への官能基の導入による酸化分解性ビニルポリマーの合成

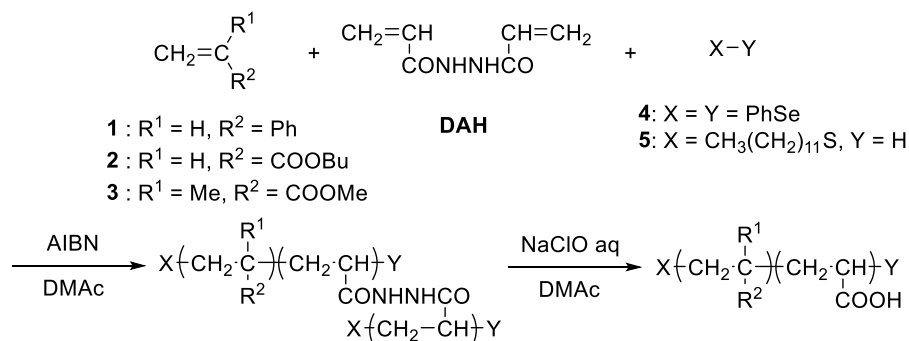
(神奈川大院理) ○梶原光平・木原伸浩

Synthesis of oxidatively degradable vinyl polymer via the introduction of functionalized group into the backbone (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Kouhei Kajiwara, Nobuhiro kihara

In order to incorporate diacylhydrazine, an oxidatively degradable functional group, into the main chain of a vinyl polymer, radical copolymerization of a vinyl monomer and a bifunctional monomer with diacylhydrazine structure (**DAH**) in the presence of a chain transfer agent to avoid the crosslinking was investigated. Radical copolymerization with **1**, **2** or **3** in the presence of 10 mol% of **DAH** using **4** or **5** as a chain transfer agent yielded soluble polymers. The molecular weight of the resulting polymers considerably decreased when treated with sodium hypochlorite solution. Therefore, copolymerization of **DAH** with vinyl monomers in the presence of a chain transfer agent can be a general method to obtain oxidatively degradable vinyl polymers.

Keywords: Vinyl polymer; Oxidative degradability; diacylhydrazine; chain-transfer agent

酸化分解性の官能基であるジアシルヒドラジンを主鎖が炭素骨格からなるビニルポリマーに組み込むため、ビニルモノマーとジアシルヒドラジン構造を持つ二官能性モノマー**DAH**を、架橋体の生成を抑えるため、連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合することを検討した。連鎖移動剤として**4**および**5**を用いて 10 mol%の **DAH** の存在下で **1**、**2** もしくは **3** とのラジカル共重合を行ったところ、可溶性のポリマーが得られた。得られたポリマーは次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理すると低分子量化した。連鎖移動剤の存在下、**DAH** とビニルモノマーとの共重合を行うことで容易に酸化分解性ビニルポリマーが得られることが分かった。



酸化分解により自己崩壊するポリウレタンの開発

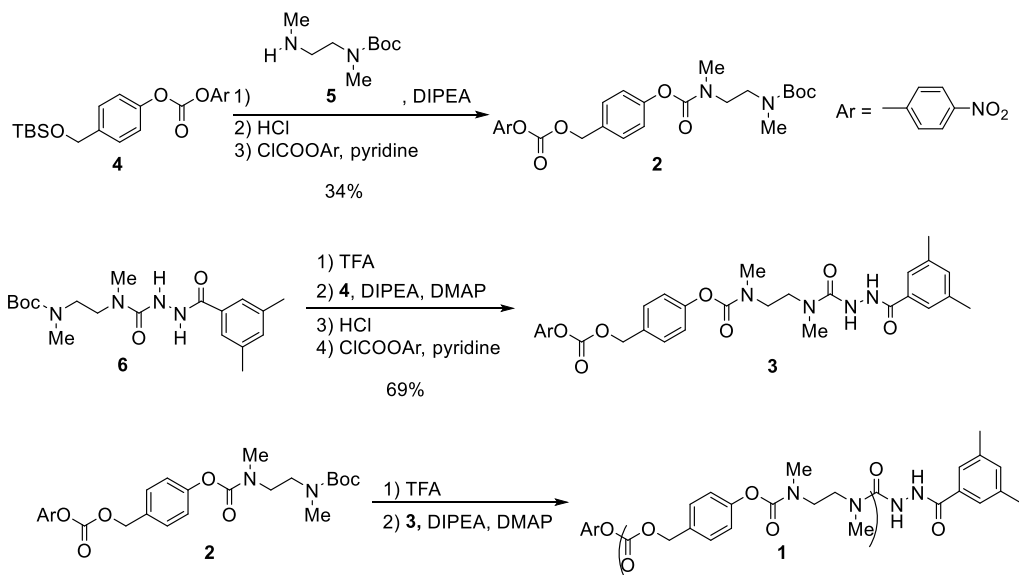
(神奈川大院理) ○渋谷 土筆・木原 伸浩

Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Tsukushi Shibuya, Nobuhiro Kihara

Poly(acylsemicarbazide) can be used as an oxidatively degradable polymer, which degrades by the treatment of sodium hypochlorite solution, although equimolar amount of oxidizing agent is necessary to complete the oxidative degradation. Polyurethane **1** that has an acylsemicarbazide moiety at the terminus is expected to undergo zipper-like degradation triggered by the oxidation of terminal acylsemicarbazide moiety. Thus, monomer precursor **2** was synthesized from **4**. Oxidatively degradable end-cap **3** was synthesized from **6**. Deprotection of the Boc group of **2** followed by the self-polycondensation in the presence of **3** gave polyurethane **1**. The oxidative degradation of **1** is in progress.

Keywords : oxidative degradation; acylsemicarbazate; self-degradable polyurethane

ポリ（アシルセミカルバジド）は次亜塩素酸ナトリウム水溶液によって分解する酸化分解性ポリマーであるが、酸化分解には当量の酸化剤を必要とする。末端にアシルセミカルバジド部位を導入した自己崩壊型ポリウレタン **1** はアシルセミカルバジド部位を酸化分解すればジッパー式に分解すると期待される。そこで、**4** からモノマー前駆体 **2** を合成した。**6** から酸化分解性末端 **3** を合成した。**2** の Boc 基を脱保護してから、**3** の存在下で重合し、自己崩壊型ポリウレタン **1** を合成した。**1** の酸化分解挙動を検討した。



窒素酸化物を用いたポリ（ジアシルヒドラジン）の乾式分解

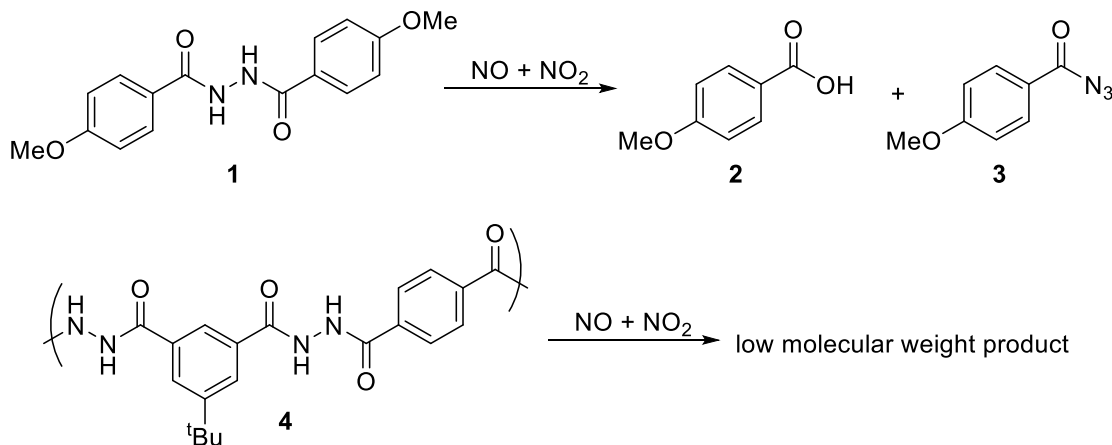
(神奈川大院理) ○金子 卓弘、木原 伸浩

Degradation of Poly(diacylhydrazine) with Using Nitrogen Oxide (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Takahiro Kaneko, Nobuhiro Kihara

Poly(diacylhydrazine) can be used as an oxidatively degradable polymer, although water has been necessary for the oxidative degradation. Alternative degradation reaction using oxidative gas will expand the possibility of poly(diacylhydrazine). Diacylhydrazine was inert to ozone. When diacylhydrazine **1** was treated with nitrogen oxide gas mixture, **1** was quantitatively converted to carboxylic acid **2** and acyl azide **3**. When poly(diacylhydrazine) **4** was treated with nitrogen oxide gas mixture, too, methanol-insoluble part completely disappeared. Therefore, oxidative degradation of poly(diacylhydrazine) under dry condition was achieved using nitrogen oxide.

Keywords: oxidatively degradable polymer; poly(diacylhydrazine); dry condition; nitrosation; nitrogen oxide

ポリ（ジアシルヒドラジン）は酸化分解性ポリマーであるが、酸化分解には水を必要とする。酸化性の気体を用いた乾式条件で酸化分解が可能であれば、酸化分解性ポリマーとしての応用範囲を広げることが可能になる。ジアシルヒドラジン **1** にオゾンを作作用させたが **1** は酸化されなかった。そこで、亜硝酸の分解によって発生させた NO と NO₂ の混合気体を **1** の粉末に吹き付けたところ、**1** は定量的にカルボン酸 **2** とアシルアジド **3** に分解した。**1** は NO とは反応せず NO₂ によって同様に **2** と **3** に分解した。ポリ（ジアシルヒドラジン）**4** の粉末に NO と NO₂ の混合気体を作作用させたところ、メタノール不溶部はなくなり、低分子量成分のみとなったことからポリ（ジアシルヒドラジン）は窒素酸化物により乾式で酸化分解できることがわかった。



脂肪族ポリカーボネートを基本骨格に有する架橋高分子の合成とアンモニアによる分解

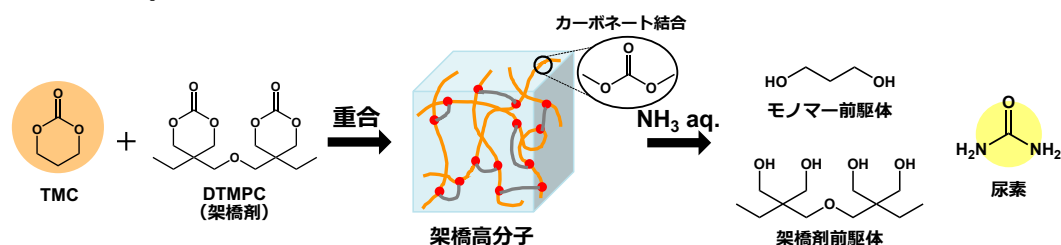
(千葉大工¹・千葉大院工²) ○仁木 陸翔¹・谷口 竜王²・唐津 孝²・青木 大輔²
 Synthesis and ammonolysis of aliphatic polycarbonate-based network polymers (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Rikuto Niki,¹ Tatsuo Taniguchi,² Takashi Karatsu,² Daisuke Aoki²

Recently, we have established a novel concept “Plastic to Fertilizer” in which poly(isosorbide carbonates) (PICs) are used as a source of fertilizer via treatment with ammonia. PICs can undergo degradation by ammonia to give a mixture of isosorbide and urea, which can be used directly as fertilizer, leading to innovative chemical recycling systems that provide solutions to the food-production problem associated with the ever-increasing global population.

In this study, we synthesized aliphatic polycarbonate-based networks and characterized their mechanical properties and degradation behavior in ammonia water, to establish a polymer design guideline that can be decomposed along with the generation of urea by ammonia water.
Keywords : Recycle; Polycarbonate; Urea; Fertilizer; cross-linked polymers

SDGs が掲げる循環型社会の構築に向けて、プラスチックの処理コストの改善や効率の向上はもちろん、従来のリサイクルプロセスに新たな付加価値を持たせた新しいリサイクルシステムの開発が求められている。当研究室では、ポリカーボネート (PC) をアンモニアで処理することで、モノマーと尿素に分解でき、使用後に肥料として利用可能なポリマーのリサイクルシステムについて検討してきた¹⁾。

本研究では、使用後にアンモニアによるケミカルリサイクルが実施できる高分子材料の設計指針の確立を目指し、脂肪族 PC をベースとした架橋高分子の合成とその物性評価、アンモニア水による分解挙動について検討した。一般的にハードな材料として知られる PC に対して、環状モノマーであるトリメチレンカーボネート (TMC) を開環重合することで得られる脂肪族 PC のガラス転移温度 (T_g) は室温より低く、架橋することでソフトな架橋高分子として利用できる。TMC と 2 官能性のモノマー (DTMPC) を架橋剤として用いることで、架橋高分子を合成した。この架橋高分子をアンモニアで処理することでモノマー前駆体、架橋剤前駆体、尿素へと分解できることがわかった。



1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki and H. Otsuka, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9030.

結合交換反応を利用した糖由来ポリカーボネートの改質

(千葉大工¹・千葉大院工²) ○坂上 智哉¹・谷口 竜王²・唐津 孝²・青木 大輔²
 Modification of Carbohydrate-based Aliphatic Polycarbonates via Bond Exchange Reactions
 (¹ Faculty of Engineering, Chiba University, ² Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Tomoya Sakagami,¹ Tatsuo Taniguchi,² Takashi Karatsu,² Daisuke Aoki²

We have demonstrated a polymer recycling system where a polycarbonate made of isosorbide (PIC), a sugar-derived diol, is decomposed into monomers and urea by ammonia water, which can be directly used as the fertilizer after use. To establish a guiding principle for the design of materials based on PICs, modification methods that endow PICs with further functions and/or tunable properties are needed, because PICs themselves do not exhibit good mechanical properties and special functions that would surpass those of conventional petroleum-based PCs.

In this study, the reactions on the carbonate linkages in polymer chains were investigated to establish the modification method for PIC via bond exchange reaction.

Keywords : recycle, polycarbonate, isosorbide, bond exchange reactions, block copolymers

当研究室ではこれまでに、糖由来ジオールであるイソソルビドからなるポリカーボネート (PIC) をアンモニア水によりモノマーと尿素に分解することで、使用後に肥料として利用可能なポリマーのリサイクルシステムについて検討してきた^{1,2} (Fig. 1a)。

本研究では、結合交換反応を利用した PIC の改質を目指し、PIC 中のカーボネート結合の結合交換反応条件について検討した (Fig. 1b)。具体的には、PIC 中のカーボネート結合に水酸基やアミノ基を反応させることで PIC 主鎖骨格中のカーボネート結合の交換反応を引き起こし、その生成物を解析した。

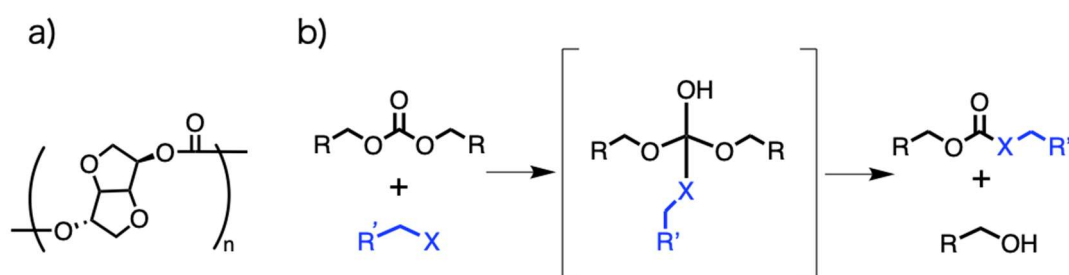


Fig. 1. a) Chemical structure of PIC. b) Bond exchange reactions of carbonate linkage.

- 1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki and H. Otsuka, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9030.
- 2) T. Abe, T. Kamiya, H. Otsuka and D. Aoki, *Polym Chem.*, **2023**, 14, 2469.

光散乱法による温度応答性ポリマーの形態評価と側鎖長効果の解明

(弘大理工¹) ○平泉 冨譽¹・呉羽 拓真¹

Analysis the effect of side chain effects and thermo-responsive on the side-chain length-variable polymers by light scattering. (¹*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*)
○Sakyo Hiraizumi,¹ Takuma Kureha¹

Temperature-responsive polymer, poly (oligo ethylene glycol methyl ether methacrylate), (pOEG) (Figure 1), has a lower critical solution temperature (LCST) that can be adjusted by changing on the copolymerization ratio with diethylene glycol methyl ether methacrylate (MEO₂MA). Thus, pOEGs have been highly attracted in the biomedical fields [1]. When pOEGs with long side chains are crosslinked, they exhibit a high volume exclusion effect and steric hindrance due to their long side chains [2,3]. On the other hand, the long side chain effects of polymers, which are not crosslinked, are unclear and should be investigated. Therefore, in this study, we focus on pOEGs homopolymer and copolymer solutions and evaluate their temperature responsive behavior by using light scattering techniques [4] to compare them with different side chain lengths. As a result, the longer the side chain length (Figure 2, 3), the larger the apparent polymers size at the same degree of polymerization. In addition, the polymer becomes spherical by increasing side chain length. It suggested that the polymer growth process was different because the polymer main chains were covered by long side chain. In this meeting, we will discuss temperature responsive behavior and other parameters.

Keywords : Lower Critical Solution Temperature; Thermo-Responsive; Light Scattering;

[Introduction]ポリ(オリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート)(pOEG)は、生体適合性と温度応答性を有するポリマーであり、ジエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(MEO₂MA)と共重合(Figure 1)することで下限臨界溶液温度(LCST)を容易に調節できるため、生物医学分野での応用が期待できる[1]。pOEGゲルの物性は、側鎖が長いほど排除体積効果や立体障害が働くことで大きく変化することが既に報告されているが[2,3]、架橋する前のポリマー側鎖の影響は解明できておらず、調査する必要があると考えた。そこで本研究では、pOEGポリマー溶液に焦点を当て、光散乱法を駆使して側鎖長の異なるホモポリマー及びコポリマーの温度応答挙動を評価した。

[Result]測定は動的光散乱法(DLS)により流体力学的半径(R_h)を、静的光散乱法(SLS)により回転半径(R_g)及びポリマーの重量平均分子量を得た[4](Figure 2)。結果として、側鎖が長くなるほど低重合度で見かけの分子サイズが大きくなり、その形態は球状に近づいていることがわかった (Figure 3)。このことから、側鎖が長いと排除体積効果により主鎖が保護され、低分子からポリマーの分岐が始まりサイズが広がることが示唆される。当日は共重合ポリマーの温度応答挙動やその他のパラメーターについても発表し、ポリマーの形態について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] Lutz, J-F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 126, 40, 13046-13047
- [2] T. Kureha, M. Ohira, Y. Takahashi, Xiang Li, Elliot P. Gilbert, and M Shibayama, *Macromolecules* **2022**, 55, 1844-1854
- [3] T. Kureha, K. Takahashi, M. Kino, and H. Kida, *Soft Matter*, **2023**, 19, 2878-2882
- [4] Yao, Z.L., K.C. Tam., *Polymer* **2012**, 53, 3446-3453

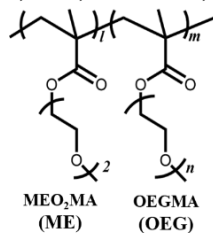


Figure 1. Chemical structures of p(ME-co-OEG).

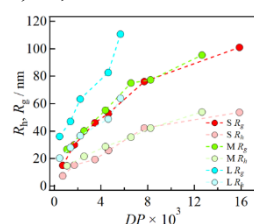


Figure 2. Plots of R_g as a function of the degree of polymerization.

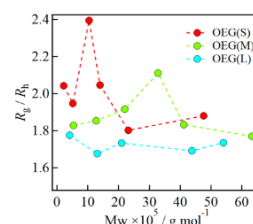


Figure 3. Plots of R_g / R_h as a function of the molecular weight.

ハイドロゲルの膨潤・力学特性に与えるポリマー側鎖末端官能基の効果

(弘前大理工¹) ○若山 佑香¹・呉羽 拓真¹

Effects of the terminal functional group of the polymer side chain on the swelling and mechanical properties of hydrogels. (¹*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*)
○Yuka Wakayama,¹ Takuma Kureha,¹

Hydrogels are usually fragile and brittle because of the high-water content and heterogeneity of cross-linking points. To solve such problem, our group found the strategy of synthesis method for tough gels, which exhibited high elastic modulus and strength obtained from compression tests by the long side chains of polymers (Fig. 1a). Therefore, to extend the toughening strategy of gels, we focused on the terminal functional group of the polymer side chain. In this study, to clarify the change in gel properties by changing the terminal functional groups, the hydrogels with different terminal functional group of the polymer side chain were prepared and investigated by using swelling and compression tests.

In the compression test, the stress was increased from the low strain region changing the terminal functional group from methoxy to hydroxy groups (Fig. 1b) at the same monomer and crosslinker concentrations (Fig. 1c). In addition, the compressive modulus was much higher than that of pOEGm (Fig. 1d). It suggested that interaction (e.g., hydrogen bonding) originating from hydroxy groups occurred in the gels. In this presentation, we will discuss the mechanical properties and swelling behavior of the gels under different synthesis conditions.

Keywords : Hydrogel; Polymer side chain; Terminal functional group; Mechanical property

ハイドロゲルは高い含水率かつ架橋点の不均一性により荷重により壊れやすく、脆いという応用化におけるデメリットがある。我々のグループでは、側鎖の長さが異なるポリオリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート（以下、pOEGm）（Fig. 1a）が架橋されたハイドロゲルにおいて、側鎖が長くなるほど圧縮試験により得られる弾性率や強度が向上することを見出した¹⁾。そこで、さらなる強靱化を目指し、ポリマー側鎖の末端官能基に着目し、末端官能基をメトキシ基からヒドロキシ基（Fig. 1b）に変更した際のゲル物性を明らかにし、強靱なゲルの設計指針を確立することを目的とした。

圧縮試験より、同仕込みモノマー濃度、架橋剤仕込み量において、pOEGh ゲルは低ひずみ領域から応力が増加し（Fig. 1c）、pOEGm と比較して非常に高い弾性率を示した（Fig. 1d）。これは、側鎖末端の違いが及ぼした力学特性の変化であり、ヒドロキシ基由来の相互作用（水素結合等）が生じていることを示唆している。当日はゲルの合成条件等を変えた結果も踏まえ、力学特性と熱特性について議論する。

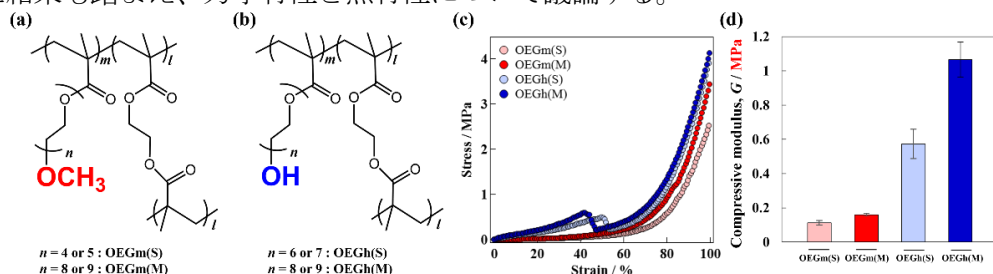


Figure 1. Chemical structures of (a) pOEGm and (b) pOEGh gels. (c) Stress-strain curve of pOEGm and pOEGh gels. (d) Compressive modulus, G of each gel.

- 1) T. Kureha, K. Takahashi, M. Kino, H. Kida, T. Hirayama, *Soft Matter* **2023**, *19*, 2878