

令和元年6月13日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05792

研究課題名(和文) 動的環構造を持つアクリル酸エステルの開環および環拡大を利用した反応性高分子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of Reactive Polymer by Ring-Opening and -Expansion of Cyclic Acrylates with Dynamic Ring-Structure

研究代表者

高坂 泰弘 (Kohsaka, Yasuhiro)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：90609695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はヘミアセタールエステル骨格，あるいはその前駆体を有する環状モノマーの重合により分解性を有するポリエステルを合成することを目的とする．環状アクリルモノマー (2,6-dimethyl-5-methylene-1,3-dioxan-4-one; DMDO) はアセトアルデヒドを脱離しながら開環重合し，分解性を有するポリ共役エステルを与えた．環状ビニルエステル(2-methylene-4H-benzo[d][1,3]dioxin-4-one; MBDO) は，ヘミアセタールエステル骨格を生成しながらラジカル重合した．そのポリマーは酸加水分解によりモノマー原料を再生した．

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は可逆的な生成・分解が可能なヘミアセタールエステル結合を含む環状モノマーを重合し，分解性を有する低環境付加型ポリマーを提供しました．環状アクリルモノマーに関する研究では，既存の生分解性ポリエステルに，化学分解性を付与することに成功しました．この化学分解は穏和な条件でも迅速に進むため，従来のポリエステルに比べて速い浄化が期待されます．一方，環状ビニルエステルに関する研究では，酸加水分解により原料に再生するビニールを初めて合成しました．この成果は，リサイクル可能なビニールを開発する上での重要なヒントになります．

研究成果の概要(英文)：This research project has purposes on the synthesis of degradable polyesters via polymerization of designed cyclic monomers with hemiacetal ester skeleton or its precursor. Ring-opening polymerization (ROP) of 2,6-dimethyl-5-methylene-1,3-dioxan-4-one (DMDO), a cyclic monomer bearing acryl moiety, was accompanied with the elimination of acetaldehyde to afford degradable poly(conjugated ester). Radical polymerization of 2-methylene-4H-benzo[d][1,3]dioxin-4-one (MBDO), a cyclic vinyl ester, formed hemiacetal ester moieties on the backbone. The polymer regenerated raw materials of MBDO by acid hydrolysis.

研究分野：高分子化学

キーワード：ヘミアセタールエステル ポリ共役エステル 分解性ポリマー 開環重合 環状アクリル酸エステル 環状ビニルエステル ラジカル重合 共役置換反応

1. 研究開始当初の背景

ポリ共役エステル

近年、自然界に投棄された高分子材料が引き起こす環境汚染が問題視されている。こうした中で、生分解性ポリマーに関する関心が、産学官の各分野で急速に高まりつつある。現在流通している生分解性ポリマーは、最終的に水と二酸化炭素、不活性ガスに分解する特徴を有する。一方で、この要請が足枷にもなり、生分解以上の機能を賦与しにくい状況も発生している。そこで、生分解性ポリマーに化学修飾が可能な反応点を導入し、機能性を後から賦与する戦略が図られるようになった。例えば E.-X. Chen らは、ランタノイド触媒を用いることで 5 員環の α -メチレン- γ -ブチロラク톤の開環重合に成功し、ポリ共役エステルを得ている [1]。ポリ共役エステルの主鎖に含まれるアクリル骨格は、チオールエン反応による化学修飾や架橋が可能であった。一方、この触媒の開発以前には、環状アクリル酸エステルの開環重合は困難であると認識されていた [2,3]。このため、重合を行う前にアクリロイル基の化学修飾を行い、開環重合を容易にするアプローチも図られている [4][5]。

ヘミアセタールエステル

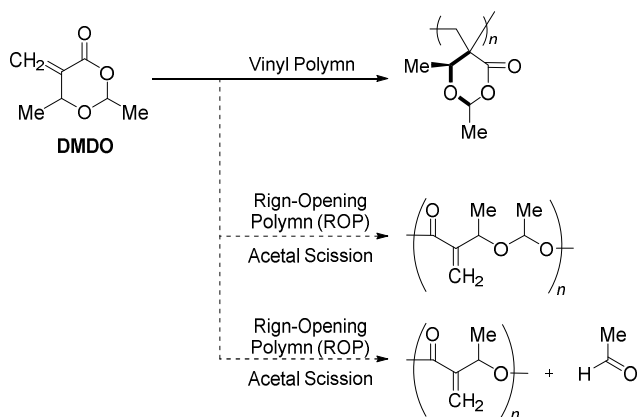
ヘミアセタールのヒドロキシ基をエステル化した骨格は、ヘミアセタールエステルと呼称される。ヘミアセタールエステルは単離可能なほど安定であるが、中心炭素原子がメチン基に隣接する場合、ビニルエーテルとカルボン酸に熱分解する [6-8]。

ヘミアセタールエステルはビニルエーテルのカチオン重合開始点として用いることができる [9]。大内らはヘミアセタールエステルをカチオン重合の開始点として用いた直鎖状高分子の合成や、環状ヘミアセタールエステルを開始剤として用いた環拡大重合の報告をしている [10-12]。

一方、Hillmyer らは環状ヘミアセタールエステル、MBL の開環重合について報告している。高濃度のジエチル亜鉛を触媒として用いると、アシル開裂に続きアセトアルデヒドの脱離を経る開環重合が進行する [13]。一方、低濃度のジエチル亜鉛を用いた場合はアセトアルデヒドの脱離を伴わない開環重合が進行する [13]。

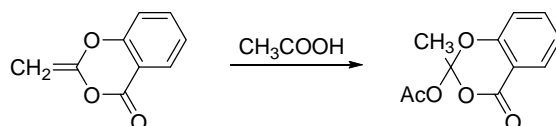
ポリヘミアセタールエステルはジビニルエーテルとジカルボン酸の重縮合によって合成することも可能である。ヘミアセタールエステルが可逆的開裂・再結合を起こす動的共有結合であることから、解体性材料としての利用が提案されている [6-8, 13]。

2,6-dimethyl-5-methylene-1,3-dioxan-4-one (DMDO) は、6 員環内にアセタール結合、エステル結合、ピニリデン基 (アクリロイル基) を有する多官能性環状化合物である (Scheme 1)。6 員環を構成する原子のうち、アリル位 (6 位) の炭素原子を除くすべての原子が何らかの官能基に関与しており、究極に官能基化したモノマーと捉えることができる。著者は、DMDO がアクリルモノマーとしてラジカル重合およびアニオン重合に活性であることを示し、ビニルポリマーを与えることを見出した [14]。一方、DMDO を環状ヘミアセタールエステルと捉えると、開環重合により共役エステル単位を有するポリマーの合成が期待される。



Scheme 1. 2,6-dimethyl-5-methylene-1,3-dioxan-4-one (DMDO) の開環重合。

2-methylene-4*H*-benzo[d][1,3]dioxin-4-one (MBDO) は水を吸収してアセチルサリチル酸に変化することから、脱水アスピリン (Dehydroaspirin) の別名でも知られている [15]。MBDO にフェノールやカルボン酸が付加すると、環状ヘミアセタールエステルが生じる (Scheme 2)。



Scheme 2. 2-methylene-4*H*-benzo[d][1,3]dioxin-4-one (MBDO) の性質。

2. 研究の目的

環状ヘミアセタールエステルの反応性を利用した分解性ポリマーの開発を目的とする。

(1) DMDO の開環重合： 本研究では、DMDO の開環重合により、ポリ共役エステルを合成し、分解性や化学修飾性を有する新規材料を提供することを目的とする。

(2) DMDO 類縁体・誘導体の開環重合： (1)に関連して、DMDO とは異なる置換基のモノマーの合成や、チオールを付加した誘導体の重合性を明らかにする。

(3) DMDO を開始剤とするビニルエーテルの環拡大重合： DMDO を開始剤としてビニルエーテルの環拡大重合を実施し、アクリル骨格を有するマクロ環を合成する。アクリル骨格を起点に、複数のマクロ環を連結した高分子アーキテクチャーへの展開を目指す。

(4) MBDO のラジカル重合によるポリ(環状ヘミアセタールエステル)の合成と反応： MBDO のラジカル重合を行い、環状ヘミアセタールエステル骨格が連続したビニルポリマーを合成する。このポリマー構造と反応性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

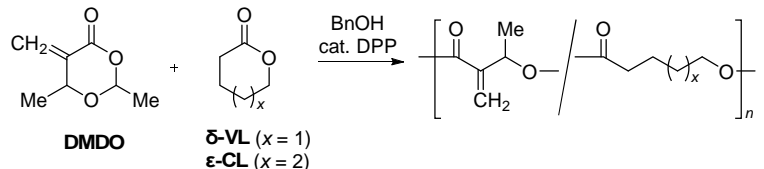
個々の化学反応の方法論は成果と併せて次項で報告する。

4. 研究成果

(1) DMDO の開環重合

過去の報告[16]に従い DMDO を得た。ベンジルアルコールを開始剤に、触媒量のジフェニルリン酸 (DPP)[17,18]を加えて開環重合を行った。25 °C では重合がほとんど進行しなかった (Table, Entry 1)。また、加熱条件でも $M_n \leq 10^3$ のオリゴマーが得られたのみであった (Table, Entries 2, 3)。DMDO の単独重合が進行しない原因を探るため、ベンジルアルコールと DMDO の等量混合物を用いて重合の初期生成物を解析したところ、少なくとも開始反応は生じていることがわかった。一方、開始剤をイソプロパノールとしたところ、開始反応はほとんど生じなかった。この結果から、DMDO は 1 級アルコールとの反応は比較的円滑に進行するが、2 級アルコールとの反応は遅いことが示唆された。DMDO の開環重合で生じる末端基は 2 級アルコールであるため、成長反応が進みにくいことが予想される。そこで、1 級アルコール末端を与える飽和ラクトン類との共重合を検討した。

Table. Ring-opening (co)polymerization of DMDO with lactones initiated by BnOH with DPP as a catalyst.



Entry ^a	M_2^b	Temp. [°C]	Time [h]	Conv. ^c [%]			M_n^d	D^d	Composition ^e [%]	
				DMDO	M_2				DMDO	M_2
1	-	25	24	-	-	-	-	-	-	
2	-	50	24	47	-	500	1.29	100	-	
3	-	80	24	76	-	1000	1.24	100	-	
4	δ -VL	25	2	30	89	3200	1.55	7	93	
5	δ -VL	50	18	43	98	2200	1.30	22	78	
6	δ -VL	80	18	95	96	2100	1.44	43	57	
7	ϵ -CL	50	24	41	99	2700	1.47	32	68	
8 ^e	ϵ -CL	50	24	41	96	4000	1.52	33	67	
9	ϵ -CL	80	24	80	>99	3200	2.32	37	63	

^a [DMDO]₀/[M₂]₀/[BnOH]₀/[DPP]₀ = 25/25/1/1. ^b Comonomer. ^c Determined by ¹H NMR spectrometry (400 MHz, CDCl₃, 25 °C).

^d Determined by SEC (THF, 40 °C, polystyrene standards). ^e [DMDO]₀/[M₂]₀/[BnOH]₀/[DPP]₀ = 50/50/1/1.

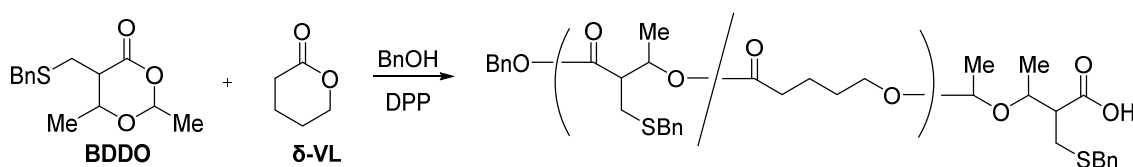
δ -バレロラクトン (VL) との共重合では 25 °C で $M_n = 3200$, $D = 1.55$ のポリマーが得られたものの、DMDO 由来の単位は 7% で、主に δ -VL が重合したことがわかった (Entry 4)。50 °C, 80 °C では DMDO の含有率が増加したが、数平均分子量は 25 °C での重合とほとんど変わらなかった (Entries 5, 6)。重合の後半では δ -VL がほぼ完全に消費されており、DMDO のみが反応していた。それにもかかわらず、¹H NMR スペクトルによる連鎖解析の結果、重合後期では DMDO-DMDO の連鎖が増加せず、むしろ VL-DMDO の連鎖が増加し、VL-VL の連鎖が減少した。この結果から、重合後期にエステル交換が生じたことが示唆された。そこで、 δ -VL より反応速度が遅い ϵ -CL をコモノマーに変更したところ、DMDO 含有率、数平均分子量ともに改善が見られた (Entries 7, 9)。特に、開始剤モノマー比を $[M]_0/[I]_0 = 100$ に変更したところ、 $M_n = 4000$, $D = 1.52$ で、DMDO 由来の単位を 33% 含むポリマーが得られた (Entry 8)。

以上のように、DMDO はアルデヒド脱離を伴いながら重合したが、このとき生成する単位は

4員環ラク톤の開環重合によっても生じる。本研究の2年目に当たる2017年に、Luらはこの4員環ラク톤の開環重合を報告し、生成するポリ共役エステルが化学修飾、硬化・架橋、化学分解が可能な生分解性ポリマーであることを見出ししている[19]。しかしながら、4員環モノマーの合成は煩雑で、大量生産には向いていない。一方、DMDOは2段階の反応を経て蒸留精製により単離され、実験室スケール(反応容器1L以下)ですら30g以上の合成が可能である。したがって、DMDOは4員環モノマーの代替品として評価することができる。一方で、単独重合が困難である点など、4員環モノマーと比べて課題も残っている。本研究では市販の触媒を使用したか、今後は遷移金属触媒も含め、DMDOに特化したモノマーの開発が求められる。そこで、3年目の2018年に環状ヘミアセタールエステルの開環重合触媒の開発で成果を挙げている、Prof. M. Shaver(英国, エディンバラ大 マンチェスター大)にDMDOを提供し、国際共同研究として新たな触媒開発を進めている。Luらは上記の4員環モノマーのポリマーが、アミン類と反応して分解することを報告している[19]。この論文では化学分解の反応機構については言及されていないが、著者らによる別の研究課題の成果から、 α -(アシロキシ)メチルアクリル酸エステル骨格への求核的共役置換反応に基づく主鎖切断が原因であることが示された[20]。したがって、同様の骨格を有するDMDOの開環重合体についても、共役置換反応による主鎖切断が期待される。そこで、Entry 8で得たポリ共役エステルについて、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。 $^1\text{H NMR}$ 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。また、分解は共役エステル部位でのみ選択的に進行した。生分解性ポリマーの浄化には数ヶ月~数年単位の時間を要することから、近年では化学分解を補助的に用いた易分解型材料の設計が注目を集めている[21]。本研究で提供したDMDOとラク톤類の共重合体は、まさに化学分解性と生分解性を併せ持つ材料であり、その合成も比較的容易である。現状は重合に課題があるものの、新触媒の開発をもって高重合度体を合成できれば、材料としての展開も視野に入るであろう。

(2) DMDO 類縁体・誘導体の合成と開環重合

一般に環状アクリル酸エステルは重合しにくいだが、そのMichael付加体はDPP触媒により容易に開環重合する[5]。そこで、DMDOにベンジルメルカプタンをMichael付加しBDDOを合成した。BDDOは2位、5位および6位の計3個の不斉炭素を有するため、8通りの立体異性体が考えられるが、原料であるDMDOは*cis*体が主成分である。カラムクロマトグラフィーによるジアステレオマー分割を経て、最終的に3個の不斉炭素のすべてが*R*配置もしくは*S*配置のエナンチオ混合物としてBDDOを得た(収率24.9%)。



Scheme 3. BDDO の開環重合

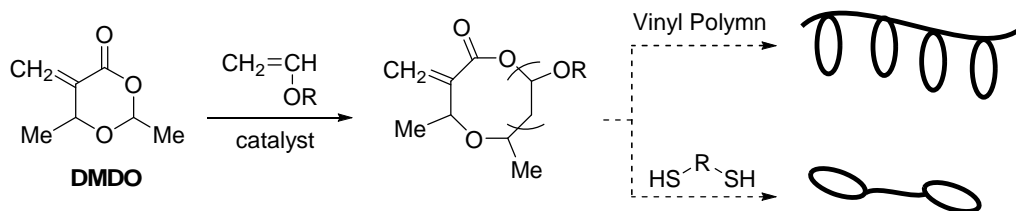
DMDOと同様にベンジルアルコールを開始剤、DPPを触媒とするBDDOの単独重合を検討したが、ポリマーが得られなかった。 δ -VLとの等モル混合物を用いた共重合では、 $M_n = 3510$ 、 $D = 1.10$ のポリマーが生成した(Scheme 3)。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルによる構造解析から、BDDO由来の単位は11%で、そのすべてがアルデヒド脱離を経た開環重縮合により生成した単位[B]であることがわかった。また、すべての停止末端において、BDDO由来の単位がアセタール結合を介して結合しており、アセタール交換反応が停止反応として存在することを示唆した。DMDOの重合ではアセタール開裂に伴う停止反応が確認されなかったことから、エキソメチレン基の有無がアセタール開裂に影響していると考えられる。詳しい議論が必要ではあるが、アクリル骨格の共鳴構造による環歪みがアセタール周辺の立体障害を増大し、アセタール開裂を抑制したのではないかと推測している。

(3) DMDO を開始剤とするビニルエーテルの環拡大重合

当初は研究代表者らが単独で研究する方針であったが、2015年に大内誠教授(京都大学)とディスカッションし、本件を委託することになった。したがって、DMDOの合成や、生成した環状ポリマーのアクリル骨格の反応性についての助言・提言が研究代表者の担当であり、それ以外の実験は大内先生の成果である。このため、本書では研究成果の概略のみを報告する。

ヘミアセタールエステルを開始剤とするビニルエーテルのカチオン開環重合は、臭化スズ

(IV)を添加剤として実施する[9]．そこで，DMDO と臭化スズ(IV)からなる開始剤系を用いてイソブチルビニルエーテルの重合を行ったが，DMDO から環拡大した明確な証拠は得られなかった．添加剤を臭化マグネシウムに変更したところ，DMDO からの環拡大が確認され，マクロ環が生成した (Scheme 4)．今後，このマクロ環を原料とする環状高分子のケミストリーに順次展開する予定である．

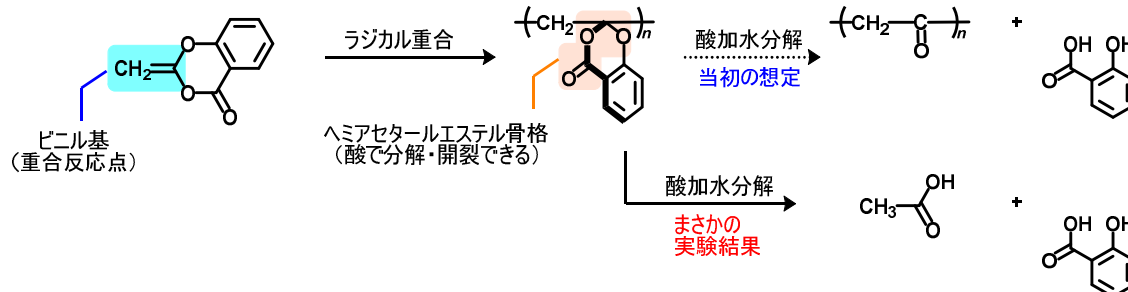


Scheme 4. DMDO を開始剤とするビニルエーテルの環拡大重合．

(4) MBDO のラジカル重合：循環可能なビニルポリマーの開発

AIBN を開始剤とする MBDO の塊状重合を 65 °C で 18 時間行った (Scheme 5)．生成物はクロロホルムや THF などの汎用有機溶媒に難溶であったが，クロロホルム可溶部 (重量比 10.8%) の ¹H および ¹³C NMR スペクトルからビニル重合が進行したことがわかった．また，クロロホルム可溶部と不溶部の IR スペクトルが一致したことから，不溶部も同様のビニル重合体であることが示唆された．THF 可溶部の分子量は $M_n = 5200$ ， $D = 1.35$ であった．

ヘミアセタールエステルは酸加水分解により，カルボン酸とアルデヒド(ケトン)，アルコールに分解する．そこで，poly(MBDO)のヘミアセタールエステル骨格に対して 1 モル等量の塩化水素を 1 M 塩酸として加え，DMSO-*d*₆ 中，80 °C で加水分解を行った．その結果，ポリケトン は生成せず，むしろアセチルサリチル酸と酢酸に分解した．これらは MBDO の出発原料であることから，本成果はケミカルリサイクルが可能なビニルポリマーの合成例と評価できる．



Scheme 5. MBDO によるリサイクルできるビニルポリマーの開発．

- [1] X. Tang, M. Hong, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14326–14337.
- [2] J. Zhou, A. M. Schmidt, H. Ritter, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 939–942.
- [3] M. Hong, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 3614–3624.
- [4] T. Fuoco, A. Finne-Wistrand, D. Pappalardo, *Biomacromolecules*, **2016**, *17*, 1383–1394.
- [5] X. Li, H. Li, Y. Zhao, X. Tang, S. Ma, B. Gong, M. Li, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6452–6456.
- [6] H. Otsuka, H. Fujiwara, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4478–4482.
- [7] H. Otsuka, H. Fujiwara, T. Endo, *React. Funct. Polym.* **2001**, *46*, 293–298.
- [8] H. Otsuka, T. Endo, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 9059–9061.
- [9] S. Aoshima, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1009.
- [10] M. Ouchi, A. Konishi, M. Takenaka, M. Sawamoto, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2193–2199.
- [11] H. Kammiyada, A. Konishi, M. Ouchi, M. Sawamoto, *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 531–534.
- [12] 上宮田源，大内誠，澤本光男，*高分子論文集*，**2015**，*72*，468–479
- [13] A. E. Neitzel, M. A. Petersen, E. Kokkoliand, M. A. Hillmyer, *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 1156–1160.
- [14] Y. Kohsaka, Y. Matsumoto, T. Zhang, Y. Matsushashi, T. Kitayama, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 955961.
- [15] P. Babin and B. Bennetau, *Tetrahed. Lett.*, **2001**, *42*, 5231.
- [16] R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4556.
- [17] K. Makibuchi, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 1999–2005.
- [18] A. E. Neitzel, T. J. Haversang, M. A. Hillmyer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 11747–11755.
- [19] Y.-C. Xu, W.-M. Ren, H. Zhou, G.-G. Gu, X.-B. Lu, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 3131–3142.
- [20] Y. Kohsaka, T. Miyazaki, K. Hagiwara, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1610–1617.
- [21] Y. Tachibana, T. Baba, K. Kasuya, *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *137*, 67–74.

〔雑誌論文〕(計1件)

- 1) A. Kazama, Y. Kohsaka, "Radical Polymerization of 'Dehydroaspirin' with a Formation of Hemiacetal Ester Skeleton: A Hint for Recyclable Vinyl Polymers", *Polymer Chemistry*, **2019**, *10*, 2764-2768. 査読あり.

〔学会発表〕(計19件)

- 1) Yasuhiro Kohsaka, "Designed Monomers for Polymers Leading Backbone Destruction and Reconstruction Reactions", 日本化学会第99春季年会(アジア国際シンポジウム)(招待講演), 2019年3月, 兵庫県神戸市, 甲南大学岡本キャンパス
- 2) 高坂泰弘, 「 α -機能化アクリル酸エステルを用いた新奇重合反応・機能高分子の開発」, 接着学会粘着研究会第166回(3月度)例会, 2019年3月, 東京, 東京大学弥生キャンパス
- 3) 風間茜, 高坂泰弘, 「脱水アスピリンのラジカルおよびカチオン重合と生成ポリマーの分解」, 2019年3月, 兵庫県神戸市, 甲南大学岡本キャンパス
- 4) 高坂泰弘, 「 α -機能化アクリルモノマーの設計による重合反応と機能材料の開発」, 高分子学会 Webinar, 2018年10月
- 5) 風間茜, 高坂泰弘, 「脱水アスピリンのラジカル重合による主鎖型ポリ環状ヘミアセタールエステルの合成と性質」, 第67回高分子討論会, 2018年9月, 札幌市, 北海道大学
- 6) Yasuhiro Kohsaka, Yosuke Matsushashi, and Akane Kazama, "Synthesis and Degradation of Polymers Prepared from Vinyl Monomers Bearing Cyclic Hemiacetal Ester Moieties", The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt2018), 2018/9, Tokyo, The University of Tokyo (Yayoi Campus)
- 7) 風間茜, 高坂泰弘, 「脱水アスピリンを用いた循環可能なビニルポリマーの合成」, 東海高分子研究会第165回東海高分子研究会講演会, 2018年8月, 愛知県蒲郡市, 鈴岡旅館
- 8) 風間茜, 松橋洋介, 高坂泰弘, 「脱水アスピリンのラジカル重合: 側基に環状ヘミアセタールエステルを持つポリマーの合成と加水分解」, 第67回高分子学会年次大会, 2018年5月, 愛知県名古屋市, 名古屋国際会議場
- 9) 高坂泰弘, 「官能基シナジーに着目した α -機能化アクリルモノマーの設計と重合」, 高分子学会第67回年次大会(招待講演), 2018年5月, 愛知県名古屋市, 名古屋国際会議場
- 10) 松橋洋介, 山下修司, 高坂泰弘, 「ヘミアセタールエステル含有環状アクリレートの開環重合による分解性ポリ共役エステルの合成」, 第67回高分子学会年次大会, 2018年5月, 愛知県名古屋市, 名古屋国際会議場
- 11) 風間茜, 松橋洋介, 高坂泰弘, 「脱水アスピリンのラジカル重合による環状ヘミアセタールエステル含有ポリマーの合成」, 日本化学会第98年次大会, 2018年3月, 千葉県船橋市, 日本大学船橋キャンパス
- 12) 高坂泰弘, 「 α -置換アクリル酸エステルの反応性に着目した機能高分子の精密合成」, 平成29年度日本化学会東北支部秋田地区講演会(招待講演), 2017年11月, 秋田県秋田市, 秋田大学工学部
- 13) 高坂泰弘, 「 α -置換アクリルモノマーの重合化学~モノマー設計に基づく新反応・新機能~」, 防衛大学校課外講演(招待講演), 2017年10月, 神奈川県横須賀市, 防衛大学校
- 14) 松橋洋介, 山下修司, 高坂泰弘, 「アクリロイル基を有する環状ヘミアセタールエステルおよびその誘導体の開環重合」, 第66回高分子討論会(依頼講演), 2017年9月, 愛媛県松山市, 愛媛大学
- 15) 松橋洋介, 山下修司, 高坂泰弘, 「アクリロイル基を有する環状ヘミアセタールエステルを原料とする反応性ポリエステル合成」, 平成29年度繊維学会年次大会(依頼講演), 2017年6月, タワーホール船堀
- 16) 松橋洋介, 山下修司, 高坂泰弘, 「アクリロイル基含有環状ヘミアセタールエステルを用いた反応性ポリエステルの合成」, 第66回高分子学会年次大会, 2017年05月29日~2017年5月31日, 千葉市, 幕張メッセ
- 17) 松橋洋介, 高坂泰弘, 「アクリロイル基とアセタール結合を有する多官能性6員環ラク톤の開環重合」, 平成28年度繊維学会秋季研究発表会, 2016年9月21日, 山形県米沢市, 山形大学工学部
- 18) 松橋洋介, 高坂泰弘, 「アクリロイル骨格を有する環状ヘミアセタールエステルの有機分子触媒による開環重合」, 第65回高分子討論会(依頼講演), 2016年9月15日, 横浜市, 神奈川大学
- 19) 松橋洋介, 高坂泰弘, 「アクリロイル基を有する環状ヘミアセタールエステルの開環重合」, 第65回高分子学会年次大会, 2016年5月27日, 神戸市, 神戸国際会議場

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 大内 誠

ローマ字氏名: Ouchi, Makoto