

博士学位論文

水溶性および水分散性オリゴマーの合成と高機能化  
に関する研究

平成25年12月

東京工芸大学大学院 工学研究科 工業化学専攻

原島 進

## 目次

1. 序論	1
1. 1. はじめに	2
1. 2. オリゴマーの意義と有用性	4
1. 3. オリゴマー開発の歴史	6
1. 4. 反応性基を持つオリゴマーの合成法	8
1. 5. 本研究の目的	11
1. 6. 本論文の構成	12
2. 粉塵防止剤としての応用を目指した多分岐構造天然ゴムの合成	15
2. 1. 緒言	16
2. 2. 実験	19
2. 2. 1. オゾン酸化反応	19
2. 2. 2. オリゴマーとエポキシ化合物の反応	19
2. 2. 3. 分析	20
2. 3. 結果と考察	21
2. 3. 1. オゾン酸化反応	21
2. 3. 2. オリゴマーとエポキシ化合物の反応	25
2. 3. 3. GPC 測定	29
2. 3. 4. 粉塵防止剤としての利用	33
2. 4. 結論	36

3. 反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を利用した弾性接着剤の開発	38
3. 1. 緒言	39
3. 2. 実験	41
3. 2. 1. 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の合成	41
3. 2. 2. 反応性ケイ素基含有化合物の合成	41
3. 2. 3. 反応性ケイ素基含有ビニル重合体の合成	43
3. 2. 4. 添加効果の評価	43
3. 3. 結果と考察	45
3. 3. 1. 添加化合物の化学構造と略記号	45
3. 3. 2. 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の合成	47
3. 3. 3. 反応性ケイ素基含有化合物の添加効果	48
3. 3. 4. 反応性ケイ素基含有ビニル重合体の添加効果	49
3. 3. 5. アクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物とアミン化合物添加効果	51
3. 4. 結論	53
4. カチオン性アクリルアミドオリゴマーの合成と分散性	56
4. 1. 緒言	57
4. 2. 実験	69
4. 2. 1. 試薬	59
4. 2. 2. 測定	59
4. 2. 3. イニフター(ジスルフィド化合物)の合成	59
4. 2. 4. アクリルアミドオリゴマーの合成	60
4. 2. 5. 連鎖移動定数の評価	60

4. 2. 6. カチオン性アクリルアミドオリゴマーの合成および分散性評価	6 1
4. 3. 結果と考察	6 2
4. 3. 1. イニフーター(ジスルフィド化合物)の合成	6 2
4. 3. 2. 水中におけるアクリルアミドオリゴマーの合成	6 3
4. 3. 3. 重合機構	6 4
4. 3. 4. 連鎖移動定数の評価	6 6
4. 3. 5. カチオン性アクリルアミドオリゴマーの合成および分散性	6 8
4. 4. 結論	7 1
5. 水中における水溶性高分子機能化のモデル反応	7 3
5. 1. 緒言	7 4
5. 2. 実験	7 6
5. 2. 1. 試薬	7 6
5. 2. 2. 測定	7 6
5. 2. 3. 水中におけるエポキシ化合物の反応性	7 6
5. 2. 4. グリシジルメタクリレート (GMA) と重合可能なビニル基等を持つ水溶性三級アミンとの反応	7 7
5. 2. 5. グリシジルメタクリレート (GMA) と 2-( <i>N,N</i> -ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) との反応混合物のラジカル重合	7 7
5. 3. 結果と考察	7 8
5. 3. 1. 水中におけるエポキシ化合物の反応性	7 8
5. 3. 2. グリシジルメタクリレート (GMA) とビニル基等を持つ水溶性三級アミンとの反応	7 9

5. 3. 3. グリシジルメタクリレート (GMA) と 2-( <i>N,N</i> -ジメチルアミノ)エチル メタクリレート (DMAEMA) との反応混合物のラジカル重合	8 4
5. 4. 結論	8 6
6. 機能性アクリルアミドオリゴマーの合成と光硬化と特性	8 8
6. 1. 緒言	8 9
6. 2. 実験	9 1
6. 2. 1. 試薬	9 1
6. 2. 2. 測定装置	9 1
6. 2. 3. アクリルアミド(AAm)と 2-( <i>N,N</i> -ジメチルアミノ)エチルメタクリレー ト (DMAEMA) との共重合	9 1
6. 2. 4. AAm/DMAEMA共重合体とグリシジルメタクリレート (GMA) との反 応	9 2
6. 2. 5. AAm/DMAEMA 共重合体と GMA の反応混合物の光硬化特性	9 2
6. 3. 結果と考察	9 3
6. 3. 1. AAm/DMAEMA 共重合	9 3
6. 3. 2. AAm/DMAEMA 共重合体とグリシジルメタクリレート(GMA)の反応 .....	9 4
6. 3. 3. AAm/DMAEMA 共重合体と GMA の反応混合物の光硬化特性	9 5
6. 4. 結論	9 8
7. 総括	1 0 0
7. 1. 総括	1 0 1
7. 2. 共同研究実施および国家プロジェクト参画状況	1 0 3
7. 3. おわりに	1 0 4

本論文に係わる学術論文など・・・・・・・・・・・・・・・・	1 0 6
-------------------------------	-------

謝辞

# 第 1 章

## 序 論

### 1.1. はじめに

オリゴマー(oligomer)の定義はIUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)によれば、くりかえし構造単位をもつ“ある大きさ”の分子量を有する化合物ということだが、その大きさについてはギリシア語の語源“oligos (small, little)”意味以上に特に厳密な限界はない。オリゴマーという言葉はKern<sup>1)</sup> やZahn<sup>2)</sup> らによってはじめて用いられ、“寡量体”または“低量体”と和訳されている。慣習上、二量体から分子量1万くらいまでのものを言い、テロマー(telomer)と呼ばれることもある。また、IUPACでは、構造と物性に関して、その構成単位の増減によって物性が大きく変化するものとしている。逆に、構成単位が増減しても物性が大きく変化しない程度の大きな分子量をもつものが“ポリマー(polymer、高量体あるいは高分子量体)”である。オリゴマーは通常、液状もしくは半固体状で溶媒に溶けやすくポリマーとの相溶性もよい。分子末端に官能基がある場合にはその反応性が比較的大きいため、①プレポリマー、②中間分子量有機化合物、③化学改質試薬、などとして利用されている。特に、ウレタン、エポキシ、シリコーンを始め多種のオリゴマーが、それぞれの特性を生かして有用な機能材料、工業材料として広範な分野で使用されている<sup>3)</sup>。

一方、近年、「グリーンケミストリー、Green Chemistry」が注目されている。これは米国環境省(EPA)が化学製品の生産から廃棄までの全ライフサイクルにおいて生態系に与える影響を最小限にし、且つ経済的効率性を向上させようと提唱したものである。化学工業で使用される化学物質を製造から廃棄・再生まで網羅的に量的監視下に置き、それらをコントロールするための法規制とそれを達成するための環境負荷が小さく、従来よりも高効率な化学プロセスの開発が必要となってくる。

本研究では、このグリーンケミストリーの視点に立ったオリゴマーおよびポリマーを設計・合成、さらには応用・工業製品化を目標とした。具体的には、塗料、接着剤の分野では揮発性モノマーの臭気や毒性がしばしば問題になるが、オリゴマー化することに



よってこれらを大幅に低減させる。また、オリゴマーおよびポリマー合成時に使用する多量の有機溶媒は作業環境を危険に曝し、地球環境に過大な負荷を与える。ここでは、溶媒を全く使用しない無溶媒反応を検討し、さらに水溶性の原料・生成物（オリゴマー）・触媒を用いて全反応を水中で行う、あるいは水現像可能な感光樹脂の開発を目指した。また、原料を枯渇性資源ではなく再生可能な植物由来資源である天然ゴムに求め、これをオリゴマー化・多分岐構造化し、エマルジョンとして水に分散させて土壌に散布し、使用後に環境中で生分解可能な高性能粉塵防止剤の開発を試みた。

## 1.2. オリゴマーの意義と有用性

オリゴマーのもつ中間的な大きさ、それに基づく低粘度、高溶解性、混和性、低揮発性などが、通常の分子量の大きい不溶性高分子にはない特徴を発揮する。触媒担持体としての例をあげて比較すると、固定化・不溶化という考え方に基づく高分子担体に対してオリゴマー担体は、高い触媒活性を保ったまま反応溶媒に可溶であり、反応後に貧溶媒処理することによって析出させ、生成物と容易に分離可能である。また、高分子が酵素を“固定化”して機能を発現させるのに対して、酵素にオリゴエチレンオキシドを結合させたものは水中だけでなく、非極性溶媒中でも有効に働くことが知られている<sup>4)</sup>。液晶、界面活性剤、顔料分散剤などオリゴマー自体の構造や大きさが顕著に機能に反映される化成品分野の進展が著しい。

オリゴマーに関する基礎研究の進展が最近大きく応用面を前進させた。正確な構造の構築技術とその分析手段が数多く開発され、さらにオリゴマーを多分散のまま材料化することが可能になったことが背景にある。高性能高分子材料に求められる特性は、高耐熱性、高強度、高弾性率だが、逆にこれらの物性を示す材料は加工性を著しく困難にする。低粘度、易溶性、低揮発性のオリゴマーを金型内で架橋反応によって硬化させるRIM (Reaction Injection Molding、反応射出成形) 技術などによって最終の高性能材料に仕上げるのが可能である。モノマーを直接重合させるRIMと比べ、硬化時の体積収縮が小さく、揮発性の問題も少ない。このようにオリゴマーをプレポリマーとする手法は熱硬化樹脂においては古くから知られ、典型的な例をフェノール樹脂やエポキシ樹脂に見ることができる。

オリゴマーがプレポリマーとして機能するためには、触媒や熱などの刺激によって反応する官能基を分子内に複数個もたなければならない。今日、いわゆる”反応性オリゴマー”と呼ばれているものの多くは、分子両末端 ( $\alpha, \omega$ -位) に官能基を持つテレケリックオリゴマー (telechelic oligomer) である。エラストマーの分野では、古くから天然ゴ

ム解重合物DPR (depolymerization rubber) として知られ<sup>5)</sup>、接着剤に利用されたのが1923年のことである。しかし、テレケリックオリゴマーの位置づけが明確になったのは、リビングアニオン重合によって得られたジエン系オリゴマー分子両末端にカルボキシル基や水酸基が定量的に導入できるようになってからである<sup>6)</sup>。これを適当な架橋剤と反応させてネットワーク化し、エラストマーのような物性を持つようなものなどが得られるようになり、この分野での実用化が飛躍的に進んだ。

### 1.3. オリゴマー開発の歴史

オリゴマーは、糖やペプチドといった天然物の周辺から漆やオリゴペプチドとしてはじまり、フェノールや尿素、メラミンとホルムアルデヒドの初期縮合物の接着剤への利用を経て現在の膨大な分野で応用されるに至っている。しかし、その分子論的基本概念は、高分子化学の草分けであるH. Staudingerによって低分子－高分子の中間的領域として1930年代に初めて提示された。基本概念が確立されて以降、実用面からみるとオリゴマー開発の歴史は、以下のような三つの時期に分けられる<sup>7)</sup>。勃興は1945年頃のソ連を中心に研究されたエチレンのテロメリゼーションである (Scheme 1.1)。しかし、生成物が多分散であり、材料としての物性は得られず、1950年代前半に開発されたZiegler-Natta触媒の陰に隠れて中途半端なまま見捨てられてしまった。



Scheme 1.1. Telomerization of ethylene with tetrachloromethane.

オリゴマー開発の第二期は、“基礎化学と精密化の時代”と言われる1955～1975年頃である。世界的規模の経済発展と技術躍進を背景に、重合反応そのものや分子の大きさと物性の相関といった基礎解析が進み、分析手段の多様化と高度化が相まってオリゴマーそのものの解析、低分子からオリゴマー、そしてオリゴマーからポリマーの類推といった基礎研究が進展した。一方、正確に構造がわかった一定の大きさのオリゴマーがファインケミカルとしてつぎつぎに登場してきた。今日のバイオ時代の先駆となるオリゴペプチド、オリゴ核酸がMerrifield固相合成法などによって精緻に合成されるようになり、いくつかはその生理活性も解明されている。環状オリゴマーであるクラウンエーテルの研究に対してノーベル賞が授与されたのもこの時期である。

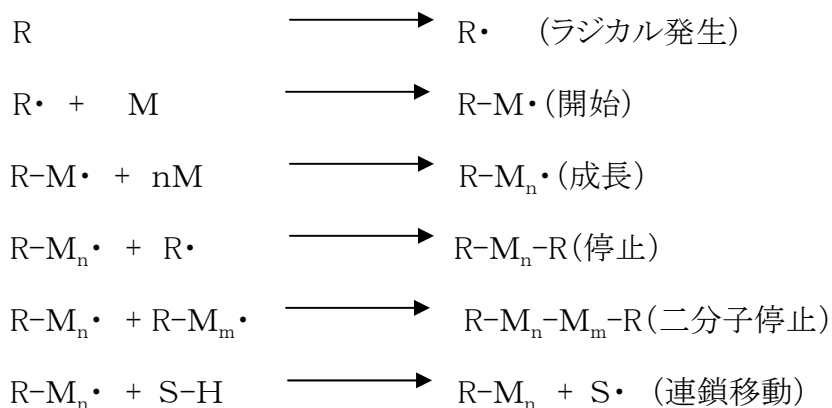
大胆な括りであることを承知の上で1975年から今日までを第三期とすると、種々のリ

ビング重合法やデンドリマー合成法など精緻な構造を精確に構築する手法が開発され、分離・分析の基礎技術もますます高度化し、オリゴマー開発が一段と進んだ。具体的に述べると、合成面では、DNAシーケンシングの自動化、化学増幅型フォトレジスト、ポリロタキサン、ラジカルリビング重合、カチオンリビング重合、などである。構造構築では、デンドリマー、LB膜、二分子膜、カーボンナノチューブ、などが挙げられる。構造解析の進歩は、MALDI-TOF型質量分析機、高速サイズ排除クロマトグラフィー(HPSEC)、多次元NMR、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)、原子間力顕微鏡(AFM)、などの開発にみられる。第一期で中断した混合物が混合物のまま再評価されるようになったのも、これら構造解析法の高度化に依存するところが大きい。

#### 1.4. 反応性基を持つオリゴマーの合成法

多くの工業用オリゴマーは、なんらかの反応性を持ち、その反応性を利用して最終的な製品につながっているため、それらは”反応性オリゴマー”と呼ばれている。ビニル化合物のラジカル重合においては意図してオリゴマーを合成することがあり、ここでは、その主流として位置づけられるリビングラジカル重合を利用する方法について述べる。

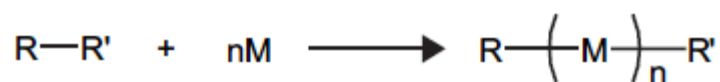
ラジカル重合は高分子工業界でもっとも重要な重合法の一つであるが、成長種は反応性が極めて高いため、重合を抑制するのは困難であった。したがって、カチオン重合やアニオン重合のようにリビング的に重合を進行させることは不可能と考えられてきた。通常のラジカル重合の反応機構（素反応）をScheme 1.2.に示した。ここで、Rは開始剤、 $R\cdot$ は開始剤の分解で生じた一次ラジカル、Mはモノマー、 $M\cdot$ は一次ラジカルがモノマーに付加して生じた開始ラジカル、S-Hは連鎖移動剤、 $S\cdot$ は連鎖移動反応で生じたラジカルを示す。



Scheme 1.2. Elementary reaction of conventional radical polymerization

カチオン重合やアニオン重合などイオン重合において、連鎖成長は開始と成長のみからなり、停止や連鎖移動などの末端失活反応が（付加逆的に）起こらない。この条件で

は成長末端は重合中に常に活性を保ち続けることから、このような重合は「リビング重合（生きている；living）」と呼ばれている。ラジカル重合において、使用する開始剤が連鎖移動に対して高い反応性を有する場合、あるいは開始剤により生成したラジカルの一部が速やかに一次停止反応する場合、Scheme 1.3.のように両末端に開始剤のフラグメントを有するポリマー鎖、すなわちテレケリックオリゴマーやテレケリックポリマーが生成する。このような開始剤を用いた場合、単官能性あるいは二官能性オリゴマー（やポリマー）を簡便に合成することができ、ラジカル重合においても構造抑制が可能となる。このような考えの下、1982年に大津らによって、1分子でありながら開始剤、連鎖移動剤、停止剤、の3つの役割を担う、*initiator-transfer agent-terminator (iniferter)*と呼ばれるリビングラジカル重合開始剤が開発され<sup>8)</sup>、ラジカル重合をリビング的に進行させることが可能となった<sup>9~12)</sup>。



Scheme 1.3. Synthesis of telechelic oligomer or polymer using a bifunctional initiator

澤本らは、1994年、四塩化炭素にトリス（トリフェニルホスフィン）二塩化ルテニウム錯体（II）を組み合わせた開始剤系を用いるリビングラジカル重合を見出している<sup>13)</sup>。その後、銅錯体を触媒とした同様な重合がMatyjaszewskiらにより報告され、ATRP（Atom Transfer Radical Polymerization）と名づけられた<sup>14)</sup>。可逆的付加-開裂連鎖移動（RAFT：Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer）型のラジカル重合はリビングラジカル重合法の中でも比較的新しい重合法でRizzardoらにより1998年に報告された<sup>15)</sup>。RAFT重合で用いられる連鎖移動剤は、置換基RとZを持つチオカルボニルチオエステルであり（Figure 1.1.）、これらの置換基は反応速度および生成物の構造制御の両方に影響を及ぼ

すことが知られている。

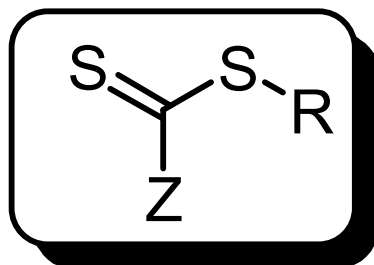


Figure 1.1. The chain transfer agent used for RAFT polymerization.



### 1.5. 本研究の目的

- 1) 天然ゴムを原料とし、土壌浸透性と機械的強度（固化能力）を向上させた多分枝構造高性能粉塵防止剤を開発する。
- 2) 空気中の水で硬化する反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を利用した弾性接着剤における添加剤の効果を調べ、強度・弾性と化学構造との相関を解明する。
- 3) アニオン性、カチオン性、疎水性基を導入した水溶性アクリルアミドオリゴマーを創製し、フタロシアニングリーン顔料の分散性と分子量との相関を明確にする。
- 4) 三級アミノ基を持つ水溶性高分子の機能化のモデル反応として、水中における三級アミンとエポキシ化合物との反応機構を提案し、生成物の硬化性を検討する。
- 5) カチオン性アクリルアミドオリゴマーにグリシジルメタクリレート（GMA）を反応させて二重結合を導入し、光硬化特性を調べ、水現像可能な感光性樹脂への応用を試みる。

## 1.6. 本論文の構成

本論文は「水溶性および水分散性オリゴマーの合成とその高機能化に関する研究」と題して、7章から構成されている。

第1章では、「序論」と題し、本論文での研究目的、研究背景や従来技術と取り組むべき具体的な課題を明確にした。

第2章では、「粉塵防止剤としての応用を目指した多分岐構造天然ゴムの合成」と題し、粉塵防止剤の浸透性を改善するために低分子量化、多分岐構造とするために、選択的にオリゴマー末端を反応性のあるアルデヒドあるいはカルボン酸とする検討を行なった。また、架橋剤としてエポキシ化合物<sup>3)</sup>を用いて多分岐構造シス-1, 4-ポリイソプレンオリゴマーを合成し、同様な方法で多分岐構造天然ゴムを合成してゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分子量測定を行ない比較検討した。

第3章では、「反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を利用した弾性接着剤の開発」と題し、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体に種々の化合物を添加して弾性接着剤を作製し、添加剤が弾性と強度に与える影響を検討した結果を述べる。また、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体と同じ硬化促進剤で反応する「反応性ケイ素基含有化合物」「反応性ケイ素基含有ビニル重合体」「アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステル化合物とアミン化合物（マイケル付加反応）」の添加効果について述べる。

第4章では、「アクリルアミドオリゴマーの合成と分散性」と題し、テロマーとしてア

クリルアミド、水溶性のジスフィド化合物をイニフーターとし光重合を水溶媒中で単独での重合挙動を述べる。また、この重合挙動を参考にカチオン性アクリルアミドオリゴマーを得て、分散性の評価を記述する。

第5章では、「水中における水溶性高分子機能化のモデル反応」と題し、水中における三級アミンとエポキシ化合物との反応性について FT-IR や NMR スペクトルなどの分光法による測定結果を述べる。また、三級アミノ基を持つ水溶性高分子の機能化のモデル反応として、その共重合体モノマーである各種水溶性三級アミンと GMA との反応性を検討し、さらに、得られた反応混合物の硬化性について述べる。

第6章では、「機能性アクリルアミドオリゴマーの合成と光硬化特性」と題し、第4章で得られた知見に基づき、カチオン性アクリルアミドオリゴマーを合成し、第5章で得られた知見に基づき、機能設計に従い GMA を反応させ、得られた機能性アクリルアミドオリゴマーの光硬化特性を述べる。

第7章では、「総括」として、各章における成果全般を俯瞰し、統括的結論および将来の課題と展望を記述する。

## 参考文献

- 1) W. Kern, *Chemiker-Zeitung*, **76**, 667-672(1952).
- 2) H. Zahn, P. Rathgeber, E. Rexroth, R. Krzikalla, W. Lauer, P. Miro, H. Spoor, F. Schmidt, B. Seidel, D. Hildebrand, *Angew. Chem.*, **68**, 229 -238(1956).
- 3) 先端高分子材料シリーズ1 高性能液状ポリマー材料, 高分子学会編, 丸善, 古川淳二 岡本弘 編, 第2章(岡本弘 担当) .
- 4) 小寺洋、稲田祐二、生化学、*60*, 1005(1988).
- 5) K. V. Hardman and A. J. Lang, *Rubber Age (New York)*, **90**, 431-437(1961).
- 6) M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168(1956).
- 7) オリゴマーの合成と応用, 大河原信 監修, シーエムシー, 第1章 pp1-5, 2000年.
- 8) T. Otsu, A. Kuriyama, *Polymer Journal*, **17**, 97-104(1985).
- 9) F. D. Agosto, R. Hughes, M. Charreyre, C. Pichot, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **36**, 621-629(2003).
- 10) X. Liu, G. Zhang, B. Li, Y. Bai, D. Pan, Y. Li, *European Polymer Journal*, **44**, 1200-1208(2008).
- 11) A. S. Brar, M. Mukherjee, S. K. Chatterjee, *Polymer Journal*, **30**, 664-670(1998).
- 12) S. Harashima, T. Matsumoto, *J. Soc. Photo. Sci. Tech. Japan*, **76**, 125-130(2013).
- 13) 加藤充, 上垣内正己, 澤本光男, 東村敏延, 高分子学会予稿集, **43**, 1792-1793(1994).
- 14) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614-5615(1995).
- 15) Chiefari, Y. K. Cong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijis, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Tang, *Macromolecules*, **31**, 621-629(2003).

## 第2章

粉塵防止剤としての応用を目指した多分岐構造

天然ゴムの合成

## 2.1. 緒言

近年、グリーンケミストリーに沿った工業製品が着目されている。本章では、植物由来資源の天然ゴムを利用した既存の粉塵防止剤を改良して高性能化する試みについて述べる。

(株)レヂテックスが開発した土壌用粉塵防止剤フライネットR®は、建築現場や造成地などの土壌・砂地に散布することにより粉塵の発生を制御する商品であり、植物原料由来のため生分解性エコ商品として注目されている（Figure 2.1.）。また、東日本大震災直後、福島第一原子力発電所周辺における放射性物質飛散防止剤候補の一つとして話題となった。しかし、極表層（1-3mm厚）しか土壌が硬化しないため、盛土・法面の風雨による土壌浸食抑制効果が低く、平地においても車両や人が通行した場合は施工面が崩壊し、新たな粉塵発生の原因となる等の問題があった。



Figure 2.1. Spraying Flynet R® on the ground of Atsugi Chuo Koen Park for laying the dust cloud.

フライネットR®の原料はマレーシア原産「パラゴムの木」から採取される乳液（天然ゴムラテックス）であり、その主成分は生分解性を有するシス-1,4-ポリイソプレンである。フライネットR®の土壌浸透性や固化能力を高め、生分解速度も制御可能にする

ためには、基材の化学構造そのものを変える必要がある。土壌浸透性の向上には、鎖状構造のポリイソプレン高分子鎖を切断して低分子量（オリゴマー）化させることによって溶液粘度を小さくすることが肝要だが、機械的強度／固化能力も低減してしまう。これを克服するには、切断したオリゴマーを少量の架橋剤と反応させ、多分岐構造（ハイパーブランチ）状に再結合させることである（Figure 2.2.）。ハイパーブランチ構造高分子は、同じ分子量の鎖状高分子と比べて機械的強度は同程度だが、溶解性が高く、溶液粘度が小さいという特徴を持ち、最近さまざまな分野で注目されている。また、化学修飾して高分子に正電荷を導入すれば、土壌粒子表面に帯びるマイナス電荷と素早く結びついて土壌を団粒構造に変え、水はけを改善することが可能になる。一方、生分解は高分子末端から起こることが予想されるので、分岐の度合いを変えることによって末端の数が調節でき、分解速度が制御可能と期待させる。

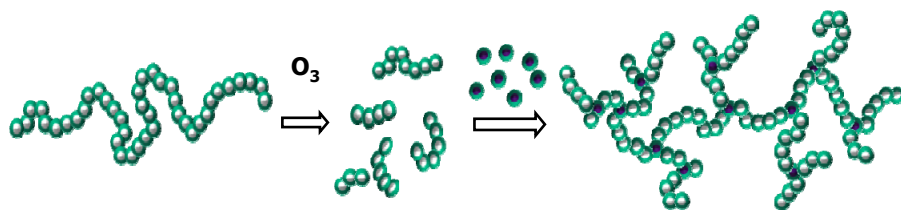


Figure 2.2. A synthetic concept of hyperbranched natural rubber from the corresponding linear polymer, *cis*-1,4-polyisoprene.

本研究の目的は、フライネットR®をオゾン酸化反応などによってオリゴマー化した後、架橋剤と反応させてハイパーブランチ構造に変換し、さらに化学修飾することによって土壌浸透性および固化能力が高く、生分解速度も制御可能な高性能粉塵防止剤を開発することである。具体的な研究の進め方を以下に記述した。天然ゴムはタンパク質などを含んでいるため構造解析の障害となる、本研究ではまず、市販のシス-1,4-ポリイソプレンを用いてオリゴマー化及び多分岐構造化の実験を行った後、同様の手法を天然ゴムに

適用した。シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応では二重結合がオゾン酸化によりオゾニドを経て、ケトン、アルデヒドとなり、さらにアルデヒドからカルボン酸を生成することが知られている<sup>1,2)</sup>。本研究では、末端を反応性のあるアルデヒドあるいはカルボン酸に変換したオリゴマーを、エポキシ化合物<sup>3)</sup>を用いて架橋して多分岐構造シス-1,4-ポリイソプレンオリゴマーを作製した。また、同様の手法で多分岐構造天然ゴムを合成して比較検討した。



## 2.2. 実験

### 2.2.1. オゾン酸化反応

天然ゴムラテックスから再沈溶媒としてメタノールを用いて固形分を得た。得られた固形分をジクロロメタンで 2 重量%に溶解(不溶分あり)して下記条件でオゾン酸化反応を行なった。シス-1,4-ポリイソプレンはそのままジクロロメタンに溶解(不溶分あり)して行なった。

#### <オゾン酸化反応条件>

- ・ オゾン発生器 ; ED-OG-R6(無声放電法)エコデザイン株式会社製
- ・ オゾン発生量 ; 2.12 g/hr ・ 酸素流量 ; 1.0 l/min
- ・ オゾン濃度 ; 35.4 g/Nm<sup>3</sup> ・ 常圧 ・ 常温
- ・ 反応時間 ; 所定時間 ・ 反応液量 ; 約 50 g
- ・ 試料濃度(ジクロロメタン) ; 2.0 重量%

天然ゴムラテックスは(株)レヂテックスから入手し、シス-1,4-ポリイソプレンは Aldrich 社より購入したものをそのまま使用した。

### 2.2.2. オリゴマーとエポキシ化合物の反応

シス-1,4-ポリイソプレンを単量体として計算して、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(3EP)をオゾン酸化生成物溶液に 1/3 モル添加し、磁気攪拌しながら 40℃で所定時間反応させた。反応混合物をエバポレートし、得られた粘性のある固形分を分析した。また、天然ゴム固形分のオゾン分解物もシス-1,4-ポリイソプレンが 100%と仮定して同様な反応を行った。エポキシ化合物として単官能の 1,2-エポキシブタン(EB)、2 官能の 2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン(EPC)、3 官能のトリメチロールプ

ロパントリグリシジルエーテル(3EP)を用いた。

3EP は Aldrich 社より、EB と EPC は和光純薬(株)よりそれぞれ購入したものをそのまま使用した。

### 2.2.3. 分析

IR スペクトルは JASCO FT/IR-460PLUS を用いて測定した。NMR スペクトルの測定には JEOL JNM-LA 500 を使用し、溶媒はジメチルスルホキシド (DMSO- $d_6$ )、内部標準はテトラメチルシラン (TMS) を用いた。GPC 測定には JASCO GPC(RI-2031) を用い、溶媒はテトラヒドロフラン (THF) を、カラムは Shodex GPC KF-601+602+605 を使用した。

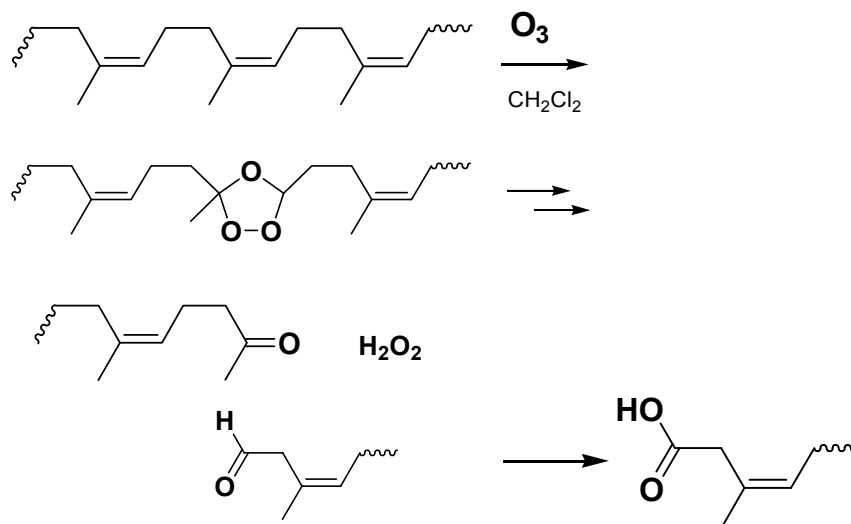
## 2.3. 結果と考察

### 2.3.1. オゾン酸化反応

#### 2.3.1.1. シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応

シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応は土壌浸透性を改善するためにまず低分子量化を行なった、また、その後多分岐構造とするために、選択的にオリゴマー末端を反応性のあるアルデヒドあるいはカルボン酸(Scheme 2.1.)に変換する条件を検討した。

オゾン酸化時間を 10 分(10M)、20 分(20M)、30 分(30M)と変えて得られたオゾン酸化反応物について FT-IR、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行ない、結果を以下に示した。オゾン酸化反応物(30分)のFT-IR スペクトル (Figure 2.3.)より、オゾン酸化反応物末端はケト基( $1715\text{ cm}^{-1}$ )とカルボキシル基( $1760\text{ cm}^{-1}$ )を含むと推定した。 $^{13}\text{C}$ -NMR より 207 ppm にケト基、202 ppm にアルデヒド基、174 ppm にカルボキシル基に帰属されるシグナルが観察され、これらの官能基が存在することがわかった。



Scheme 2.1. Ozone oxidation reaction(ozonolysis) of *cis*-1, 4-polyisoprene.

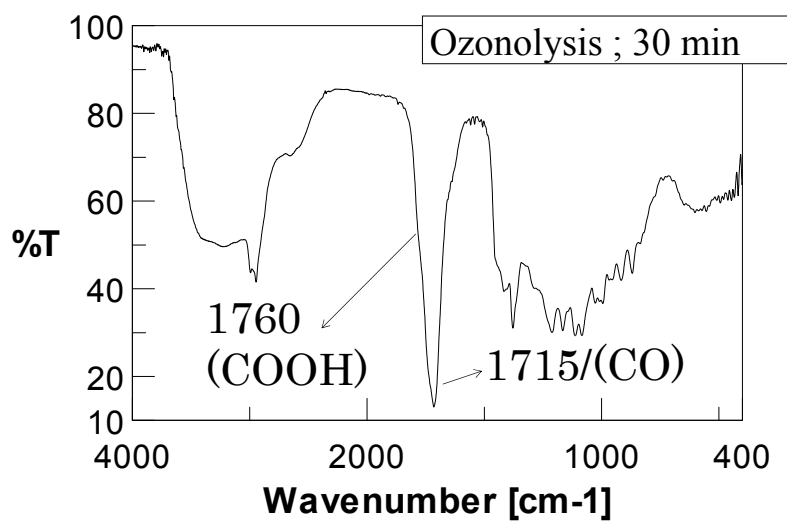


Figure 2.3. FT-IR spectrum of the products obtained by the ozonolysis of *cis* -1, 4-polyisoprene in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for 30 min.

また、<sup>13</sup>C-NMR 測定結果を見ると、反応 10 分後に比べ 30 分後の方が 202 ppm にあるアルデヒド基のシグナル強度が減少していた(Figure 2.4., Figure 2.5.)。

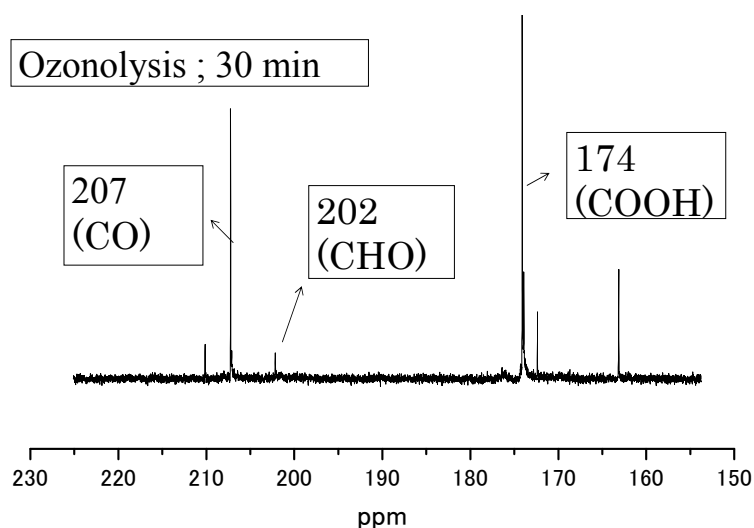


Figure 2.4. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the products obtained by the ozonolysis of *cis* -1,4-polyisoprene in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for 30 min. in DMSO-d<sub>6</sub>.

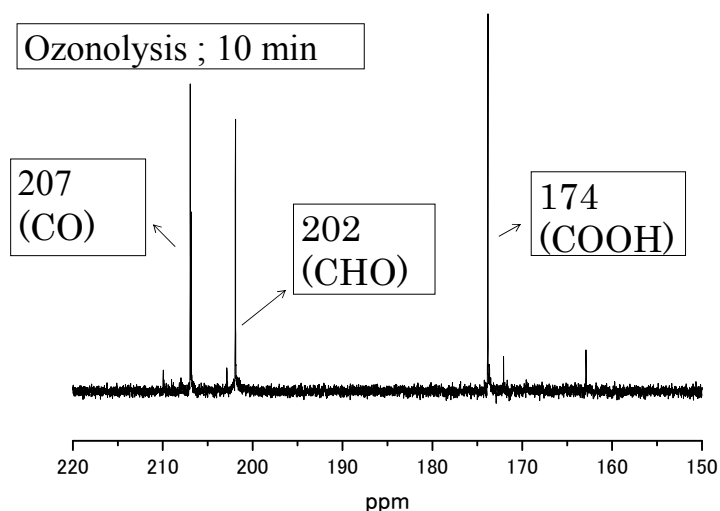


Figure 2.5.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the products obtained by the ozonolysis of *cis*-1,4-polyisoprene in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  for 10 min. in  $\text{DMSO-d}_6$ .

次に、オゾン酸化時間を 4 分(4M)、6 分(6M)、8 分(8M)、40 分(40M)、50 分(50M)と変えて得られたオゾン酸化物について  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行なった。結果を以下に示した。40 分後のオゾン酸化反応物では 202 ppm のアルデヒド基のシグナルが消滅していた (Figure 2.6.)。40 分間以上オゾン酸化することでアルデヒド基が消滅し、ケト基およびカルボキシル基だけが残ри、反応性末端基であるカルボキシル基を有するオリゴマーを選択的に合成することができた。

オゾン酸化 4 分～8 分の反応物では 202 ppm のアルデヒド基のシグナルがカルボキシ基のシグナル強度が大きかった。オゾン酸化 10 分後の反応物では、アルデヒドよりもカルボキシ基のシグナル強度の方が増加している。また、オゾン酸化時間 4 分～8 分の間ではアルデヒド基とカルボキシ基のシグナル強度はほとんど変わらないことが確認できた。しかし、現状では、アルデヒド官能基のみを有するオリゴマーを選択的に合成することができていない。

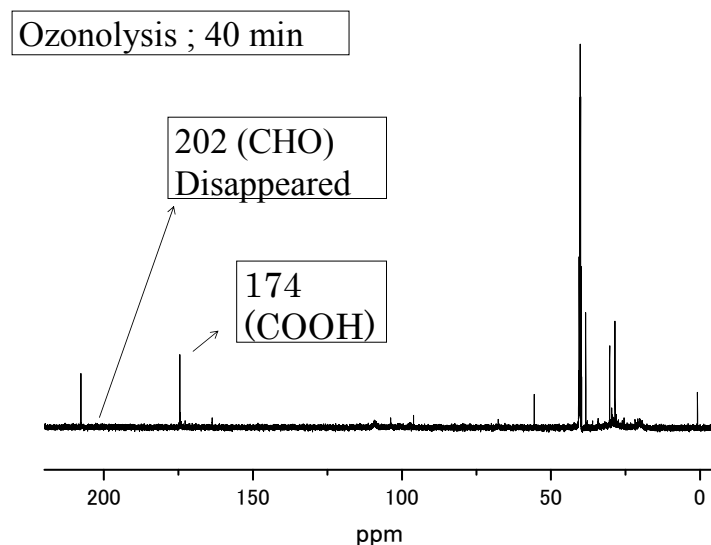


Figure 2.6.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the products obtained by the ozonolysis of *cis*-1,4-polyisoprene in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  for 40 min. in  $\text{DMSO-d}_6$ .

#### 2.3.1.2. 天然ゴムのオゾン酸化反応

天然ゴムを用いて末端にカルボキシ基を有するオリゴマーの選択的合成を試みた。オゾン酸化を40分行って得られたオゾン酸化物(HA40M)についてFT-IR(Figure 2.7.)、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定(Figure 2.8.)を行なった。40分間以上オゾン酸化することでアルデヒド基(202 ppm)が消滅し、カルボキシル基(1770  $\text{cm}^{-1}$ 、174 ppm)だけが残し、天然ゴムにおいてもカルボキシ基を有するオリゴマーを選択的に合成することができた。

シス-1,4-ポリイソプレンおよび天然ゴムのオゾン酸化反応において、ポリマーの低分子量化および多分岐構造による土壌への浸透性の向上を目的にオゾン酸化反応を行った結果、オリゴマーの末端を反応性のあるカルボキシ基に変換することに成功した。

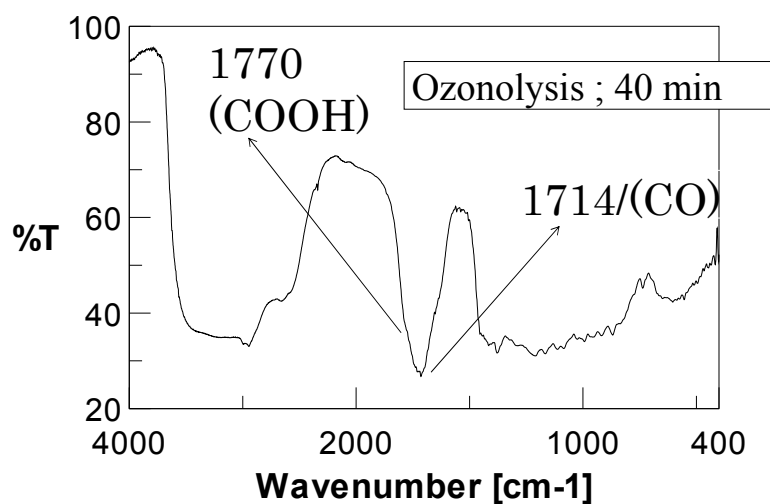


Figure 2.7. FT-IR spectrum of the products obtained by the ozonolysis of natural rubber in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for 40 min (HA40M).

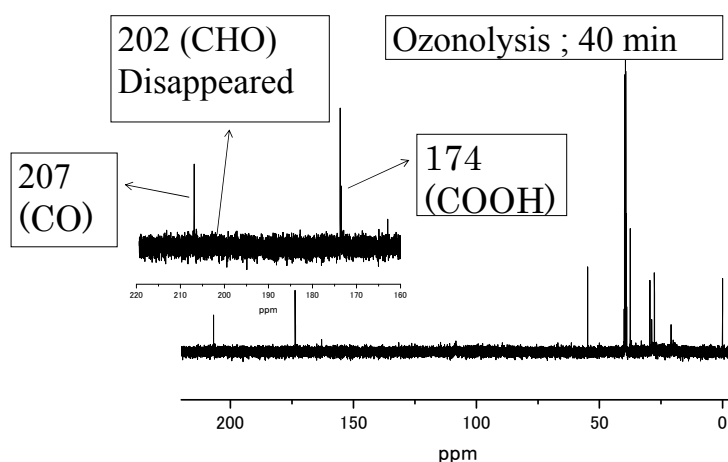


Figure 2.8. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the products obtained by the ozonolysis of natural rubber in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for 40 min. (HA40M).

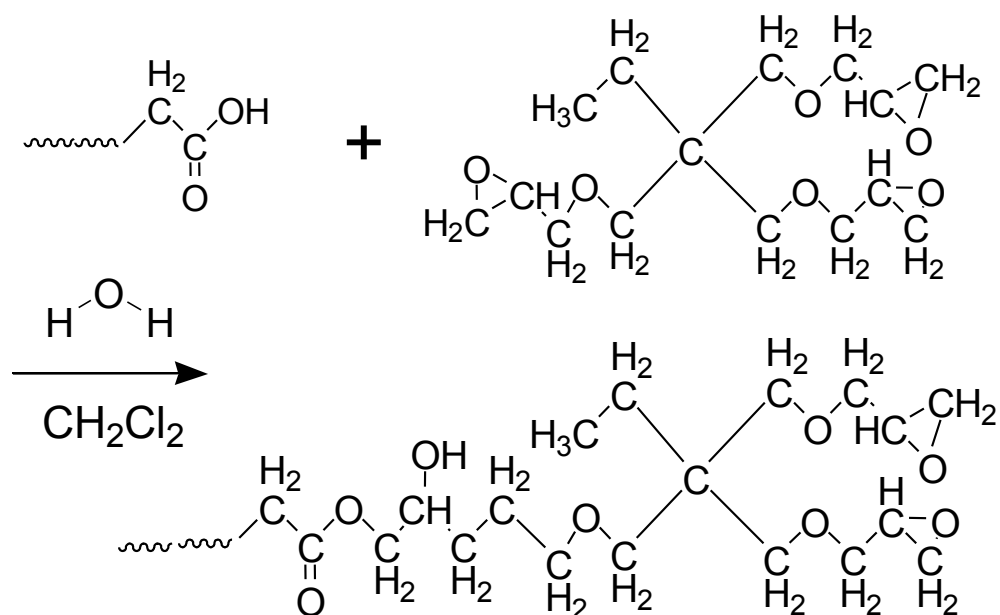
### 2.3.2. オリゴマーとエポキシ化合物の反応

#### 2.3.2.1. シス-1,4-ポリイソプレンオリゴマーと三官能基エポキシ化合物の反応

架橋剤として三官能基エポキシ化合物である 3EP を用いて多分岐構造とするために、

シス-1,4-ポリイソプレンオリゴマーとモデル反応を行なった(Scheme 2.2.)。また、得られた生成物(40M3EP) について FT-IR、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行なった。

FT-IR(Figure 2.9.) ではエポキシ基由来のピーク( $1253\text{ cm}^{-1}$ )が、 $^{13}\text{C}$ -NMR (Figure 2.10.) ではエポキシ基由来のシグナル(50.46 ppm)が消滅し、エステルカルボニル基に帰属されるシグナル(173.69 ppm)が観測された。一官能や二官能エポキシ化合物と同様オリゴマー末端のカルボン酸基とエポキシ基が水存在下で反応してエステルに変換することがわかった。シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応時間を 40 分とすることで末端にカルボキシル基を持つポリイソプレンオリゴマーを合成し、三官能エポキシ化合物と反応させることでエステル化反応を進行させ、多分岐構造とすることが出来た。



Scheme 2.2. The reaction of the carboxyl-terminated oligomer (40M) with a three functional epoxy compound (3EP).



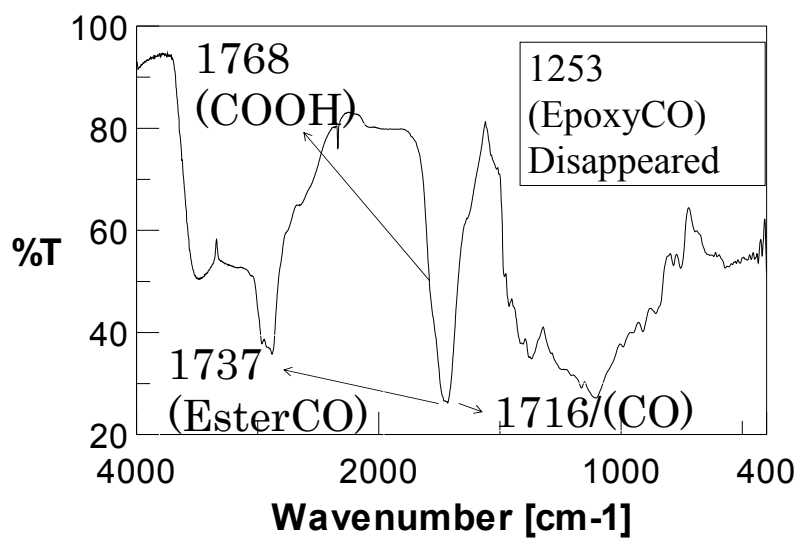


Figure 2.9. FT-IR spectrum of the products obtained by the reaction of the carboxyl-terminated oligomer (40M) with a three functional epoxy compound (3EP).

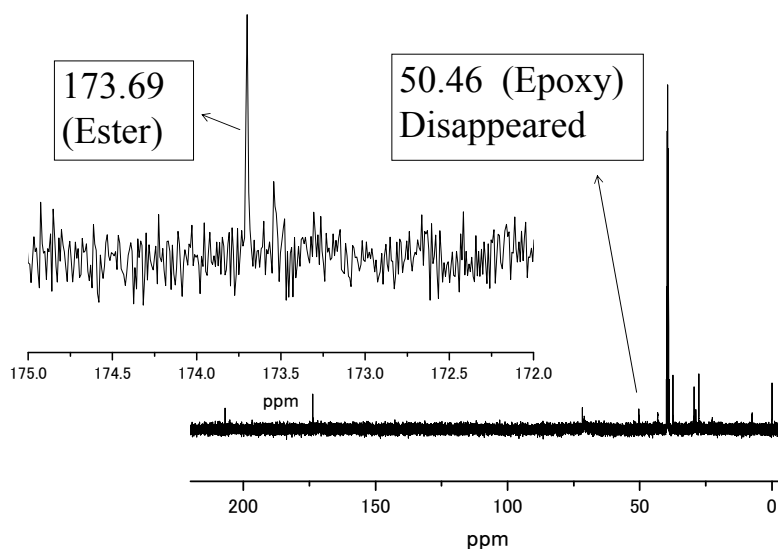


Figure 2.10. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the products obtained by the reaction of the ozonolyzed oligomer (40M) with a three functional epoxy compound (3EP).

### 2.3.2.2. 天然ゴムオリゴマーと三官能基エポキシ化合物の反応

天然ゴムを 40 分間オゾン酸化したオリゴマー(HA40M)を多分岐構造にするため、三官能エポキシ化合物架橋剤 3EP と反応させた。また、反応混合物(HA40M3EP)について、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行ない、結果を以下に示した。 $^{13}\text{C}$ -NMR(Figure 2.11.)ではエポキシ基由来のシグナル(49.6 ppm)が消滅し、エステルカルボニル炭素シグナルが 173.6 ppm に観測された。天然ゴムオリゴマー末端のカルボキシル基は、シス-1,4-ポリイソプレンと同様、エポキシ基と水存在下で反応してエステルに変換することがわかった。天然ゴムはポリイソプレン以外の物質が含まれているのでエポキシ化合物との反応を阻害する可能性が予想されたが、ここではエステル化反応が進行し、NMR 測定溶媒である  $\text{DMSO-d}_6$  に溶解することから、三次元網目構造ではなく多分岐構造であると推定される。多分岐構造天然ゴムも天然ゴムと同様に生分解性が期待でき、エポキシ化合物の種類と量比を変えて分岐度を調節することによって生分解速度を制御できる可能性がある。

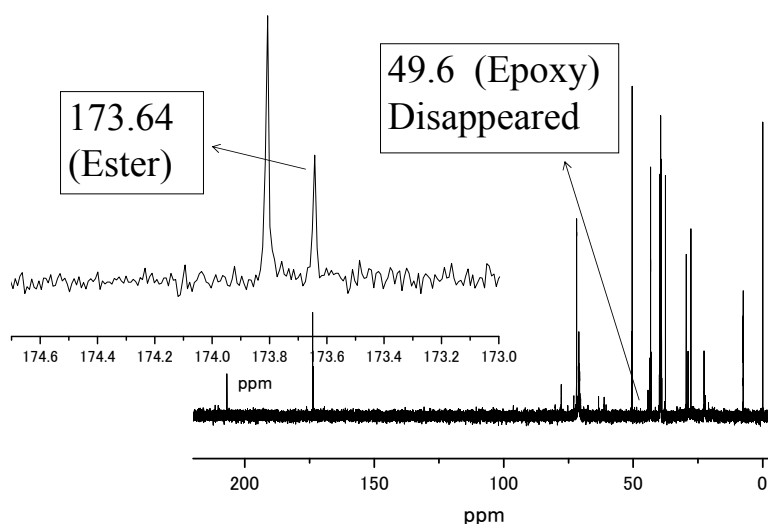


Figure2.11.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the products (HA40M3EP) obtained by the reaction of the ozonolysis oligomer (HA40M) with a three functional epoxy compound (3EP).

### 2.3.3. GPC 測定

#### 2.3.3.1. オゾン酸化物の GPC 測定

シス-1,4-ポリイソプレン原料(0M)、および x 分間オゾン酸化した生成物 (xM) の GPC 測定結果を Table 2.1.に、クロマトグラムを Figure 2.12 (0-8 分間処理)と 2.13. (10-50 分間処理)に示した。オゾン酸化時間が長くなるほど Mn (数平均分子量)、Mw (重量平均分子量) と Mz (Z 平均分子量) は減少する傾向にあり、オゾン酸化することによってオリゴマー化していることがわかる。また、分子量分布 (Mw/Mn) では酸化時間が長くなるほど狭い値を示していて、これもオリゴマー化が進行した事による現象である。シス-1,4-ポリイソプレンの高分子鎖を切断(解重合)してオリゴマー化させ、溶液粘度を低減できることが確認できた。

Table 2.1. The molecular weights and its dispersion of the ozonolysis oligomers of *cis*-1,4-polyisoprene measured using Gel Permeation Chromatography.

Mn、Mw、Mz×1000				
run	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
0M	128.3	1,151.2	9,106.8	8.96
4M	4.4	39.8	226.2	8.88
6M	1.5	15.9	110.7	8.28
8M	0.7	4.1	13.2	5.55
10M	0.6	3.4	10.7	5.49
20M	0.5	2.3	9.3	4.61
30M	0.3	0.9	3.4	3.73
40M	0.3	0.8	2.0	2.67
50M	0.3	0.9	2.4	2.30

Sample code xM: the x minute -ozonolysis oligomers of *cis*-1,4-polyisoprene

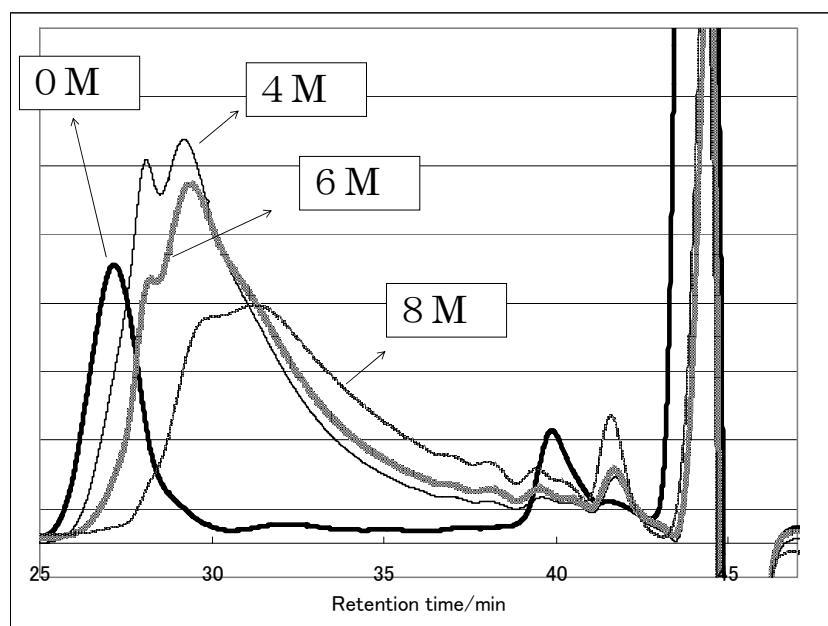


Figure 2.12. The GPC profiles of the products obtained by 0-8 minutes ozonolyses of *cis*-1,4-polyisoprene. ①

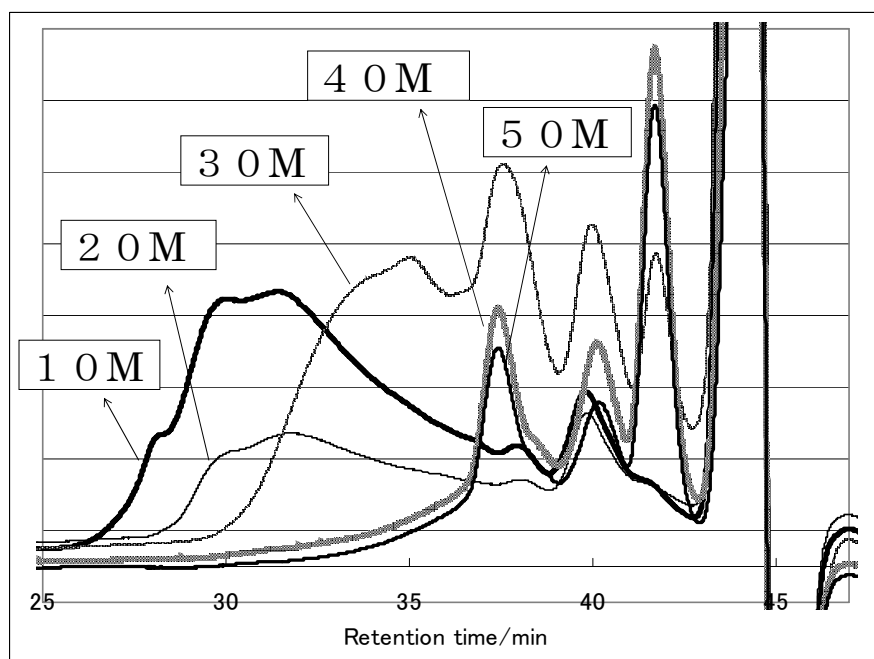


Figure 2.13. The GPC profiles of the products obtained by 10-50 minute ozonolyses of *cis*-1,4-polyisoprene. ②

Figure 2.12.より、原料(0M)の GPC 曲線が単峰性 (unimodal) であるのに対し、4 分間オゾン酸化したもの(4M)は二峰性 (bimodal) に変化している。6 分間オゾン酸化したもの(6M)では 4 分間酸化で早く溶出した高分子量成分が減少し、8 分間オゾン酸化したもの(8M)は全体的に溶出時間が遅くなっているのがわかる。このことはオゾン酸化によって経時的に分子量が低下するが、その程度が処理時間で一様ではないことを示していて興味深い。

#### 2.3.3.2. オゾン酸化オリゴマーとエポキシ化合物との反応生成物の GPC 測定

40 分間オゾン酸化したオリゴマー(40M、HA40M)と三官能エポキシ化合物 3EP との反応混合物の GPC 測定結果を Table 2.2.に、そのクロマトグラムを Figure 2.14.に示した。40M が 40M3EP に、また HA40M が HA40M3EP に変わると Mn、Mw と Mz は著しく増加している。反応させる化合物のエポキシ基が多いほど反応性も高くなり、明らかに分子量が増加する。Mn に着目すると、三官能エポキシ化合物がオリゴマーと 100%反応したと仮定すれば 40M3EP の平均値は 1202 と計算されるが、測定結果では 5800 とかなり離れている。これはエポキシ化合物と反応することで溶解性が変化し、予想した以上に高粘度化している可能性がある。

Table 2.2. The molecular weights of the products obtained by the reactions of ozonolyzed oligomers and a three functional epoxy compound 3EP.

	Mn、Mw(Mv)、Mz × 1000			
	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
40M	0.3	0.8	2.0	2.67
40M3EP	5.8	16.7	37.7	2.24
HA40M	0.1	0.9	2.1	3.55
HA40M3EP	2.5	8.7	16.4	3.42

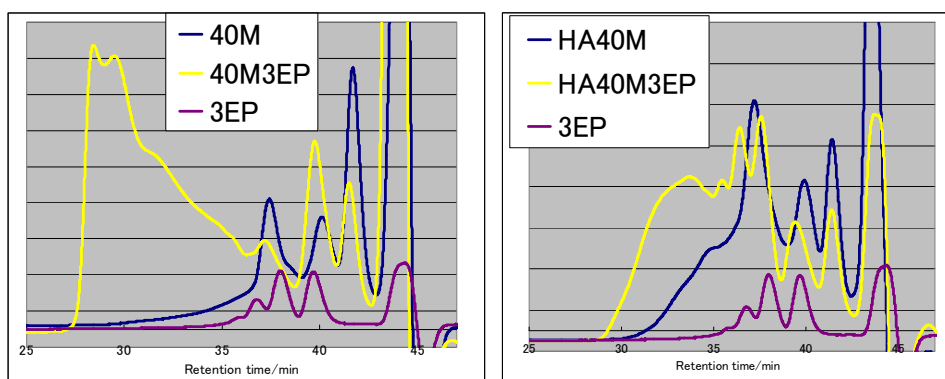


Figure 2.14. The GPC profiles of the products obtained by the reaction of ozonolyzed oligomers (40M, HM40M) with a three functional epoxy compound (3EP). ③

シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化物 40M と 3EP との反応生成物 40M3EP では溶出時間が早い一成分(28 分)と遅い二成分(40 分、42 分)が現れる。遅い二成分は原料のオゾン酸化物 40M とほぼ一致しており、未反応成分が含まれていることがわかる。また、単官能の 1,2-エポキシブタン(EB)、2 官能の 2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン(EPC)と、それぞれ反応させた 40MEB と 40MEPC でも三官能エポキシ化合物と同様に未反応成分が含まれていた。

GPC 測定によって、オゾン酸化して得られたオリゴマーとエポキシ化合物との反応では、未反応成分も含まれているが、予想以上の高分子量になっていることがわかった。この現象は本研究の目的であるオリゴマー化したオゾン酸化物にエポキシ化合物を反応させ、多分岐構造化することができ、粉塵防止剤の強度向上が期待できる。

この反応混合物は GPC 測定溶媒である THF や、NMR 測定溶媒の DMSO に溶解することからゲル化はしておらず、多分岐構造であるが、厳密な構造解析には至っていない。今後の課題である、

シス-1,4-ポリイソプレンと天然ゴムをそれぞれ 40 分間オゾン酸化したオリゴマー 40M と HA40M の分子量を比較した場合、HA40M の方が低い値を示している。天然ゴムはタ

ンパク質などを含み、オゾン酸化反応の仕込時にシス-1,4-ポリイソプレン濃度が見かけ上低く見積もられたためだと考えられる。しかし、エポキシ化合物との反応では両者は同様な傾向を示している。これは天然ゴムに含まれるタンパク質(主にヘベインを 4 重量%含む)などが悪影響を与えることなくエポキシ化合物と反応したと考えられる。

#### 2.3.4. 粉塵防止剤としての利用

##### 2.3.4.1. エマルジョンの形成

粉塵防止剤はエマルジョン状態で建築現場や造成地などの土壌・砂地に散布することにより粉塵の発生を制御するもので、シス-1,4-ポリイソプレンオリゴマーと三官能エポキシ化合物 3EP の反応物 40M3EP の DMSO 溶液をエマルジョン化した。反応物 (40M3EP) 0.9g を DMSO, 2.1g に溶解し、界面活性剤含む水中 (6NE1230/0.17g, XL-7/0.03g, H<sub>2</sub>O/5.8g) に滴下、攪拌分散させた (Figure 2.15.)。同様に、天然ゴムオリゴマーと 3EP の反応物 (HA40M3EP) もエマルジョン化した (Figure 2.16.)。

フライネット R®と 40M3EP をエマルジョン化した状態を示した (Figure 2.17.)。40M3EP のエマルジョンは 5 時間静置すると僅かに分離した。これは界面活性剤の種類と濃度、多分岐オリゴマー濃度などが最適ではなかったと考えられ、安定なエマルジョンを形成するには課題である。



Figure 2.15. Emulsification of the products obtained by the reaction of the ozonolysis oligomer (40M) with 3EP.



Figure 2.16. Emulsification of the products obtained by the reaction of the ozonolysis oligomer (HA40M) with 3EP.





Emulsion of 40M3EP



Emulsion of Flynet R®

Figure 2.17. 40M3EP and Flynet R® emulsions in water.

#### 3.3.4.2. 小規模散布試験

フライネット R®と 40M3EP をエマルジョン化したサンプルを園芸用赤玉土に試験散布した (Figure 2.18.)。Figure 2.18.に示したように 40M3EP をエマルジョンはフライネット R®と同様の粉塵防止効果は認められたが、今回は試料量が少なく、浸透性・強度試験あるいは生分解性の評価には至らなかった。今後の課題である。



Additive-Free

Emulsion of 40M3EP

Emulsion of Flynet R®

Figure 2.18. Small-scale test of spraying the emulsions on commercial soil.

#### 4. 結論

天然ゴムの主成分はシス-1,4-ポリイソプレンであるが、タンパク質などを含んでいるため反応や分析などの障害となる。そこで本研究では、まず市販のシス-1,4-ポリイソプレンを用いてオリゴマー化及び多分岐構造化を行い、次いで、天然ゴムに同様の手法を適用した。

シス-1,4-ポリイソプレンをオリゴマー化するためにオゾン酸化を行ない、反応時間を制御することによって選択的に末端をカルボキシル基に変換することができた。三官能エポキシ化合物を架橋剤として反応させ、エステル結合によって多分岐構造化した。天然ゴムにおいても同様に、オゾン酸化、エポキシ化合物との反応によって多分岐構造化することができた。多分岐構造化したシス-1,4-ポリイソプレン 40M3EP をエマルジョン化し、園芸用赤玉土に試験散布した。フライネット R®と同様の粉塵防止効果は認められたが、今回調製した試料量が少なく、浸透性・強度試験、生分解性の評価には至っていない。高性能粉塵防止剤としての利用には多くの課題を解決する必要がある。

参考文献

- 1) M. Fremery, E. K. Fiejds, *J. Org. Chem.*, **28**, 2537-2541(1963).
- 2) 青柳裕一, 深沢清文, 菊池洋昭, 高分子論文集, **69**, 154-159(2012).
- 3) 原島進, 森永博康, 岩崎雅春, 特開 2008-248019.

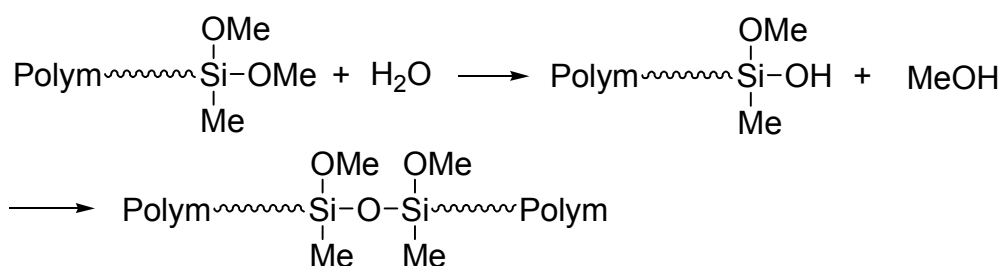
## 第 3 章

### 反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を 利用した弾性接着剤の開発

### 3.1. 緒言

オリゴマーがプレポリマーとして機能するためには触媒や熱などの刺激によって反応する官能基を分子内に複数個もたなければならない。このようなオリゴマーは“反応性オリゴマー”と呼ばれ、特に分子末端に官能基がある場合にはその反応性が比較的大きいため接着剤などに応用されている。

反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体（オリゴマー）は常温で液体であり、空気中の水分と反応してシロキサン結合することで硬化し（Scheme3.1.）、弾性を示すため、弾性接着剤の良好な原料になる<sup>1,2)</sup>。また、常温で低粘度の液体であることから有機溶媒を用いない接着剤として環境に対する負荷が少ない。



Scheme 3.1. The curing process of an oxyalkylene oligomer having reactive dimethoxymethylsilyl groups with water contained in air.

弾性接着剤は、接着本来の機能目的である「接着の信頼性」をターゲットとし、従来の「より強力な接着」から「より剥がれない接着」という新しいコンセプトに基づいた接着剤である。これまでの接着耐久性の考え方は、接着力の経時による減少は不可避なものとし、高い初期接着力により、実用以上の強度をより長く保持することが一般的であった。従って、高い初期強度を持ち、かつ接着力の経時変化の比較的小さい接着剤が耐久性の良い接着剤として評価される傾向にあった。しかし、弾性接着剤は、接着耐久性を向上させるために、硬化時に発生する収縮応力（一次歪）や被着剤の熱膨張係数の

違い等によって発生する内部応力（二次歪）を接着剤層で吸収し、残留応力を小さくするという考えに基づいており、この応力分散性または応力緩和性の特性を接着剤に付与させたものである。実際に接着耐久性を得るためには、接着する対象である被着体の種類、その用途などにより弾性接着剤の伸びと強度のバランスを考慮する必要がある。

本章では、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体（オリゴマー）に種々の化合物を添加して弾性接着剤を作製し、添加剤が伸びと強度に与える影響について論じる。特に、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体と同じ硬化促進剤で反応する「反応性ケイ素基含有化合物」「反応性ケイ素基含有ビニル重合体」「アクリル酸およびメタアクリル酸エステル化合物とアミン化合物（マイケル付加反応）」の添加効果を述べた。

## 3.2. 実験

### 3.2.1. 反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体（オリゴマー）の合成

#### 3.2.1.1. ポリオキシプロピレンポリオール（ $M_n=17000$ ）のジメトキシメチルシリル基末端重合体（重合体-A）の合成

グリセリンを開始剤としてプロピレンオキシドを重合させてポリオキシプロピレンポリオール（ $M_n=17000$ 、粘度 10 Pa•s）を得た。このポリオキシプロピレンポリオール 1000g を耐圧容器に入れ、さらにナトリウムメトキシドの 28%メタノール溶液を、ナトリウムが水酸基に対して 1.05 当量になるよう添加し、120℃で 30 分撹拌した。撹拌後、減圧下でメタノールを除去し、水酸基に対して 1.2 当量のアリルクロリドを添加し 1 時間反応させた。減圧下で未反応の揮発成分を留去し、副生した無機塩などを除去精製してアリル末端オキシプロピレン重合体を得た。不飽和結合の定量から、水酸基の 95%がアリルオキシ基に変換されたことを確認した。得られた重合体 500g に対し、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金錯体のキシレン溶液（白金 3 質量%含有）を 50 $\mu$ l 添加し、均一に撹拌した後、アリルオキシ基に対して等モルのジメトキシメチルシランを添加し、70℃で 5 時間反応させ、淡黄色の粘体を得た。

#### 3.2.1.2. ポリオキシプロピレンポリオール( $M_n=20000$ )のジメトキシメチルシリル基末端重合体（重合体-B）の合成

上記重合体 A の合成手法と同様に、グリセリンを開始剤としてプロピレンオキシドを重合させてポリオキシプロピレンポリオール（ $M_n=20000$ 、粘度 15 Pa•s）を得、この末端をアリル化した後、ジメトキシメチルシランと反応させて淡黄色の粘体を得た。

### 3.2.2. 反応性ケイ素基含有化合物の合成

#### 3.2.2.1. ジアリルフタレートジメトキシメチルシリル基末端化合物（化合物-1）の合成

ジアリルフタレート 1000g を耐圧容器に入れ、さらにアリル基に対して 1.2 当量のメチルジメトキシシラン 1035.2 g を添加し、50℃で 30 分撹拌した。撹拌後、塩化白金酸触媒（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金錯体のキシレン溶液（白金 3 質量%含有））を 60 $\mu$ l 添加し、50℃と 60℃でそれぞれ 2 時間撹拌した。未反応の揮発成分を留去し、ジメトキシメチルシリル基末端化合物を得た。

#### 3.2.2.2. ビスフェノール A トリエトキシシリル基末端化合物（化合物-2）の合成

ビスフェノール A 1000g を耐圧容器に入れ、アセトン 1200g を添加して撹拌溶解した。さらに水酸基に対して当量の 3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランを添加し、50℃で 30 分撹拌した。撹拌後、オクチル酸すず(すず 28%含有)をビスフェノール A 1000g に対して 200 $\mu$ l 添加し、60℃で 6 時間撹拌した。揮発成分を留去し、トリエトキシシリル基末端化合物を得た。

#### 3.2.2.3. ジアリルフタレートトリメトキシシリル基末端化合物（化合物-3）の合成

ジアリルフタレート 1000g を耐圧容器に入れ、さらに 3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシランを、アリル基に対して 1.2 倍当量となるように添加した。これを 50℃で 4 時間撹拌し、トリメトキシシリル基末端化合物を得た。

#### 3.2.2.4. エチレングリコールジメタクリレートジメトキシメチルシリル基末端化合物（化合物-4）の合成

エチレングリコールジメタクリレート 1000g に、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシランを添加し、3.2.2.3.と同様の手法でジメトキシメチルシリル基末端化合物を得た。



### 3.2.2.5. ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジメタクリレートジメトキシメチルシリル基末端化合物（化合物-5）の合成

ジアリルフタレートをビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジメタクリレート 1000g に代え、3.2.2.3.と同様の手法で 3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシランを添加し、ジメトキシメチルシリル基末端化合物を得た。

### 3.2.3. 反応性ケイ素含有ビニル重合体の合成

#### 3.2.3.1. ビニル重合体(重合体-C)の合成

脱気した酢酸エチル 1200g を耐圧容器に入れ、さらにメチルメタクリレート 59g、n-ブチルアクリレート 301g、イソノニルアクリレート 232g、アクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン 9g、を加え、混合攪拌した。ラジカル開始剤として 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル） 5g 添加して、66℃で 24 時間重合した。得られた反応混合物の揮発成分を留去し、粘度が 20 Pa・s の粘調な液体である反応性ケイ素含有ビニル重合体（重合体-C）を得た。

### 3.2.4. 添加効果の評価

#### 3.2.4.1. 反応性ケイ素基含有化合物

反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体（重合体-A, 重合体-B）に反応性ケイ素基含有化合物、（化合物-1,2,3）及び反応性ケイ素基の硬化促進剤（硬化促進剤；ジドデカン酸ジブチルすず）、を混合した。この組成物を 50℃、65%湿度条件下で 7 日間硬化させた後、JIS K 6251 に準拠して引張試験を行った。それぞれ N50 (N/ c m<sup>2</sup>) は 50%伸びた時の引張応力、Tmax(N/ c m<sup>2</sup>)は最大引張応力、E(%)は最大伸びを表す。

#### 3.2.4.2. 反応性ケイ素含有ビニル重合体

反応性ケイ素含有オキシアルキレン重合体（重合体-A）に、反応性ケイ素含有ビニル重合体（重合体-C）と反応性ケイ素含有化合物（化合物-1,2,3,4）および硬化促進剤を混合し、硬化性組成物を作製した。また、反応性ケイ素含有化合物を添加しない場合、およびシラン添加剤である 3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシシランを添加した場合についても組成物を作製した。

#### 3.2.4.3. アクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物とアミン化合物

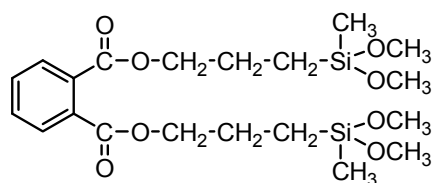
反応性ケイ素含有オキシアルキレン重合体（重合体-A）に、反応性ケイ素含有化合物（化合物-1,2）をアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物と、アミン化合物を添加し、硬化促進剤を混合して硬化性組成物を作製した。アミン化合物として 3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシシラン（化合物-603）、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシシラン（化合物-602）を使用した。アクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物としてフタル酸ジアリル（化合物-DL）、ブレンマー PDE-50（日本油脂<sup>（株）</sup>製）（化合物-50）、アロニック M-309（東亜合成<sup>（株）</sup>製）（化合物-309）を使用した。

### 3.3. 結果と考察

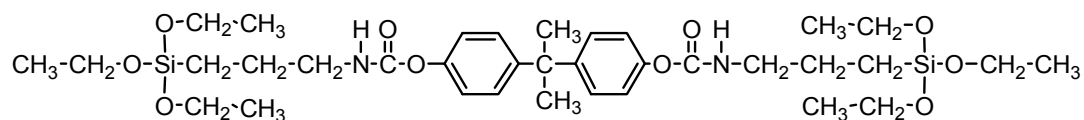
#### 3.3.1 添加化合物の化学構造と略記号

本研究で使用した添加化合物の化学構造と略記号を Figure 3.1. に示した。合成した全化合物の化学構造は  $^1\text{H-NMR}$  もしくは IR-スペクトルで確認同定した。

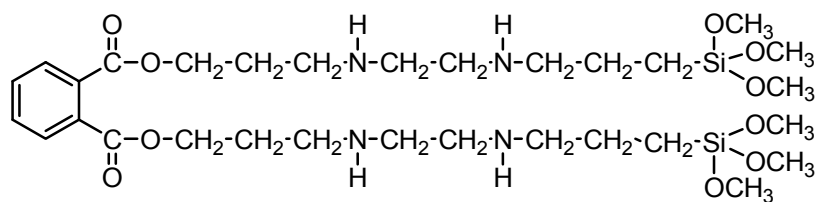
化合物-1



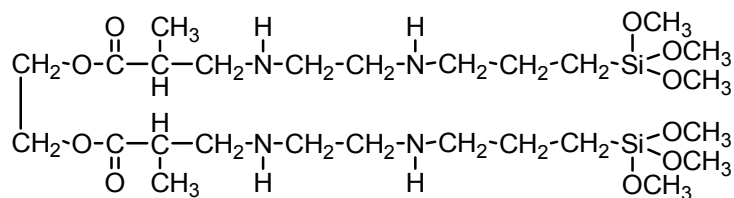
化合物-2



化合物-3



化合物-4



重合体-C

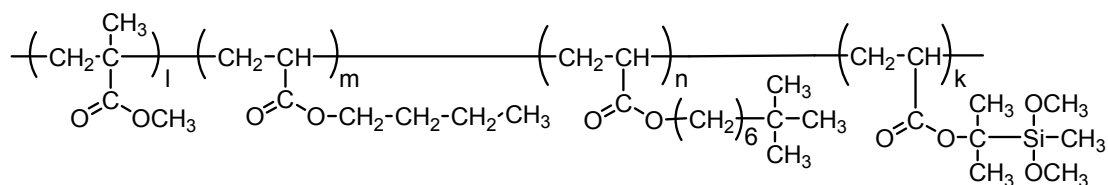
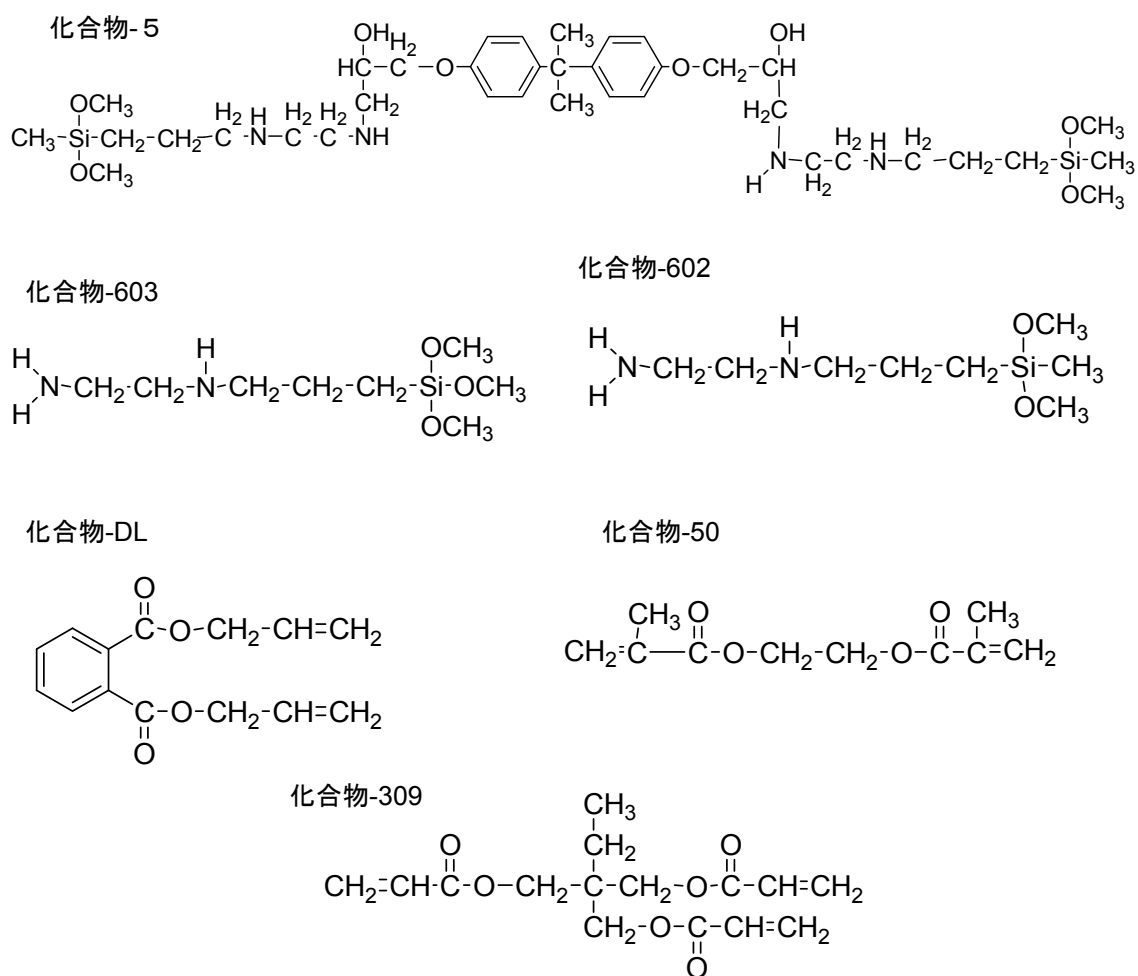


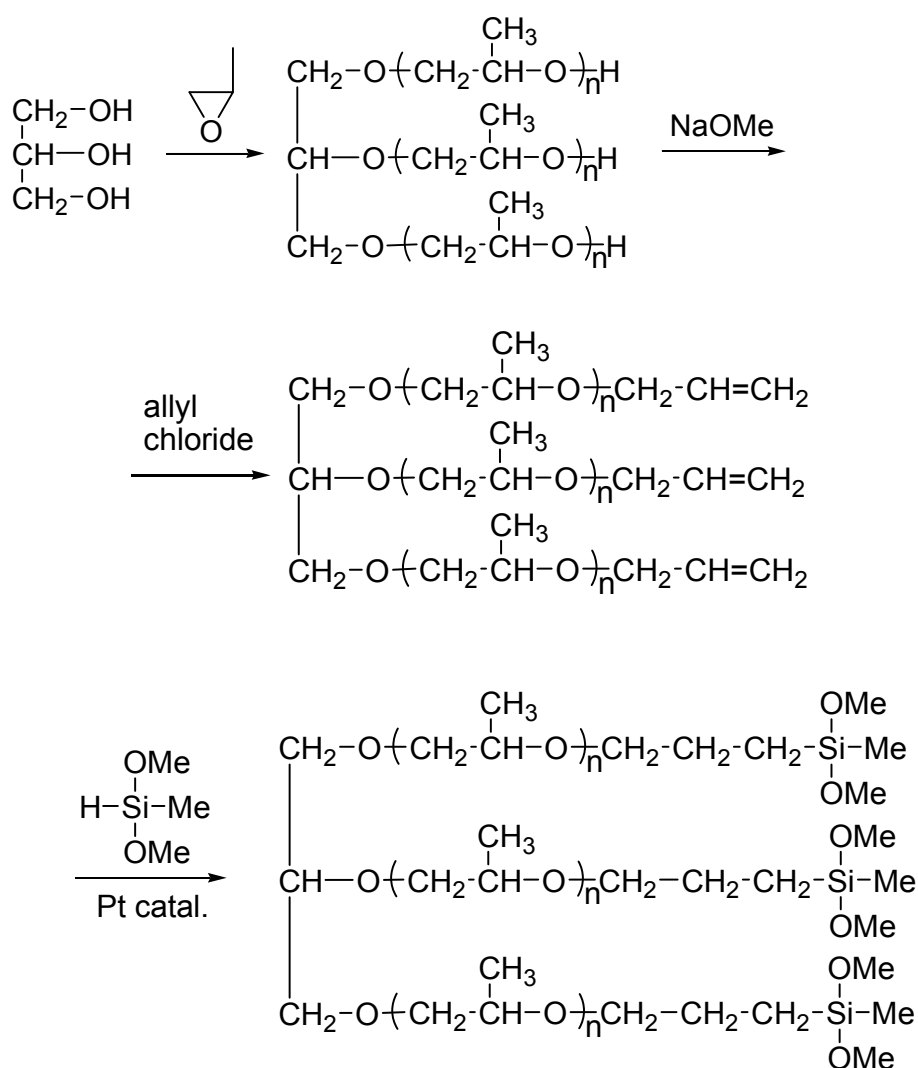
Figure 3.1. The chemical structures and abbreviations of the additives.

Figure 3.1. (continued) The chemical structures and abbreviations of the additives.



### 3.3.2. 反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の合成

反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体（重合体-A,B）の合成経路を Scheme3.2 に示した。ポリオキシプロピレンポリオール（ $M_n = 17000$ 、粘度 10 Pa•s）を原料としたジメトキシメチルシリル基末端オキシプロピレン重合体（重合体-A）の粘度は 10 Pa•s であり、不飽和結合の定量から、アリルオキシ基の 82%がジメトキシメチルシリル基に変換されたことがわかった。



Scheme 3.2. The synthetic method of a oxyalkylene oligomer containing reactive dimethoxymethylsilyl groups.

一方、原料にポリオキシプロピレンポリオール ( $M_n = 20000$ 、粘度 15 Pa·s) を用いたジメトキシメチルシリル基末端オキシプロピレン重合体 (重合体-B) の粘度は 15 Pa·s であり、不飽和結合の定量からアリルオキシ基の 85% がジメトキシメチルシリル基に変換されていることがわかった。

### 3.3.3. 反応性ケイ素基含有化合物の添加効果

硬化させた試料の試験結果を Table 3.1. に示した。なお、表中の無名数は質量部を表す。反応性ケイ素基含有化合物無添加の試料 7,8 と比較して、化合物-1 を添加した試料 1 及び試料 4 では伸び E(%) が高く、この数値が改善されていることがわかる。また、化合物-2 を添加した試料 2,5 は  $N50(N/cm^2)$  及び  $Tmax(N/cm^2)$  が高く、強度が増大している。化合物-3 を添加した試料 3,6 は、伸び及び強度の両者が向上している。このことから、反応性ケイ素基に着目すると  $Si(OR)_n$  においてアルコキシ基(OR)が 2 個より 3 個結合している化合物を添加した方が、強度が増大することが判明した<sup>3)</sup>。また、アルコキシ基が 3 個結合している化合物で比較すると、芳香環が一つのフェニル化合物より二つのビスフェノール型化合物を添加した方が高強度化に有効である。これは、ビスフェノール骨格の方がより剛直な網目構造になるためだと考えられる。接着剤分野では従来、強度を向上させるためにエポキシ化合物を添加する方法がとられていた<sup>2)</sup>。しかし、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体が架橋した網目構造にエポキシ化合物を導入できないため、重合体と同じ反応性ケイ素基を有する化合物を合成し、それを添加することで反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体が架橋した網目構造にフェニル骨格およびビスフェノール骨格の導入が可能になった。

反応性ケイ素基化合物では、1 分子当たり反応性ケイ素基の数を 1 個から 6 個まで導入が可能で、目的とする硬化物の物性との兼ね合いで、伸びと強度などを考慮して反応性ケイ素基の数を任意に選ぶことができる。また、反応性ケイ素基含有化合物を添加し

た接着剤組成物は、配合を簡素化して、かつ硬化性を悪化させず、優れた接着強度と引張時に良好な破断伸度を示す接着剤であることがわかった。

Table 3.1. Effect of the additives on mechanical properties of oxyalkylene oligomers (1): aromatic compounds containing functional alkoxyethyl groups.

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体A	100	100	100				100	
重合体B				100	100	100		100
化合物-1	35			35				
化合物-2		35			35			
化合物-3			35			35		
硬化促進剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性								
N50(N/cm <sup>2</sup> )	4	161	37	5	149	25	17	16
Tmax(N/cm <sup>2</sup> )	35	566	147	36	478	116	50	53
E(%)	866	108	323	519	98	391	217	288

単位；質量部（重合体を 100） 硬化促進剤；ジドデカン酸ジブチルスズ

N50；50%伸長時の引張応力 Tmax；最大引張応力 E；最大伸び

### 3.3.4. 反応性ケイ素基含有ビニル重合体の添加効果

Table 3.2.は、反応性ケイ素基含有化合物およびシラン添加剤が存在しない試料 7 と比べて、試料 1,4,5 では強度と伸びが向上し、試料 2,3,6 では強度のみが改善されることを示している。反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基含有ビニル重合体（重合体C）を混合することで強度は低下する傾向があるが、他の添加剤との組み合わせによっては伸びが向上する場合もある。接着剤分野ではシラン添加剤として頻繁に使用される片末端が反応性ケイ素基の 3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチル

ジメトキシシランを添加した試料 6 では、期待した効果はなかった。反応性ケイ素基  $\text{Si(OR)}_3$  を持つ添加剤と比較すると、エチレングリコール誘導体（化合物-4）がフェニル誘導体のものより伸びが大きく、これは架橋した網目構造にエチレングリコール構造を導入することで柔軟性が付与されたと考えられる。

Table 3.2. Effect of the additives on mechanical properties of oxyalkylene oligomers (2): vinyl oligomers containing dimethoxymethylsilyl groups.

試料番号	1	2	3	4	5	6	7
重合体A	80	80	80	80	80	80	80
化合物-1	35						
化合物-2		35	10				
化合物-4				35			
化合物-5					35		
重合体C	20	20	20	20	20	20	20
シラン添加剤						25	
硬化促進剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性							
N50(N/cm <sup>2</sup> )	0.09	1.09	0.09	0.09	0.12	0.11	0.06
Tmax(N/cm <sup>2</sup> )	0.7	2.02	0.37	0.88	1.06	0.36	0.3
E (%)	385	77	179	535	432	224	371

単位；質量部 硬化促進剤；ジドデカン酸ジブチルすず

シラン添加剤；3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン

N50；50%伸長時の引張応力 Tmax；最大引張応力 E；最大伸び

また、ビニル重合体はポリオキシアルキレン重合体に比較して耐候性が優れていることが知られており、反応性ケイ素基含有ビニル重合体と他の添加剤の両方を添加することで、耐候性の向上が期待される接着剤組成物を得ることができた<sup>4,5)</sup>。



### 3.3.5. アクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物とアミン化合物の添加効果

1級アミンおよび2級アミンはアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル化合物とマイケル付加反応を起こすことが知られている。ここでは、反応性ケイ素基含有の1級アミン（化合物－602、603）とアクリル酸エステル（化合物－50）やメタクリル酸エステル（化合物－309）を混合添加し、これらをマイケル付加反応させることによって強度と伸びの改善を目指した。また、これらの添加物は基材の反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体と比べて低粘度であり接着剤の配合・製造において有利である。

これらの添加効果を Table 3.3.にまとめた。試料 10（化合物 603＋化合物 309）、試料 11（化合物 602＋化合物 50）では、これらを添加しないものと比べて伸びは同程度だが強度は低下し、期待した効果が得られなかった。しかし、化合物－1、化合物－2 と併用することによって伸びと強度のバランスがとれた接着剤が作製できることがわかった。

Table 3.3. Effect of the additives on mechanical properties of oxyalkylene oligomers (3): methacrylate and amines.

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合体A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
化合物-1					17.5	8.75					
化合物-2	17.5	8.75	17.5	8.75			17.5	8.75			
化合物-603	12	15					11.25	16.75	24	22.5	
化合物-602			10	14.75	10	14.75					19.5
化合物-DL	5.5	11.25							11		
化合物-309							6.25	9.5		12.5	
化合物-50			7.5	11.75	7.5	11.75					15.5
硬化促進剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性											
N50(N/cm <sup>2</sup> )	0.18	0.17	0.19	0.21	0.21	0.2	0.47	0.38	0.12	0.16	0.12
Tmax(N/cm <sup>2</sup> )	0.64	0.6	0.66	0.72	0.51	0.51	2.48	1.57	0.3	0.68	0.29
E(%)	271	295	249	275	229	201	350	227	218	238	211

単位；質量部 硬化促進剤；ジドデカン酸ジブチルすず

N50；50%伸長時の引張応力 Tmax；最大引張応力 E；最大伸び

### 3.4. 結論

弾性接着剤の基材となるジメトキシメチルシリル基末端オキシプロピレン重合体（重合体-A、B）を、ポリオキシプロピレンポリオールを原料として高収率で合成した。様々な化合物を添加した硬化性組成物を硬化させて、添加物の効果を調べた。反応性ケイ素基含有化合物を添加すると無添加の場合と比較して、伸びと強度の両方を増大させることができた。反応性ケイ素基に着目すると  $\text{Si(OR)}_n$  においてアルコキシ基(OR)が2個より3個結合している化合物を添加した方が、強度が増大した。また、アルコキシ基が3個結合している化合物で比較すると、芳香環が一つのフェニル化合物より二つのビスフェノール型化合物を添加した方が高強度化に有効である。エチレングリコール誘導体がフェニル誘導体のものより伸びが大きく、これは架橋した網目構造にエチレングリコール構造を導入することで柔軟性が付与されたと考えられる。反応性ケイ素基化合物では、1分子当たり反応性ケイ素基の数を1個から6個まで導入が可能で、目的とする硬化物の物性との兼ね合いで、伸びと強度などを考慮して反応性ケイ素基の数を任意に選ぶことができる。また、反応性ケイ素基含有化合物を添加した接着剤組成物は、配合を簡素化して、かつ硬化性を悪化させず、優れた接着強度と引張時に良好な破断伸度を示す接着剤であることがわかった。ビニル重合体はポリオキシアルキレン重合体に比較して耐候性が優れていることが知られており、反応性ケイ素基含有ビニル重合体と他の添加剤の両方を添加することで、耐候性の向上が期待される接着剤組成物を得ることができた。反応性ケイ素基含有の1級アミンとアクリル酸エステルやメタアクリル酸エステルを混合添加し、これらをマイケル付加反応させることによって強度と伸びの改善、および基材の反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の低粘度を目指したが、これらを添加しないものと比べて伸びは同程度だが強度は低下し、期待した効果が得られなかった。しかし、他の添加物と併用することによって伸びと強度のバランスがとれた接着剤が作製できることがわかった。

本章では、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の新しい添加剤を検討し、添加剤の影響、すなわち強度・弾性と化学構造との相関を解明することができた。また、「より強力な接着」から「より剥がれない接着」という新しいコンセプトに基づいた弾性接着剤を開発した。

参考文献

- 1) 倉田崇編著 「先端接着接合技術」, (有) エヌジーティー, 2000 年 10 月.
- 2) 原島進, 柏女浄照, 特開 2004-075847.
- 3) 原島進, 佐藤功, 砂山佳孝, 塩冶源市郎, 特開 2006-063335.
- 4) 島田直樹, 柏女浄照, 特開 2004-323668.
- 5) 島田直樹, 柏女浄照, 特開 2004-067918.

## 第4章

### カチオン性アクリルアミドオリゴマーの合成と分散性

#### 4.1 緒言

環境問題対策として石油代替資源の活用、無溶剤化あるいは水中での反応が注目されている<sup>1-7)</sup>。第2章では、石油代替資源の活用例として、天然ゴム（ラテックス）を低分子量（オリゴマー）化してエポキシ化合物と反応させて粉塵防止剤への応用を検討した<sup>8)</sup>。また、第3章では、無溶剤化の例として空気中の水と反応することで硬化するシロキサン基を高分子に導入した弾性接着剤を提案した<sup>9)</sup>。オリゴマーのもつ大きさ、それに基づく低粘度、高溶解性、混和性、低揮発性などが、重合度の大きい通常の不溶性高分子にない特徴を発揮する。オリゴマーに関する基礎研究が最近応用面を大きく進展させたが、本章で述べる水中でのアクリルアミドの単独重合や共重合に関する研究例は皆無である。

大津らによってジスルフィド化合物をイニフーターとしたスチレンのテロメリ化が報告され<sup>10)</sup>、近年、ジスルフィド化合物と通常の重合開始剤を併用した *N*-アクリロイルモルフォリンの重合<sup>11)</sup> やアクリルニトリルとアクリルアミドの共重合が検討されている<sup>12)</sup>。塗料分野において、顔料を水に分散させる分散剤としてポリアクリルアミドを使用する場合、高分子量体よりも拡散混合が良い低分子領域の重合体（オリゴマー）が有用とされている。しかし、アクリルアミドは重合における生長速度（*kp*）が大きいため高分子量体は比較的容易に得られるが、高収率でオリゴマーを得ることは困難である。

本章では、反応性基（-X；-NH<sub>2</sub>、-COOH）を有する水溶性ジスルフィド化合物をイニフーターとしたアクリルアミドの水中における光重合（テロメリ化）について記述する。また、各種イニフーターの連鎖移動定数の評価および分子量制御についても述べる。さらに、通常のラジカル重合開始剤と連鎖移動剤（モノスルフィド化合物）を併用して、アクリルアミドと2-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド（TMAEA）およびアクリルニトリルとを水中において三元共重合を行い<sup>13, 14)</sup>、得られた重合体を用いてフタロシアニングリーン顔料の水への分散性を調べ、分子量と分

散性との関係を解析してオリゴマーの有用性について言及する。



## 4.2. 実験

### 4.2.1. 試薬

本章で使用した、4-クロロアニリン、ナトリウムスルフィド、メタノール、カーボン  
スルフィド、2-メルカプト安息香酸、3-メルカプトプロピオン酸、アクリルアミド、  
2-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (TMAEA)、アクリロ  
ニトリル、V-50、フタロシアニングリーンは市販品をそのまま用いた。

### 4.2.2. 測定

IR スペクトルは日本分光 (株) 製 VALOR III フーリエ変換赤外線分光光度計、N  
MR スペクトルは日本電子 (株) 製 JNM-LA 500 分光光度計、ガスクロマトグラムは  
島津製作所 (株) 製 GC-2010、質量分析は島津製作所 (株) 製 GCMS-QP2010 を、  
それぞれ用いて測定した。分子量の測定は GPC (装置は東ソー製 SC-8010、  
カラム: 東ソー製 TSK-GEL G5000PWXL および G3000PWXL、溶離  
液: 0.1 M 及び 0.5 M リン酸緩衝液、標準物質: ポリエチレンオキサイド) を使用した。  
全硫黄分はローズアニリン法によって定量した。

### 4.2.3. イニファーター (ジスルフィド化合物) の合成

#### (i) 4-アミノフェニルジスルフィド (DTA)

Charles.C.Price 等<sup>15)</sup> の方法に従い、4-クロロアニリンとナトリウムスルフィドを出発  
原料に用いて合成した。メタノール/水混合溶媒から再結晶した生成物の融点、IR スペ  
クトルにおける主要なピークを以下に示した。

m.p.: 77-78°C (lit.<sup>20)</sup> 75-76°C) IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3330&3410( $-\text{NH}_2$ ), 1580(phenyl), 505 (S-S)

#### (ii) 2,2'-ジチオジ安息香酸 (DTBA)

2,2'-ジチオジ安息香酸 (DTBA) は E. I. Stout 等<sup>16)</sup> の方法に従って合成した。まず、

メタノールとカーボンスルフィドからジメトキシジチオビス（チオフォルメート）を調製し、これと 2-メルカプト安息香酸から DTBA を合成した<sup>17)</sup>。得られた生成物の融点、IR スペクトルにおける主要なピークは以下の通りである。

m.p.: 286-288°C (lit.<sup>21)</sup> 287-290°C) IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 1700(C=O), 1590(phenyl), 505 (S-S)

#### (iii) 3,3'-ジチオジプロピオン酸 (DTPA)

3,3'-ジチオジプロピオン酸 (DTPA) は、上述した(ii)と同様にジメトキシジチオビス（チオフォルメート）と 3-メルカプトプロピオン酸から合成した。水から再結晶した生成物の融点、IR の主要なピークを以下に示した。

m.p.: 149-152°C (lit.<sup>21)</sup> 156-157°C) IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 1700(C=O), 1590(phenyl), 510 (S-S)

#### 4.2.4. アクリルアミドオリゴマーの合成

アクリルアミドオリゴマーはアクリルアミド水溶液に水溶性ジスルフィド化合物（イニフーター）を添加し、溶液重合法（光重合）によって合成した。

光重合は反応容器にアクリルアミド 1.38 mol/L、DTPA 286 mmol/L、を仕込んで攪拌した。次いで反応容器内を窒素置換した後、400W 高圧水銀ランプを用いて 30 cm の距離から反応溶液に光照射( $4.1 \text{ mW/cm}^2$ )して重合を行なった。30 分、180 分、360 分照射した試料を、それぞれ I-30、I-180、および I-360 とした。

#### 4.2.5 連鎖移動定数の評価

アクリルアミドの濃度 1.38 mol/L 一定で、イニフーターの濃度を变化させ、光重合し（照射時間；180 分）、重合度を求めた。DTA 濃度は 4~240 mmol/L、DTBA は 2.7~2162 mmol/L、DTPA は 4.7~286 mmol/L と濃度を变化させた。

#### 4.2.6 カチオン性アクリルアミドオリゴマーの合成および分散性評価

カチオン性アクリルアミドオリゴマーは、連鎖移動剤として水溶性スルフィド化合物である 4-メルカプトプロピオン酸 (4-MPA) を用いて溶液ラジカル重合法によって合成した。水溶媒中、水溶性ラジカル重合開始剤 V-50 = 1.5 wt-%、連鎖移動剤 4-MPA = 0.4 ~ 3.0 wt-% の存在下、アクリルアミド /TMAEA/アクリロニトリル (84.5/12.4/37.7 (mol/mol)) をモノマー濃度 = 20 wt-% で共重合させた。メカニカル攪拌しながら、50℃ で 60 分間、さらに 70℃ で 100 分間加熱した。カチオン性アクリルアミドオリゴマーの分散性はフタロシアニングリーンを用いて評価した。オリゴマー 2g を含む重合溶液 10g、フタロシアニングリーン 5g、水 85g を分散機 (IKA 社製) に入れ、20,000 rpm で 10 分間攪拌分散させた後、室温で 1 日静置してフタロシアニングリーンの分散性を目視で観察した。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. イニファーター（ジスルフィド化合物）の合成

本章で合成したイニファーター（ジスルフィド化合物）の化学構造と略記号を Figure 4.1.に示した。4-アミノフェニルジスルフィド（DTA）と 2,2'-ジチオジ安息香酸（DTBA）の合成においては、生成物の融点が文献値と一致し、IR スペクトルの結果からも目的物であると判断した。3,3'-ジチオジプロピオン酸（DTPA）の合成では、融点が文献値と比較して約 5℃低く、副生成物が含まれていることが予想されたため、生成物をトリメチルシリル誘導体に変えガスクロマトグラフィーを用いて調べた。DTPA の純度は 86%であり、GC-MS、<sup>1</sup>H-NMR による構造解析の結果、副生成物は硫黄 3 原子が結合した 3,3'-トリチオジプロピオン酸であることがわかった(Figure 4.2.)。重合には、単離精製せずに DTPA としてそのまま使用した。

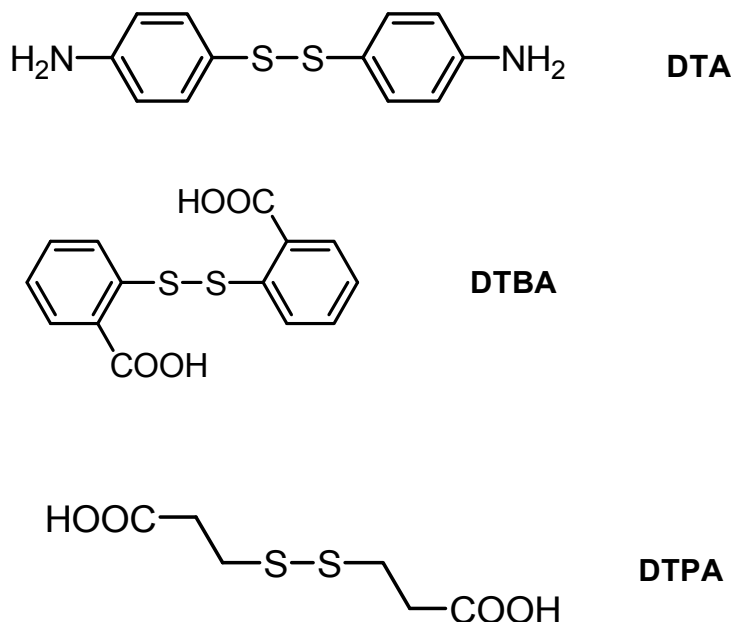


Figure 4.1. Chemical structure and the abbreviations of disulfide compounds as an iniferter.

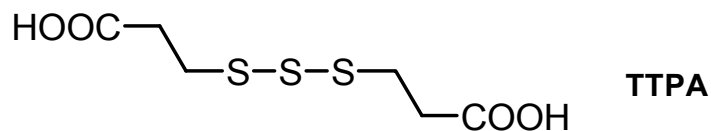


Figure 4.2. 3,3'-trithiodipropionic acid (TTPA) formed as a by-product in DTPA synthesis.

#### 4.3.2. 水中におけるアクリルアミドオリゴマーの合成

1 分子当たりの平均末端官能基数を算出するため、できるだけ精確に分子量を知る必要があり、ここでは 0.1 M リン酸緩衝溶液を展開液とした GPC 測定によってその値を求めた。ポリエチレンオキサイド換算した分子量を Table 4.1 に示した。サンプル記号 I-X は、X 分間光重合したものを表し、分子量が重合時間の増加と共に低下する傾向がみられた。

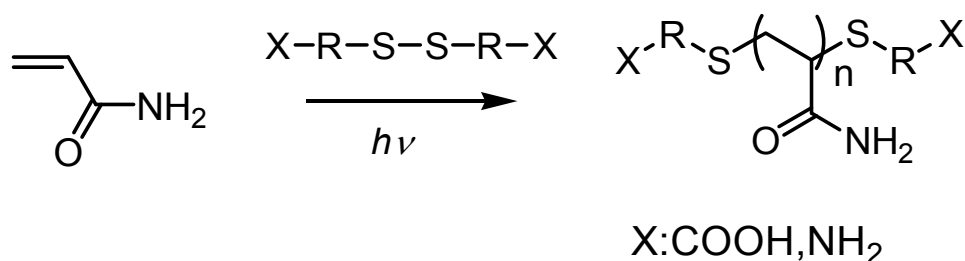
Table 4.1. Molecular weights of acrylamide oligomers prepared by photo-assisted telomerization in water using DTPA as an iniferter.

sample	Mn kDa	Mw kDa	Mw/Mn
I-30	53.9	111.7	2.07
I-180	42.5	89.2	2.1
I-360	41.2	81.5	1.98

by GPC, eluent: 0.1M phosphate buffer,  
standards: PEG.

#### 4.3.3. 重合機構

ジスルフィド化合物(DTA、DTBA、DTPA)をイニフーターとするアクリルアミドの光重合（テロメリゼーション）は、Scheme 4.1. に示した機構に従って進行するものと推定される。全硫黄分を定量し、前述したオリゴマーの数平均分子量からオリゴマー 1 本当りの官能基数を調べることによって重合機構を検証した。



Scheme 4.1. Photo-assisted telomerization of acrylamide using a disulfide compound as an iniferter in water.

全硫黄分は、試料を酸素ガスと混合燃焼させて  $\text{SO}_2$  とし、ローズアニリン法により定量した。DTPAをイニフーターとした光重合試料について、0.1Mリン酸緩衝液を展開液としてGPCから求めた各試料の数平均分子量と合わせて結果をTable 4.2に示した。ここで、S/AAmとS/oligomerはそれぞれ、アクリルアミドモノマー（AAm）1 mol当たりの硫黄原子のmmol数およびオリゴマー 1 本当りの硫黄原子数を表している。ジスルフィドをイニフーターとしたアクリルアミドの光重合が上述した機構に従うと仮定すると、オリゴマー 1 本当り平均末端官能基数の理論値は2.00になるが、用いたイニフーターDTPAには硫黄原子が 3 個連結したTTPAが14%含まれているため、その値は2.14と計算される。

Table 4.2. The number of functional groups at the end of acrylamide oligomer

sample	Mn (kDa)	S/AAm (mmol/mol)	S/oligomer
I-30	53.9	4.5	3.4
I-180	42.5	4.5	2.7
I-360	41.2	6.5	3.8

全硫黄分定量から平均末端官能基数は 2.7～3.8 個と見積もられ、これらの結果から、ジスルフィド化合物がラジカル開始剤（イニファーター）となり両末端で重合可能なテレケリックタイプのオリゴマーが生成することがわかった。ジスルフィド化合物をイニファーターとしたスチレンの有機溶媒中における重合でも、同様の結果が得られることが既に知られていたが<sup>18)</sup>、本研究で、水中のアクリルアミドの重合においてテレケリックタイプのオリゴマーが合成可能なことが初めて明らかになった。イニファーターDTPAには TTPA が含まれるため、得られたオリゴマーには Figure 4.3.に示した構造のものが混在しているものと考えられる。

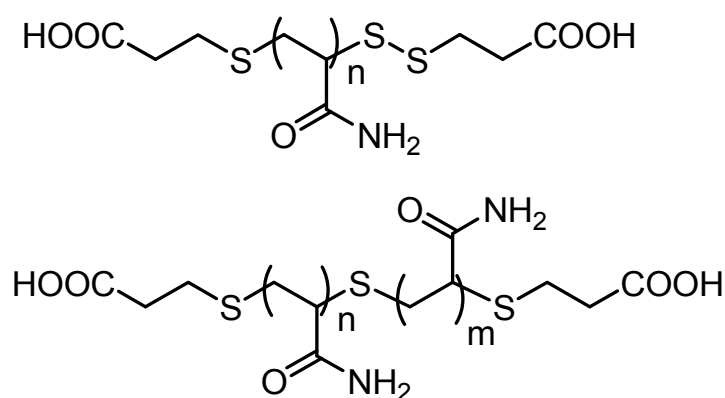


Figure 4.3. The structure of acrylamide oligomer prepared by TTPA-initiated telomerization.

#### 4.3.4 連鎖移動定数の評価

大津らによれば、イニフーター (iniferter) とは「ラジカル重合において開始剤 (initiator)、連鎖移動剤 (chain transfer agent) と停止剤 (terminator) の三つの役割を担う化合物」のことである。ここでは、アクリルアミドの重合における各ジスルフィド化合物 (DTA、DTBA、DTPA) の連鎖移動剤としての役割を評価するために連鎖移動定数を見積った。アクリルアミドの濃度を一定 (1.38 mmol/L) に保ち、ジスルフィド化合物 (イニフーター) の濃度を変化させて 180 分間光重合し、重合度を求めた。DTA は 4~240 mmol/L、DTBA は 2.7~2162 mmol/L、DTPA は 4.7~286 mmol/L と濃度を変化させた。連鎖移動定数  $C_s$  は eq. 4.1. から求めた。ここで、 $P_n$  と  $P_0$  はそれぞれ、イニフーターが存在する場合としない場合におけるオリゴマーの数平均重合度を、 $[S]$  および  $[M]$  はそれぞれイニフーターとアクリルアミドモノマーの濃度である。 $[S]/[M]$  を横軸に  $1/P_n$  を縦軸として Mayo プロットしたものが Figure 4.4. であり、この直線の傾きから連鎖移動定数  $C_s$  を求め、有機溶媒中のスチレンの重合における文献値と合わせて結果を Table 4.3 に示した。

$$1/P_n = 1/P_0 + C_s [S]/[M] \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{eq. 4.1.})$$

$P_n$ ; イニフーターが存在する場合の数平均重合度

$P_0$ ; イニフーターが存在しない場合の数平均重合度

$[S]$ ; イニフーター濃度

$[M]$ ; モノマー濃度

$C_s$ ; 連鎖移動定数



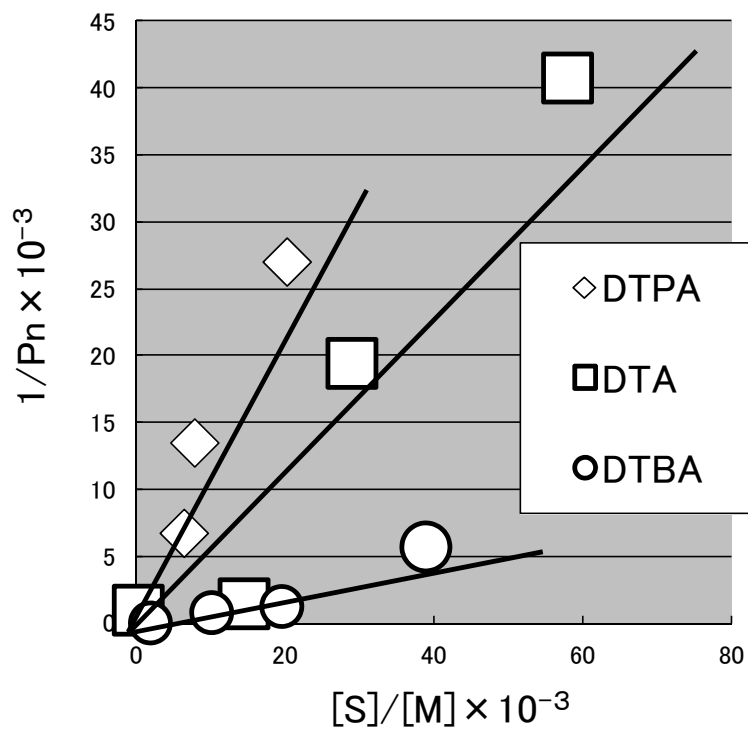


Figure 4.4. Mayo-plots for estimation of the chain transfer constant  $C_s$  of disulfide iniferters in photo-assisted telomerization of acrylamide.

Table 4.3. Chain transfer constant of disulfide iniferters in the photo-assisted telomerization of acrylamide in water.

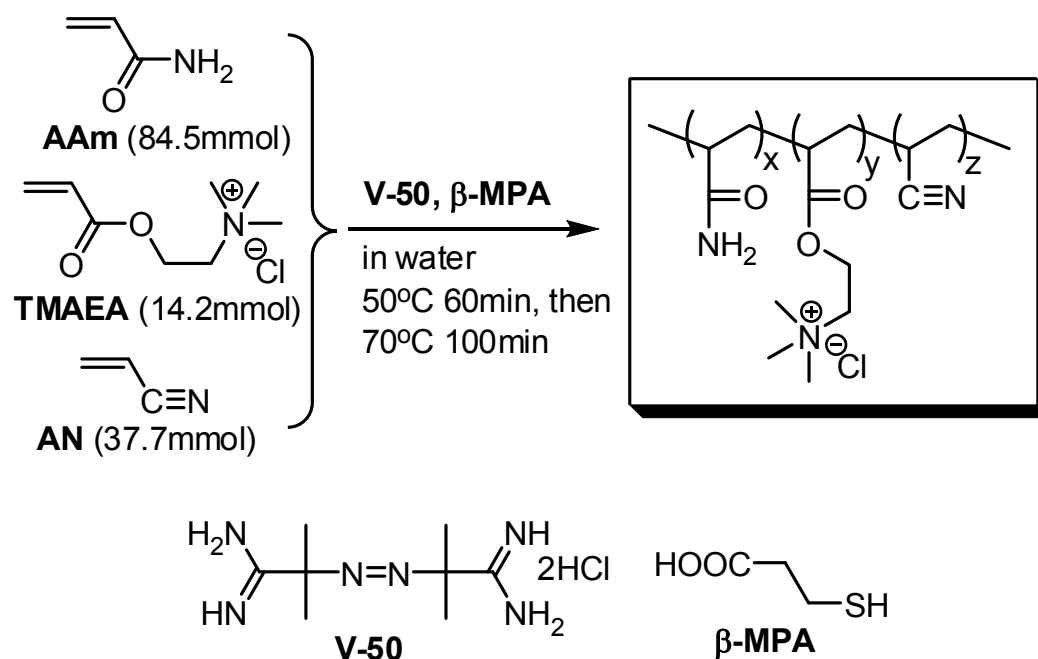
iniferter	$C_s$	reference	
		$C_s$	monomer
DTA	0.522	0.24 <sup>17)</sup>	styrene
DTBA	0.111	0.11 <sup>18)</sup>	styrene
DTPA	0.711	—	—

水中でのアクリルアミドの光重合においては連鎖移動の起こりやすさは DTPA > DTA > DTBA の順であり、この序列は、イニファーターの S-S 結合やオリゴマーの S-C 結合がホモリチック開裂するエネルギー、および生成するラジカル of 安定性に起因するものと考えられる。重要なことは、この系が、モノマーとイニファーターとの比  $[M]/[S]$  によって重合度が制御可能な点である。ベンゼンなどの有機溶媒中で、ジスルフィド化合物をイニファーターとしたスチレンの重合と同様、水中におけるアクリルアミドの光重合でも‘リビングラジカル重合’が実現できることが明らかになった。また、この重合系においては、ビスアルキルジスルフィド DTPA もイニファーターとして機能し、使用した三者の中では最も効率的にアクリルアミドオリゴマーが生成することがわかった。緒言でも述べたように、通常のラジカル重合では、成長速度 ( $k_p$ ) が極めて高く、容易に高分子量領域に達するためオリゴマーを効率的に調製することは困難であるが、今回、ジスルフィド化合物をイニファーターとして使用することによって、‘リビングラジカル重合’が可能になり、広い範囲の分子量制御ができるようになった。

#### 4.3.5 カチオン性アクリルアミドオリゴマーの合成および顔料分散性

カチオン性アクリルアミドオリゴマーは水溶媒中、水溶性モノスルフィド化合物である 4-メルカプトプロピオン酸 (4-MPA) を連鎖移動剤とし、水溶性ラジカル重合開始剤 V-50 を用いて溶液熱重合法によって合成した。アクリルアミド/TMAEA/アクリロニトリル (84.5/12.4/37.7 (mol/mol)) をモノマー濃度 = 20 wt-% でメカニカル攪拌しながら 50°C で 60 分間、さらに 70°C で 100 分間加熱した。この条件では重合の開始から終了まで系は均一であり、終盤に粘度の上昇が観察された。反応式は Scheme 4.2. に、また連鎖移動剤の濃度を 0.4~3.0 wt-% の範囲で変えた結果を Table 4.4. に示した。連鎖移動剤の量が増加するにつれて共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が減少し、2~3 wt-% 添加することによって、 $M_w$  が 12~25 kDa 程度のオリゴマーが生成した。いずれも水溶性のラジカル重

合開始剤と連鎖移動剤（モノスルフィド化合物）を併用して、一分子中にカチオン性基、親水性基（アミド基）、疎水性基（ニトリル基）を有する機能性オリゴマーが得られることがわかった。



Scheme 4.2. Radical terpolymerization of acrylamide with TMAEA and AN in water in the presence of a chain-transfer agent ( $\beta$ -MPA).

前述したように、高分子量のポリアクリルアミドはコロイド状浮遊物の凝集剤として水の浄化などに利用されている。一方、塗料分野では、顔料の水への分散剤としては高分子量よりもオリゴマーが適するとされている。三元共重合させたカチオン性アクリルアミドオリゴマーがフタロシアニングリーン顔料を水中に分散させ得るかどうかを評価した。オリゴマー2gを含む重合溶液 10g、フタロシアニングリーン 5g、水 85g を分散機に入れて 20,000 rpm、10 分間攪拌混合した後、室温で 1 日静置し、顔料の分散性を目視で観察した。結果を Table 4.4. に示した。顔料の分散性はカチオン性アクリルアミド共

重合体の分子量に顕著に依存し、高分子量のものは顔料の分散性に乏しく、重量平均分子量  $M_w$  にして 25 kDa~12 kDa 程度のオリゴマーが良好な顔料分散性を示すことがわかった<sup>19)</sup>。

Table 4.4. Synthesis of cationic acrylamide oligomers and the dispersibility of phthalocyanine-green pigments in water<sup>a</sup>.

sample	$\beta$ -MPA wt-%	$M_w$ kDa	dispersibility <sup>b</sup>
1	3.0	12	○
2	2.0	25	○
3	1.2	60	△
4	0.4	250	×

<sup>a</sup> Monomer = 20 wt-% (AAm/TMAEA/AN = 84.5/12.4/37.7 mol/mol), V-50 = 1.5 wt-%,  $\beta$ -MPA = 0.4~3.0 wt-%, 50 °C; 60min then 70°C; 100min with stirring mechanically.

<sup>b</sup> oligomer 2g, phthalocyanine green 5g, water 93g, 20,000 rpm, 10min. ○: no precipitates appeared, △: precipitated slightly, ×: precipitated remarkably

#### 4.4 結論

本章では3種類のイニフェーター（ジスルフィド化合物 DTA、DTBA、DTPA）を合成した。4,4'-ジチオジプロピオン酸（DTPA）の純度は86%であり、副生成物は硫黄3原子が結合した4,4'-トリチオジプロピオン酸であった。水中で、DTPAをイニフェーターとして光重合させたアクリルアミドオリゴマーは、全硫黄分定量から平均末端官能基数は2.7～3.8個と見積もられ、ジスルフィド化合物がラジカル開始剤となり両末端で重合可能なテレケリックタイプオリゴマーが生成することがわかった。連鎖移動の起こりやすさはDTPA>DTA>DTBAの順であり、この序列は、イニフェーターのS-S結合やオリゴマーのS-C結合がホモリチック開裂するエネルギー、および生成するラジカルの安定性に起因するものと考えられる。ベンゼンなどの有機溶媒中で、ジスルフィド化合物をイニフェーターとしたスチレンの重合と同様、‘リビングラジカル重合’が実現でき、広い範囲の分子量制御が可能であることを見出した。

水溶媒中、水溶性モノスルフィド化合物である4-メルカプトプロピオン酸（4-MPA）を連鎖移動剤とし、水溶性ラジカル重合開始剤 V-50 を用いてアクリルアミド/TMAEA/アクリロニトリル（84.5/12.4/37.7 (mol/mol)）をモノマーとする三元共重合法によってカチオン性アクリルアミドオリゴマーを合成した。連鎖移動剤の量が増加するにつれて共重合体の重量平均分子量（Mw）が減少し、2～3 wt-%添加することによって、Mwが12 kDa ～25 kDa 程度のオリゴマーが生成した。

カチオン性アクリルアミド共重合体存在下におけるフタロシアニングリーン顔料の水中への分散性は共重合体の分子量に顕著に依存し、高分子量のものは分散性が乏しく、重量平均分子量 Mw にして 12 kDa ～25 kDa 程度のオリゴマーが良好なことがわかった。

## 参考文献

- 1) J. W. Leenslag, A. J. Pennings, *Makromol. Chem.*, **188**, 1809-1814(1987).
- 2) A. Schinder, Y. M. Hibionada, C. G. Pitt, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 319-326(1982).
- 3) H. Wang, J. Zuo, S. Yu, J. Chen, Q. Song, T. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1189-1193(2008).
- 4) 原島進, 森永博泰, 特開 2008-144065.
- 5) 原島進, 森永博泰, 特開 2008-150493.
- 6) 原島進, 森永博泰, 村田和彦, 特開 2010-111808.
- 7) 原島進, 田島礼子, 森永博泰, 特開 2010-111809.
- 8) 原島進, 松本利彦, 東京工芸大学紀要, **35**, 44-51(2012).
- 9) 原島進, 松本利彦, 東京工芸大学紀要, **29**, 43-48(2006).
- 10) T. Otsu, A. Kuriyama, *Polymer Journal*, **17**, 97-104(1985).
- 11) F. D'Agosto, R. Hughes, M. Charreyre, C. Pichot, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **36**, 621-629(2003).
- 12) X. Liu, G. Zhang, B. Li, Y. Bai, D. Pan, Y. Li, *European Polymer Journal*, **44**, 1200-1208(2008).
- 13) A. S. Brar, M. Mukherjee, S. K. Chatterjee, *Polymer Journal*, **30**, 664-670(1998).
- 14) S. Harashima, T. Matsumoto, *J. Soc. Photo. Sci. Tech. Japan*, **76**, 125-130(2013).
- 15) C. C. Price, G. W. Stacy, *Organic Syntheses*, **3**, pp. 86-87.
- 16) E. I. Stout, B. S. Shasha, W. M. Doane, *J. Organic Chemistry*, **39**, 562-563(1974).
- 17) R. M. Pierson, A. J. Costanza, A. H. Weistein, *J. Polym. Sci.*, **17**, 221-246(1955).
- 18) H. Okamoto, S. Inagaki, E. Yamada, S. Yasue, *Nippon Gomu Kyokai Shi.*, **49**, 705-711(1976).
- 19) 原島進, 永原優, 井関隆幸, 細田純, 特開平 8-089779.

## 第 5 章

### 水中における水溶性高分子機能化のモデル反応

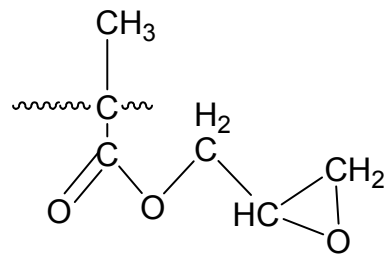
## 5.1. 緒言

グリシジルメタクリレート (GMA) 共重合体の側鎖エポキシ基とカルボン酸との反応を利用した溶剤型 1 液焼付け塗料が知られている (Figure 5.1)。また、光開始剤が一級アミンを発生してポリグリシジルメタクリレートのエポキシ基と反応する感光性樹脂なども提案されている<sup>1)</sup>。筆者らはこれまでに、カルボン酸基を含むエマルジョンにエポキシ基を有する化合物を配合した水性接着剤<sup>2)</sup>、およびエポキシ化合物と三級アミノ基を持つ水溶性高分子との反応を利用した水性接着剤を開発した<sup>3)</sup>。後者においては、水中でのエポキシ基と三級アミノ基との反応が接着機能の向上のための鍵を握っていると考えられる。

一般に、エステル側鎖に三級アミノ基を有する水溶性のアクリレートやメタクリレートは、修飾されたアクリルアミドなどとの共重合性に富み、カチオン性と他の機能を併せ持つ水溶性高分子を与える<sup>4)</sup>。これらの水溶性高分子に油性の GMA を反応させることで二重結合を導入し、水溶性を保持したラジカル硬化性の高分子が得られる<sup>5)</sup>。特に、オリゴマーは低粘度、高溶解性、混和性、などの特徴を有し、通常、分子末端に官能基がある場合にはその反応性が比較的大きい。したがって、水中における水溶性オリゴマーと油性エポキシ化合物との反応による機能化 (ビニル基の導入) が期待できる。

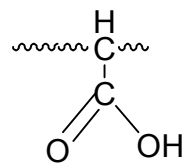
本章では、三級アミノ基を持つ水溶性高分子あるいは水溶性オリゴマー機能化のモデル反応として、その共重合体モノマーなど各種水溶性三級アミンと GMA との水中における反応性を分光法によって解析した結果、および得られた反応混合物の硬化性について記述する<sup>6~8)</sup>。





GMAとメチルメタクリレートや2-ヒドロキシエチルアクリレートなどとの共重合体およびそのエマルジョン

+



アクリル酸と2-ヒドロキシエチルアクリレートなどとの共重合体およびそのエマルジョン



焼付け塗装: 塗装後180°C程度で加熱硬化させる  
水性接着剤: エマルジョンを塗布後水分を木材などの基材に吸収させた後加熱硬化させる

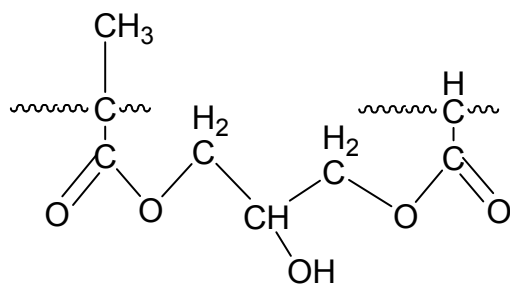


Figure 5.1. Curing process of paint and adhesive emulsions.

## 5.2. 実験

### 5.2.1. 試薬

グリシドール (GD)、水酸化ナトリウム、2-(N,N-ジメチルアミノ)エタノール (DMAE)、2,3-エポキシブタン (EB)、グリシジルメタクリレート (GMA)、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA)、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート (DMAEA)、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド (DMPMA)、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド (DMPAA)、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリ酸 (ACVA)、D<sub>2</sub>O、トリメチルシリルプロピオン酸ナトリウム (TMSP) は市販品をそのまま使用した。

### 5.2.2. 測定

FT-IR スペクトルは日本分光(株)製 JASCO Plus 460 を用いて測定した。NMR 測定には日本電子(株)製 JEOL JNM-LA 500 を用い、溶媒は D<sub>2</sub>O を、内部標準にはトリメチルシリルプロピオン酸ナトリウム (TMSP) を使用した。

### 5.2.3. 水中におけるエポキシ化合物の反応

#### 5.2.3.1. グリシドール (GD) と水酸化ナトリウムとの反応

20mL のサンプル瓶に純水(10.0g)を入れ、10 重量%の水酸化ナトリウム水溶液(0.05g)を加えた。この水酸化ナトリウム水溶液に GD(1.0g)を加え、密封して攪拌した。水酸化ナトリウムは GD に対してモル比で 1/100 mol とした。3 時間攪拌後、15 時間静置した。無色透明な反応混合物が得られた。エバポレーターで水を留去し、粘ちょうで透明な液体 0.93g(93%)を得た。

#### 5.2.3.2 エポキシ化合物と 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エタノール (DMAE) との反応

20mL のサンプル瓶に純水(9.0g)を入れ、DMAE(1.0g)を加えて溶解させた。この溶液 (pH は約 12) に、DMAE と等モルの GD(0.83g)を加え、密封して 2 時間攪拌した。3 日間静置後、エバポレーターで水を留去して透明淡黄色の粘ちょうな液体 2.39g(98%)を得た。GD のかわりに EB、GMA を DMAE と反応させ、同様の操作で、それぞれ、透明こげ茶色粘ちょう液体 2.45g(95%)および無色透明粘ちょう液体 2.21g(99%)を得た。

#### 5.2.4 グリシジルメタクリレート (GMA) と重合可能なビニル基等を持つ水溶性三級アミンとの反応

20mL サンプル瓶に DMAEMA (1.00g) を入れ、純水(9.00g)を加えて溶解させた。この溶液 (pH は 9~10) に DMAEMA と等モルの GMA(1.11g)を添加して密封し、氷浴中で 2 時間攪拌した。その後、室温で 19 時間攪拌して得られた無色透明な反応液をエバポレーターで濃縮すると、透明淡黄色の粘調液体 2.14g(96%)を与えた。

氷冷した NMR 管(φ 5)に D<sub>2</sub>O(0.51g)および DMAEMA (0.11g)を入れて溶解させ、40 分間氷浴で冷却した。DMAEMA と等モルの GMA(0.10g)を加え、激しく振盪した後、内部標準 TMSP を加えて、NMR スペクトルの経時変化を観察した。他の水溶性三級アミンモノマーである DMAEA、DMPMA、DMPAA についても同様の操作で GMA との反応性を調べた。

#### 5.2.5 グリシジルメタクリレート (GMA) と 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) との反応混合物のラジカル重合

20mL サンプル瓶に DMAEMA と GMA の反応混合物(0.50g)を仕込み、純水(0.50g)を加えて溶解させた。硬化試験のため、これに 15 重量%に調製したラジカル開始剤 (ACVA) 水溶液(0.10g)を加えて窒素置換を行ない、12 時間静置した。

### 5.3. 結果と考察

#### 5.3.1. 水中におけるエポキシ化合物の反応

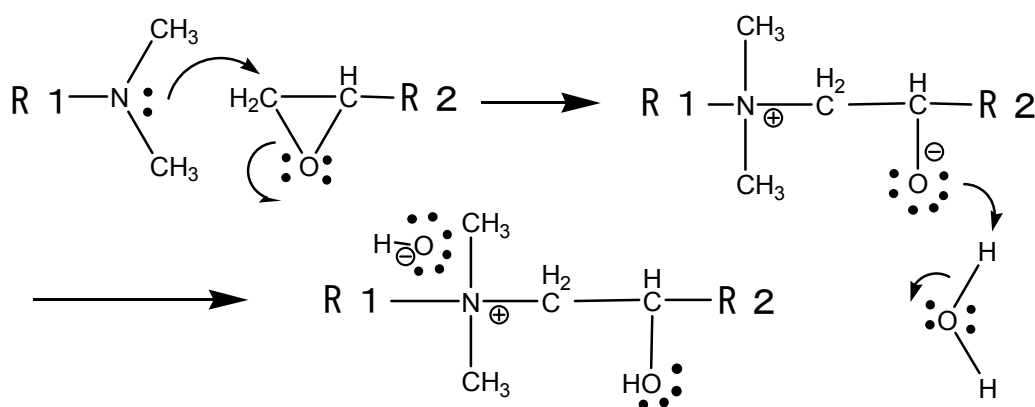
有機溶剤中では、エポキシ基は一級アミンのアミノ基に開環付加し、生成した二級アミンにさらにエポキシ基が付加して三級アミンを与え、三級アミンはエポキシ化合物を開環重合させてポリエチレングリコール型ポリマーが得られることが一般的に知られている<sup>9~11)</sup>。ここでは、水中におけるエポキシ化合物と三級アミンとの反応を調べた。

三級アミンは水中では水酸化物イオンを生成するので、まず、水酸化ナトリウム水溶液中でのエポキシ化合物の反応について検討した。水溶性エポキシ化合物であるグリシドール (GD) の場合、水が開環付加したグリセリンが主生成物として得られることを確認した。また、生成したグリセリンが GD に付加したものや、水酸化物イオンによって GD が開環重合したポリマーも生成していることが  $^{13}\text{C}$ -NMR 解析から明らかになった。

一方、水溶性三級アミンの 2-(N,N-ジメチルアミノ)エタノール (DMAE) と GD を水中で反応させると、グリセリンが生成せず、エポキシ基が開環重合した重合体も得られなかった。生成物の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには 54.9 ppm にシグナルが観測され、C,H-COSY スペクトルの測定および標準品のトリメチルスチアールアンモニウムクロリド (TMSA) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルとの比較することによって、四級アンモニウム塩の N 原子に結合したメチル基炭素に帰属されることが判明した。GD の替りに油性エポキシ化合物である 2,3-エポキシブタン (EB) やグリシジルメタクリレート (GMA) を用いて同様の実験を行った。これらのエポキシ化合物は水への溶解度が 0.5~1.0 g/L (20℃) と低いいため、DMAE との衝突頻度が低く、特に GMA は立体障害も相俟って開環付加反応は実質的には起こらないと考えられていた<sup>12)</sup>。しかし、反応生成物を解析すると、GD と同様に第四級アンモニウム塩が優先的に生成していることが確認された。

以上の結果から、水中で水溶性三級アミンの DMAE は、水中で水溶性および油性のエポキシ化合物に開環付加して  $\beta$ -ヒドロキシ第四級アンモニウム水酸化物が生成するこ

とがわかった。これは、Scheme 5.1.に示したように、三級アミンがエポキシ基に付加してできるアルコキシドイオンが水からプロトンを引き抜いてβ-ヒドロキシ基と水酸化物イオンを生成する。水酸化物イオンは第四級アンモニウムカチオンによって対アニオンとして安定化され、エポキシ化合物を開環重合させる能力が抑制されたと考えられる。また、アミンとエポキシ化合物が等モル存在し、かつ、これらの間の付加反応の方がエポキシの開環反応より反応速度が大きいことが予想される。



Scheme 5.1. A proposed mechanism for the reaction of a tertiary amine with an epoxy compound in water medium.

### 5.3.2. グリシジルメタクリレート (GMA) とビニル基等を持つ水溶性三級アミンとの反応

水溶性高分子機能化のモデル反応として、共重合体モノマーに使用されるビニル基等を持つ水溶性三級アミンとグリシジルメタクリレート(GMA)との反応を採用し、その生成物の構造および反応性について解析した。

GMA と 2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) との水中における生成物の IR スペクトルにはエポキシ基由来の  $\nu_{C-O}$  ( $1254\text{ cm}^{-1}$ ) が消失し、 $^1\text{H}$ -、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、それぞれ 3.3 ppm と 55.1 ppm に第四級アンモニウム塩のメチル基に帰属されるシグナルが観察された。Figure 5.2.に示した  $\text{C,H-COSY}$  スペクトルから、炭素—

炭素二重結合が重合する副反応が起こっていないことがわかる。

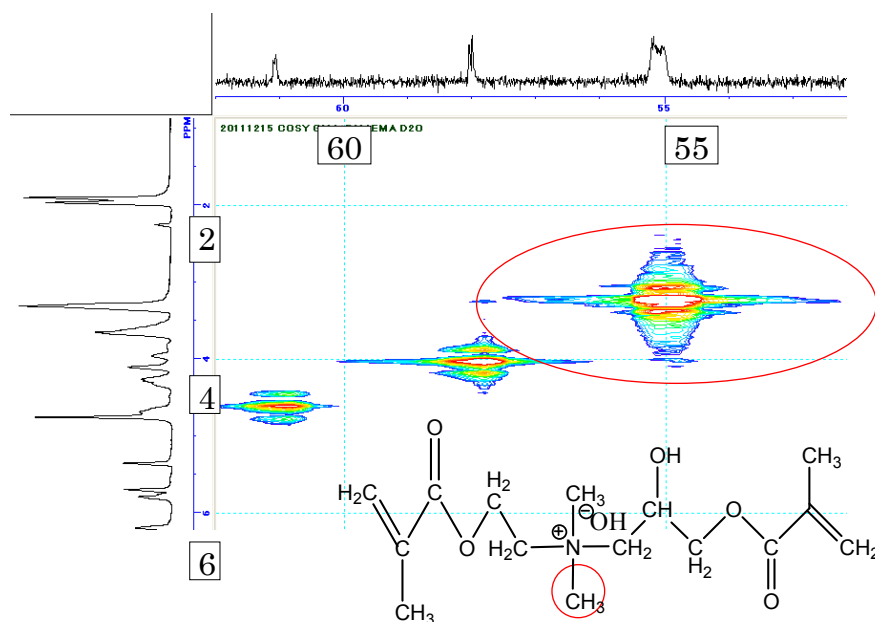
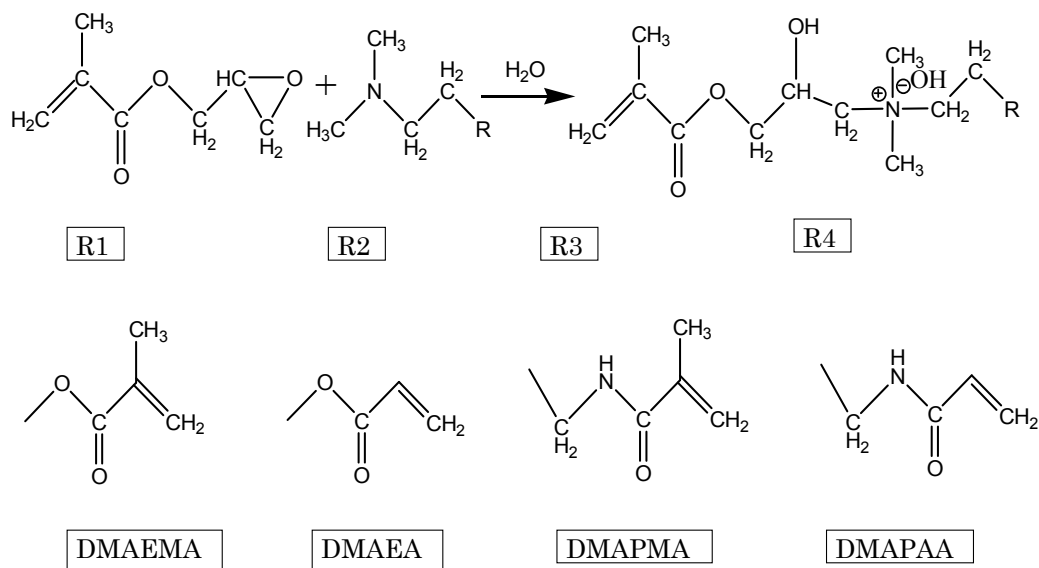


Figure 5.2. C,H-COSY spectrum of the product formed by the reaction of DMAEMA with GMA in D<sub>2</sub>O.

DMAEMA の他に、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート (DMAEA)、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド (DMAPMA)、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド (DMAPAA) も水中で GMA と反応させて同様の結果が得られ、これらの反応式を Scheme 5.2.にまとめた。また、Table 5.1.に原料の各種三級アミンの窒素原子に結合したメチル炭素および生成した第四級アンモニウム塩メチル炭素のケミカルシフト値を示した。三級アミンメチル炭素シグナルは 46~47 ppm に現われ、第四級アンモニウム塩のそれは 54~55 ppm に観測され、標品として使用したトリメチルステアリルアンモニウムクロリド (TMSA) のメチル炭素シグナル 54.8 ppm と一致した。



Scheme 5.2. The reaction of glycidylmethacrylate(GMA) with water soluble tertiary amines having vinyl group.

以上の結果からエポキシ化合物に三級アミンが開環付加して $\beta$ -ヒドロキシ第四級アンモニウム水酸化物が生成することがわかった。次に、DMAEMA と GMA との反応性について NMR を用いて調べた。 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルにおいて、原料の DMAEMA および生成する第四級アンモニウム塩の N メチル基水素シグナルはそれぞれ、2.27 ppm と 3.30 ppm に観察され、それらの経時変化を Figure 5.3.に示した。

$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルでは対応する炭素シグナルがそれぞれ、47.4 ppm と 55.1 ppm に現われ、Figure 5.4.にその経時変化を示した。時間経過とともに原料の三級アミンが減少し、第四級アンモニウム塩が生成して次第に増加する様子がわかる。

Table 5.1.  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shifts of *N*-methyl carbon of the tertiary amines and the quaternary amines formed by the reaction with GMA.

	DMAEMA +GMA	DMAEMA +GMA	DMAEMA +GMA	DMAEMA +GMA	TMSA
Quaternary amine [ppm]	54.4	54.4	55.1	55.1	54.8
Tertiary amine [ppm]	46.5	46.2	47.4	47.4	—

TMSA : Trimethylstearylammmonium Chloride

Solvent : D<sub>2</sub>O

Standard : Sodium 3-(Trimethylsilyl)propionate-2,2,3,3,-d<sub>4</sub>

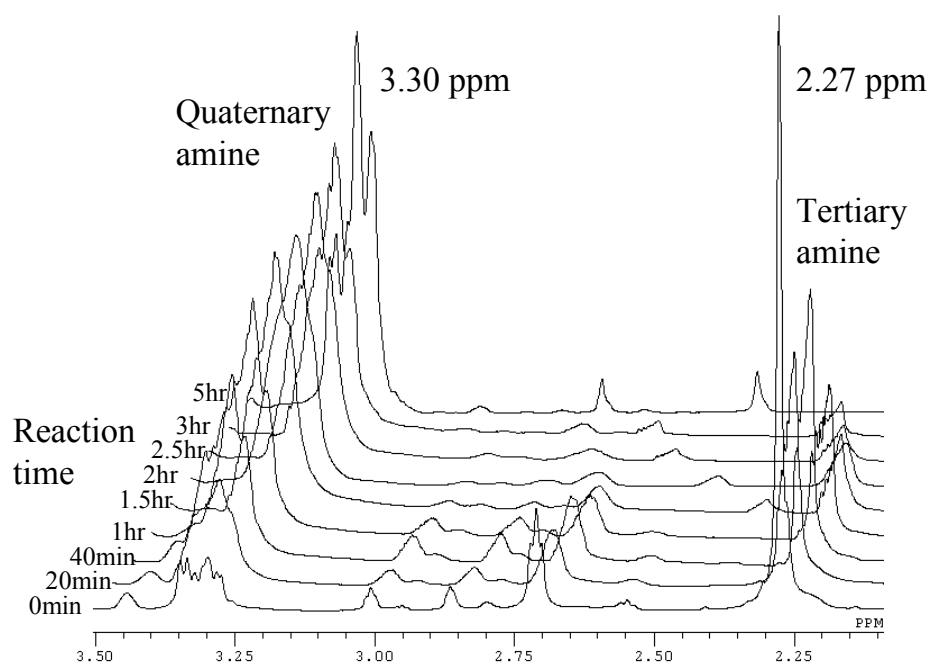


Figure 5.3.  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the reaction product formed from DMAEMA and GMA in D<sub>2</sub>O (2.1~3.5 ppm).



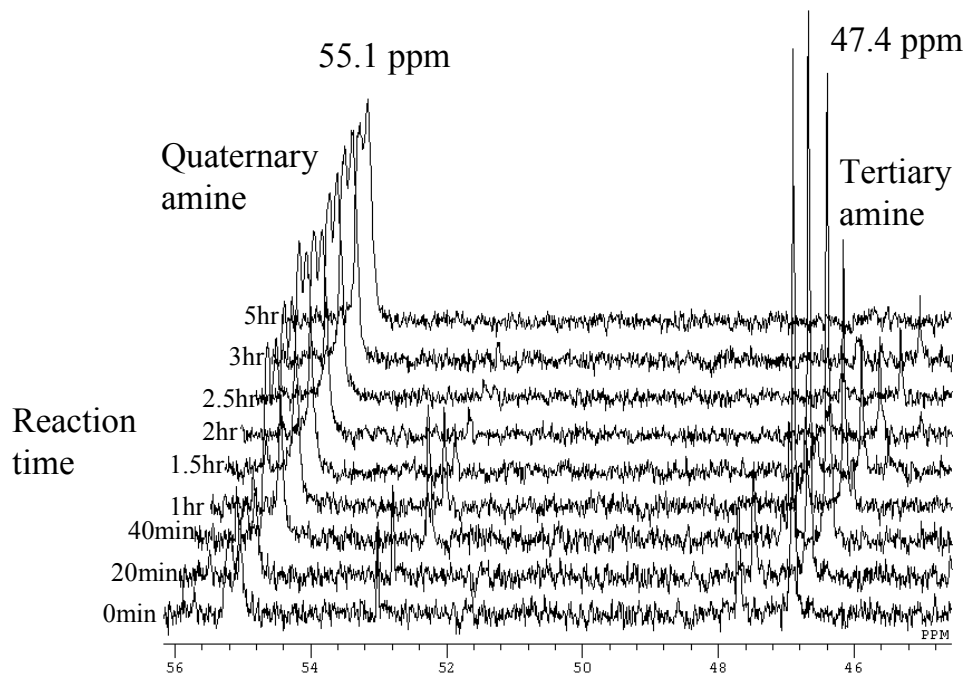


Figure 5.4.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the reaction product formed from DMAEMA and GMA in  $\text{D}_2\text{O}$  (45~56 ppm).

また、水溶性三級アミンのアルケンメチレン水素と第四級アンモニウム塩の N-メチル水素のシグナル面積比から転化率を求め、その経時変化を Figure 5.5. に示した。GMA とアミド系水溶性三級アミン DMAPMA および DMAPAA との組み合わせでは、1 時間で反応が完了するが、エステル系アミン DMAEMA では反応終了まで 2 時間を要し、DMAEA との反応では 6 時間経ても 80% 程度の転化率に留まった。これは原料である三級アミンおよび生成物の  $\beta$ -ヒドロキシ第四級アンモニウム水酸化物の水に対する溶解性の差によるものと考えられる。

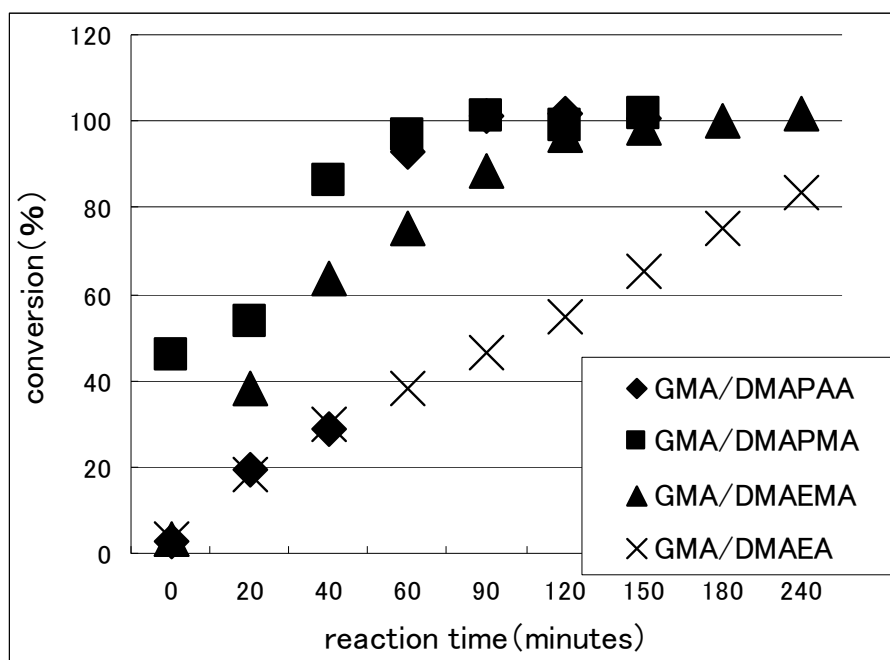


Figure 5.5. Time-conversion curves for the reactions of an epoxy compound (GMA) with tertiary amines.

### 5.3.3. グリシジルメタクリレート (GMA) と 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) との反応混合物のラジカル重合

油性エポキシ化合物のグリシジルメタクリレート(GMA)と水溶性三級アミンである 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(DMAEMA)との水中での反応生成物は分子内に重合可能な二つのメタアクリル基を持っている。反応溶液に水溶性アゾ系重合開始剤 4,4'-アゾビス-4-シアノバレール酸 (ACVA) を添加して窒素雰囲気下、室温で 12 時間静置すると、反応溶液がゲル化した(Figure 5.6.)。これはモノマー両端のメタアクリル基がラジカル重合して架橋したためだと考えられる。

DMAEMA とアクリルアミドなどとを共重合させた水溶性オリゴマーに GMA を開環付加させることによって重合可能な  $\beta$ -ヒドロキシ第四級アンモニウムメタクリレート基を側鎖に導入した機能性オリゴマーを合成することが可能になった (Scheme 5.3.)。

また、接着剤として使用する場合、GMA の量を調節するによって未反応三級アミノ基の割合を変え、接着能を制御することもできる。

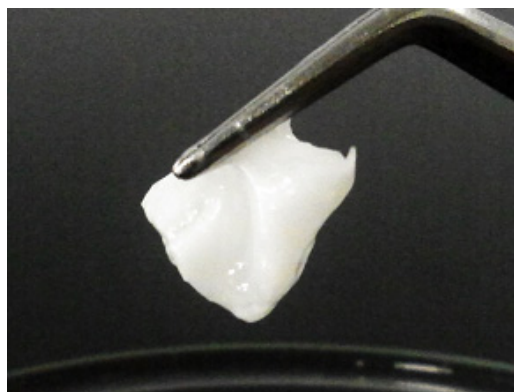
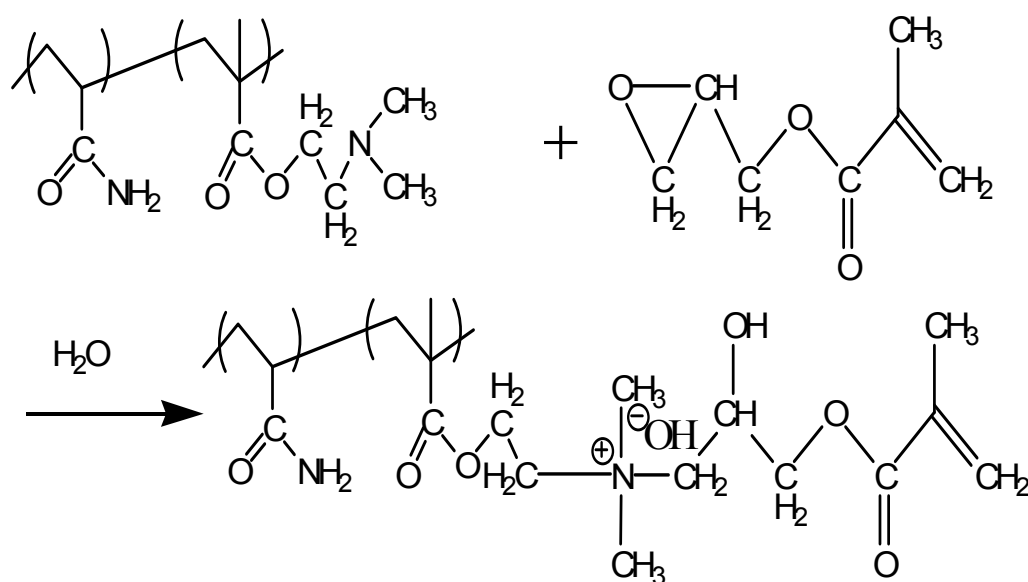


Figure 5.6. An image of the hydro-gel obtained by the radical polymerization of the reaction mixture of GMA and DMAEMA in water.



Scheme 5.3. Functionalization of water soluble oligomers with GMA in water.

#### 5.4. 結論

三級アミンは有機溶剤中でエポキシ基を開環重合させてポリエチレングリコール型の重合体与えることが知られているが、水中では水溶性および油性いずれのエポキシ化合物も三級アミンに開環付加して $\beta$ -ヒドロキシ第四級アンモニウム水酸化物が生成することを見出した。N,N-ジメチル基を有する種々のアクリレートやメタクリレートに油性エポキシドであるグリシジルメタクリレート (GMA) を開環付加させ、NMR によって反応性を解析した。反応は1~2時間で終了し、原料や生成物の水への溶解性が反応速度に影響を与えた。また、三級アミン DMAEMA と GMA の開環付加物は両端にメタクリレート基を持つためラジカル重合開始剤 (ACVA) を添加すると、架橋反応によってゲル化した。

アクリルアミドと本研究で用いた水溶性三級アミンモノマー (DMAEMA、DMAEA、DMPMA、および DMAPAA) との共重合によって得られる水溶性高分子の N,N-ジメチル基に GMA を開環付加させることによってカチオン性および二重結合の導入など機能が可能であることが今回のモデル反応によって示された。また、これを水溶性接着剤として用いた時、 $\beta$ -ヒドロキシ第四級アンモニウム水酸化物側鎖のヒドロキシ基は接着能の向上に寄与するものと期待される。

本章記載の一連の反応は全て水中で進行し、有機溶媒を使用しない作業環境下で水溶性オリゴマーの機能化が可能であり、グリーンケミストリーの趣旨に添うものと考ええる。

## 参考文献

- 1) K. Suyama, S. Ogata, T. Inoue, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 439-446(2010).
- 2) 原島進, 長岡一郎, 森永博泰, 特開 2009-197140.
- 3) 原島進, 田島礼子, 森永博泰, 特開 2010-111809.
- 4) 原島進, 永原優, 井関隆幸, 細田純, 特開平 8-89779(1996).
- 5) 原島進, 古野昭久, 特開平 1-193307(1989).
- 6) 原島進, 松本利彦, 高分子学会予稿集, **60**, 390(2011).
- 7) 原島進, 松本利彦, 高分子学会予稿集, **60**, 3498(2011).
- 8) 原島進, 松本利彦, “ポリイミド・芳香族系高分子の最近の進歩 2012”, (財)繊維工業技術振興会編, 明文社(2012), pp.170-173.
- 9) Y. Iwakura, K.Uno, N. Nakabayashi, T. Kojima, *Bull.Chem.Soc. Japan*, **41**, 186-191(1968).
- 10) N. Ariga, M. Uchiyama, T. Kurosaki, Y. Iwakura, *Makromol.Chem.*, **99**, 126-132(1966).
- 11) T. Kurosaki, T. Shibata, Y. Iwakura, *Makromol.Chem.*, **172**, 97-106(1973).
- 12) Y. Iwakura, T. Kurosaki, N. Nakabayashi, *Makromol. Chem.*, **44/46**, 570-590(1961).
- 13) T. M. Trost, *Angew. Chem. Int.Ed.*, **34**, 259-263(1995).

## 第6章

### 機能性アクリルアミドオリゴマーの合成と光硬化と特性

## 6.1. 緒言

光架橋可能なポリビニロキシカルボニルカルコンの増感法<sup>1)</sup>、光開始剤が作用してグリシジルメタクリレート (GMA) のエポキシ基が開環重合するタイプの感光性樹脂<sup>2)</sup>、また、光開始剤が一級アミンを発生してポリグリシジルメタクリレートのエポキシ基と反応する感光性樹脂<sup>3)</sup>などが開発されている。

グリーンケミストリーおよび作業環境改善の視点から、感光性樹脂の開発においても水溶媒中での合成反応や水溶液を用いた現象が有用である (Figure 6.1.)。前章でも示したように、水溶性三級アミンモノマーと GMA の反応はエポキシ基に対する三級アミノ基の求核付加反応である。立体障害が同程度ならば、塩基性が強い三級アミンほど求核性も高いことが知られている。GMA との反応性の違いを調べるために選択した三級アミンの塩基性は、2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) < 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチルアクリレート (DMAEA) < 3-(*N,N*-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド (DMPMA) < 3-(*N,N*-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド (DMPAA) の順に大きい。エステル側鎖に三級アミノ基を有する水溶性のアクリレートやメタクリレートは、アクリルアミド (AAm) などとの共重合性に富み、容易に水溶性オリゴマーが得られる<sup>4)</sup>。これらの水溶性オリゴマーに油性の GMA を反応させることで二重結合を導入し、ラジカル重合で硬化する水溶性を保持した機能性オリゴマーを製作することができる<sup>5)</sup>。

オリゴマーは低粘度であり、分子末端に官能基がある場合にはその反応性が高分子量体に比べて大きい。本章では、前章のモデル反応との結果に基づいてアクリルアミド (AAm) と 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) との共重合体にエポキシ基を介して GMA を反応させ、得られたラジカル重合可能なビニル基を導入した機能性アクリルアミドオリゴマーの光硬化特性について記述する。DMAEMA を選択した理由は、求核性が四つのアミンの中で最も低く、GMA との反応が起こりにくい、

このジアミンが反応することで他のジアミンも容易に反応することが予想されるためである。

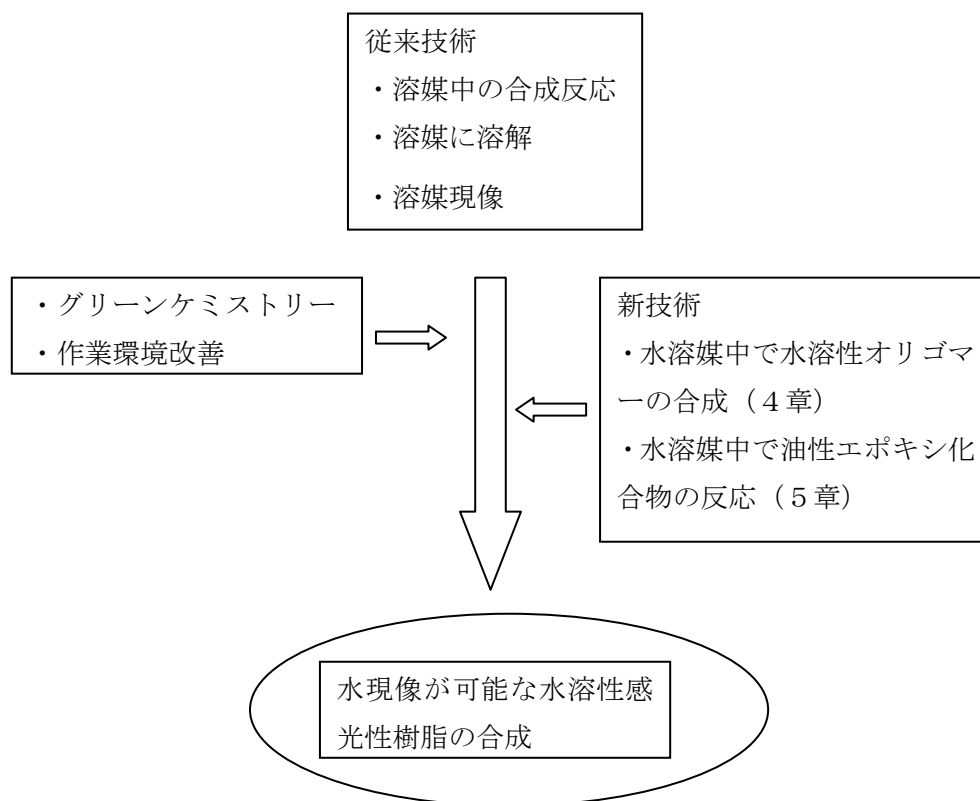


Figure 6.1. Concept for the synthesis of water-soluble photopolymers.



## 6.2. 実験

### 6.2.1. 試薬

アクリルアミド(AAm)、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA)、メルカプト酢酸 (MAC)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド (V-50)、グリシジルメタクリレート (GMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、ポリビニルアルコール (PVA : 27重量%水溶液、重合度500、ケン化度86.5%)、2,2-ジメトキ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (BK) は市販品をそのまま使用した。ポリエチレングリコール (#1000) ジメタクリレート(23G : 二重結合含有量0.57meq/g)は、新中村化学(株)製のものを使用した。

### 6.2.2. 測定装置

高速液体クロマトグラフィー (装置 : 東ソー製 SC-8010、カラム : 東ソー製 TSK-GEL ODS) により残存モノマーを測定して転化率を求めた。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) (装置 : 東ソー製 SC-8010、カラム : 東ソー製 TSK-GEL G5000PWXL および G3000PWXL、標準物質 : ポリエチレンオキサイド) で分子量を測定した。

### 6.2.3. アクリルアミド(AAm)と2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) との共重合

アクリルアミド(AAm)と 2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) とのモノマー仕込み比を AAm/DMAEMA=90/10~70/30 (重量比) とし、水中で以下に示したように熱共重合した。モノマー濃度は 5~50%、希塩酸で pH を 3.5 に調整し、連鎖移動剤としてメルカプト酢酸 (MAC) を使用した。重合開始剤 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド (V-50) を 0.1%添加し、80℃で 2 時間加熱した。

#### 6.2.4. AAm/DMAEMA共重合体とグリシジルメタクリレート（GMA）との反応

前項6.2.3.で得られたAAm/DMAEMA共重合体とグリシジルメタクリレート（GMA）を反応させた。反応液のpHは7.5に調整し、50℃で4時間攪拌した。この反応混合物は無色透明の粘調な液体であった。反応混合物のコロイド滴定を行って重合体中のアミノ基を定量した。

#### 6.2.5. AAm/DMAEMA共重合体とGMAの反応混合物の光硬化特性

前項 6.2.4.で調製した AAm/DMAEMA 共重合体と GMA の反応混合物に水溶性モノマーである 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール（PVA）、光開始剤である 2,2-ジメトキ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（BK）を加えた。この水溶液を砂目立アルミ板にスピンナーで塗布し、80℃で2時間乾燥した（膜厚約 20  $\mu$  m）。比較のためにポリエチレングリコール（#1000）ジメタクリレート（23G）を用いて同様に製膜した。この乾燥被膜を 500W超高压水銀ランプ直下 15cm の位置で段階露光し、次いでイオン交換水で現像した。段階露光で得られたパターンから硬化の始まる時間と完了する時間（それ以上照射しても、もはや変化のない時間）を記録し、AAm/DMAEMA 共重合体と GMA の反応混合物の乾燥被膜の光硬化特性を調べた。

### 6.3. 結果と考察

#### 6.3.1. AAm/DMAEMA共重合

オリゴマーはポリマーに比較して分散度が小さく、低粘度であるので感光性樹脂の硬化剤として用いるに望ましく、ここでは分子量が数千～数万のオリゴマーの作製を目指した。水溶性モノマーであるアクリルアミド (AAm) は通常のラジカル重合における生長速度 (kp) が極めて大きいため高分子量ポリマーは比較的容易に得られるが、高転化率でオリゴマーを作製することは困難とされてきた。しかし、第4章で示したように、連鎖移動剤を添加することによって分子量が 1,000～200,000 のオリゴマーが得られ、高分子量体とは異なる顔料分散性を示すことがわかっている<sup>6)</sup>。ここでは、連鎖移動剤メルカプト酢酸 (MAC) 存在下、様々な条件でアクリルアミド(AAm)と 2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA) との熱共重合を行い、その結果を Table 6.1.に示した。Table 6.1.から、MAC を 0.06~2.5%使用することで分子量 (重量平均分子量 ; Mw) が 1,800~80,000 になり、オリゴマーへの転化率は 99.9%以上であることがわかる。これは MAC 添加量によって分子量を制御できることを意味し、水溶性重合開始剤 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド (V-50) を併用することで高転化率になることを示している。商品化する場合、高転化率 (99.9%以上) は極めて重要な要素になる。水溶性三級アミンモノマーDMAEMA は共重合性に富み、カチオンの導入量を容易に制御でき、他の機能性を有するアクリルモノマーと共重合することでカチオン性と他の機能とをあわせ持つ水溶性高分子を得られる。

Table 6.1. Synthesis of functional oligomers by copolymerization of AAm with DMAEMA in water in the presence of a chain-transfer (MAC).

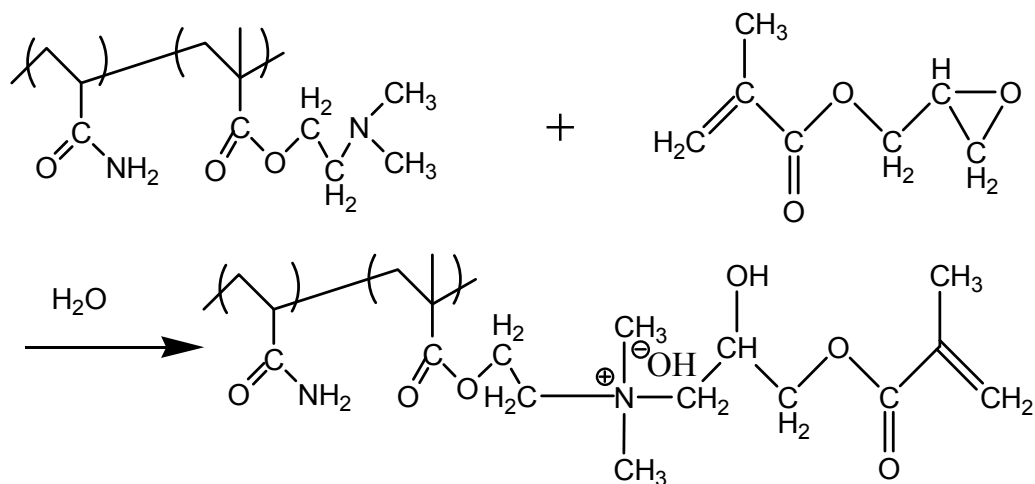
polymer code	A	B	C	D	E	F
monomer conc. (%)	25	25	25	25	25	5
AAm/DMAEMA feed ratio (wt/wt)	90/10	80/20	70/30	90/10	90/10	90/10
MAC (%)	0.25	0.25	0.25	2.5	0.06	—
conversion (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	98.3
molecular weight $M_w \times 10^3$	19.0	19.5	19.5	1.8	80	1000

### 6.3.2. AAm/DMAEMA共重合体とグリシジルメタクリレート(GMA)の反応

前項で得られた AAm/DMAEMA 共重合体水溶液とグリシジルメタクリレート(GMA)とを反応させ (Scheme 6.1.)、結果を Table 6.2.に示した。コロイド滴定値 CM は、重合体単位重量当りのアミノ基モル数 (meq/g) を表す。pH 4 での滴定結果は重合体中の全アミノ基を、また pH 11 での値は GMA により 4 級化されたアミノ基を示し、重合体中の二重結合含有量に相当する。pH 11 での滴定値の pH 4 での値に対する比はカチオン性モノマーに由来するアミノ基のうちで GMA と反応したものの割合を示している。

Table 6.2.からわかるように AAm と DMAEMA の熱共重合体水溶液と GMA との反応はアミノ基当り 2 倍モル量の GMA の添加で 77~81%の反応率を示し、AAm/DMAEMA 比や分子量の違いによる差はなかった。一般的に、分子量が高く高粘度になると反応率が低下する傾向を示す。しかし、この系で高分子量となっても転化率が低下しないのは、オリゴマーの三級アミンと GMA のエポキシ基の付加反応がイオン生成反応であり、反応が進行するほど分子鎖が広がって付加反応がより起こりやすくなったためだと考えら

れる。



Scheme 6.1. Functionalization of water-soluble oligomers with GMA in water.

Table 6.2. Reaction of GMA with water-soluble oligomers having amino group in water.

reaction No.	1	2	3	4	5	6	
polymer code	A	B	C	D	E	F	
CM <sup>a</sup>	pH 4	0.61	1.19	1.70	0.58	0.61	0.60
	pH 11	0.48	0.92	1.34	0.45	0.49	0.49
conversion (%)	78.7	77.3	78.8	77.6	80.3	81.2	

a) the content of amino group measured by colloid-titration method (meq/g).  
GMA/amino group = 2 (mol/mol).

### 6.3.3. AAm/DMAEMA共重合体とGMAの反応混合物の光硬化特性

光硬化特性を調べるためには、先ず1分子中にいくつかの二重結合を持ったオリゴマー（機能性アクリルアミドオリゴマー）、乾燥被膜を形成するPVA、重合体が耐水性のあるHEMA、光開始剤（光ラジカル発生剤）BKの混合水溶液を砂目立アルミ板に塗布・乾燥する。光硬化の機構は、この乾燥被膜に光を照射するとBKがラジカルを発生し、これがHEMAの二重結合および機能性アクリルアミドオリゴマーの二重結合がラジカ

ル重合してネットワーク構造を形成して水に不溶になる。光硬化を始まる照射時間および水に溶解しなくなるまでの照射時間をそれぞれ、光硬化開始時間、光硬化時間とした。

AAm/DMAEMA 共重合体 reaction No 5 (RN5) と GMA との反応混合物（二重結合含有量 0.49meq/g）水溶液に添加剤を加えて製膜し、乾燥被膜の光硬化特性を調べた。機能性アクリルアミドオリゴマーとの特性を比較するために、このオリゴマーに替えて二重結合含有量の近いポリエチレングリコール（#1000）ジメタクリレート（23G）（二重結合含有量 0.57meq/g）を用い、同様に作製した被膜の特性を測定した。その結果を Table 6.3. に示した。ポリエチレングリコール系硬化性重合体は PVA を併用しないと乾燥被膜を形成しなかったが（run 5）、機能性アクリルアミドオリゴマーは単独でも良好な被膜を形成した（run 2、3）。また、run 1 と run 4 を比較すると、機能性アクリルアミドオリゴマーはポリエチレングリコール系硬化性重合体より二重結合含量が少ないにもかかわらず、短時間で硬化することがわかる。これは前者が多官能で二重結合密度が高いことからネットワーク構造を作りやすいためだと考えられる。

Table 6.3. Photo-curing characterization of dry films prepared from GMA-modified functional acrylamide oligomers.

run	oligomers (%)		additives (%)		PI <sup>b</sup> (%)	t0 <sup>c</sup> (sec)	tc <sup>d</sup> (sec)
	RN5 <sup>a</sup>	23G	PVA	HEMA			
1	2.4	—	15.9	15.9	0.1	< 0.1	1
2	19.3	—	—	9.1	0.1	1	5
3	15.6	—	—	25.6	1	2	5
4	—	2.4	15.9	15.9	0.1	0.5	5
5	—	19.3	—	9.1	0.1		

a) Reaction No. 5 in Table 6.2. b) photo-initiator. c) photo-curing beginning time.  
d) time without further progress of curing.

アクリルアミド (AAm) を主成分とする重合体はアミド基の水素結合能のため、重合体水溶液を塗布、乾燥後硬化すると強固な膜になることが確認できた。本研究では、光硬化特性の評価は砂目立アルミ板に塗布した膜を用いた。硬化速度は砂目立アルミ板への接着性に影響され、接着性が弱いと光硬化していても水での現像時に剥離してしまうため結果的に硬化速度が遅く見積もられる。機能性アクリルアミドオリゴマーは三級アミンと GMA のエポキシ基との反応で  $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物が生成し、 $\beta$ -ヒドロキシ基が砂目立アルミ板への接着性を向上させ、硬化速度が増大したと考えられる。しかし、光硬化特性に影響すると考えられる因子としてオリゴマーの転化率、分子量、分散度、AAm と DMAEMA との共重合比、水溶性三級アミンモノマー (DMAEMA、DMAEA、DMPMA、DMPAA) や光開始剤の種類などが考えられ、今後の課題である。

#### 6.4. 結論

水溶液中でアクリルアミド(AAm)と 2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(DMAEMA)との共重合を検討した結果、重合開始剤 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ハイドロクロライド(V-50)を使用し、連鎖移動剤としてメルカプト酢酸(MAC)を併用することによって、共重合体の分子量を数千から数万のオリゴマー領域に制御でき、かつ高転化率(99.9%以上)で合成できることがわかった。

AAm/DMAEMA共重合体とグリシジルメタクリレート(GMA)の反応では、コロイド滴定による二重結合の定量から、共重合体の三級アミノ基にエポキシ基を開環付加させることによって高転化率で共重合体に二重結合が導入され、光架橋可能な水溶性機能性アクリルアミドオリゴマーの生成が確認された。

上記の機能性アクリルアミドオリゴマーは架橋ゲル化すると、そのアミド基の水素結合能のため良好な機械的強度のゲルを形成し、重合体水溶液を塗布、乾燥後硬化すると強固な膜となり、また $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物および未反応の三級アミン基が接着性を向上させ光硬化速度を増大させた。

機能性アクリルアミドオリゴマーは、広い範囲の分子量と二重結合含有量を制御可能であり、使用目的に応じて任意のものを設計・調製することができ、水現像可能な感光性樹脂の成分として有用であり、印刷に用いるPS版や樹脂凸版などへの応用を考えている。

本章での一連の反応は全て水中で進行し、水溶性オリゴマーや水溶性高分子の機能設計の一指針として、また有機溶剤を用いないことから作業環境対策やグリーンケミストリーとして興味深い。



#### 参考文献

- 1) S. Watanabe, S. Harashima, N. Tsukada, *J. Polym. Sci. Part A*, **24**, 1227-1237(1986).
- 2) 原島進, 黒崎寿一, 沼倉孝, 岡本邦夫, 沼倉孝, 特開昭 58-085847.
- 3) K. Suyama, S. Ogata, T. Inoue, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 439-446(2010).
- 4) 原島進, 古野昭久, 特開平 1-193307.
- 5) S. Harashima, T. Matsumoto, *J.Soc.Photo.Sci.Tech.Japan.*, **76**, 125-130(2013).
- 6) 原島進, 永原優, 井関隆幸, 細田純, 特開平 8-89779.
- 7) Y. Iwakura, K. Uno, N. Nakabayashi, T. Kojima, *Bull. Chem.Soc. Japan*, **41**, 186-191(1968).
- 8) N. Ariga, M. Uchiyama, T. Kurosaki, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **99**, 126-132(1966).
- 9) T. Kurosaki, T. Shibata, Y. Iwakura, *Makromol.Chem.*, **172**, 97-106(1973).
- 15) Y. Iwakura, T. Kurosaki, N. Nakabayashi, *Makromol.Chem.*, **44/46**, 570-590(1961).

## 第7章

### 総括

## 7.1. 総括

本研究では、持続可能な社会形成に貢献することを念頭において、グリーンケミストリーに立脚した明確な機能設計に基づいて新しい概念や化学反応を提案し、これを具現化して化学技術を進展させることを目指した。具体的には、石油代替資源の活用、および有機溶剤を使用しない無溶剤化あるいは水中での反応を行い、水溶性および水分散性オリゴマーの合成とその高機能化を図った。以下に、本論文の「総括」として研究成果の骨子を記述する。

建築現場や造成地などの土壌・砂地に散布することにより粉塵の発生を抑制するものが粉塵防止剤であり、本論文では「粉塵防止剤としての応用を目指した多分岐構造天然ゴムの合成」（第2章）を研究テーマとして掲げ、既存の植物由来粉塵防止剤の浸透性および機械的強度を向上させるために、天然ゴムの分子構造を鎖状から多分岐（ハイパーブランチ）構造に化学変換し、その機能や性能を検証した。オゾン酸化（分解）反応を制御することによって天然ゴムを選択的にカルボン酸末端オリゴマー化した後、多官能エポキシ化合物と反応させて多分岐化し、機械的強度を保ったまま粘度を低下させ、土壌への浸透性が向上することを明らかにした。焦点が絞られた分子設計指針に基づいて水分散性オリゴマーを合成し、高機能・高性能化を実現した。今後、浸透性・強度測定、生分解性評価を行なうことで既存の粉塵防止剤と差別化した工業製品となるものと確信している。

無溶剤化の例として、「反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を利用した弾性接着剤の開発」（第3章）では接着本来の機能目的である“接着の信頼性”をターゲットとし、従来の“より強力な接着”から“より剥がれない接着”という新しいコンセプトに基づいた高強度・高弾性となる弾性接着剤の設計概念を提案した。ポリエーテルオリゴマーに空気中の水分で高速硬化する機能を付与し、芳香環を含有する添加剤によって反

応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を網目構造にするという従来にない考え方で接着剤の高強度・高弾性化を達成した。また、反応性ケイ素基  $\text{Si}(\text{OR})_n$  において OR の数を増加させると硬化速度および接着強度が増大し、アクリル酸あるいはメタアクリル酸エステル化合物とアミン化合物を添加することによって弾性が向上するなど化学構造と物性との相関を明らかにした。ここで開発した弾性接着剤は新しいコンセプトに基づいたものであり、今後、工業製品化する場合にはコストパフォーマンスが課題になる。

塗料やインクなどの顔料を溶液に分散・安定化させるのが分散剤であり、「カチオン性アクリルアミドオリゴマーの合成と分散性」（第4章）では、一分子中にアニオン性、カチオン性、疎水性基を導入した水溶性アクリルアミドオリゴマーを創製し、フタロシアニングリーン顔料の分散性評価から類似構造のポリマー（高分子量体）と逆の分散性を示すことを見出し、分子量と分散性の関係を明確にした。今回開発したオリゴマーは、カチオン性分散剤としては新規であるが、工業製品化する場合、高転化率化や他の顔料などの分散調製が課題となる。また、水溶性の二官能基含有ジスフィド化合物をイニフーターとしてアクリルアミドの光テロメリゼーションを行ない、両末端に重合可能な官能基を持つテレケリックオリゴマーを新規合成した。さらに、各種ジスフィド化合物の連鎖移動定数を求め、イニフーターの分子構造と連鎖移動との関連を明らかにした。

「水中での水溶性高分子機能化のモデル反応」（第5章）では、水中におけるエポキシ化合物と三級アミンとの反応を詳細に解析し、有機溶媒中とは異なる機構で反応が進行することを見出し、水溶性高分子の機能化における新しい設計概念を提示した。従来、三級アミンは有機溶剤中でエポキシ基を開環重合させてポリエチレングリコール型の重合体を与えるとされているが、水中では三級アミンが開環付加して  $\beta$ -ヒドロキシ第四級アンモニウム水酸化物が生成することを見出し、この反応によって N,N-ジメチル基など三級アミノ基を有する水溶性高分子のカチオン化および二重結合導入など機能性付与の道が拓けた。今後の課題は、水中におけるこの反応を反応速度論の立場から解析するこ

とである。

「機能性アクリルアミドオリゴマーの合成と光硬化特性」（第6章）では、第4章・第5章の設計概念および知見に基づいて水現像可能な光架橋型感光性樹脂を開発し、光硬化特性を調べた。水中で合成した分子量が数千程度のカチオン性アクリルアミドオリゴマーにグリシジルメタクリレート（GMA、エポキシ化合物）を付加反応させて光重合可能な二重結合を導入することによって、露光部のみがゲル化（光架橋）する水現像可能な感光性樹脂を開発するに至った。ここでは基本的な光硬化特性を調べるだけにとどまったが、今後、感光性樹脂原料の最適化を図りたい。

エポキシ基の反応性に限定して言えば、水中における三級アミンとの反応において有機溶媒中とは異なる機構で反応が進行することを見出し、これを利用する水溶性高分子機能化の新しい設計概念を提示し、感光性樹脂の開発へと展開した。また、末端カルボン酸天然ゴムオリゴマーとの反応を利用した粉塵防止剤の開発など従来から研究されているエポキシ基の反応性<sup>1)</sup> およびエポキシ化合物の応用分野に新たなページを付け加えることができた。

## 7.2. 共同研究実施および国家プロジェクト参画状況

本論文第2章に係わる研究は、平成21～23年度厚木市産学共同研究事業「事業名：植物由来粉塵防止剤の強度向上研究開発」に採択され、(株)レヂテックス（厚木市、菅井 敬 社長）と共同で実施されたものである。

架橋反応によるアクリルアミドのゲル化については、筆者が担当した“酵素を含むアクリルアミド水溶液に架橋剤を添加して重合する酵素の固定化、およびアクリルアミド水溶液の重合とその重合体の評価”が大河内記念生産特賞（1989年3月15日、(旧)日東化学工業株式会社プロジェクト「アクリルアミドの新しい製造方法と工業化について」）を受賞している。また、(旧)通商産業省工業技術院化学技術研究所「グリーン・

アース計画」(1988～1992年)に参画し、架橋剤添加アクリルアミド水溶液を重合してゲル化させた高吸水能保水剤を用いる砂漠の緑化を実施した。

### 7.3. おわりに

本研究は応用すなわち工業製品化を強く意識したものであり、明確な機能設計に基づいて新たな化学反応や新しい概念を提案し、粉塵防止剤、弾性接着剤、分散剤、架橋剤、感光性樹脂として具現化した。序論でも述べたように、地球温暖化に伴う諸問題、例えば気象変動、エネルギー問題、水、砂漠化、災害の多発などの解決は高分子材料の活用なくしてはあり得ない。本研究で得られた成果、例えば石油代替資源(植物資源)の活用、無溶媒や水中での反応などはグリーンケミストリーとして有用であり、将来の地球環境問題解決に寄与するものと信じる。また、地球の海の起源は彗星であり<sup>2)</sup>、彗星には有機物を含むことが報告されている<sup>3)</sup>が生命体は複雑な分子で構成されていて、それら有機物が反応する必要がある。本研究における、水溶性・疎水性および水分散性オリゴマーの水中での反応が生命の起源の解明に役立つことを期待している。

#### 参考文献

- 1)反応性高分子、岩倉義男、栗田恵輔著、1977 年 5 月、(株)講談社発行
- 2)Haroid.F.Levison,Martin.J.Duncan,Ramon.Braser,David.Kaufmann,*Science*,  
**329**,187-190(2010)
- 3) 藪田ひかる,日本惑星科学会誌, **16**,299-307(2007)

本論文に係わる学術論文など



本論文に係わる学術論文・学会発表・特許等

<論文 査読有>

1. Synthesis of Water-soluble Terpolymers Containing Acrylamide and Application as Pigment Dispersant

Susumu Harashima and Toshihiko Matsumoto

to be submitted.

2. Synthesis of Telechelic Acrylamide Oligomers by Photo-assisted Living Radical Telomerization in Water Using Disulfide Iniferters

Susumu Harashima and Toshihiko Matsumoto

*Journal of Photopolymer Science and Technology*, **26**(6), xx-yy (2013). 2013 年 12 月発行予定

3. 機能性アクリルアミドオリゴマーの合成と光硬化特性

原島 進・松本利彦 写真学会誌, **76**(2), 125-130(2013).

4. Photochemically active modification of polymers 1. Preparation and reaction of photocrosslinkable poly(vinyloxycarbonylchalcone)

Shoji Watanabe, Susumu Harashima, Noriaki Tsukada

*Journal of Polymer Science Part A :Polymer Chemistry*, **24**(6), 1227-37(1986).

<論文 査読無>

1. 粉塵防止剤としての応用を目指した多分岐構造天然ゴムの合成

原島 進・松本利彦・藤原章裕

東京工芸大学工学部紀要, **35**, 44-51(2012)

2. 水溶媒中における水溶性高分子への官能基導入モデル反応

—水酸基三級アミンと疎水性（油性）エポキシ化合物との反応性—

原島 進・松本利彦

ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2012 pp170-173(2012)

3. 反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を利用した弾性接着剤の開発

原島 進、松本利彦

東京工芸大学工学部紀要, **29**, 43-48(2006)

4. 新しい高分子エステル化反応とその利用—感光性ポリ（ビニロキシカルボニルカルボン）の合成と性質

渡辺庄司、原島 進、塚田典明

繊維高分子材料研究所研究報告（通号 155） pp15-21(1987)

<学会発表 国際会議>

1. Model Reaction for Functionalization of Water-soluble Polymers

—Reactivity of the Epoxy compounds with Tertiary Amines in Water— (P-17)

Susumu Harashima, and Toshihiko Matsumoto

2012 Asia-Pacific Polyimides and High Performance Polymers Symposium (APIS'12),

November 20-24, 2012, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.

2. Ozonolysis and functionalization of natural rubber

Susumu Harashima and Toshihiko Matsumoto

PACIFICHEM 2010, Macromolecular Symposium #64 Polymer Materials: Performance,

Degradation & Optimization, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2010.

<学会発表 国内>

1. 機能性アクリルアミドオリゴマーの合成と光硬化特性

原島 進、松本利彦

2013 年度日本写真学会年次大会、千葉大学、2013 年 5 月 28 日、BL2、予稿集 p147.

2. 多分岐構造天然ゴムの合成と粉塵防止剤としての応用

原島 進・松本利彦、藤原章裕・菅井敬（レヂテックス）

第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 29-31 日.

3. 水溶媒中における水溶性高分子への官能基導入モデル化反応 –水溶性三級アミンと疎水性（油性）エポキシとの反応性–

原島 進・松本利彦

第 19 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、東京工業大学 大岡山キャンパス蔵前会館蔵前ホール、2011 年 11 月 4 日（金）、P-35.

4. 水溶性高分子の機能化を目指した水中での官能基導入反応

原島 進・松本利彦

高分子学会第 60 回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、岡山、2011 年 9 月 28-30 日 2M09.

5. 水溶性高分子への官能基導入反応 –水溶媒中における三級アミンとエポキシ化合物の反応性–

原島 進・松本利彦

高分子学会第 60 回高分子年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25-27 日、2Pc035.

6. オルトヒドロキシジアゾニウム塩の合成と光分解

原島 進、黒崎寿一、寺本武郎

日本写真学会年次大会、(1981/5)、1981 年 5 月.

7. オルトヒドロキシジアゾニウム  $\text{BF}_3$  とオキシラン化合物との光反応

原島 進、黒崎寿一、寺本武郎、沼倉 孝

日本写真学会年次大会、(1981/5)、1981 年 5 月.

<研究報告>

1. 植物由来粉塵防止剤の強度向上研究開発 (H21-23 年度 厚木市産学共同研究事業補助金事業)

松本利彦、原島 進、(レヂテックス) 藤原章裕

共同研究成果報告会、厚木市役所第2庁舎6階会議室、2012年5月25日.

2. 植物由来粉塵防止剤の強度向上研究開発 (H21-23 年度 厚木市産学共同研究事業補助金事業)

松本利彦、原島 進 (レヂテックス) 菅井 敬、藤原 章裕

産学官連携活動報告会、東京工芸大学本館6階大会議室、2011年11月26日.

3. 植物由来粉塵防止剤の強度向上研究開発 (H21-23 年度 厚木市産学共同研究事業補助金事業)

原島 進・松本利彦、(レヂテックス) 藤原章裕

共同研究成果報告会、厚木市役所第2庁舎2階福祉事務所、2011年5月18日.

<国内特許>

- 1.水性接着剤組成物

原島 進、田島礼子、森永博泰

特開 2010-111809(2010/5/20)

- 2.水性接着剤組成物

原島 進、村田和彦、森永博泰

特開 2010-111808(2010/5/20)

3.水性接着剤組成物

原島 進、塩野公教、森永博泰

特開 2010-111807(2010/5/20)

4.水性接着剤組成物

原島 進、森永博

特開 2009-292927(2009/12/17)

5.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰

特開 2009-292926(2009/12/17)

6.水性接着剤組成物

原島 進、塩野公教、森永博泰

特開 2009-292925(2009/12/17)

7.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰

特開 2009-292924(2009/12/17)

8.水性接着剤組成物

原島 進、村田裕司、森永博泰

特開 2009-292923(2009/12/17)

9.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰

特開 2009-292922(2009/12/17)

10.水性接着剤組成物

原島 進、長岡一郎、森永博泰

特開 2009-197140(2009/9/3)

11.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、岩崎雅春

特開 2008-248019(2008/10/16)

12.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、岩崎雅春

特開 2008-222782(2008/9/25)

13.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、岩崎雅春

特開 2008-189839(2008/8/21)

14.高度耐水性接着剤組成物

原島 進、村田和彦、森永博泰

特開 2008-174656(2008/7/31)

15.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰

特開 2008-150493(2008/7/3)

16.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰

特開 2008-144065(2008/6/26)

17.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰

特開 2008-050466 (2008/6)

18.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、林誠二郎、藤井一郎

特開 2008-050465 (2008/3/6)

19.木材用水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、林誠二郎、藤井一郎

特開 2007-231111(2007/9/13)

20.木材用水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、林誠二郎、藤井一郎

特開 2007-231110(2007/9/13)



21.木材用水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、林誠二郎、藤井一郎

特開 2007-231109(2007/9/13)

22.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、藤井一郎、尾崎章一

特開 2007-112895(2007/5/10)

23.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、藤井一郎、尾崎章一

特開 2007-077309(2007/3/29)

24.高度耐水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、藤井一郎、尾崎章一

特開 2007-077206(2007/3/29)

25.木材用ポリ乳酸系水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、林誠二郎、藤井一郎

特開 2007-070423(2007/3/22)

26.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、藤井一郎、尾崎章一

特開 2007-070406(2007/3/22)

27.室温硬化性組成物

原島 進、佐藤功、砂山佳孝、塩冶源一郎

特開 2006-063335(2006/3/9)

28.硬化性組成物

原島 進、柏女浄照、

特開 2004-075847(2004/3/11)

29.構造物の内部欠陥検知方法

原島 進、山崎健一郎、川瀬清孝、太田裕志、小池敏夫

特開 2000-081403(2000/3/21)

30.構造物の欠陥の検知方法

原島 進、山崎健一郎、川瀬清孝、小池敏夫

特開平 09-281065(1997/10/31)

31.鋼板補強された構造物の欠陥の検知方法

原島 進、山崎健一郎、川瀬清孝、小池敏夫

特開平 09-189670(1997/7/22)

32.構造物外壁の浮き欠陥の検知方法

原島 進、山崎健一郎、川瀬清孝、小池敏夫

特開平 09-145649(1997/6/6)

33.構造物の欠陥の検知方法

原島 進、山崎健一郎、川瀬清孝、小池敏夫

特開平 09-145648(1997/6/6)

34.カチオン系分散剤およびその製造方法

原島 進、永原優、井関隆幸、細田純

特開平 08-089779(1996/4/9)

35.ラジカル硬化性ポリ ビニルアルコール誘導体

原島 進、古野昭久

特開平 04-372605(1993/12/25)

36.ラジカル硬化性ポリ ビニルアルコール誘導体

原島 進、古野昭久

特開平 03-192103(1992/8/22)

37.ラジカル硬化性水溶性重合体

原島 進、古野昭久

特開平 01-193307(1990/8/3)

38.感光性樹脂の製法

原島 進、渡辺庄司、塚田典明

特開昭 60-36504(1986/2/25)

39.感光性樹脂

原島 進、渡辺庄司、塚田典明

特開昭 60-36503(1986/2/25)

40.感光性樹脂組成物

原島 進、黒崎寿一、沼倉孝、岡本邦夫、塚田典明

特開昭 58-87120(1984/5/24)

41.2-ナフトールー1-ジアゾニウムルイス酸塩類およびその製造方法

原島 進、黒崎寿一、沼倉孝、岡本邦夫、塚田典明

特開昭 58-85847(1984/5/23)

<海外特許>

1.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、岩崎雅春

WO/2008/096756(2008-8/18)

2.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、藤井一郎、尾崎章一

CN1927979A(中国)( 2007-3/14)

3.水性接着剤組成物

原島 進、森永博泰、藤井一郎、尾崎章一

047.1044A(インドネシア)( 2007-3/8)

4.Method of Detecting Defects of a Structure

Susumu Harashima, Kenichiro Yamazaki, Kiyotaka Kawase, Toshio Koike

GB-A1-9723798(2000-11/11)

5.Method of Detecting Defects of a Structure

Susumu Harashima, Kenichiro Yamazaki, Kiyotaka Kawase, Toshio Koike

GB-A1-2317950(2000-10/7)

6.Method of Detecting Defects of a Structure

Susumu Harashima, Kenichiro Yamazaki, Kiyotaka Kawase, Toshio Koike

GB-A1-2309077(2000-10/7)

7.Method of Detecting Defects of a Structure

Susumu Harashima, Kenichiro Yamazaki, Kiyotaka Kawase, Toshio Koike

US-A1-5816703(2000-10/6)

8.Method of Detecting Defects of a Structure

Susumu Harashima, Kenichiro Yamazaki, Kiyotaka Kawase, Toshio Koike

FR-A1-9609872(1997-8/5)

9.Radical-Curing Polyvinyl Alcohol Derivative

Susumu Harashima, Akihisa Furuno

EP-A2-000434446(1993/7/19)

## 10. Water-Soluble Radical-Curing Polyvinyl Alcohol Derivative

Susumu Harashima, Akihisa Furuno

US-A1-005200464(1993/4/6)

### <受賞等>

1. 大河内記念生産特賞 1989 年 3 月 15 日受賞

日東化学工業株式会社

アクリルアミドの新しい製造方法と工業化について

2. 通商産業省化学技術研究所プロジェクト

グリーン・アース計画（砂漠の緑化）

日東化学工業株式会社

1988～1992 年

## 謝辞

はじめに、本研究を遂行するに当たり、熱心なご指導を賜りました東京工芸大学大学院工学研究科の松本利彦教授に心より感謝いたします。

また、本論文の作成および審査に当たり、有益なご助言を頂きました東京工芸大学大学院工学研究科の、八代盛夫教授、高橋圭子教授、比江島俊浩教授、ならびに東京大学生産研究所の工藤一秋教授に深く感謝いたします。

本研究の実験および考察に際し、適切なるご意見とご助言を賜りました東京工芸大学大学院工学研究科の山田勝実教授、故黒崎寿一名誉教授ならびに東京工業大学の安部明廣名誉教授に深く感謝いたします。本研究の実施に当たり、ご協力を頂きました東京工芸大学工学部高分子化学研究室の学生諸氏に心より感謝いたします。

本研究の実施を承諾し、支えて頂きました、厚木市役所の関係各位ならびに株式会社レヂテックスの菅井敬代表取締役社長、藤原章裕技術部長、旭硝子ウレタン株式会社商品開発センターの島田直樹主幹技師、旧日東化学工業株式会社中央研究所の古野昭久主席主任研究員、土井俊明主任研究員に深く感謝いたします。

おわりに、本論文は精神的に、経済的にも家族の援助なくして成し遂げられませんでした、亡き父、病床の母と妻の和子、兄の原島明に心より感謝いたします。