

重合時に膨張性を示す新規モノマーの創製

Design and Synthesis of Novel Monomers that Undergo Expansion on Polymerization

代表研究者	東京工業大学資源化学研究所 Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology Takeshi Endo	遠藤 剛
共同研究者	大阪府立大学工学部 Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture Toshikazu Takata	高田 十志和
	東京工業大学 Department of Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology Seiichi Nakahama	中浜 精一
	東京工業大学資源化学研究所 Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology Ryoji Nomura	野村 亮二

A variety of novel cyclic monomers which showed volume expansion on polymerization were synthesized, and their polymerization behavior was investigated. Several cyclic monomers such as spiroorthoesters, bicycloorthoesters, spiroortho-carbonates and bicyclo(γ -lactone)s underwent ring-opening polymerization by typical cationic or anionic initiators and exhibited volume expansion or small shrinkage on polymerization. Cyclic monomers having vinyl groups such as vinylcyclopropanes, spiroorthoesters, spiroorthocarbonates showed radical ring-opening polymerizabilities to give the corresponding polymers having various functional groups in the main chain. The volume shrinkage of these monomers was smaller than that of typical vinyl monomers.

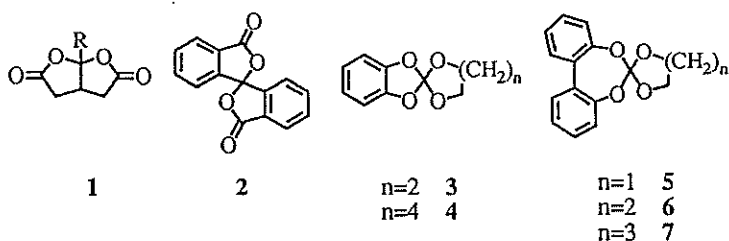
1. 研究目的

スチレンやメタクリル酸メチルなどのビニルモノマーが重合する際、大きな体積収縮を伴うことが知られている。また、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が硬化する際も収縮を起こし、この重合時の体積収縮は充填材料、接着材料のクラックの発生、接着力の低下を招き、各種モノマーの材料への応用において今日未だに解決されていない大きな問題である。こうした背景から我々は重合時に体積収縮の起こらない、更には体積膨張を伴うモノマーの開発を検討し、モノマーの分子設計における幾つかの指針を得ている。本研究ではこの指針をさらに拡張させる、すなわち新規開環重合性モノマーを合成し、その重合性、重合挙動、体積変化を検討し、体積膨張性モノマーの設計における普遍的な指針を得ることを目的として研究を行なった。

2. 研究経過及び成果

2.1 スピロ環骨格を有する新規モノマーの合成、及び重合挙動の検討

我々は既に、スピロ化合物などモノマー自身がその環歪みのためにコンパクトな構造を有しているモノマーは開環重合する際に大きな体積膨張を示すことを見出している。その一環としてスピロ環骨格を有するモノマーとして以下のモノマーをそれぞれ合成し、その重合挙動を詳細に検討した。



双環型ビスラクトンの重合

1 の様な双環型ビスラクトンはメチルリチウムや金属アルコキシド等のアニオン種と作用させると開環異性化はするものの、単独重合性は示さないことが判明した。これは開環異性化した際に生じるアニオン種は求核性の低いカルボキシレートアニオンであるため次のモノマーを攻撃し得ないためと考えられる。そこでカルボキシレートアニオンと反応し、且つアルコキシドアニオンを発生することの出来るエポキシドとの共重合を検討した。その結果、エポキシドと1あるいは2との重合により対応する共重合体が得られることが分かった。本重合系においてはモノマーの仕込比に関係なく常に1:1の組成を有する共重合体が得られ、スペクトル測定からも交互共重合が進行していることが確認された。また、得られるポリマーの分子量分布はやや広いものの、重合はリビング的に進行していることが確認された。

スピロオルトカーボナートの重合

BF₃OEt₂触媒による3の重合は室温下でも効率良く進行することが分かった。この重合系では微量の低分子量成分の脱離が認められたものの、分子量は3000から7000程度のポリエーテルカーボナートが得られた。4の重合挙動は3とは大きく異なり、まず8員環のみが重合初期において速やかに単開環重合し、その後ポリマー中のスピロオルトカーボナート基が開環することが分かった。種々の条件検討をした結果、いずれのモノマーにおいても目的とする二重開環異性化の選択性は弱酸触媒を用い、高濃度、低温で重合することにより向上することが分かった。ビフェニル型のスピロオルトカーボナート5~7はいずれもカーボナートの脱離などの副反応を引き起こすことなく二重開環異性化重合が進行し、対応するポリエーテルカーボナートを良好な収率で与えた。

重合時における体積変化

上述のモノマーの重合時における体積変化をTableにまとめた。フェニルグリシジルエーテルは単独重合の際に7.5%の体積収縮を示すモノマーであるが、1と共重合させることによって2.5%の体積膨張を示すことが分かった。つまり1はエポキシドの重合時の体積収縮を制御し得る膨張性モノマーの一つであると見なすことが出来る。カチオン重合性モノマーであるスピロオルトカーボナートはいずれも大きな体積膨張を示すことが分かった。特に、ビフェニル型のスピロオルトカーボナートはベンゾ型の物よりも大きな体積膨張を示す。通常、膨張率はモノマーの分子量の増大によって減少することが知られているがビフェニル型のモノマーはベンゾ型よりも大きな分子量を有するにもかかわらずより大きな体積膨張を示した。これはおそらくビフェニル型のモノマーの方がよりコンパクトな構造であるからと思われる。

Table 1.

Monomer	Density (g/cm ³)		Volume Change (%)
	Monomer	Polymer	
1 ^a	1.218 ^b	1.215	+2.5
3	1.362	1.287	+5.3
4	1.284	1.216	+5.3
5	1.380	1.247	+9.6
6	1.414	1.235	+12.7
7	1.297	1.218	+6.1

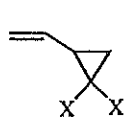
a) R=Pr. b) Density of the 1:1 mixture of 1a and phenyl glycidyl ether.

2.2 ラジカル開環重合性モノマーの設計と重合

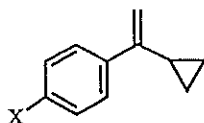
2.1で述べたモノマーはいずれもイオン重合においてのみ重合する。これらの重合膨張性モノマーを材

料化の観点から見た場合、例えば歯科用充填材料、接着材料のような水分の混入が回避できず、生体に接触するような用途に用いるには、取扱の容易さ、重合開始剤の毒性等の問題でイオン重合には問題が残る。これに対し、ラジカル重合は水分の影響を受けにくい、有機重合開始剤を用いることから得られるポリマーの金属塩による汚染がないなどの利点を有する。この背景を踏まえ、ラジカル開環重合可能な、且つ、重合時に体積膨張を示し得るモノマーの設計と重合を目的として以下に示すモノマーを合成し、その重合挙動、及び重合時の体積変化について検討を行った。

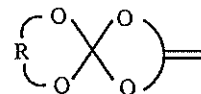
ビニルシクロプロパン α -シクロプロピルスチレン スピロオルトカーボナート



X = H, Cl, CO₂Et, CN, Ph

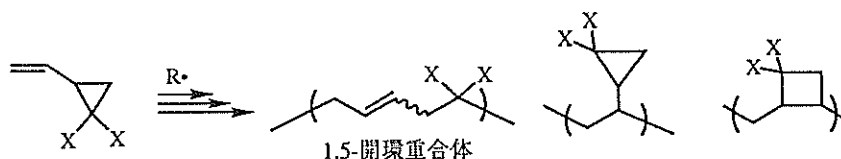


X = H, Cl, OMe



ビニルシクロプロパン及び α -シクロプロピルスチレンの重合

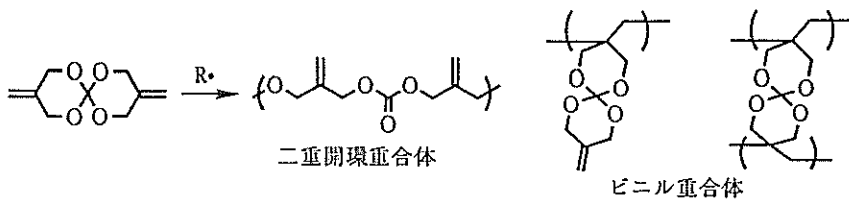
ビニルシクロプロパンはそのコンパクトな構造ゆえに重合時に体積の膨張が期待されるものの、重合時における体積変化については従来全く検討されていなかった。これらのことを踏まえ、ビニルシクロプロパン及び α -シクロプロピルスチレンのラジカル重合を検討した結果、ビニルシクロプロパンの重合では1, 5-開環重合体に加え、シクロブタンと推定される構造のユニットが生成することが認められた。これに対して、 α -シクロプロピルスチレンの重合では、選択的に1, 5-開環重合体を与え、ビニル重合ユニットやシクロブタン環の生成は全く認められなかった。重合速度はXがCl > OMe > Hの順であり、*p*-置換基の重合速度に対する影響は*p*-置換スチレンとは異なっていた。置換 α -シクロプロピルスチレンの二重結合の β -炭素の電子密度はOMe > H > Clの順に大きいため、重合速度は電子密度の差では説明することができない。これに対し、極性の尺度となる双極子モーメントは α -シクロプロピルスチレンの重合速度の順序をよく説明することができた。



ビニルシクロプロパンの重合収縮率は開環重合性モノマーとしては大きい値(11-17%)を示したのに対し、 α -シクロプロピルスチレンの重合収縮率は開環重合性モノマーとして妥当な値(7-9%)を示した。この理由として、ビニルシクロプロパンの重合においては、1, 5-開環重合以外の副反応が進行したのに対して、 α -シクロプロピルスチレンの重合においては選択的な1, 5-開環重合が進行したことがあげられる。 α -シクロプロピルスチレンの類縁体であるスチレンの重合収縮率は14.5%であり、 α -シクロプロピルスチレンの重合収縮率はスチレンに比べ約半分到低減化していることは注目に値するものと思われる。

スピロオルトカーボナートの重合

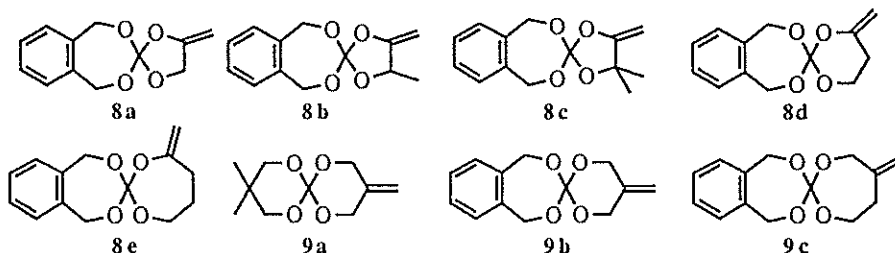
エキソメチレン基を有するスピロオルトカーボナートはカチオン重合によって二重開環重合体を与え、重合時に4%の体積膨張を示す。しかしながらラジカル重合では一部架橋を伴ったビニル重合体を与え、二重開環重合体のユニットは非常に少ない。



この結果を基に選択的に二重開環重合体を与えるモノマーの分子設計を以下のように行った。

1. 架橋反応を防ぐ目的からモノマー中のエキソメチレン基は1つとし、かつ、重合時に異性化によってエキソメチレン基を消失させる。
2. ビニル重合よりも開環重合の進行を有利にするため、スピロ環の環員数を歪みの大きな7、8員環にし、かつ開環重合する際の生長ラジカルを安定なベンジルラジカルにする。

このような分子設計に基づいて以下のモノマーを合成し、その重合挙動を検討した結果、いずれの場合も一部ビニル重合が併発するものの二重開環重合が進行し、対応するポリマーが得られた。開環率はスピロ環の歪み及びメチル基の立体障害によるビニル重合の抑制を反映し $8a < 8b < 8d$, $8e < 9a < 9b < 9c$ の順となった。開環率と体積膨張率の間にはよい直線関係が得られ、開環率 20 ~ 25% で重合収縮率は 0 % となった。



3. 今後の課題と発展

体積膨張を示すモノマーは各種充填材料、接着剤、封止材料などの機能性材料としての応用が十分に期待される材料である。特にラジカル重合し得るモノマーは種々の汎用モノマーとの共重合が容易であり、且つ水分の混入に対してもその影響が少ないなどの利点を有することから、その応用範囲は計り知れない。さらに、ラジカル開環重合は各種の官能基を主鎖に導入できるという利点を有していることから様々な機能をポリマーに付与することも可能である。今後本研究で検討したモノマーを材料として実用化するためには、重合性の向上、ポリマーの力学的物性の評価などの検討が必要と思われるが、本研究で得られた分子設計の指針を基盤とすることによってより高度な機能、性質を有する機能性材料の合成が可能になるものと思われる。

4. 発表論文リスト

1. Sanda, F.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1993, 26, 1818.
2. Tadokoro, A.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1993, 26, 2388.
3. Tadokoro, A.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1993, 26, 4400.
4. Sanda, F.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1993, 26, 5748.
5. Takata, T.; Chung, K.; Tadokoro, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1993, 26, 6686.
6. Sanda, F.; Takata, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1994, 32, 323.
7. Sanda, F.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1994, 27, 3982.
8. Takata, T.; Tadokoro, T.; Chung, K.; Endo, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1340.
9. Chung, K.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1711.
10. Chung, K.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1995, 28, 3048.
11. Chung, K.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1995, 28, 4044.