

新規ポリマーの合成で 踏み出す第一歩

有機・高分子物質専攻 石曽根 隆 研究室

石曽根 隆 教授 1963年埼玉県生まれ。1989年東京工業大学大学院理工学研究科高分子工学専攻博士課程中退。1994年博士（工学）取得。2014年より東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻教授。



石曽根研究室では、「新規モノマーから新規ポリマーを合成すること」を念頭に置いて、さまざまな構造を有する新規ポリマーの合成を行なっている。本稿ではまず身近なポリマーを紹介した後、モノマーの官能基が重合反応に与える影響について述べる。そして、石曽根研究室で主に用いられている重合方法と合成された新規ポリマーについて紹介する。

身の回りのポリマー

世の中にはさまざまなポリマーがあり、身の回りのものにもポリマー製品が多く使われている。例としては、誰もが普段使っているペットボトルが挙げられる。これには、PETと略されるポリエチレンテレフタレートが原料として使われている。PETは、モノマーであるエチレングリコールとテレフタル酸が縮合反応を起こして生成されるポリマーである。このポリマーは透明性と軽さ、そして熱を加えると融解する性質をもつので、さまざまな形に成形加工することができる。そのため、ペットボトルは世界中で大量に生産され、使用後はポリエステル繊維として衣服に利用されている。

私たちは、ペットボトルのような成形加工されたポリマーを購入し利用するだけではない。実は、瞬間接着剤にはモノマーの重合反応を利用しているものがある。つまり、瞬間接着剤を使ったことがある人は、自らポリマーを作ったことになるの

だ。例えば、シアノアクリレート系接着剤においては、アルキル α -シアノアクリレートが用いられている（図1）。この物質は、エチレンの片方の炭素に2つの官能基が結合した常温で液体の物質で、非常に反応性が高い。したがって、空気中の水分によって迅速に重合反応を起こし、ポリマーとなることで硬化する。瞬間接着剤ではこの性質を利用しているのだ。このように身の回りにはさまざまなポリマーがある。

石曽根研究室では、側鎖に反応性が高い官能基が導入されたポリマーや、強固な主鎖をもつポリマーなどの新規ポリマーの合成を行なっている。新規ポリマーの合成には既存のポリマーに試薬を反応させる方法をとることもできるが、先生は新

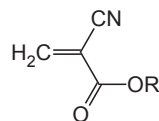


図1 アルキル α -シアノアクリレートの構造式

規モノマーを合成してそれを重合する方針をとっている。先生は、新規モノマーを合成することは新規ポリマーを合成することにつながると考えているからだ。このような方法で新規ポリマーの合成を行う際には、官能基がモノマーに与える影響を知ることが非常に重要となる。そこで、官能基による反応性の違いについて見ていこう。

官能基がモノマーに与える影響

官能基の影響は具体的にどのようなものがあるのだろうか。例として、前述のアルキル α -シアノアクリレートが官能基から受ける影響について説明する。この物質の二重結合をもつ炭素にはシアノ基(-CN)とエステル基(-COOR)が結合している。シアノ基とエステル基は強い電子求引性をもつので、二重結合の π 電子は2つの官能基側に引っ張られる。すると、置換基が結合していない方の炭素は電荷が正に偏る。そのような状態となった炭素原子は負に帯電したイオンであるアニオン種や、非共有電子対と反応を起こす。そのため、水分子中の非共有電子対とも反応し、重合反応を起こすのだ。

次に、求核剤とアルキル α -シアノアクリレートが反応した場合を考えてみよう。求核剤とは、アニオン種や非共有電子対をもつ分子のことである。ここで、共鳴という考え方が必要となる。共鳴とは、原子配置は変えずに電子配置のみを変えた共鳴構造と呼ばれる構造をとることができる状態のことを指す。分子がこの共鳴構造を多くとれるほど、電子の存在できる範囲が広がるので、分子全体として安定となるのだ。

求核剤は電子が乏しく置換基のない炭素と反応する。すると、電荷をもっていなかったアルキル

α -シアノアクリレートはアニオンとなる。生成されたアニオンは、官能基の影響により共鳴構造をとることができるため安定となる(図2)。つまり、官能基は反応を起こしやすくするだけではなく、活性種を安定化することもできるのだ。活性種とは化学反応の際に生成されるアニオンなどの中間物のことで、非常に反応性が高い。活性種の反応性が高すぎると、副反応が起こりやすく目的の生成物の収率が低下してしまう。そのため、活性種を安定化することは欠かせないことだ。

ポリマー合成の際にも、活性種を安定化させることが欠かせない。そのため、官能基の影響を考慮しなくてはならない。それと同時に、どのような重合方法を用いるかを考えることも重要となる。これから、石曽根研究室で主に用いられている重合方法について説明していく。

さまざまな重合方法

■ アニオン重合

ポリマーの合成にはいくつかの方法があり、その一つにアニオン重合がある。アニオン重合とは活性種がアニオン種である重合反応であり、反応開始剤には求核剤が用いられる。アニオン重合は、ほかの重合方法よりも副反応が起こりにくい。そのため、石曽根研究室では主にアニオン重合を用いてポリマー合成を行なっている。例としてスチレンの重合について見ていこう。

スチレンはベンゼン環にビニル基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)が結合した物質で、ビニル基の二重結合が開裂してポリマーとなる。では、反応の際にスチレンの電荷はどのようにになっているのだろうか。求核剤がスチレンに付加すると、アニオンが生成される。

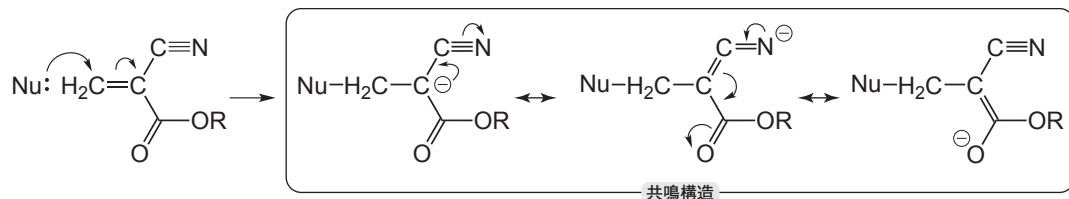


図2 アルキル α -シアノアクリレートのアニオンにおける共鳴構造

Nuは求核剤を示す。アニオンは共鳴構造を多くとれるので安定である。曲がった矢印は電子の動き、両矢印は電子配置の変化を表す。

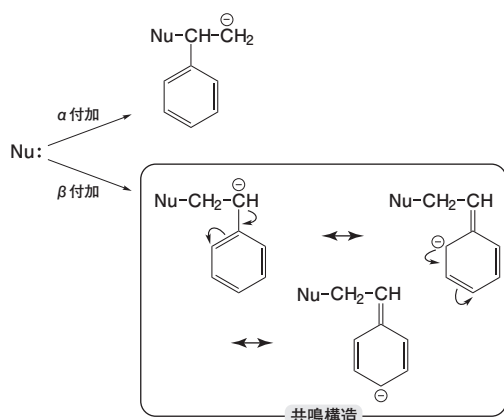


図3 求核剤が付加したスチレンの共鳴構造

付加する位置はベンゼン環かビニル基であるが、ベンゼン環に付加するとベンゼン環自体がもつ共鳴構造による安定性が失われてしまう。そのため、求核剤はビニル基に付加する。この時、ベンゼン環が結合している α 炭素ではなく、その隣の β 炭素に付加すると、アニオンはベンゼン環の共鳴構造による影響を受けて安定化する(図3)。したがって、ビニル基の β 炭素に付加することになり、 α 炭素上に新たなアニオンが生成することになる。このアニオンは強力な求核剤であるため、ほかのスチレンの β 炭素に付加することができる。この付加の連続によりポリスチレンが生成されるのだ(図4)。

アニオン重合が進行するかどうかを知るには、標的となる分子の電荷の偏り、つまりモノマーの反応性がどの程度であるかを知る必要がある。例としてスチレンとアルキル α -シアノアクリレートと比較してみよう。スチレンの β 炭素の反応性は極めて低いので、反応開始剤には非常に強い求核剤が必要となる。一方、アルキル α -シアノアクリレートはシアノ基とカルボニル基によって電子が

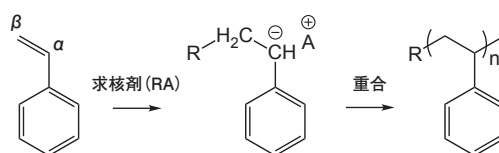


図4 ポリスチレン合成の反応機構

強く引っ張られているため、反応性が高い。重合の際には、強い求核剤を用いると官能基と副反応が起きてしまうこともあるので、弱い求核剤が開始剤として用いられる。この例からわかるように、重合の際にはモノマーの反応性を考えて開始剤を選ぶ必要があるのだ。

■ リビング重合

数ある反応系の中でもリビング重合と呼ばれる反応系は特異である。基本的に、重合の際にはモノマーを反応させてポリマーを生成するが、反応後にモノマーを加えてもそれ以上反応を起こすことはできない。これは、ポリマー主鎖の成長反応以外に停止反応が起きてしまい、ポリマー末端の活性が消失するからだ。また、活性種が溶媒などと反応して別の活性種となる連鎖移動反応という反応も起きる。活性種となった溶媒により、新しい開始反応が起きてしまうのだ。これらにより、分子量が均一ではないポリマーが生成されることになる。一方、リビング重合ではポリマー末端が常に活性な状態にある、つまり末端が「生きている」のだ(図5)。この重合では開始反応と成長反応しか存在しないため、重合の停止には停止剤を投入する必要がある。裏を返せば、モノマーを加えた分だけポリマー主鎖を長くすることができるうえに、生成されるポリマーの分子量は均一になる。つまり、生成されるポリマーの分子量の分布が狭くなり、望んだ分子量のポリマーを作りやす

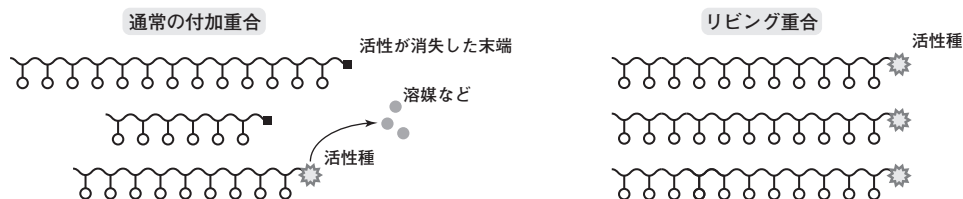


図5 通常の付加重合とリビング重合の違い

通常の付加重合では、活性種は溶媒とも反応を起こす。しかし、リビング重合ではそれが起きない。

くなる。末端が生きていることは非常に珍しく、さまざまなことが可能となる。例えば、ポリマー末端へ官能基を導入したり、異なるモノマーを新たに反応系に添加して共重合体を合成したりすることができるのだ。

また、石曽根研究室では合成したポリマーの物性についても調べている。その際、リビング重合を行うことができる反応系は重宝される。というのも、リビング重合ではポリマーの分子量を制御できるからだ。ポリマーの分子量が大きくなると主鎖の影響が大きくなり、側鎖や末端の官能基の影響が小さくなる。また、分子量分布が広いとどの分子量のポリマーの影響が物性に現れているのかわからない。つまり、ポリマーの分子量を制御できるリビング重合は物性測定において欠かせないのだ。

新規ポリマーを合成する

以上のように、アニオン重合やリビング重合といった反応系は、新規ポリマーを合成することに貢献している。石曽根研究室ではこれらの重合を使ってどのような新規ポリマーを合成しているのだろうか。

■ *p*-ジビニルベンゼンのリビングアニオン重合

石曽根研究室では *p*-ジビニルベンゼン (DVB) を重合して、新たなポリマーであるポリ (*p*-ジビニルベンゼン) 注) (PDVB) を合成した。モノマーである DVB は、スチレンのパラ位にビニル基が結合している物質だ。ビニル基を有しているポリマーはさまざまな反応を起こすことが期待できる

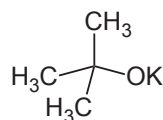


図6 カリウム *t*-ブトキシドの構造式

ため、古くから DVB の片方のビニル基を残存させただけで重合することが試されてきたが、架橋反応が起きてしまいうまくいかなかった。スチレンに1つビニル基が結合しただけで、狙い通りにポリマーを作ることが非常に難しくなるのだ。

DVB 単独でのアニオン重合は溶媒のテトラヒドロフラン (THF) 中において -78°C で進行するが、同時に架橋反応が起きてゲル化するので溶けなくなってしまう。ただし、1分という短時間の重合では分子量分布の広いポリマーが生成していることが確認された。このポリマーは、分岐が多数存在している構造と推定されている。つまり、側鎖のビニル基に副反応が起きてしまっているの、目的の直鎖状のポリマーではない。しかし可溶性であったことから、反応を制御することができれば分子量分布の狭い PDVB が合成できるのではないかと考えられた。

そこで、石曽根研究室では DVB のアニオン重合をカリウム *t*-ブトキシド (*t*-BuOK) (図6) やその他試薬を混ぜた THF 中において -78°C で行なった。すると、片方のビニル基のみを選択的に反応させた、分子量分布の狭い PDVB を合成できた (図7)。そのため、ポリマー中のビニル基を利用して官能基などを導入したポリマーを合成することができるようになった。

t-BuOK を導入することで重合がうまくいったことについて、先生は次のように考えている。ま

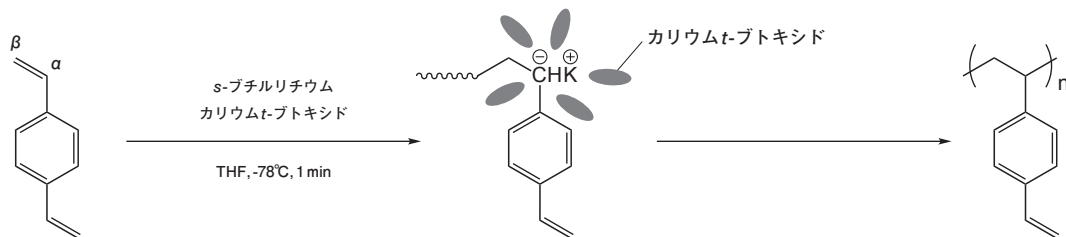


図7 ポリ (*p*-ジビニルベンゼン) 合成の反応機構

注) ポリマーの名称は「ポリ (モノマーの名称)」と名付けることになっており、本稿ではそれに従う。

ず、ビニル基の β 炭素と開始剤の s -ブチルリチウムが反応してアニオンが生成する。このアニオンは共鳴による安定化と、会合した t -BuOKの分子の大きさによる反発の影響を受ける。また、アニオンがカリウムと塩をつくるため反応性が低下する。そのため、生成したポリマーに残存する側鎖のビニル基への反応が抑制されたのだ。

■ エキソメチレンモノマーのアニオン重合

石曾根研究室では、環構造に対して突き出たメチレン基(=CH₂)をもった炭化水素モノマーである、エキソメチレンモノマー(図8-上)の重合を行なっている。

環が小さいエキソメチレンモノマーはアニオン重合しやすく、重合率が100%に近くなるモノマーもある。だが、環が大きくなると重合性が低下してしまう。具体的には、五員環のAでは重合率が100%、六員環のBでは67%、七員環のCでは0%となっている。この重合率の違いは各モノマーの立体構造にある(図8-下)。エキソメチレン基とベンゼン環のなす二面角は、Aが最も平面に近く、Cでは60度ほど平面から離れている。重合させるときに共鳴構造を考えることが重要であることは前述したが、共鳴の影響は二重結合同士の位置関係が平面から遠ざかると小さくなる。このため、共鳴の影響がAでは大きくCでは小さいのである。また、炭素-炭素二重結合の炭素原子では、理想的な結合角は120度である。六員環のBと七員環のCではほぼ120度だが、五員環のAでは歪みが大きく理想的とはいえない。この環の歪みもまた、重合を促進する一因である。

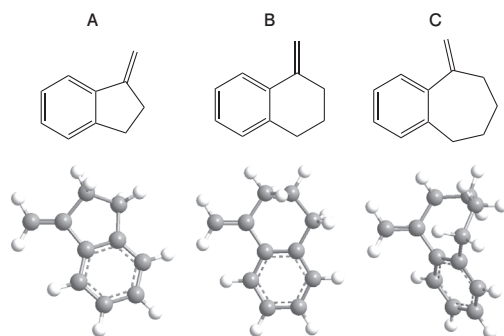


図8 エキソメチレンモノマーの構造式と3Dモデル

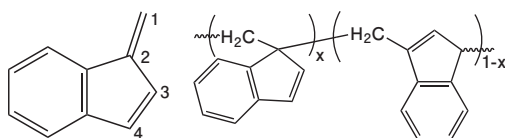


図9 ベンゾフルベンとそのポリマーの構造式

構造式中の x は分子中の割合を示す。 $x=0.09\sim 0.43$

また、エキソメチレンモノマーであるベンゾフルベン(図9-左)からもポリマーを生成することができる。ベンゾフルベンはAと似た構造だが、Aよりも単結合と二重結合が連続した共役系が長く、分子全体が平面に近いため共鳴の影響がより大きくなる。したがって、メチレン基の炭素に開始剤である求核剤が付加すると、生成されたアニオンは安定化するのだ。そのため、アニオン重合を行うと非常に高い反応性を示した。また、この重合がリビング重合であることもわかった。

では、ベンゾフルベンを重合させるとどのようなポリマーとなるのだろうか。生成物の安定性の問題から、1位と2位の炭素だけでなく、1位と4位の炭素も結合してポリマーとなる(図9-右)。つまり、ポリマー主鎖に環状構造を含むポリマーが生成するのだ。このポリマーは、主鎖中に環状構造をもつことで主鎖は動きにくくなるため、強固な構造となる。

■ ポリ(アダマンタン)の合成

石曾根研究室では、特徴的な環構造をしたアダマンタンという物質についても研究している。アダマンタンは、化学式がC₁₀H₁₆でダイヤモンドの骨格のような構造をしている(図10)。この物質は試薬と反応しにくく、熱的に安定な性質をもつ。この性質は、アダマンタンがポリマーの側鎖に導入されていても現れることがわかった。合成されたポリマーのガラス転移点に大きな変化が現れたのだ。ガラス転移点とは、加熱された非結晶

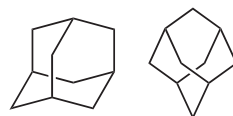


図10 アダマンタンの構造式

これらは、同じアダマンタンを違う位置から見たものである。

性高分子の粘度が急激に低下し、流動性を増して液体状態になる温度である。つまり、ガラス転移点が高い物質ほど熱に強いということになる。実際に、スチレンのpara位にアダマンタンを導入し重合させると、分子量が26,000のポリマーではガラス転移点が234℃と測定された。同じ分子量のポリスチレンのガラス転移点が100℃程度なので、ポリマー側鎖にアダマンタンを含んでいると熱に強くなることがわかる。

また、主鎖がアダマンタンのみのポリマーの合成にも成功した。このポリマーを作る方法は2つある。一つは1,3-ジブロモアダマンタンの二量体(図11)を利用して重合する方法で、もう一つは1,3-デヒドロアダマンタン(図12)という環状モノマーから重合する方法だ。

まずは、二量体を利用する方法について説明する。臭素が結合している炭素はほかの炭素と比べて反応性が高くなっている。そこで、その炭素同士をカップリング反応で結合させ臭素を脱離し、四量体を生成する。このカップリング反応を繰り返すことでポリマーを生成するのだ。だが、この方法は効率的ではなかったため、現在はもう1つの方法でポリマーを生成している。

1,3-デヒドロアダマンタンは構造を見てわかるように、アダマンタン骨格中に架橋をすることで生成できる。この架橋部分の長さが特徴的である。アダマンタンの1位と3位の炭素間の距離は0.2525 nmだが、1,3-デヒドロアダマンタンでは0.1562 nmとなるので相当歪んでいることがわかる。ポリマーを合成する際にはこの歪みを利用する。歪みを解消するために架橋の部分は開裂しやすくなっている。そのため、さまざまな試薬と反応して開環重合が起き、ポリマーとなるのだ。すでにアダマンタンが30個から40個つながったポリマーの合成に成功している。

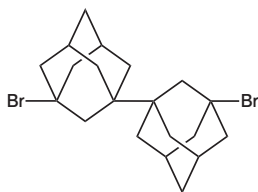


図11 ジブロモアダマンタンの二量体の構造式

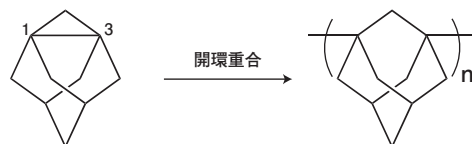


図12 1,3-デヒドロアダマンタンの開環重合

次の段階への基礎を築く

新規ポリマーの合成をするために、石曽根研究室ではガラスを加工して反応器具を自作している。重合に使用するモノマーや活性種には水や酸素と反応してしまう物質もあるので、製作した反応器具の内部を真空にして用いる。なぜ自作する必要があるのかというと、世の中にはさまざまな反応器具があるが、目的の反応に適したものがあるとは限らないからだ。石曽根研究室に所属した学生は、バーナーを操りガラス管を溶接することで、行いたい反応に最適な反応器具を作る技術を習得する。最適な反応器具を用いることで、少量のモノマーや開始剤を使った精密なポリマー合成を行うことができるため、ガラス加工は欠かせない技術なのだ。

精密に重合された新規ポリマーは特徴的な性質をもつ。そのため、さまざまな分野への実用化が考えられる。先生は既存のポリマーを対象とした研究ではなく、新規ポリマーを合成する研究をしたいと言う。新規ポリマーを合成することは困難だが、既存のポリマーだけでは研究に限界がある。魅力的な性質をもつポリマーを合成できれば、それを応用しようとする人も現れるだろう。応用が期待できる新規ポリマーを作り出すことを目標として、石曽根研究室では研究を続けている。

執筆者より

取材の際には、ポリマーについての非常に興味深いお話を伺うことができました。また、実験室の様子もを見せていただき、ポリマー合成が具体的にどのようなものであるかを知ることができました。最後になりますが、石曽根研究室の皆様にご心より御礼申し上げます。

(安形 佳宏)