

新規光重合系の開発

亀山 敦* 岩倉 いずみ* 高橋 明** 宇都宮 伸***

Development of Novel Photo-polymerization System

Atsushi KAMEYAMA* Izumi IWAKURA* Akira TAKAHASHI** Shin UTSUNOMIYA***

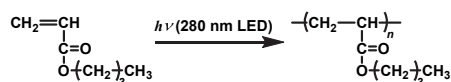
1. 緒言

本プロジェクト研究では、近年普及が著しいLED光照射器の高照度光を利用した新規光重合系、および環状トポロジーを有するポリマーの新規な重合方法を開発することを目的とする。1)環境調和型光重合：既存の光重合系では、光開始剤を添加する必要があるが、開始剤を用いない光重合法を確立することができれば、開始剤を用いた場合に比較して、物性や対候性に優れたポリマー材料が創出され、またSDGsの観点から社会に貢献するところが大きい。2)新規光環拡大重合による環状ポリマーの合成法の開発：環状ポリマーはそのユニークなトポロジーに基づく特性が注目されている。本研究では、まだ有用な合成方法が確立されていないビニルモノマーの環状ポリマーに着目し、芳香族複素環を環状開始剤として用いたスチレン誘導体の光環拡大重合について基礎的な知見を明らかにした。

2. 開始剤なし光重合

光重合開始剤を用いた多官能性アクリレート類の光重合は簡便に高速硬化を達成することができるため、表面の透明コーティング、塗装、印刷、接着、フォトリソグラフィなど、様々な産業分野に使われている。しかしながら、光重合開始剤は臭気や着色の発生、分解生成物による機械強度や耐候性、光透過性の低下を引き起こすなどの欠点もある。また、光重合開始剤の未反応残存物や分解物が生体に対して影響する可能性もいくつか指摘されており、高い耐久性を要求される用途や生体安全性が要求される用途において、開始剤を用いない重合反応は非常に有用な化学技術になる。

光重合開始剤なし光重合として、低圧水銀灯や水銀-キセノンランプから発生する254 nm紫外(UV)光を用いた研究が報告されている[1]。昨年度、我々は280 nm LED光を用いて開始剤なしでブチルアクリレート(BA)の光重合が進行することを報告した[2]。



Scheme 1. Initiator-free photopolymerization of butyl acrylate

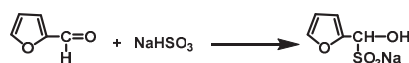
本年度、BAの開始剤なし光重合について詳細に検討するにあたり、市販試薬のBAを高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析した結果、製造工程に由来するフルフルール(FF)が0.93 mmol/L、保存安定性のため重合禁止剤の4-メトキシフェノール(MEHQ)が0.66 mmol/Lの濃度で含まれていた。

MEHQは重合禁止剤であり、FFも一般的に重合阻害剤として知られている[3]。光重合において、これらの化合物が光重合の光吸収過程に影響するのを確認するため、UV吸収スペクトルを測定し、BA、MEHQ、FFの280 nmにおけるモル吸光係数(ϵ)をTable 1に示した。

Table 1. Molar abs. coeff. (ϵ) of BA, MEHQ, and FF at 280 nm

	BA	MEHQ	FF
$\epsilon (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	9.5	1405	3156

BAと比較してMEHQの ϵ は約150倍、FFの ϵ は330倍であるため、光吸収過程に影響する可能性が示唆された。そこで、 NaHSO_3 2.9 mol/L水溶液を用いてFFを除去し、続いて1 mol/L- NaOH 水溶液を用いて2回MEHQの除去を行った結果、MEHQは0.0001 mmol/L以下、FFは0.0018 mmol/Lまで減少した。



Scheme 2. Addition reaction of FF with NaHSO_3

	MEHQ [mmol/L]	FF [mmol/L]
市販試薬Butyl Acrylate	0.66	0.93
↓		
2.9mol/L NaHSO_3 抽出	0.65	0.0022
↓		
1M- NaOH 抽出	-	-
↓		
1M- NaOH 抽出	<0.0001	0.0018

Fig.1. Purification process of BA.

精製したBAの30 wt%シクロヘキサン溶液0.8 gを石英製バイアルに入れ、 N_2 をバブリングして溶存酸素を除去した後、攪拌しながらバイアル側面から280 nm LED光照射(照度100 mW/cm²)を行う

*教授 化学教室

Professor, Dept. of Mechanical Engineering

**助教 化学教室

Assistant Professor, Dept. of Architecture

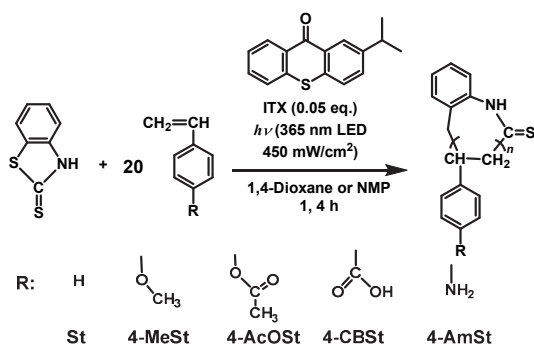
***客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute of Engineering

た。照射 2 時間における BA の転化率は 25%であり、生成ポリマーの数平均分子量 (M_n) は 335×10^3 であった。この光重合において、BA 以外に光を吸収する化合物がほぼない条件で BA の光重合が進行したことから、BA の光吸収により BA の励起状態が生成して光重合が開始していると考えられる。今後は、この開始剤なしの光重合の反応挙動を明らかにすると共に、効率の良い光重合法を確立する予定である。

3. 芳香族複素環を環状開始剤として用いたスチレン誘導体の光環拡大重合

昨年度は、3*H*-ベンゾチアゾール-2-チオン (BTT) を環状光開始剤、(ITX) を増感剤、スチレン (St) をモノマーとして用いて 365 nm LED 光照射を行った場合、環状ポリスチレンが生成することを報告した[2]。これまで、環状ポリスチレン (C-PS) を合成する有用な合成法がほとんどなかったことから、この光環拡大重合は C-PS を合成する非常に有用な合成法である。本年度は、この光環拡大重合の一般性を明らかにすることを目的とし、種々のスチレン誘導体をモノマーとする光環拡大重合について検討を行った。BTT (1.0 eq.)、ITX (0.05 eq.)、スチレン誘導体 (20.0 eq.) の仕込比で 1,4-Dioxane 中に溶解し、365 nm LED 光 (450 mW/cm² at 365 nm) を 4 時間照射した結果を Table2 に示した。



Scheme 3. Photo-expansion polymerization of styrene derivatives using BTT and ITX

Table 2. Photo-expansion polymerization of styrene derivatives using BTT and ITX

Polym.	Monomer	Solvent	Time (h)	Conv. ^{a)} (%)
CP-2	St	1,4-Dioxane	4	70.1
CP-3	4-MeSt	1,4-Dioxane	4	39.7
CP-4	4-AmSt	1,4-Dioxane	4	47.8
CP-5	4-AcOSt	1,4-Dioxane	4	78.8
CP-6	4-CBSt	NMP	1	62.3

a) Calculated from ¹H-NMR spectrum.

溶媒に 1,4-ジオキサンを用いた光環拡大重合の効率について、各モノマーの転化率で比較すると、4-AcOSt の場合に転化率が 78.8%と最も高く、光環拡大重合の効率は、4-AcOSt > St > 4-AmSt > 4-MeSt の順であった。ここで、各モノマーの UV-vis スペクトル (Fig. 2) から、4-AmSt と 4-MeSt は 365 nm 付近に光の吸収を持つことが分かり、これらのモノマーの場合、増感剤 ITX の光吸収を阻害したため、転化率が減少したことが示唆された。

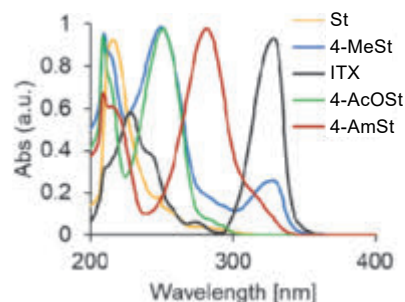
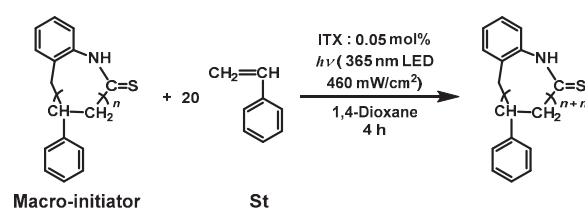


Fig.2 UV-vis spectra of styrene derivatives.

365 nm の吸収が少ない St と 4-AcOSt を比較すると、4-AcOSt の転化率の方が高い値を示した。スチレン誘導体の構造においてビニル基 C=C 基の 4-位の置換基のベンゼン環の sp² 炭素への電子効果を考慮すると、C=C 基の電子密度が相対的に低い方が光環拡大重合の効率が高いと考えられる。得られた環状ポリスチレン誘導体の構造は、FT-IR、¹H-NMR スペクトルにより確認した。また、それぞれのスチレン誘導体から得られたポリマーの MALDI-TOF MS スペクトル解析結果より、BTT 1 分子を含む環状ポリスチレン誘導体に銀イオンが付加した精密質量に相当するピークを確認した。このことから、BTT 1 分子からスチレン誘導体の光環拡大重合が選択的に進行し、対応する環状ポリマーが生成したことが明らかとなった。

重合反応のリビング特性を明らかにするため、一度単離した環状 PS ($M_n = 1040$) をマクロ開始剤に用いて、St の後重合を行った (Scheme 4)。



Scheme 4. Post polymerization of styrene derivatives using BTT-initiated cyclic polystyrene as the macro-initiator

マクロ開始剤の BTT 部分に対して、St を 20 当量、ITX を 0.05 当量加えた 1,4-ジオキサン溶液に 4 時間光照射を行った結果、St の転化率は 62.2 %であり、収率 35.7%で生成ポリマーが得られた。生成ポリマーの M_n は、6200 であり、マクロ開始剤として用いた環状 PS の $M_n = 1040$ より分子量の大きいポリマーが生成したことが分かった。生成ポリマーの FT-IR、¹H-NMR、MALDI-TOF スペクトルによる構造解析から、環状ポリスチレンが得られていることを確認した。このことから、BTT を光開始剤、ITX を増感剤に用いたスチレン誘導体の光環拡大重合がリビング特性を有することが明らかとなった。

4. 参考文献

- [1] M. Furutani, T. Ide, S. Kinoshita, R. Horiguchi, I. Mori, K. Sakai, K. Arimitsu, Polym. Int., 68, 79–82 (2019).
- [2] 亀山敦, 岩倉いずみ, 高橋明, 宇都宮伸, 新規光重合系の開発, 工学研究, 6, 78-79 (2022).
- [3] N. Davidenko, D. Zaldívar, C. Peniche, R. Sastre, J. San Román, J. Polym. Sci. A1, 34, 2759-2766 (1997).