

機能材料の分子設計と工業化へのアプローチ
 Seeds（フラスコ）からNeeds（応用展開）への道
 — 産学官連携協同研究体制の理想を求めて —

（近畿大学分子工学研究所）遠藤 剛
 電話・FAX 0948-22-7210

1. はじめに

新しい機能性材料や高性能材料への要求が高まるなか、さらに精緻な高分子の設計が求められている。それらを精密に合成するうえで基盤となるものは有機化学であり、それなくして特異な反応性を示すモノマーや新規重合系の開発は不可能である。フラスコの中で生まれたシーズは、やがて材料としての機能が明らかになるにつれ新たな段階、すなわちニーズによって洗練される段階に進む。副反応の抑制、反応ステップ数の低減、ワンポット化、単離精製の簡便化などの課題に有機化学を駆使して取り組み、ようやくプラントでの生産にたどりつく。本講演では、これまで我々がフラスコの中で生み出してきたいくつもの新モノマー・新重合系が実用化に至った経緯を解説する。

2. 重合系の設計・開発と材料としての実用化

2-1. 熱潜在性開始剤[1]

エポキシドに対して開始剤を加えると、その時点から重合が開始しポリマーが生長していく。接着剤やシーラントなどの実用的な場面では、使用直前にエポキシドモノマーに対して開始剤を混合し、粘度が上昇する前に塗布・注入するなどして用いられる。この場合、計量における誤差や混合むらによる性能低下の問題が生じる。そのためモノマーと開始剤があらかじめ所定の量で混合された「一液型」に対する需要が生まれた。この場合、開始剤を不活性な誘導体へと変換し、熱や光などの外部刺激によって元の開始剤を発生する「熱潜在性開始剤」が必要となる。

我々は種々のベンジルオニウム塩が熱潜在性開始剤の基本構造となることを見出し、それらの実用化を展開してきた（図1）。これらの塩は常温では活性を示さないが、加熱するとスルフィドやアミン類が解離してベンジルカチオンを生成し、これがエポキシドなどのカチオン重合を開始剤する。カチオン重合の進行を妨げないためには求核性の低いカウンターアニオン（図中X⁻）を選択することが重要である。また、置換基の適切な選択によって使用目的に応じた解離温度を設定することが可能である。現在、これら潜在性開始剤は接着剤・シーラント・インク・コーティングなどにおいて広く活用されている。

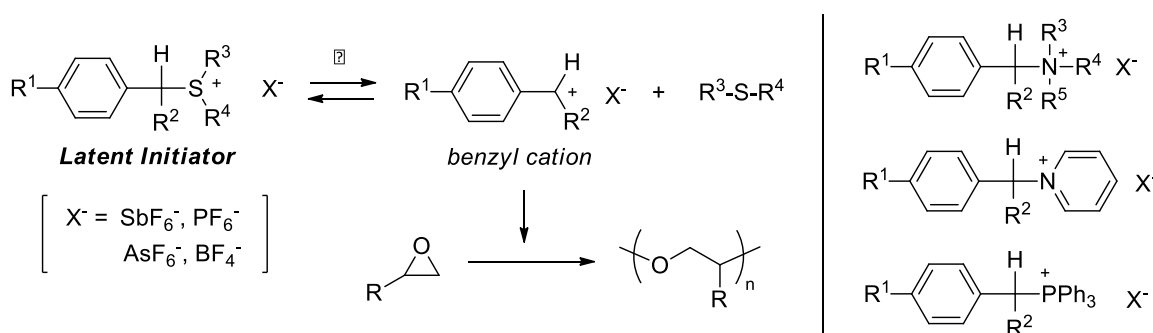


図1. ベンジルオニウム塩型熱潜在性開始剤

2-2. 強力接着剤

接着剤は電子部品接着から航空機組み立てまで用いられており、高い接着性はもちろんのこと、耐熱性や機械的強度に対する要求はさらに厳しくなりつつある。この要求にこたえるべく、我々は環状モノマーの共重合の開発を基盤とし、これを新たな接着剤等の開発へと展開してきた[2,3]。そのような環状モノマーの例として、芳香族ラクトン[2-4]と双環性ビスラクトン[2,3,5]を挙げて説明する。

3,4-ジヒドロクマリン (DHCM) はフェノールとアクリル酸の反応によって容易に合成可能なラクトンである。このラクトンは単独重合しないが、当量のエポキシドおよび開始剤であるイミダゾール類とともに加熱すると 1:1 交互共重合体を得られる (図 2)。詳細な機構は割愛するが、生長反応においてアルコキシドとフェノキシドが交互に生成し、それぞれがラクトンとエポキシドと選択的に反応することで交互共重合が進行すると考えられる。



図 2. DHCM とエポキシドのアニオン交互共重合

この共重合系をネットワークポリマーの合成へと展開した (図 3)。電子部品接着に広く用いられているエポキシドのイミダゾールによる硬化系に対して DHCM を添加し、得られるネットワークポリマーの物性を評価した。その結果、耐熱性が著しく向上し、接着性能もほぼ二倍に向上することも明らかになった。これらの結果は共重合によって芳香族ラクトン由来の剛直な芳香環が高分子主鎖中に導入されたことを示唆している。その他、ナフトールやレゾルシノールなど種々のフェノール類とアクリル酸の反応によって DHCM 類縁体の合成が可能であり、これらを用いることで耐熱性が著しく向上する。

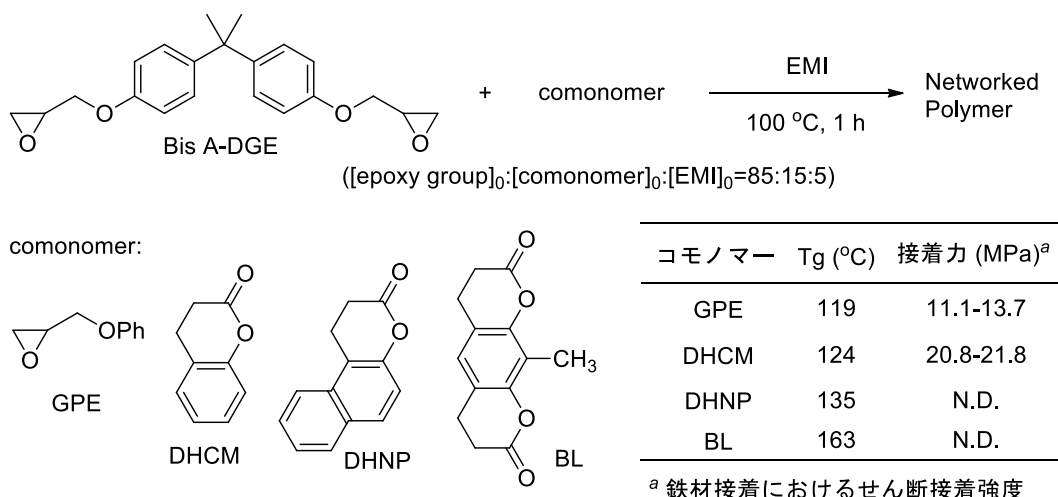


図 3. 二官能性エポキシドと芳香族ラクトン類のアニオン交互共重合

一方、エポキシドとアニオン交互共重合するモノマーとして、以前より我々は双環性ビスラクトン類を開発してきた (図 4)。これらビスラクトンはクエン酸から誘導されるトリカルボン酸と種々の酸無水物の反応によって簡便に合成できる。さらに、ビスラクトンとエポキシドの等量混合物に対して開始剤としてアルコキシドを加えると 1:1 交互共重合が進行する。

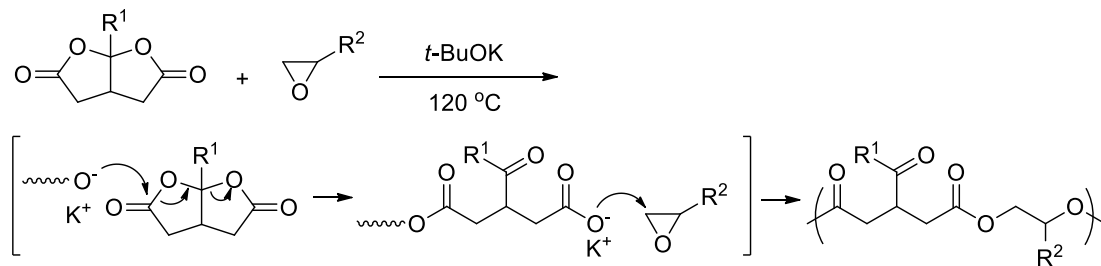


図4. 双環性ビスラクトンとエポキシドのアニオン交互共重合

この重合系においてビスラクトンは二重開環し、コンパクトな分子構造が自由度の高い鎖状構造へと変換されることで「非収縮性」を生み出す。たとえば二官能性エポキシドのアニオン重合は4~6%の体積収縮を伴うが、ビスラクトンとの共重合を行うと体積膨張へと転ずる。これによってクラック発生や内部応力残存のない接着剤としての応用が可能である。最近、この共重合系の開始剤としてホスフィン類が有効であることが明らかとなり、残存金属を嫌う電子部品接着等への展開が現実的になってきた。さらに、ビスラクトンの種類も増えつつある。たとえば2つのビスラクトンをチオエーテルで連結した二官能性ビスラクトンとエポキシドの共重合を行うと耐熱性を損なうことなく収縮を抑制でき、さらに硫黄原子を含むことで金属に対する高い接着性も期待できる（図5）。

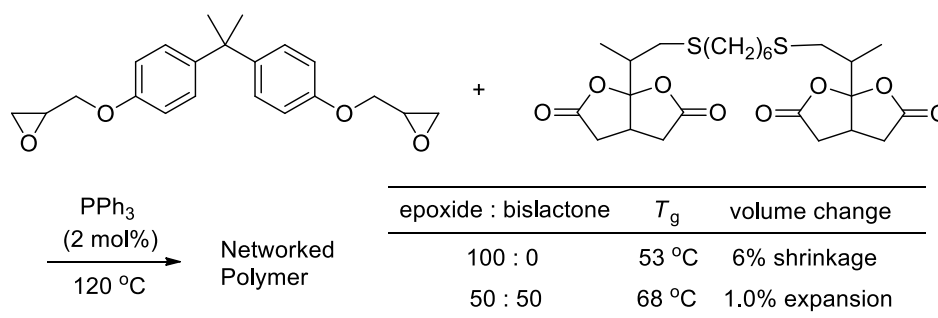


図5. 双環性ビスラクトンを利用した非収縮性硬化系

2-3. ベンゾオキサジンの開環重合と航空機材料への展開[2,3,6,7]

1,3-ベンゾオキサジンはフェノール、アミン、ホルムアルデヒドから容易に得られる環状N,O-アセタール型モノマーである。加熱することで開環重合し、得られるポリマーは高い機械的強度と熱安定性を示すため次世代航空機材料として期待されてきた。しかしながら重合温度が高く（200°C以上）、揮発性成分の脱離を伴うことが大きな問題であった。

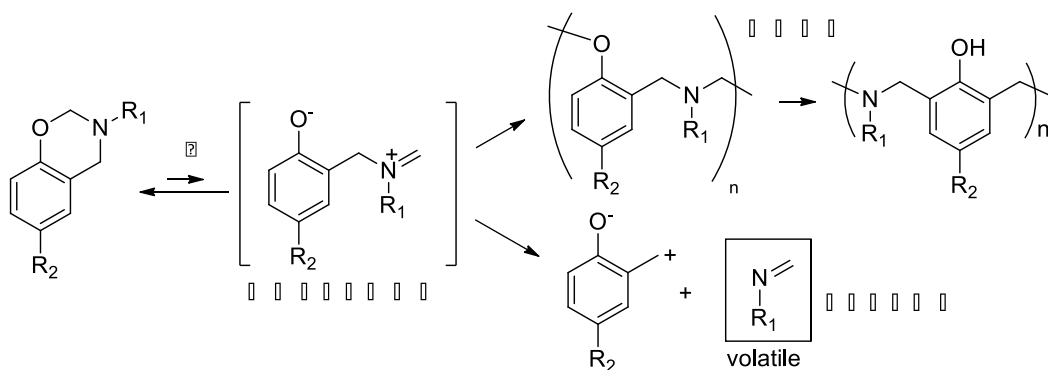


図6. ベンゾオキサジンの開環重合系を構成する反応

そこで、重合挙動を改めて精査することから研究を開始した。図6が本研究において明らかになったベンゾオキサジンの重合の全容である。鍵となるステップはベンゾオキサジンの開環による双性イオン中間体の生成であり、開環に要する温度が高い場合には生成した双性イオンからのイミンの脱離が同時進行することが分かった。なお、この双性イオン中間体の存在は、それを適切な誘導体へと変換し単離することで実証した。そのほか、重合における主鎖転位の存在も明らかになった。

この基礎研究を通じて、ベンゾオキサジンの重合を促進するためには「双性イオン中間体の円滑な生成」が鍵になることがわかり、この考え方を基に重合促進剤の開発に取り組んだ(図7)。その結果、フェノール類とイソシアナートから容易に合成可能なウレタン類やマンガン錯体などが極めて有用な促進剤となり、重合温度を50~80℃低下させることができた。

また、スルホン酸エステルは「熱潜在性」促進剤となることがわかった。これらはベンゾオキサジンの実用化において重要な役割を果たしている。

さらに、ベンゾオキサジン自体を高反応性にすることも可能である。水酸基やカルボキシラートなどを導入すると、双性イオン中間体のイミニウム部位に分子内で求核攻撃し(=隣接基関与)、これが低温での開環を促す。また、スルフィドを有するベンゾオキサジンの場合硫黄原子によって中間体のフェノキシドが安定化される。いずれも120~150℃において円滑に重合するモノマーである。

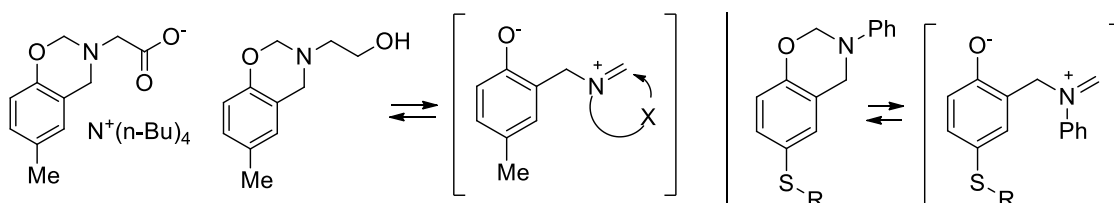
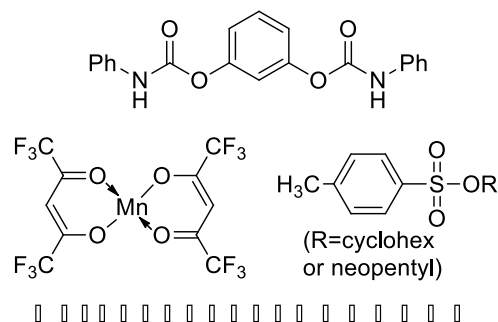


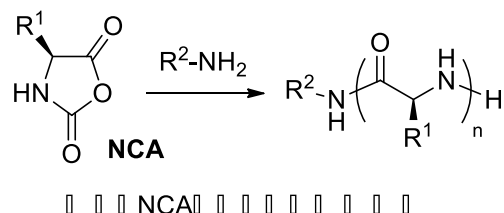
図8. 高反応性ベンゾオキサジン

このように重合挙動・重合機構に関する基礎的な研究を通じてベンゾオキサジンは実用化され、既に航空機次期機種 of 材料としての採用されるに至った。

2-4. α-アミノ酸-N-カルボキシ無水物(NCA)のホスゲンフリー合成[3,8]

ポリペプチドはαヘリックスやβシート構造に起因する特異な自己組織化挙動を示し、それに基づく機能発現に注目が集まっている。α-アミノ酸-N-カルボキシ無水物(NCA)はポリペプチドを合成する上で非常に有用なモノマーであり、アミンを開始剤とすることでリビング開環重合が進行する(図9)。これを利用して種々の星形ポリマーやグラフト共重合体・ブロック共重合体の精密合成が行われてきた。しかしながらNCAの開環重合を利用した材料開発は未だに実験室レベルにとどまっており、その背景にはNCAの合成における猛毒のホスゲンの使用と、合成時の塩化水素の発生といった課題がある。

最近、我々は安価で毒性の低いジフェニルカーボナート(DPC)をホスゲン代替とするNCA合成法の開発に成功している(図10)。ここでのポイントは、



双性イオン状態にあるアミノ酸をオニウム塩へと誘導することである。これによってフリーのアミノ基が生成し、同時に有機溶媒への溶解性が向上することで室温かつ短時間でジフェニルカーボネートと反応し、対応するウレタン誘導体が定量的に得られる。これにフェノール類や酢酸などの酸を添加すると環化反応が円滑に進行し、NCA がほぼ定量的に得られる。

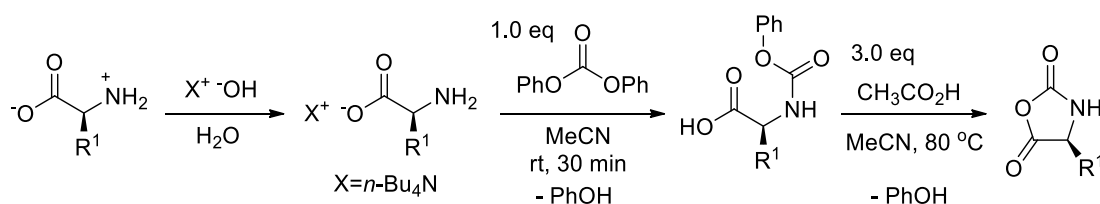


図 10. NCA のホスゲンフリー合成

この新しい NCA 合成法は「ホスゲンフリー」という特長に加え、生成する NCA は「塩化水素フリー」という利点がある。ホスゲン法で得られる NCA には微量の塩化水素が吸着しており、リビング重合のためには再結晶を繰り返す必要がある。一方、我々の開発した「ホスゲンフリー」法では、ウレタン誘導体の環化反応ののち希硫酸で処理した活性炭を通すだけで高純度の NCA が得られる。この NCA に開始剤として第一アミンを加えるとリビング重合し、さらに複数の NCA からブロック共重合体の合成が可能である。このフラスコの中で確立された方法は、綿密な条件最適化を通じてパイロットスケールでの NCA 製造へと発展し、生体適合材料、医療材料、液晶材料、ポリアミノ酸繊維といった次世代材料の基幹モノマーとして活躍の場を広げるであろう。

2-5. 二酸化炭素を原料とする高分子材料の開発 [9,10]

CO₂ は地球温暖化の一因を担う温室効果ガスとして問題視されているが、化学的な観点からは魅力的な C1 化学原料であり、積極的に利用して有用な材料へと変換できれば無尽蔵な資源としての活用が期待できる。

我々はアルカリ金属塩やオニウム塩などを触媒として用いることで CO₂ とエポキシドが常圧で反応し、対応する環状カーボネートが得られることを見出している (図 11)。最近ではさらなる触媒系の開発によって加熱も不要になった。用いる装置も操作も極めて簡便であり、エポキシドと触媒が入った反応容器に CO₂ の入った風船をつなぐだけである。この反応は様々なエポキシドに適用することができ、たとえば二官能性エポキシドから二官能性環状カーボネートを得ることができる。また、環状カーボネートはアミンと速やかに反応することも明らかにしており、二官能性環状カーボネートとジアミンの反応によって側鎖に水酸基を有するポリウレタンが得られる。これはイソシアネートを用いないポリウレタン合成法という特長をもつ。

CO₂ 排出源は各地いたるところに存在する。工場ボイラやゴミ焼却場などからは高濃度 CO₂ が絶え間なく排出されており、これをエポキシドと触媒が入った反応容器へと導通してモノマーとしてのカーボネートが得られれば新たな CO₂ 削減の形となる。既にプラント設計が進んでおり、近い将来に実現されるであろう。

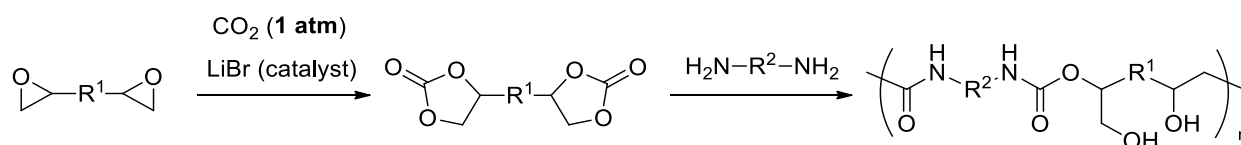
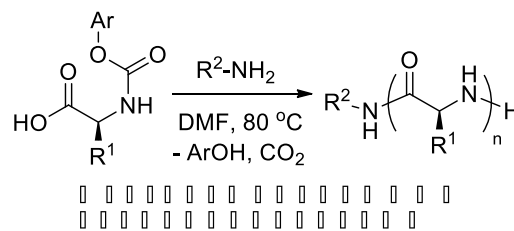


図 11. 二酸化炭素を利用した高分子合成

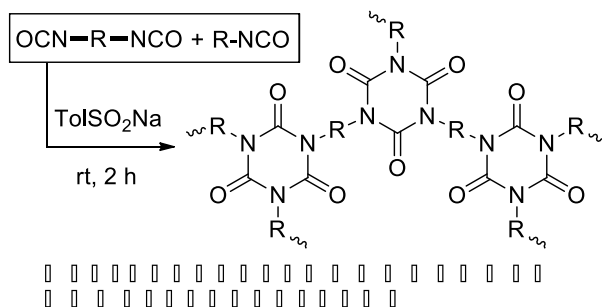
3. 近未来の新材料への期待

最後に、近い将来に新材料として実用化されることを目指し、現在進捗中の研究を紹介する。

一つ目は、新しいポリペプチド合成法に関する研究である。既に NCA のホスゲンフリー合成法を紹介したが、ここで前駆体として用いたウレタン誘導体をアミン存在下で加熱すると直接ポリペプチドが得られることがわかった。(図 1 2) [11]。アミンはポリペプチドの開始末端に導入され、しかもポリペプチドの分子量は仕込み比 ($[\text{ウレタン}]_0/[\text{アミン}]_0$) に比例する。分子量分布は NCA の重合で得られるポリペプチドよりも広いが、合成・保存が容易なウレタン誘導体から簡便にポリペプチドを得る方法として活躍の場があると思われる。



次は、高性能材料を志向した研究である。極めて安定なイソシアヌレート骨格を構成単位とするネットワークポリマーを設計し、これをイソシアナートの環化三量化を利用して合成した。その結果、透明かつ柔軟な材料が得られ、その分解温度は 400 °C を超えることが明らかになった (図 1 3) [12]。



加えて、新しい平衡反応系を利用した架橋-解架橋系の開発も進めている[13,14]。トリカルボニル化合物は水やアルコールと可逆的な付加反応挙動を示すことから、図 1 4 に示すような高分子の架橋とネットワークポリマーの解架橋が可能である。今後、ネットワークポリマーのケミカルリサイクル、解体性接着や自己修復性材料などへの展開を進めていく。

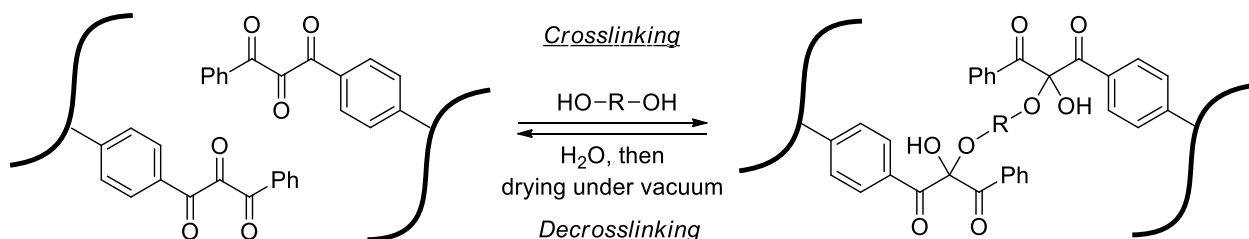


図 1 4. トリカルボニル化合物とアルコールの可逆的付加反応に基づく架橋-解架橋系

この他、以前より我々はラジカル開環重合系を開発してきたが[15]、これを利用した新しい材料の開発が始まっている。また、非収縮性モノマーとして開発してきた双環状化合物[16]を、全く別の観点、即ちリジッドな骨格として利用した機能性材料の開発が進んでいる。

[1] 三田 文雄・遠藤 剛、高分子 **1996**, 45, 128. [2] Endo, T.; Sudo, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 4847. [3] 遠藤 剛・須藤 篤、高分子 **2009**, 58, 411. [4] 遠藤 剛・須藤 篤、未来材料 **2008**, 8, 36. [5] Ohsawa, S.; Morino, K.; Sudo, A.; Endo, T. *Macromolecules* **2011**, 44, 1814. [6] Sudo, A.; Yamashita, H.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 3631. [7] Kudoh, R.; Sudo, A.; Endo, T. *Macromolecules* **2010**, 43, 1185. [8] Koga, K.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 4351. [9] 遠藤 剛・落合 文吾、化学 **2008**, 63, 34. [10] 遠藤 剛・落合 文吾・須藤 篤、未来材料 **2010**, 10, 14. [11] Kamei, Y.; Sudo, A.; Endo, T. *Macromolecules* **2008**, 41, 7913. [12] Moritsugu, M.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 5186. [13] 遠藤 剛・須藤 篤・森野 一英、ネットワークポリマー **2010**, 31, 89. [14] Dei, T.; Morino, K.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 2245. [15] Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 265. [16] 遠藤 剛・須藤 篤、未来材料 **2007**, 7, 26.