

2017年度 修士論文

バイオマス由来モノマーの重合とグラフト反応への応用
Polymerization of monomers derived biomass and application for graft reaction

高知県公立大学法人高知工科大学大学院
工学研究科基盤工学専攻
物質生命システム工学コース

1205001

阿部 高昌

はじめに

本論文は、2016年4月から2018年3月まで、高知県公立大学法人高知工科大学大学院物質生命システム工学コース、杉本研究室において、著者が行った研究について記したものである。

目次

第一章 序論 (研究背景・目的)

1-1 イタコン酸

1-2 天然由来不飽和脂肪酸

第二章 イタコン酸誘導体の重合

2-1 イタコン酸(IA)の溶液重合

2-2 イタコン酸無水物(IAn)の溶液重合

2-3 イタコン酸ジメチル(DMI)の塊状重合と溶液重合、酸素量の影響

2-4 PDMI の加水分解による PIA の合成

2-5 PIA のゲル化と生分解性

第三章 不飽和脂肪酸によるポリオレフィンへのグラフト反応

3-1 不飽和脂肪酸による PP フィルムへのグラフト反応

3-2 不飽和脂肪酸によるプロピレン-1-ブテン-エチレンゴム(PBE ラバー)へのグラフト反応

第四章 セルロースへのアクリル系モノマーのグラフト重合

4-1 セルロースへのアクリル系モノマーのグラフト重合

4-2 SPA-g-セルロースの吸水性

第五章 総括

第六章 実験の部

6-1 機器・測定条件

6-2 実験方法

第七章 参考文献

第八章 謝辞

第一章 序論 (研究背景・目的)

石油化学の発展は我々の生活環境を急速に成長させたが、石油や石炭などの化石原料はいずれ枯渇する資源であり、石油の確保について懸念する必要がある。そのため、石油の代替としてカーボンニュートラルであるバイオマスに注目が集まっている。

本研究ではバイオマス原料としてイタコン酸、セルロース、天然油脂であるリノレン酸、リノール酸、オレイン酸、ウンデセン酸の有効利用について検討を行った。

1-1 イタコン酸

イタコン酸は、発酵法によって得られるバイオマスであるため印刷用のインキや歯科用セメント、酸味料、工業用セメントの原料など安全性の高い物質として評価されている。

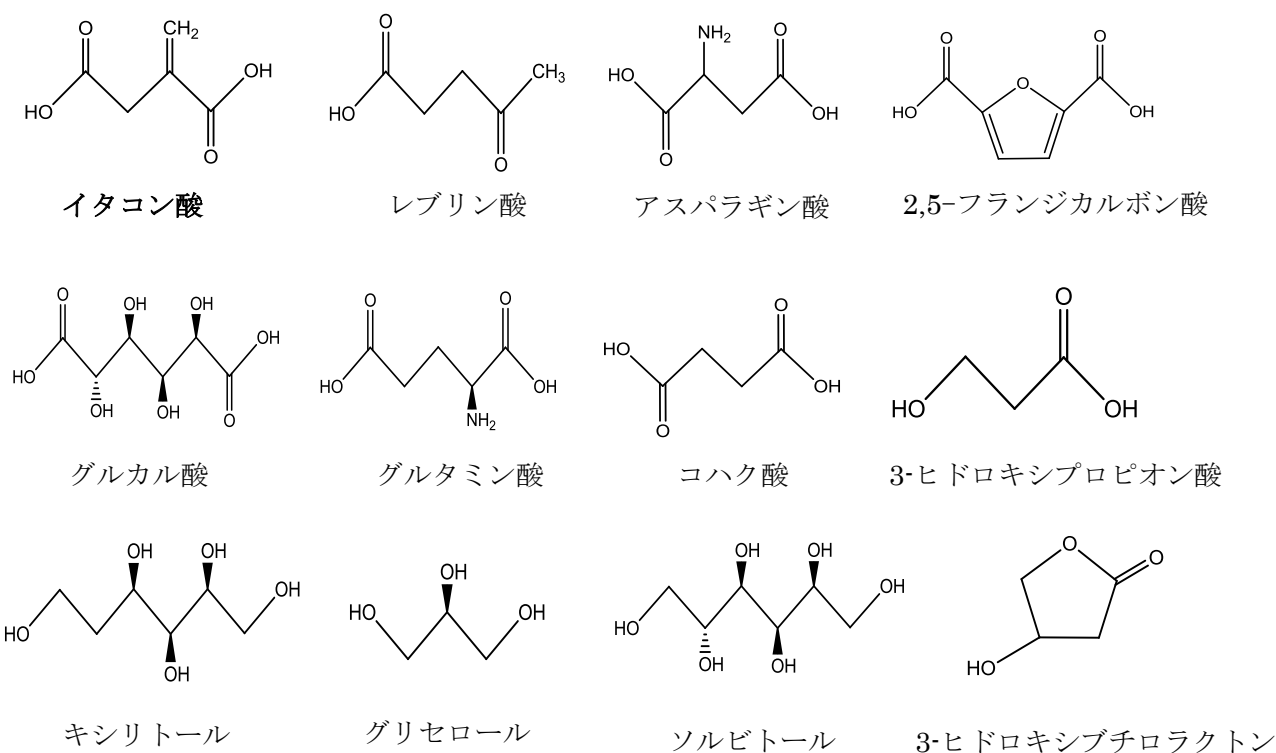


Fig 1. バイオベース由来の基幹化学物質

Fig 1.は米国エネルギー省が提案した十二種類のバイオベース由来の基幹化学物質である。

これらの中で唯一、不飽和結合であるビニリデン基を有するイタコン酸に注目した。他のビニリデン化合物同様に、イタコン酸もラジカル重合が可能なのではないかと考えられる。

イタコン酸の文献と当研究室での研究

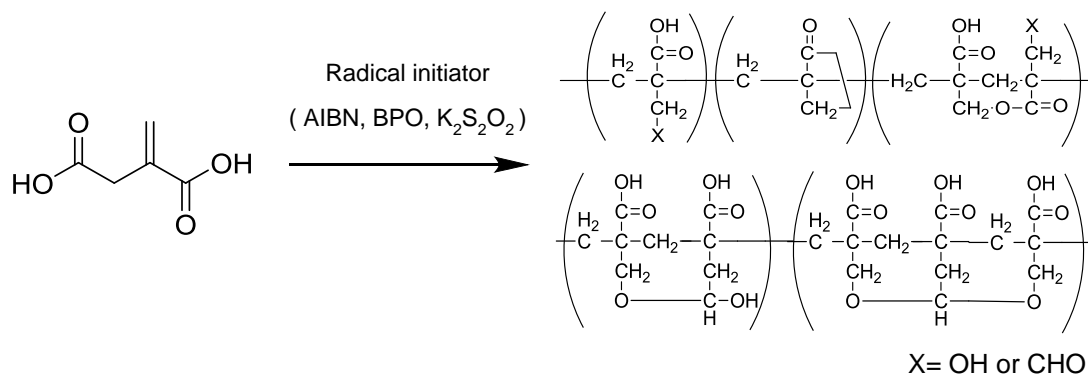


Fig 2. 従来技術によるポリイタコン酸の構造

イタコン酸の単独重合に関する文献では AIBN (アゾイソブチロニトリル)、BPO (過酸化ベンゾイル)、K₂S₂O₈ (ペルオキソ二硫酸カリウム) などのラジカル開始剤を用いて、様々な条件下で重合が検討されていた。しかしながら、どの重合条件においても高温重合のため分子内架橋反応や分子内連鎖移動反応が起こり、Fig 2.に示すような複雑な構造の生成物を与えることが報告されている。

一方、当研究室でのこれまでの研究で TBB (トリブチルボラン) と酸素を開始剤に用いることでイタコン酸及びその酸誘導体を比較的、低温で重合できることを報告している。しかし、詳細な検討は行われていない。そこで、TBB と酸素を開始剤とする比較的低温でのイタコン酸及びイタコン酸誘導体の重合を詳細に検討することを目的として本研究を行った。

1-2 天然由来不飽和脂肪酸

動植物の脂肪に多く含まれる不飽和脂肪酸は、不飽和結合の位置や立体構造により、脂肪の融点や沸点、流動性などの特性に変化を与えることが知られている。これにより、動植物は厳しい環境の中でも生命活動を行うことができ、それぞれの特性に合わせて食・調理用や加工用または潤滑剤や燃料として幅広い用途に用いられる重要な原料である。

不飽和脂肪酸の中でも代表的なオレイン酸は動物性脂肪、植物油に多く含まれており、身近なものとしてオリーブ油やチョコレートなどの食品に含まれている。工業的な用途として、クリームやローションといった人肌に触れる化粧品の原料として用いられている。また、ケマンソウ科や地衣類から得られるフマル酸は、ポリエステル原料や食品添加物などに幅広く使用されている。

さらに、生体内では活性酸素と反応する脂質過酸化反応により、アルデヒド類やアルコール類、カルボン酸類、2量体・3量体などを生成し、細胞膜などの酸化防止に寄与していることが知られている。これは不飽和脂肪酸が持つ不飽和結合に隣接するメチレン基が反応性の高い水素を有することに起因する。この水素が活性酸素と反応することでラジカル反応が開始される。

1990年代以降、地球温暖化対策としてバイオマスエネルギーが注目され、そのひとつである生物由来のバイオディーゼルは年々利用が拡大している。そのため不飽和脂肪酸を含む植物油の生産量は年々増加しており、天然由来の資源の有効利用が求められている。

ポリプロピレンフィルム (PP)

ポリプロピレンは高強度かつ防湿性、耐薬品性を有しており、汎用プラスチックの中でも高い融点を持つことから幅広い用途に用いられるが、分子構造内に極性を有した構造を持たない。そのため低い塗装性、接着性を示すことが知られている。また極性を有した構造を持つポリマーとの相溶性が悪いため相分離が起き、ポリマーアロイにしたときに強度などの物性が低下してしまうという問題点がある。しかし、ポリプロピレンの分子構造内に極性を有する分子構造を導入することができれば、物性を保持したまま塗装性や接着性、相溶性を改善することができるので、ポリプロピレンの高機能化による用途の拡大が考えられる。

ポリプロピレンの表面に極性基を導入する方法として過去には硝酸などの化合物を用いた処理が採用されていたが、最近ではフィルム表面をプラズマ状態にすることで、ラジカルを発生させる物理的処理によるものが採用されている。以下の3つの方法はその物理的処理による官能基の導入手法である。

- (1) コロナ放電処理法・・・大気中でコロナ放電を行い、局所的に表面改質する方法
- (2) 火炎処理法・・・表面を2000度の表面温度の炎で炙り、表面改質する方法
- (3) UVオゾン法・・・フィルム表面及び空気中の分子の結合を切断することで表面改質する方法

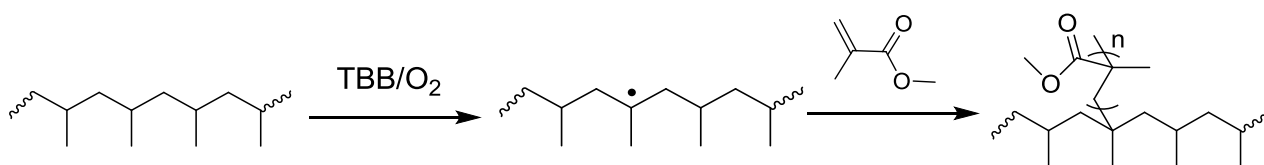
(1)のコロナ放電処理法は大気中の電極間にフィルムを置き、電極間に数十キロボルトの交流電圧をかけて放電させるものであり、3つの方法の中でも最も広く研究、採用されている。この放電により、大気中の酸素などが電離・解離を起こし、フィルム表面上ではラジカルが発生することで官能基をフィルム上に修飾する。しかし、大気中で放電を行うことで人体に有害であるオゾンやノックスなどの物質を生成してしまう。また、表面改質の効果は時間とともに低下することも問題点として挙げられる。

(2)の火炎処理法はバーナーを用いて、表面温度 2000 度近い炎でフィルムの表面を炙る方法である。この方法によるフィルムの表面改質効果は、コロナ処理程ではないものの装置が簡単であることと一方からの放射のみで行えるという特徴がある。そのためボトルなどの複雑な形状にも利用することができるが、表面改質効果が(1)に比べて低いこと、高温での処理のため素材が熱変形するおそれがある。

(3)の UV オゾン法は低圧水銀ランプを用いて、UV を素材に照射する方法であり、表面改質効果がコロナ処理に近いものが得られる。大気中で行える方法であり、表面の洗浄も行えるという利点がある。しかし、(1)に比べて処理に時間がかかることと素材内部の分子が切断されるおそれがある。

これら 3 つの物理的処理に共通する問題点として、表面改質効果が時間とともに低下する問題があり、表面改質の劣化防止が求められている。この課題の解決策として、ポリプロピレンと極性基を有するモノマーとの共重合体を合成するなどの化学的処理が考えられる。

当研究室のこれまでの研究



Scheme 1.

当研究室では TBB と酸素を開始剤に用いて PP などのポリオレフィンにビニル基を有する MMA (メタクリル酸メチル) などのビニルモノマーをグラフト重合できることを見出している。これまでの研究結果から、ポリオレフィンに極性基を有するモノマーをグラフト重合させることでポリオレフィンの表面を改質し、ポリオレフィンに新たな機能性を持たせる方法として有用であることを示している。

一方、共重合モノマーとして使用する MMA などは原油などの化石燃料由来であり有限な資源であるため、今後の循環型社会実現に向け持続可能な資源であるバイオマスの有効利用が求められている。比較的安価で大量に入手することが可能なバイオマス由来の化合物である不飽和脂肪酸は長鎖アルキル構造であり、また末端や内部に不飽和結

合を有するためポリマー合成が難しく、その応用が限られている。すなわちラジカル重合ではアリル位の共鳴安定性のためアリル位で発生したラジカルが転移反応を起こし非局在化が起こり、安定化することで反応が連鎖的に進行しないため2量体、3量体のオリゴマーしか得られない。また序論で述べたように脂質過酸化反応に似た反応が起こることで比較的安定な2量体や3量体が生成されることも原因のひとつとして考える。

このような不飽和脂肪酸の性質をふまえて、本研究では不飽和脂肪酸のポリマー合成への応用を目的として不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸誘導体を用いてポリオレフィンとのグラフト反応の検討を行った。

不飽和脂肪酸やその誘導体をポリオレフィンにグラフトさせることができれば、ポリオレフィンの低い塗装性・接着性を改善することが可能になると考え、これまでの先行研究の知見を活かして、TBBと酸素をラジカル開始剤とするポリオレフィンへの不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸誘導体のグラフト反応を検討した。

第二章 イタコン酸誘導体の重合

2-1 イタコン酸(IA)の重合

IAの重合では溶媒として水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、THF(テトラヒドロフラン)、1,4-ジオキサンを用い、反応温度、反応時間を変えて検討を行った。その結果、水溶媒中、60°Cで45時間、重合した場合にのみ、アセトン沈殿によって重合体が得られた。重合体は、淡桃色の固体で水などの極性溶媒に可溶であった。その重合体の¹HNMRとIRスペクトルの結果を以下に示す。

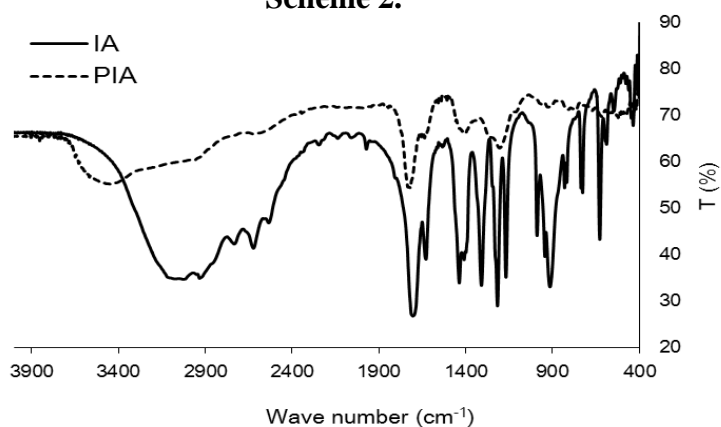
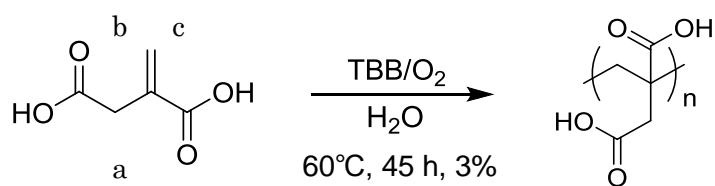


Fig 3. IAの重合体とIAのIRスペクトル比較

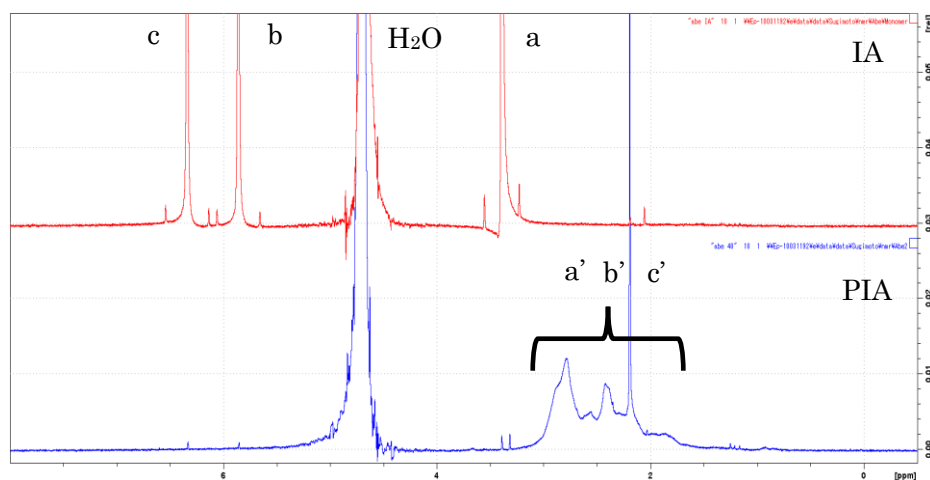


Fig 4. IAの重合体とIAの¹HNMR比較

IR スペクトルの結果から、重合体では 1600cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{C}$ の吸収ピークの消失を確認した。また、 ^1H NMR からは c と b に対応したビニリデン基のプロトンのピークが消失していたため IA の重合体であることを確認した。さらに、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) 分析により三量体程度のオリゴマーであるとわかった。

オリゴマーしか得られなかった理由として、反応系内の脱気が不十分であり、過剰の酸素が存在していたため、開始剤の活性が下がったと考える。また、開始剤とモノマーのカルボキシル基との副反応が起こり、ポリマーの成長反応が優先的に起こらなかったと考えられる。

この結果から、二つのカルボキシル基が脱水して環状になったイタコン酸無水物(IA_n)の単独重合を検討した。

2-2 イタコン酸無水物(IA_n)の重合

IA_n はエーテル系の溶媒にしか溶解しないため 1,4-ジオキサンを溶媒として重合検討した。はじめに 50°C で 24 時間反応させ、アセトン沈殿によって重合体と思われる白色の固体を得た。その重合体の ^1H NMR と IR スペクトルの結果を以下に示す。また反応温度を、 23°C 、 50°C 、 80°C で変えた場合の時間変化による収率の結果も示す。

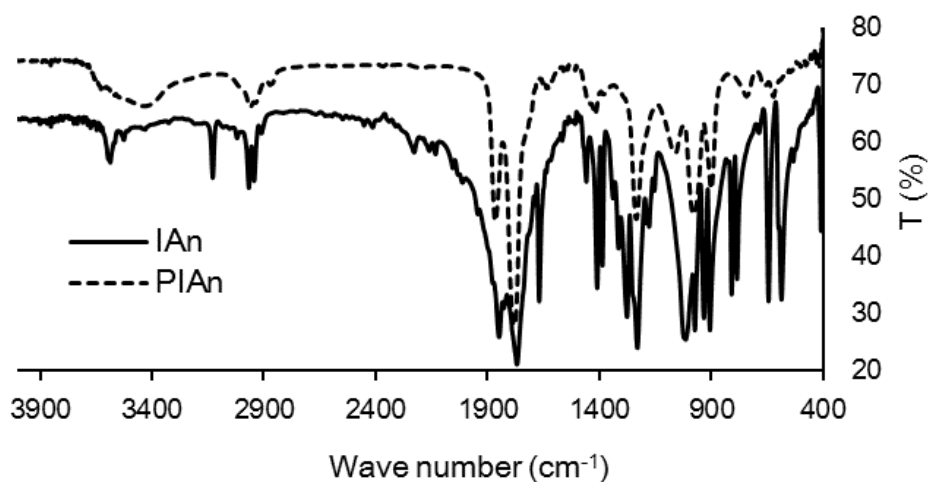
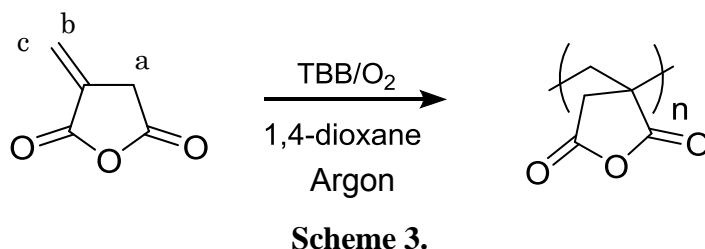


Fig 5. IA_n の重合体と IA_n の IR スペクトル比較

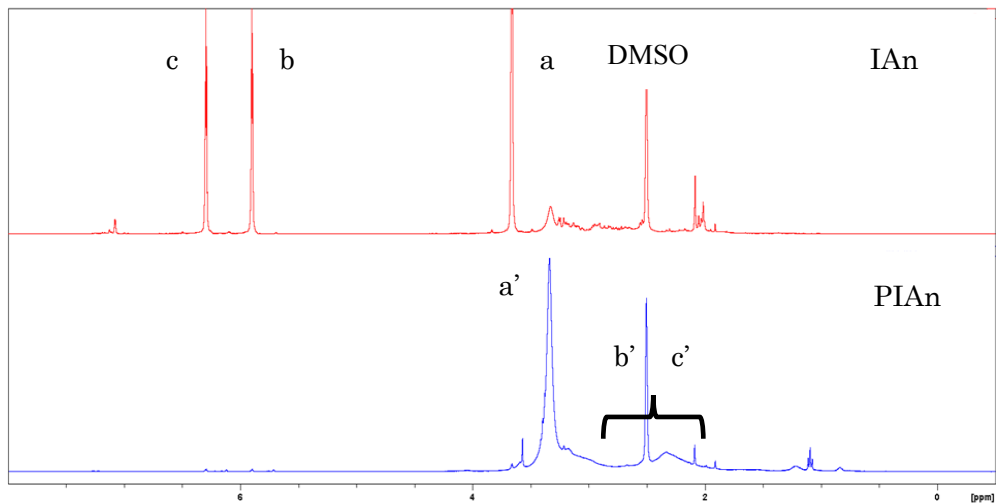


Fig 6. IAn の重合体と IAn の ^1H NMR 比較

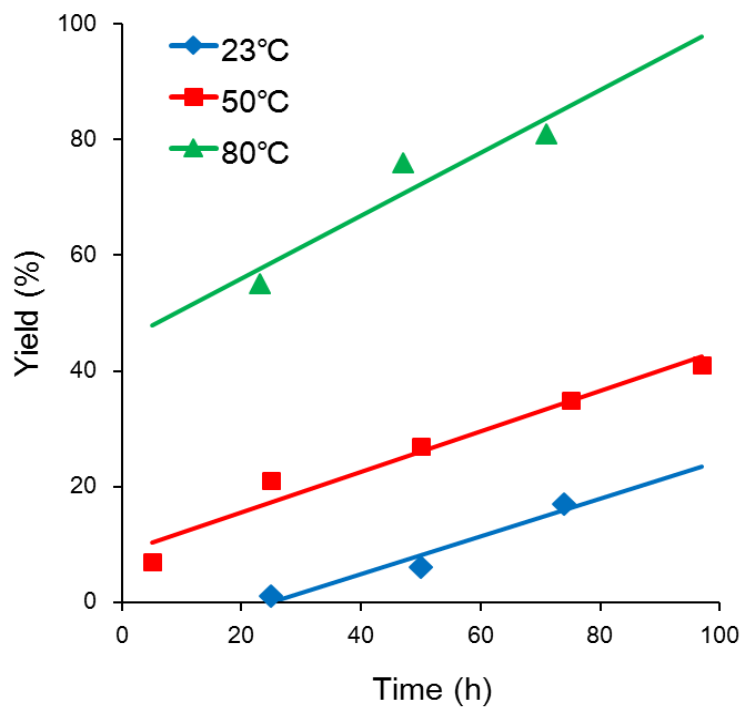


Fig 7. IAn の溶液重合、温度変化による収率の変化

IR スペクトルから、イタコン酸の重合体と同様、 1600cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{C}$ の吸収ピークの消失、 ^1H NMR からは c と b に対応したビニリデン基のプロトンのピークが消失し、IAn の重合体であると確認した。無水物では長時間の重合によって収率が向上した。また、GPC

分析により数量体のオリゴマーであることがわかった。

IA を IAn に変えることでカルボキシル基と開始剤との副反応を減らし、収率を向上させることができたと考える。また、反応系をアルゴン置換したことで開始剤の活性が下がらなかったと考えられる。さらに、連鎖移動反応などの副反応を抑えるため、IA のカルボキシル基をメチルエステルに置換したイタコン酸ジメチル(DMI)の重合を検討した。

2-3 イタコン酸ジメチル(DMI)の塊状重合と溶液重合による溶媒効果、酸素量の影響

開始剤とモノマーのモル比を 1 : 35、反応温度 80°C で塊状重合を行ったところ、反応時間が 10 時間を経過したあたりから、粘度の上昇に伴って攪拌が停止した。そこで溶液重合での検討を行った。溶媒として水、ヘキサン、トルエン、1,4-ジオキサンを用いた。その結果を以下に示す。また、得られた重合体の IR スペクトル、¹HNMR の結果も示す。

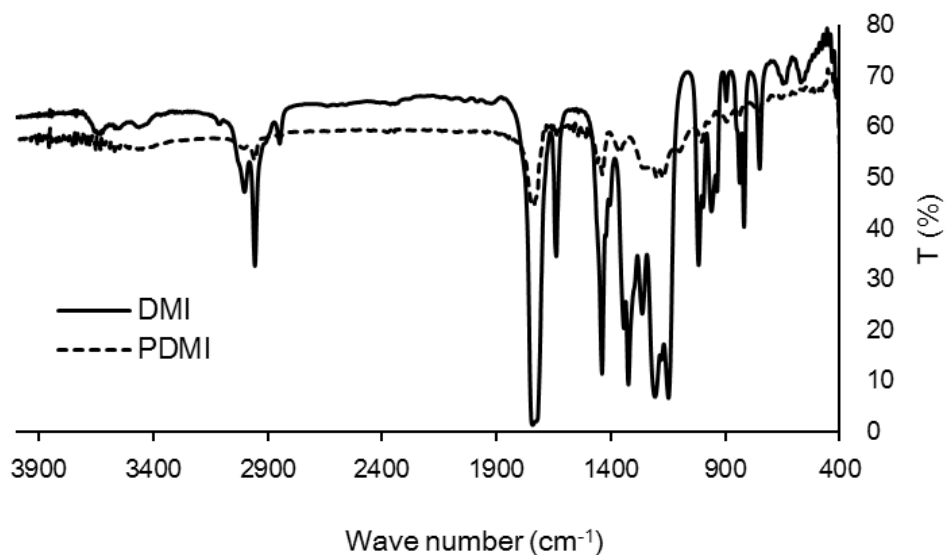
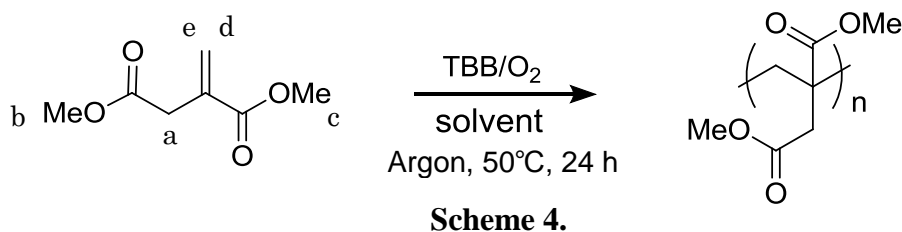


Fig 8. DMI の重合体と DMI の IR スペクトル比較

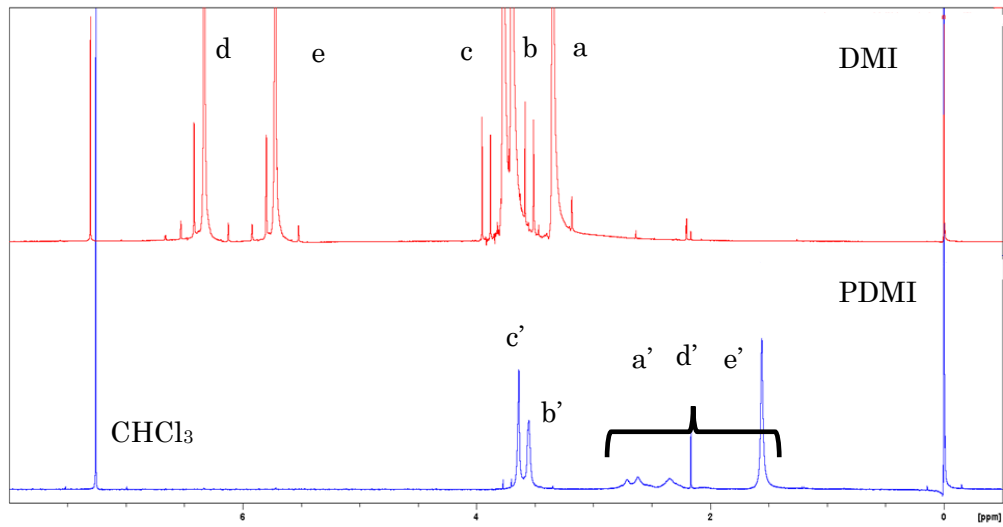


Fig 9. DMI の重合体と DMI の ^1H NMR 比較

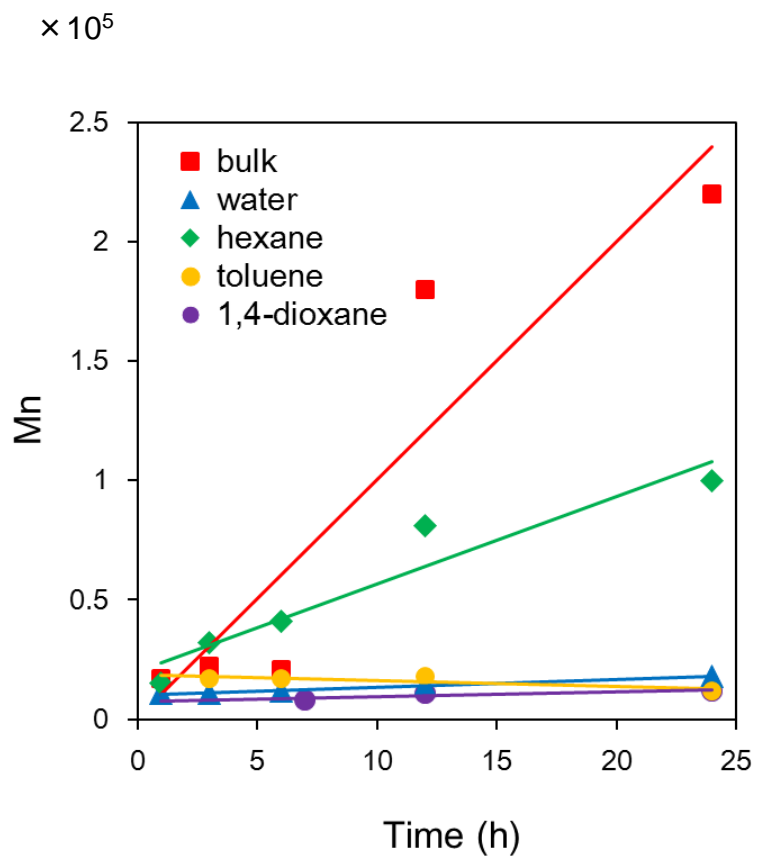


Fig 10. DMI の溶液重合 (Mn)

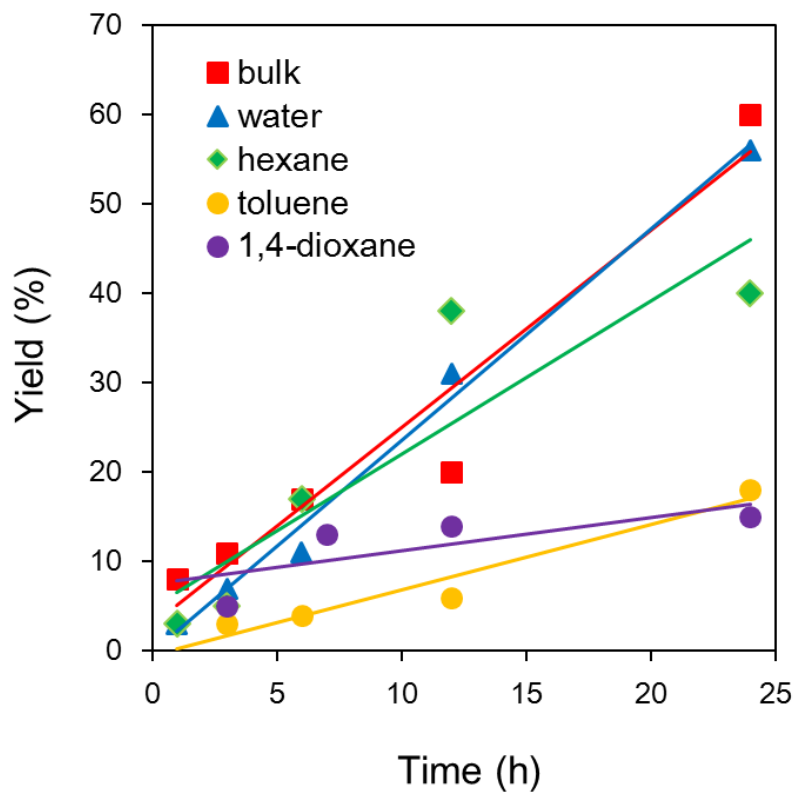


Fig 11. DMI の溶液重合 (収率)

IR スペクトルの結果から、 1600cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{C}$ の吸収ピークの消失、 ^1H NMR からは e と d に対応したビニリデン基のプロトンのピークが消失し、DMI の重合体であると確認した。また、b' と c' のメチルエステルのプロトンのピークは同条件で開始剤のみを BPO や AIBN に変更した場合には b' のピークは見られなかったため、TBB と酸素を開始剤に用いることで分子内架橋反応等を抑制できたと考えられる。

DMI の溶液重合の結果、収率は塊状重合、水、ヘキサン溶媒中での重合が高く、数平均分子量は塊状重合、ヘキサン溶媒中での重合となった。しかし、塊状重合では反応の制御ができていないため、収率が高いが分子量分布は広い値をとっていた。水溶媒中での収率が高い理由として、ヒドロキシラジカルや水素ラジカルの発生が原因と考える。ヘキサン溶媒中の重合では 24 時間で収率が 40% を超え、数平均分子量 (M_n) も 10 万程度と高い値を示した。また、分子量分布も 2.0~3.0 と比較的狭い値となった。イタコン酸の置換基をメチルエステルに変換することで成長ラジカルが置換基共鳴によって安定化され、DMI では分子量が向上したと考える。

DMI の溶液重合における酸素量の影響

高分子量の PMDI が得られたため、反応に適した酸素量を調べるため簡易的な実験を行った。(A)~(C)の酸素量の異なる条件で DMI の塊状重合を試みた。その結果を以下に示す。

- (A) 溶存酸素のみを含むモノマーを使用する条件
- (B) エアバブリングして過剰に空気を吹き込んだモノマーを使用する条件
- (C) アルゴン雰囲気下で脱気したモノマーを使用する条件

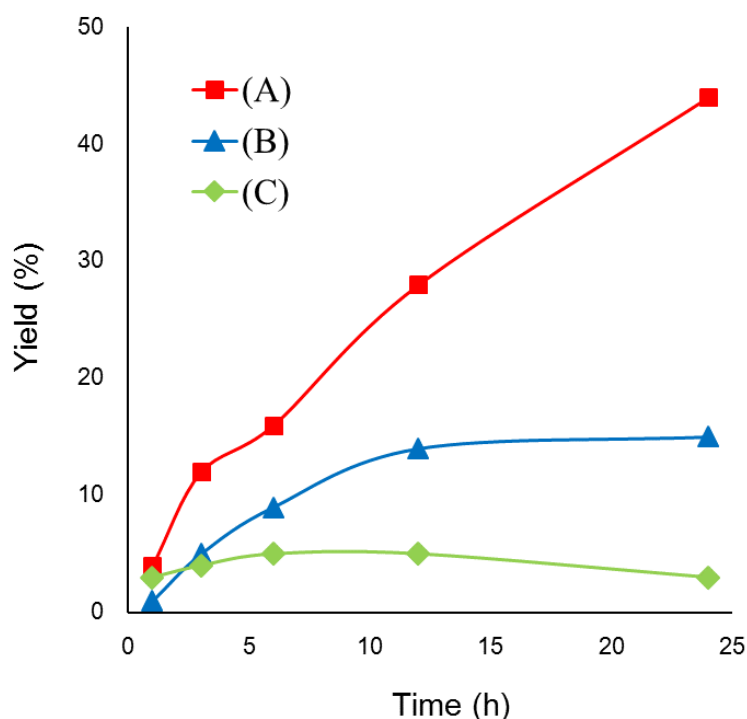


Fig 12. DMI の塊状重合、酸素量の影響

(A)の条件では時間に比例して収率は増加した。(B)の条件では15分を超えたあたりから、酸素量が多いためにラジカルが失活し、重合が停止したと考える。また、(C)の条件では反応系中に含まれる微量の酸素と反応して数%の収率が得られたと考える。以上の結果より、TBB を用いた重合では、モノマーの溶存酸素量程度で十分に重合が進行することが明らかとなった。

2-4 PDMI の加水分解による PIA の合成

PDMI の加水分解を行い、PIA の合成を試みた。PDMI をアセトニトリル中で水酸化ナトリウムを加え、加水分解してナトリウム塩とした後、塩酸で完全に中和した。その後、セルロースチューブを使い、浸透圧によって低分子量体と塩を全て除去した。得られた PIA の IR スペクトルと ^1H NMR の結果を以下に示す。

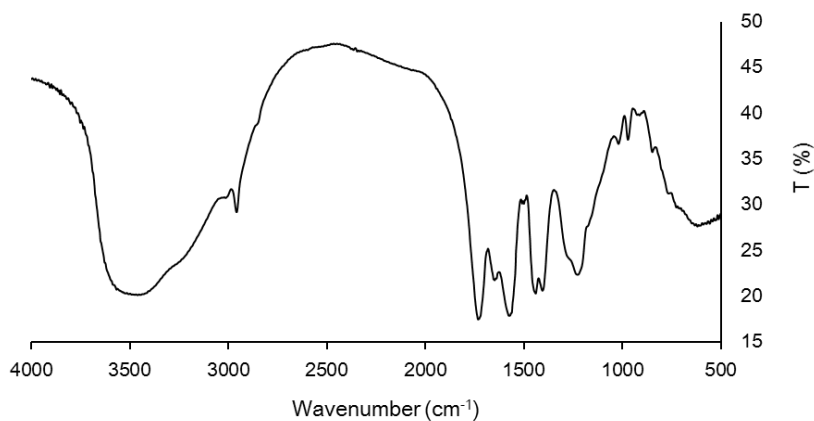
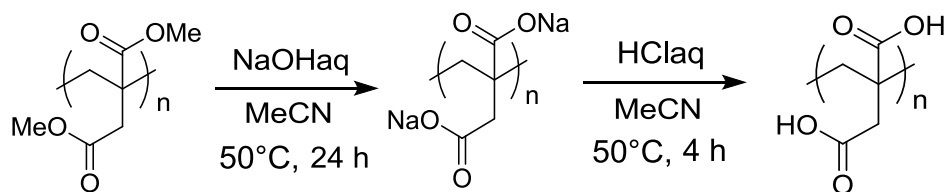


Fig 13. PIA の IR スペクトル

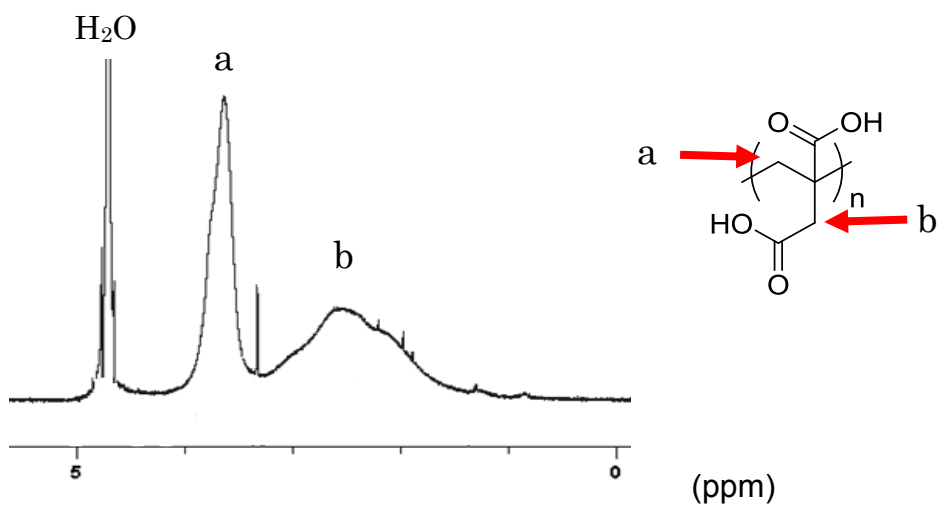


Fig 14. PIA の ^1H NMR (0-2ppm)

IR スペクトルの結果から水酸基とカルボニル基の吸収ピークをそれぞれ確認できた。また ^1H NMR から、a と b に対応するプロトンのピークが確認できた。さらに、a と b の積分比はほぼ等しい事から、分子内架橋反応等が起こっていない単純な構造のポリマーが得られたと考えられる。

2-5 PIA のゲル化と生分解性

PIA の性質を調べるため、金属イオンによる架橋ゲル化を試みた。PIA を水に溶解させた後、架橋剤として CaCl_2 , $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を加えてゲル化の有無を確認した。その結果、 Ce^{4+} を添加した場合にのみ、以下のように金属イオンによる架橋が起こり、ゲル化が見られた。

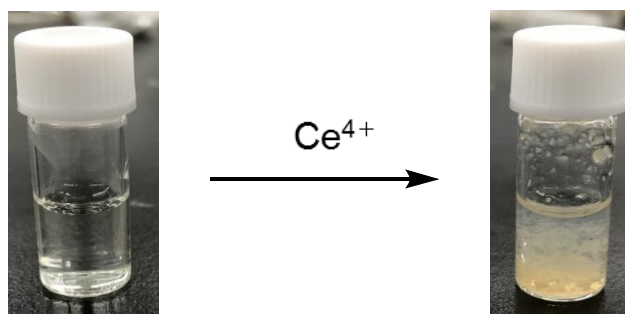
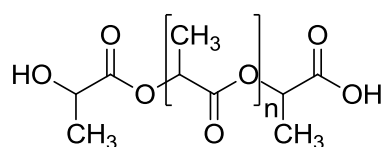


Fig 15. 金属イオンによる PIA 架橋前と架橋後の変化

Ce^{4+} を添加した場合にのみ、ゲル化した理由として金属イオンの価数の影響が大きいと考えられる。価数の高い金属イオンでなければポリマー鎖間で架橋が起こるには弱いため、ゲル化が見られなかったと思われる。

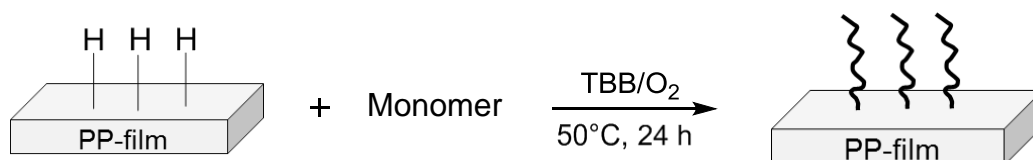
PIA の生分解性については分析を外部の研究機関に委託した。その結果、ポリ乳酸 (PLA) の半分の速度で生分解されることが明らかとなった。PLA と PIA の生分解性の違いは主鎖の酸素原子の有無にあると考える。一般的な生分解性ポリマーである PLA は、温度や湿度、pH などの影響を受け、加水分解される。その後、ポリマー鎖が短くなったところで、微生物により生分解される。一方で PIA の場合は主鎖が C-C 結合から成るため PLA に比べ、2 倍の分解速度が必要になったと考えられる。

PLA

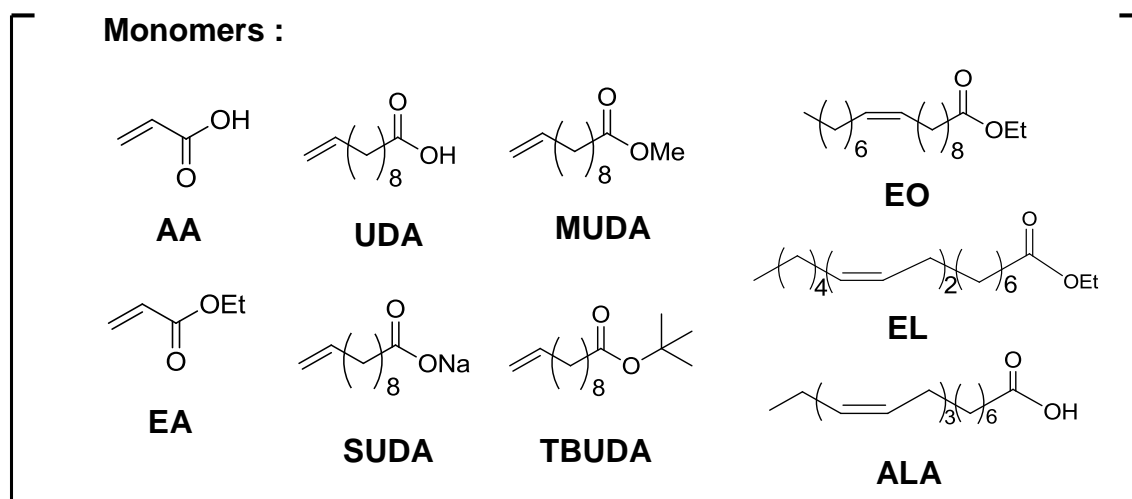


第三章 不飽和脂肪酸によるポリオレフィンへのグラフト反応

4-1 不飽和脂肪酸による PP フィルムへのグラフト反応



Scheme 6.



PP フィルムへの不飽和脂肪酸のグラフト反応において、モノマーの炭素鎖の長さやオレフィンの位置や数、官能基の違いによって反応性がどう変化するかを明確にするため、共役ビニルモノマーであるアクリル酸(AA)、アクリル酸エチル(EA)、不飽和脂肪酸の末端オレフィンとしてウンデセン酸(UDA)、ウンデセン酸メチル(MUDA)、ウンデセン酸ナトリウム(SUDA)、ウンデセン酸 Tert-ブチル(TBUDA)、内部オレフィンとしてオレイン酸エチル(EO)、リノール酸エチル(EL)、リノレン酸(ALA)を用いてグラフト反応を検討した(Scheme 6)。その結果を Table 1.に示す。

Table 1. 不飽和脂肪酸による PP フィルムへのグラフト反応結果

Entry	Polymer	Monomer	Mole ratio TBB : M	Solvent	Soaking time (h)	IR peak (C=O peak)
1	PP-film	AA	1 : 146	EtOH	-	○
2	PP-film	EA	1 : 92	EtOH	-	○
3	PP-film	UDA	1 : 3	hexane	0.5	×
4	PP-film	SUDA	1 : 50	H2O/hexane	-	×
5	PP-film	MUDA	1 : 45	hexane	-	×
6	PP-film	TBUDA	1 : 36	hexane	-	×
7	PP-film	ALA	1 : 33	hexane	-	×
8	PP-film	EL	1 : 10	hexane	0.5	○
9	PP-film	EL	1 : 1	hexane	0.5	○
10	PP-film	EO	1 : 10	hexane	0.5	○
11	PP-film	EO	1 : 1	hexane	0.5	○

IR スペクトルから 1700cm^{-1} 付近にモノマー由来のカルボニル基の吸収ピークが見られ、AA, EA, EL, EO のグラフトを確認した。しかし、ウンデセン酸及びウンデセン誘導体のグラフトは見られなかった。その理由として末端のオレフィンが官能基に引き寄せられ、環状になっていることが原因だと考えられる。そこでエステル置換基に嵩高い Tert ブチル基を導入したが、その程度の嵩高さでは環状になることを阻害できなかったと考えられる。次に Entry 1, 2, 9, 10, 11 の IR スペクトル結果を示す。

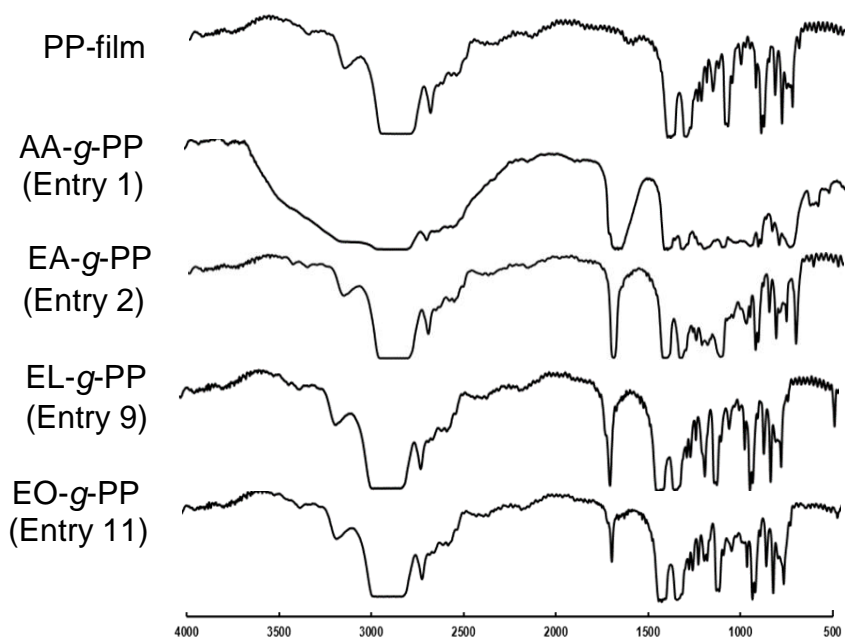


Fig 16. PP フィルムと Entry1, 2, 9, 11 の IR スペクトル比較

次に IR スペクトルの結果から、グラフトが確認された、Entry1, 2, 9, 11 のフィルムを用いて、分散染料による染色実験を行い、モノマーと PP フィルムが化学的に結合していることを確認した。その結果を以下に示す。

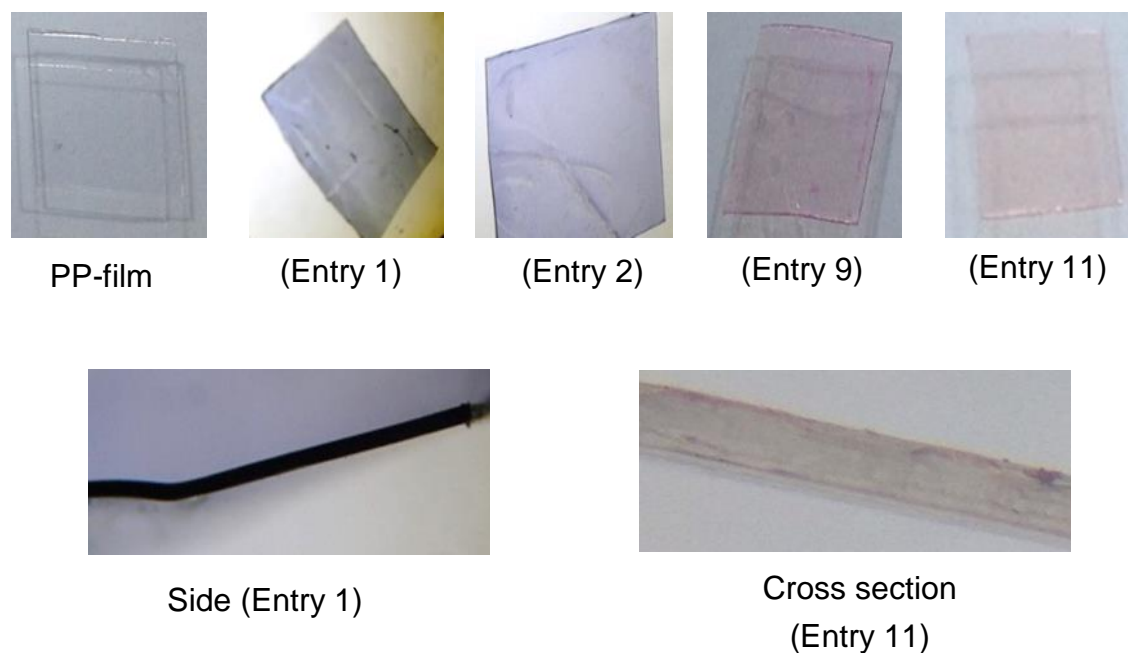
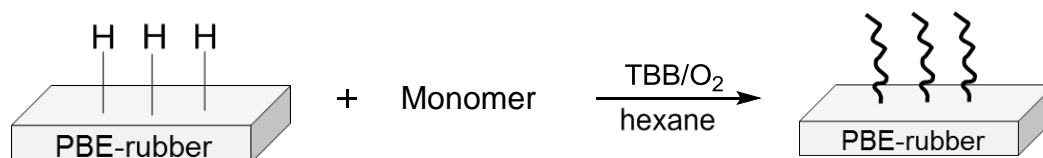


Fig 17. PP フィルムと Entry1, 2, 9, 11 の染色結果

染色実験の結果から、グラフト生成物では染色が可能であった。しかし、フィルムの表面と側面は染色されたが、内部までの染色は見られなかった。その理由として PP フィルムの結晶性が高いため、内部まで開始剤が浸透しなかったことが原因だと考えられる。次に、均一系でのグラフト反応を行うため、ポリオレフィン系を PBE ラバーに変更してグラフト反応を試みた。

3-2 不飽和脂肪酸によるプロピレン-1-ブテン-エチレンゴム(PBE ラバー)へのグラフト反応



Scheme 7.

PP フィルム同様、モノマーとして不飽和脂肪酸及びその誘導体を用いてグラフト反応を行った(Scheme 7.)。その結果を Table 2. に示す。

Table 2. 不飽和脂肪酸による PBE ラバーへのグラフト反応結果

Entry	Polymer	Monomer	Mole ratio TBB : M	Temp (°C)	Reaction time (h)	IR peak (C=O peak)
12	PBE-rubber	UDA	1 : 10	50	24	×
13	PBE-rubber	UDA	1 : 3	70	24	×
14	PBE-rubber	UDA	5 : 1	50	24	×
15	PBE-rubber	MUDA	1 : 3	50	24	×
16	PBE-rubber	TBUDA	1 : 3	50	24	×
17	PBE-rubber	EL	1 : 3	50	3	○
18	PBE-rubber	EO	1 : 3	50	3	○

均一系の反応においても UDA 及びその誘導体のグラフトを確認できなかった。UDA の置換基と TBB が無機エステルを生成することを考え、モノマーに対して TBB を過剰に加えたがグラフトの進行が見られなかった。一方で、PP フィルムと同様、PBE ラバーでも EL、EO のグラフトが確認できた。次に Entry17, 18 の IR スペクトルと染色実験の結果を示す。

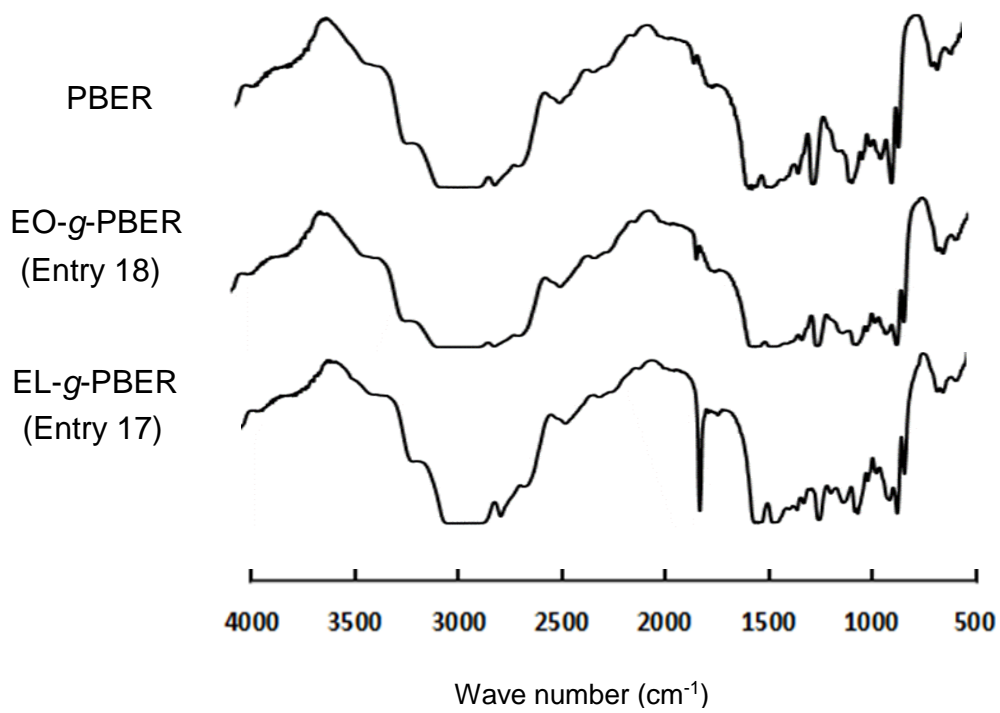


Fig 18. PBE ラバーと Entry17, 18 の IR スペクトル比較



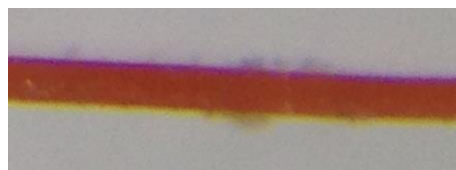
PBER



(Entry 18)



(Entry 17)



Cross setion (Entry 17)

Fig 19. PBE ラバーと Entry17, 18 の染色結果

IR スペクトルから 1700cm^{-1} 付近に EO、EL 由来のカルボニル基の吸収ピークが見られた。また、染色実験により十分に内部まで染色できた。さらにオレフィンの数が多いほどカルボニル基の吸収ピークが強く、染色結果からもわかるように、多くのモノマーがグラフトした。

第四章 セルロースへのアクリル系モノマーのグラフト重合

4-1 セルロースへのアクリル系モノマーのグラフト重合

セルロースに対してより多くのモノマーをグラフト重合させるため、表面積の大きい、 $38\mu\text{m}$ (400mesh) のセルロースパウダーを用いた。また、モノマーに DMI、アクリル酸メチル (MA)、アクリル酸 (AA) を使い、反応系中のラジカル濃度を上げるため、水中でのグラフト重合を試みた(Scheme 8.)。その結果を Table 3.に示す。

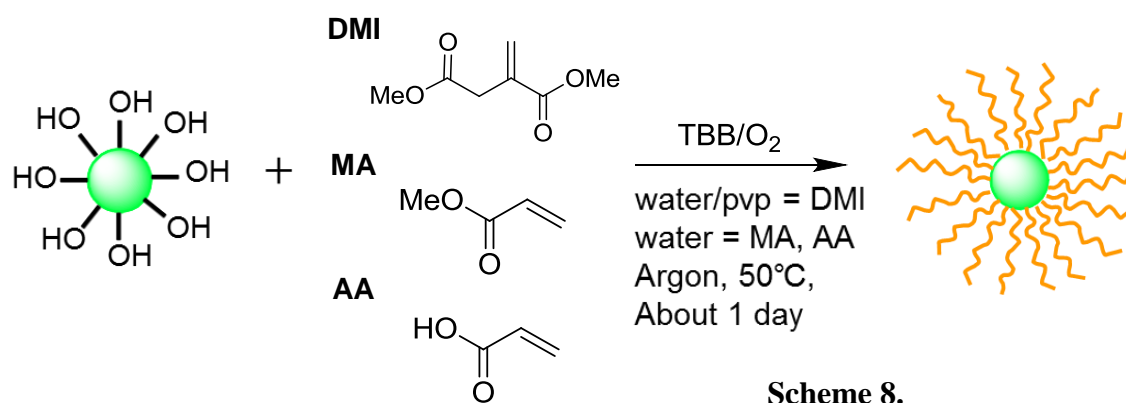


Table 3.

Entry	Monomer	Mole ratio TBB : M	Soaking time (h)	Reaction time (h)	Homopolymer		IR peak (C=O peak)
					Mn	Yield (%)	
1	DMI	1 : 25	1.5	18	12,000	2	×
2	DMI	1 : 5	0.5	20	320,000	3	×
3	DMI	1 : 2	0.5	22	240,000	7	×
4	MA	1 : 25	0.5	22	460,000	18	○
5	MA	1 : 10	0.5	22	460,000	20	○
6	MA	1 : 5	0.5	25	780,000	24	○
7	MA	1 : 2	1	22	680,000	33	○
8	AA	1 : 2	0.5	22	-	-	×

IR スペクトルから 1700cm^{-1} 付近に MA 由来のカルボニル基の吸収ピークが見られ、グラフトを確認した。DMI はホモポリマーを回収できたが、グラフトは見られなかった。DMI は、ビニリデン化合物であるため、置換基の立体障害によってグラフト反応が進行しにくかったと考える。AA ではカルボキシル基と開始剤が反応し、無機エステルを生成したことが原因だと考える。また、ホモポリマーは少量得られたが、回収できるほどの量ではなかった。次に Entry4~7 の IR スペクトルの結果を示す。

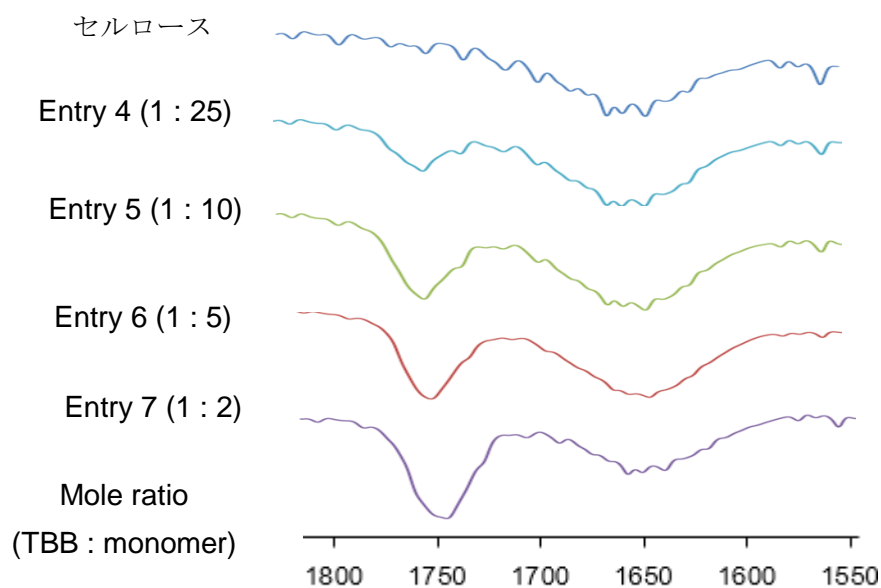


Fig 20. セルロースと Entry4~7 の IR スペクトル比較 (1550~1800cm⁻¹)

開始剤濃度を上げることでカルボニル基の吸収ピークが強くなり、グラフト量の増加を確認した。系中のラジカル濃度の上昇に伴い、セルロースパウダー表面のラジカルの発生量が増え、グラフト量の増加に繋がったと考える。一方で開始剤を加えた後のラジカルを発生させる時間を変更しても、グラフト量に変化は見られなかった。

4-2 SPA-g-セルロースの吸水性

グラフト量の一番多かった Entry7 の PMA-g-セルロースに過剰の水酸化ナトリウムを加え、ナトリウム化し、吸水性の評価を行った。その結果を以下に示す。

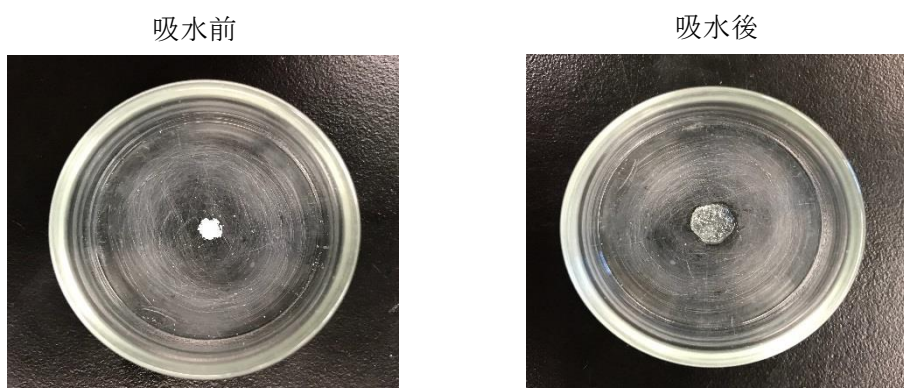


Fig 21. 吸水前後での SPA-g-セルロースの膨潤の様子

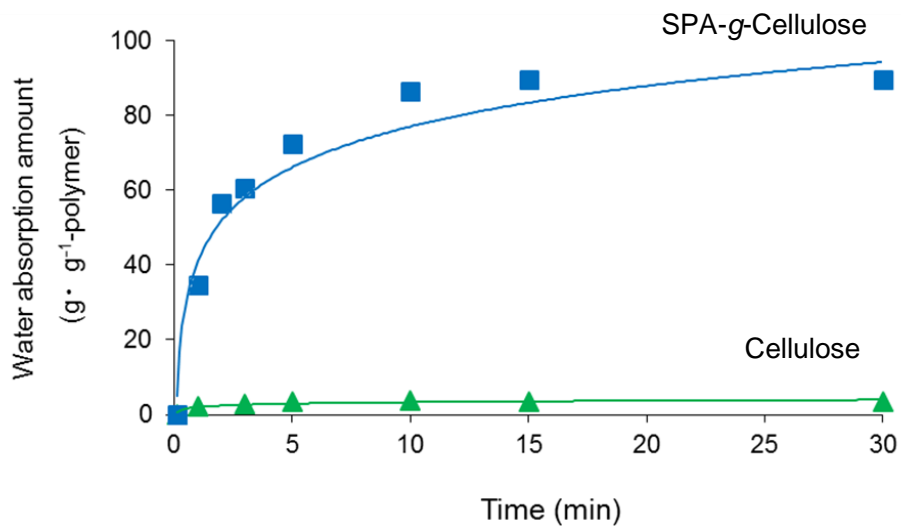


Fig 22. セルロース（濾紙）と SPA-g-セルロースの吸水性比較

SPA-g-セルロースは 10 分程度で自重の約 100 倍程度の吸水量を示した。また、Fig 21. のように膨潤が見られた。この吸水量から、セルロースにグラフト重合している PMA はホモポリマーと同程度の分子量を有すると考えられる。

第五章 総括

イタコン酸誘導体を TBB と酸素を開始剤に用いて重合性の検討を行った結果、DMI をヘキサン溶媒中で重合し、加水分解することで高分子量のポリイタコン酸を合成することができた。IA 及び IAn の重合ではオリゴマーを得ることしかできなかつたが無水物にすることで収率を向上させることができた。DMI の重合では置換基の共鳴安定化によって成長ラジカルが安定化され、重合速度は遅いが数平均分子量 20 万程度のポリマーを得ることができた。また、PDMI の ^1H NMR の結果から、架橋構造などを含まない単純な構造の重合体が得られたことを確認した。おそらく、TBB を用いることによって低温で反応が進行し、分子内架橋反応等を抑制できたと考えられる。PDMI を加水分解して合成した PIA は Ce^{4+} によって架橋が起り、ゲル化を確認できた。さらに、PLA の半分の速度で生分解されることが分かった。今後は PIA に架橋を導入し、新たな吸水性高分子としての利用が期待できる。

TBB と酸素を開始剤に用いて PP フィルムに AA, EA, EL, EO をグラフトさせることができた。しかし、末端オレフィンであるウンデセン酸誘導体のグラフトは確認できなかった。その理由として末端オレフィンが官能基に引き寄せられ環状になっていることが原因だと考えられた。そこでエステル置換基に立体障害の大きい Tert-ブチル基を導入したが、グラフトの進行は見られなかった。その結果から置換基の高さが反応に影響を与えないと考えられた。PP フィルムに AA, EA, EL, EO をグラフトさせることができたが、染色実験の結果から、内部までの染色は見られなかった。そこで PBE ラバーを用いての均一系でのグラフト反応を試みた。その結果、PBE ラバーに EO, EL をグラフトさせることができ内部までの染色が可能となった。

TBB と酸素を開始剤に用いてセルロースに MA をグラフト重合させることができた。一方で DMI は二つに置換基によって反応速度が遅いこと、立体障害が大きいことからセルロースにグラフトできなかった。また、セルロースに MA のグラフト量を増加させるには開始剤の濃度を上げ、セルロース表面のラジカルを多く発生させることが必要であった。PMA-g-セルロースをナトリウム化し、セルロースに吸水性を付与した。SPA-g-セルロースは自重の 100 倍程度の吸水量を示した。この吸水量からホモポリマーと同程度の分子量を有する PMA がグラフトされていると考えられる。さらにグラフト量を伸ばす方法として、セルロースをイオン液体によって溶解させ、均一系でのグラフト反応を行うなどの方法が可能だと考えられる。

第六章 実験の部

6-1 試薬・機器・測定条件

- ・ DMI, MA は市販品を減圧蒸留し、重合禁止剤を除去したものを使用した。
 - ・ AA, EA, UDA, MUDA, ALA, EO, EL, は市販品をシリカゲルにより重合禁止剤または酸化防止剤を除いて使用した。
 - ・ TBUDA, SUDA は市販品の UDA, ALA をエステル化または加水分解によって合成したものを使用した。
 - ・ 開始剤に用いた TBB の試薬は日本アルキルアルミから提供されたものを利用した。
 - ・ 反応に用いた溶媒はモレキュラシーブ 3A を用いて脱水し、アルゴンバブリングを 15 分以上行ったものを使用した。抽出溶媒は市販品をそのまま用いた。
 - ・ セルロースチューブは市販品の小サイズ 24 を用いた。
 - ・ PP フィルムは厚さ 120 μm のものを使用した。
 - ・ 染色に用いた分散染料は市販品である大阪化成品の樹脂用染料 SDN を使用した。
 - ・ セルロースパウダーは市販品の 38 μm (400mesh)を使用した。
 - ・ ^1H NMR スペクトルは、テトラメチルシランを内部標準として測定した。測定には、BRUKER Ascend TM 400 を使用した。
 - ・ IR スペクトルは、島津製作所の IR Prestige-21/IR Affinity-1/FTIR-8400S を用いて測定した。
 - ・ GPC は、スペクトル用クロロホルム溶媒、カラム KF-806L, KF-804L (Shodex 社製)、ポンプ日本分光 PU-2080、RI 検出器 日本分光 RI-2031、カラムヒーターTOSOH CO-8020、PS(polystyrene) Standard を用いた。
 - ・ 染色した PP フィルムの観察には、Leica の実体顕微鏡 ES2 を用いて観察した。
- ・ TBB ヘキサン溶液の調製
- シュレンク管に脱水脱気したヘキサンを入れ、さらにグローブボックス内で TBB を滴下し、モノマーのモル比に合わせて、濃度を変えて TBB ヘキサン溶液を調製した。
- ・ IA の重合
- 100mL ナスフラスコに IA(1.3g, 10mmol) と各種溶媒を(30ml)を入れて、60 $^{\circ}\text{C}$ で攪拌し、40%TBB ヘキサン溶液(1ml, 1.8mmol)を加えて加熱還流した。45 時間後にアセトン沈殿を行い、得られた淡桃色の固体を吸引濾過によって回収し、真空ラインにて乾燥させた。
- ・ IAn の重合
- 試験管に IAn(112mg, 1mmol)を入れ、アルゴン雰囲気下で 1,4-ジオキサン(1mL)を加え

て、所定の温度に加熱したオイルバスに浸け、十分に溶解させた後、TBB ヘキサン溶液 1M (0.1mL, 0.1mmol)を滴下し、ジエチルエーテルにより沈殿させた。得られた白色固体を吸引濾過によって回収し、真空ラインにて乾燥させた。

・ DMI の重合 (塊状重合、溶液重合、酸素量の影響)

塊状重合では試験管に溶存酸素を含む DMI(1mL, 7mmol)を加えて攪拌し、ホットプレートで熱した 80°Cのアルミブロックにセットし、アルゴン雰囲気下で 40%TBB ヘキサン溶液(0.1mL, 0.2mmol)を滴下した。その後、イソプロパノールによって沈殿させ、真空ラインにて乾燥させた。

溶液重合では試験管に溶存酸素を含む DMI(1mL, 7mmol)を入れ、さらに脱気をした各種溶媒を(1mL, 水は 10mL)加えた。50°Cのアルミブロックに試験管をセットし、アルゴン雰囲気下で 40%TBB ヘキサン溶液(0.1mL, 0.2mmol)を滴下し、イソプロパノールによって沈殿させ、真空ラインにて乾燥させた。

試験管に溶存酸素を含む DMI、15 分間アルゴンバブリングを行い脱気した DMI、15 分間エアバブリングし過剰に酸素を吹き込んだ DMI(1ml, 7.2mmol) をそれぞれ入れ、アルミブロックにセットし攪拌を行った。その後、アルゴン雰囲気下で 40%TBB ヘキサン溶液 (0.1ml, 0.2mmol) を滴下し、イソプロパノールによって沈殿させ、真空ラインにて乾燥させた。

・ PDMI の加水分解による PIA の合成

50mL ナスフラスコに PDMI(500mg)とアセトニトリル(10mL)をいれて 50°Cで攪拌し、溶解させた後、NaOHaq 2M(4mL, 8mmol)加えて 24 時間反応させた。さらに HClaq 2M(5mL, 9mmol)を加えて 4 時間後、そのままセルロースチューブの中に入れ、水に一晩浸け、エバポレーターで水を飛ばし、真空ラインにて乾燥させた。

・ PIA のゲル化

PIA(10mg)を水(1mL)に溶解させ、それぞれ CaCl_2 , $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, (2mg)を添加した。

・ TBUDA の合成

100ml ナスフラスコにジクロロメタン(脱水)10ml を溶媒として加え、UDA(脱水)10ml (50mmol)を滴下し UDA 溶液を調製後、攪拌しつつ UDA に対して 1.2 等量の塩化チオニル 4ml (60mmol)を少量ずつ滴下、40°C、3 時間攪拌、還流を行った。反応追跡には TLC(展開溶媒:酢酸エチル / ヘキサン=1 / 5)を用いた。反応前と反応後では、溶液は薄い黄色から茶色の液体に変化した。その後減圧留去で溶媒、過剰の塩化チオニルを除去し、溶媒量の Tert-ブチルアルコール(脱水)50ml (630mmol)を加え、硫酸マグネシウムを粉が舞うまで

加え、50°C、20 時間攪拌を行った。反応の追跡は TLC(展開溶媒：酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 5)で行った。反応後、硫酸マグネシウムをろ過で除去後、減圧留去で溶媒を除去した。その後、炭酸水素ナトリウム水溶液(10wt%)で酸性寄りに中和後、ジクロロメタン 10ml、蒸留水 10ml×2 で分液し、有機層を減圧留去し塩、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィー、減圧留去を行い薄い黄色の液体を得た。収率は 39%である。

・ SUDA の合成

50ml ナスフラスコに 6M の水酸化ナトリウム水溶液 3.8ml (23mmol)を加え、攪拌しながら UDA 5ml (25mmol)を滴下した。固体をろ過で回収し、ヘキサン、蒸留水の順で洗浄して UDA、水酸化ナトリウムを除去し、真空乾燥で半日乾燥させた。収率は 65%である。

・ PP フィルムへの AA のグラフト反応

30mL ナスフラスコ内をアルゴンガスで 30 分間置換し、一辺 1cm にカットした厚さ 120 μ m の PP フィルムを 3 枚加え、ヘキサン(脱水・脱気)で希釈した TBB 溶液(0.1M)を 1ml 滴下、6 時間静置後、エタノール(脱水・脱気) 1ml を加え、AA(脱水)1ml を加え、50°C、24 時間で攪拌を行った。反応後、メタノールを約 20ml 加えた後にろ過を行い、PP フィルムとモノマー、ポリマーとの分離を行った。PP フィルムは円筒ろ紙につめソックスレー抽出(溶媒：メタノール)で 12 時間洗浄し、真空乾燥を半日行った。その後、FT-IR で解析した。ろ液は減圧留去を行い、析出した固体をアセトンで洗浄し、真空乾燥を半日行った。

・ PP フィルムへの EA のグラフト反応

30mL ナスフラスコ内をアルゴンガスで 30 分間置換し、一辺 1cm にカットした厚さ 120 μ m の PP フィルムを 3 枚加え、ヘキサン(脱水・脱気)で希釈した TBB 溶液(0.1M)を 1ml 滴下、6 時間静置後、エタノール(脱水・脱気) 1ml を加え、EA(脱水) 1ml を加え、50°C、24 時間で攪拌を行った。反応後、メタノールを約 20ml 加えた後にろ過を行い、PP フィルムとモノマー、ポリマーとの分離を行った。PP フィルムは円筒ろ紙につめソックスレー抽出(溶媒：クロロホルム)で 12 時間洗浄し、真空乾燥を半日行った。その後、FT-IR で解析した。ろ液は減圧留去を行い回収した。

・ PP フィルムへの SUDA のグラフト反応

20mL シュレンク管内をアルゴンガスで 30 分間置換し、一辺 1cm にカットした厚さ 120 μ m の PP フィルムを 3 枚加え、蒸留水(脱気) 10ml、SUDA 1040mg (5mmol)、ヘキサン(脱気) 1ml、ヘキサン(脱水・脱気)で希釈した TBB 溶液(0.1M)を 1ml 加え、50°C、6 時間

攪拌を行った。反応後、メタノールを約 30ml 加えた後にろ過を行い、PP フィルムとモノマー、ポリマーとの分離を行った。PP フィルムは円筒ろ紙につめソックスレー抽出(溶媒：メタノール)で 12 時間洗浄し、真空乾燥を半日行った。その後、FT-IR で解析した。ろ液は減圧留去を行い回収した。

・PP フィルムへの不飽和脂肪酸のグラフト反応

30mL ナスフラスコにアルゴンアルゴン雰囲気下で、一辺 1cm にカットした厚さ 120 μ m の PP フィルムを 3 枚加え、TBB ヘキサン溶液を滴下後、50 $^{\circ}$ C で 30 分静置し、シリンジによって開始剤を除去した。その後、溶存酸素を含むモノマー溶液を加え、50 $^{\circ}$ C、24 時間で攪拌を行った。反応後、メタノールを加えた後にろ過を行い、PP フィルムをソックスレー抽出によってアセトンで 12 時間洗浄し得られたグラフト生成物を真空ラインにて乾燥させた。

・PBE ラバーへの不飽和脂肪酸のグラフト反応

30mL ナスフラスコにアルゴンアルゴン雰囲気下で、PBE ラバー(100mg)と脱水脱気したヘキサン(5mL)加えて 50 $^{\circ}$ C で加熱し、十分に溶解させた後、TBB ヘキサン溶液を滴下し、さらに溶存酸素を含むモノマーを加えて、反応(3h, 24h)させた。その後、メタノール沈殿を行い、得られた固体をソックスレー抽出によってアセトンで 12 時間洗浄し、真空ラインにて乾燥させた。最後にホットプレートで加圧成形した。

・PP フィルムと PBE ラバーの染色

50ml ビーカーに水道水と市販の中性洗剤で調製した洗剤溶液でサンプルを洗浄後、50ml ビーカーに蒸留水 20ml、分散染料 1ml を加えた染色液 21ml にサンプルを浸し、75 $^{\circ}$ C で 5 分攪拌した。その後、フィルムを洗剤溶液、水道水の順で洗浄した。

・光学顕微鏡によるサンプルの観察

倍率 30 倍で表面、側面の順で観察し、フィルムをカッターナイフで幅 2~3mm に切断後、断面を倍率 30 倍で観察を行った。

・セルロースへのアクリル系モノマーのグラフト重合

200mL ナスフラスコにアルゴン雰囲気下でセルロースパウダー(320mg)と凍結脱気した水(50mL)を加えて 50 $^{\circ}$ C で加熱攪拌し、TBB ヘキサン溶液を滴下して少し時間(0.5h, 1h, 1.5h)をあけて、溶存酸素を含むモノマーを加えて 50 $^{\circ}$ C で約一日反応させた。その後メタノールを加え、ソックスレー抽出によりメタノールで 6 時間、クロロホルムで 6 時間の洗浄

を行い、得られたグラフト生成物を真空ラインにて乾燥させた。

- MA-g-セルロースのナトリウム化

50mL ナスフラスコに MA-g-セルロース(15mg)と水(10mL)を入れ 50°Cで加熱攪拌し、NaOHaq 1M(2mL, 2mmol)を滴下して4時間、反応させた後、水で洗浄を行い、吸引濾過によって得られた得られた固体を真空ラインにて乾燥させた。

- SPA-g-セルロースの吸水性

金属メッシュに十分に乾燥させた SPA-g-セルロースを入れ、一定の時間、水に浸し電子天秤で重さを計る操作を時間経過ごとに繰り返した。吸水後から吸水前の重量変化を吸水前のサンプルの重量で割り、吸水量を算出した。

第八章 参考文献

- 1) Marvel, C. S.; Shepherd, T. H. *J Am Chem Soc* 1959, **24**, 599.
- 2) Braun D., El Sayed A.: *Makromol. Chem.* 1966, **96**, 100.
- 3) Dawid Stawski, Stefan Polowinski, *Polimery*, 50.118-122, **2005**
- 4) Lárez C., Canelón F., Millán E., Perdomo G., Katime I.: *Polym. Bull.* 2002, **49**, 119.
- 5) Armstrong R. W., Strauss U. P.: in “Encyclopedia of Polymer Science and Technology” (Eds. Mark H. F., Gaylord N. G., Bikales N. M.) Interscience Pub. 1964, **10**, 81.
- 6) 吉田慶太郎 (1963) 「イタコン酸の応用」 *有機合成化学協会誌* P 542-547
- 7) Ming Cao, Yvon Durant (2007) *Polymer Preprints POLYMERIZATION OF POLY(ITACONIC ACID)*
- 8) S. J. Velickovic, E. S. Dzunuzovic, P. C. Griffiths, I. Lacik, J. Filipovic, I. G. Popovic (2008) *Polymerization of Itaconic Acid Initiated by a Potassium Persulfate/N,N-Dimethylethanolamine System*
- 9) 石田慎一・斎藤志津子 (1962) *色材協会誌* **35** No.11
- 10) 小川俊夫(2002) 「プラスチックの表面処理と接着 *Surface Modification and Adhesion of Plastics*」, 『*日本接着学会誌*』 38(8) P 295-305, 日本接着学会.
- 11) 松隈裕世・杉本隆一 *日本化学会第 96 春季年会(2014)* 1 B5 - 49 .
- 12) 笹木勲・井手文雄(1981) 「ガラス繊維強化ポリプロピレンにおける不飽和カルボン酸グラフトによる補強性の改良」, 『*高分子論文集*』 38(2) P 67-74, 高分子学会.
- 13) *Journal of applied polymer science* vol. 16, pp. 1139-1148 (1942)
- 14) I.Sakurada, Y. Ikada, and H. Horii, *Makromol. Chem.*, **139**, 171 (1970)
- 15) Y. Imai, E. Masuhara, and Y. Iwakura, *J. polym. Sci. B*, **8**, 75 (1970)

第八章 謝辞

本研究を行うにあたり、指導してくださった杉本隆一先生に心よりお礼申し上げます。適切な助言により、日々の研究を円滑に行うことができました。また、将来のことなどについても助言をいただきました。

研究室で使用した測定機器の操作及び、実験方法を丁寧にご指導して頂いた先輩方に深く感謝申し上げます。また、研究以外のことについて話すことで研究生生活を楽しく過ごすことができました。

最後に三年間の研究生生活をともにした杉本研究室の皆様にお礼申し上げます。ありがとうございました。