

コンタクトレンズ用両親媒性二置換エチレンモノマーの
合成と重合に関する研究

**Synthesis and Polymerization of Amphiphilic Disubstituted
Ethylene Monomers for Contact Lens Materials**

平成 21 年 7 月

三重大学大学院 工学研究科
博士後期課程 材料科学専攻

大西 正人

目次

第一章 序論	5
1-1 コンタクトレンズとは	6
1-1-1 角膜の構造	6
1-1-2 CL の利点と欠点	7
1-1-3 起源	8
1-1-4 ハードコンタクトレンズ	9
1-1-5 ソフトコンタクトレンズ	10
1-1-5 シリコンハイドロゲル	10
1-2 二置換エチレン	11
1-2-1 フマル酸エステル誘導体	11
1-2-2 イタコン酸エステル誘導体	13
1-3 本論文の概要	14
1-4 引用・参考文献	15
第二章 アルコキシエチル基と嵩高いシロキサニル基を有する非対称型フマル酸エステルの 合成とその重合反応性および膜の性質	18
2-1 緒言	19
2-2 結果と考察	20
2-2-1 モノマー合成	20
2-2-2 単独重合	21
2-2-3 スチレンとの共重合	25
2-2-4 ポリマーのキャラクタリゼーション	29
2-2-5 膜の特性	32
2-3 総括	35
2-4 参考文献	35
第三章 両親媒性イタコン酸エステルの合成と重合とそのポリマーの性質	38
3-1 緒言	39
3-2 結果と考察	40
3-2-1 モノマー合成	40

3-2-2 単独重合	41
3-2-3 スチレンとの共重合	46
3-2-4 熱分析	46
3-2-5 膜の特性	49
3-3 総括	51
3-4 参考文献	51
第四章 実験操作・手順	53
4-1 オリゴアルキレンオキシド 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルマレート (1a-c) の合成	54
4-1-1 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコールの合成	54
4-1-2-1 マレイン酸モノ(2-メトキシエチル)エステルの合成	55
4-1-2-2 マレイン酸モノ(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)エステルの合成	55
4-1-2-3 マレイン酸モノ(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル)エステルの合成	56
4-1-3-1 2-メトキシエチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルマレート (1a) の合成	57
4-1-3-2 2-(2-メトキシエトキシ)エチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルマレート (1b) の合成	58
4-1-3-3 2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルマレート (1c) の合成	59
4-2 β -メトキシエチル- α -3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルイタコネート (2) の合成	60
4-2-1 イタコン酸 β -(2-メトキシエチル) エステルの合成	60
4-2-3 β -メトキシエチル- α -3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルイタコネート (2) の合成	61
4-3 重合手順	62
4-3-1 ラジカル単独重合	62
4-3-2 ラジカル共重合	63
4-4 フィルムサンプル	63
4-4-1 フィルムサンプルの作成	63
4-4-2 含水率の測定	64

4-4-3 酸素透過率の測定	64
4-4-3-1 原理	64
4-4-3-2 測定	65
4-4-3-3 補正	66
4-4-4 光線透過率	66
4-5 使用装置	66
4-6 使用試薬	67
第五章 総括	69
謝辞	71

第一章

緒言

1-1 コンタクトレンズとは

コンタクトレンズ (Contact Lens、以下 CL) は、近視、遠視、乱視などの視覚矯正のために角膜に接触させて使用されるレンズである。現在、日本では高度管理医療機器に指定され、製造に際しては厚生労働省の認可、使用に際して医師の処方が必要となる。眼鏡との最大の違いはレンズを角膜の上に直接装着させることであり、それゆえの利点と欠点をあわせもつ。

1-1-1 角膜の構造¹

角膜は、瞼・結膜とともに外眼部を構成する組織である。無血管の透明組織であり、角膜上皮、ボウマン膜、角膜実質、デスメ膜、角膜内皮の五層に分けられ、角膜上皮の表面は、涙液層によって覆われている。この中で CL 装着により特に影響を受けるのは、角膜上皮と角膜内皮である。

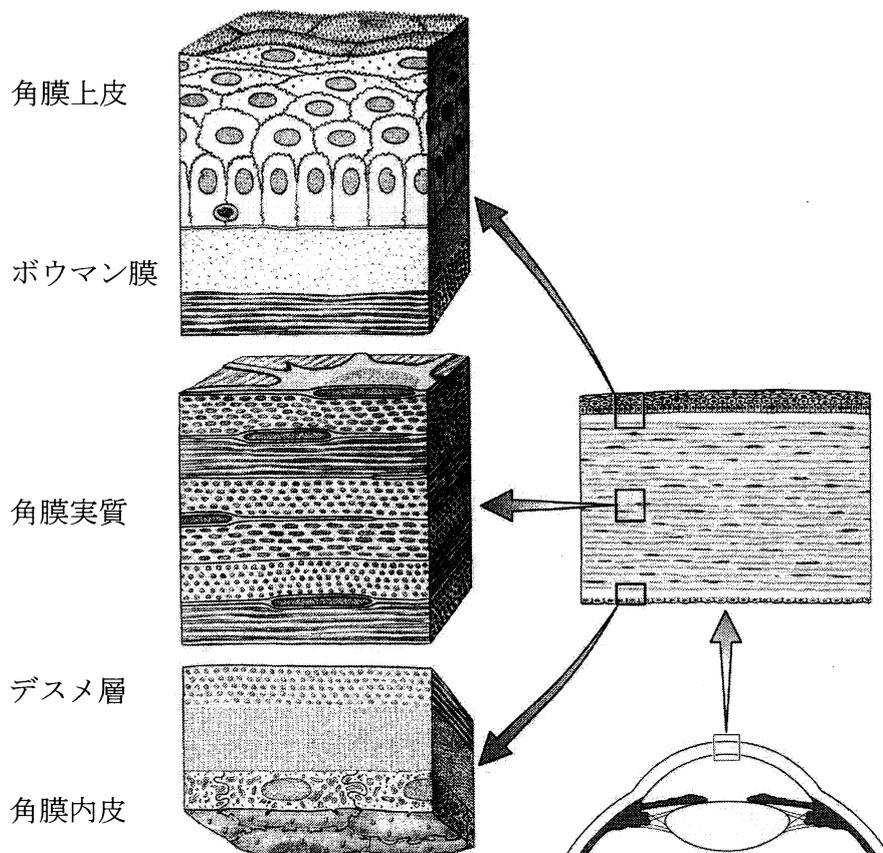


Figure 1.1 角膜の図¹

角膜上皮は、角膜全体の厚さの約 1/10 を占め、5-6 層の上皮細胞からなり、基底層の上皮細胞は一定間隔で分裂している。分裂後は、基底膜を離れて上方へ移動し、最終的に表面から脱落する。角膜上皮の欠損は、周辺の上皮細胞が移動、増殖して修復される。欠損が小さい場合、修復は数時間で終了する、角膜輪部に存在する幹細胞から増殖能を持った多数の上皮細胞が供給され修復が促進される。

角膜内皮の細胞は、角膜実質から水を能動的に前房側へ汲み出すポンプ機能と角膜実質への水の動きをコントロールするバリア機能とを有している。内皮細胞は、加齢に伴い年 0.4% の割合で自然に脱落している。その密度は、20 歳代で約 3000/mm² であるが、70 歳代で約 2500/mm² にまで低下する。ヒトの角膜内皮細胞は、前房内では細胞分裂しない。このため、種々の要因により細胞が脱落すると、その周囲の内皮細胞が伸展・移動して欠損部を覆うこととなる。内皮障害が強ければ、単位面積あたりの細胞数は減少し、細胞 1 個あたりの面積も大きくなる。こうして細胞数の密度が一定の限度 (約 500/mm²) を下回ると、角膜上皮に付加逆の浮腫が生じ(水疱性角膜症)、視力が著しく低下する。

1-1-2 CL の利点と欠点

CL を利用する利点としては、水晶体とレンズとの距離がほぼ無いので、眼鏡よりもレンズを薄くすることができる。さらに眼鏡に比べて像のゆがみを小さく抑えることもできる。また、容姿を変えることなく視力を矯正できることや曇らないこと、ずれにくいことも利点としてあげることができる。

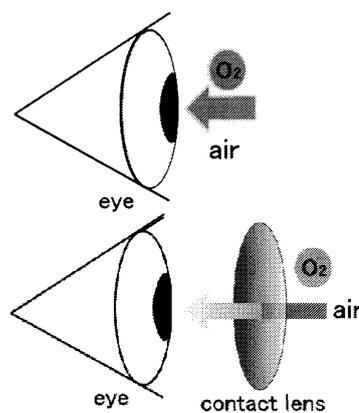


Figure 1.2 CL 装用による酸素透過障害のイメージ

しかし、角膜に直接接触しているために、装用に伴う眼への負荷は眼鏡とは比較にならないほど大きく、装用に関する注意事項を守らなかった場合、眼病さらに最悪のケースでは失明に至る事もある。

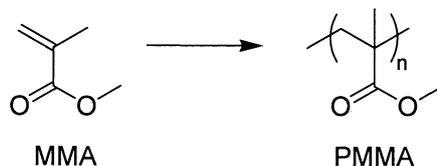
具体的には、大きく二種類の欠点が挙げられる。物理的な損傷と酸素欠乏による影響である。物理的な損傷とは上皮の損傷、ウイルスや細菌による炎症等である。CL がうまく装着されず傷つけられたり、適切な処方を守らなかった場合になりやすい。痛み等の自覚症状もあり、軽微な場合ならば装用をしばらく停止すれば治癒する可能性も高い。これは、前述のとおり上皮細胞は外界にさらされる性質上、高い再生能力を有しているからである。一方、酸素欠乏による影響は、非常に深刻な問題である。この酸素が欠乏する理由として、角膜は血管のない組織であるため酸素は涙液を介し空気中から取り込まねばならないからである。異物である CL を装用することによって酸素の透過が阻害され、酸素欠乏状態となる。その状態が長く続いた場合、代表的なものとして新生血管の生成と内皮細胞の減少が起こることがある。新生血管は、欠乏した酸素を与えるために角膜内に血管が侵入してくることを言う。もともと透明であった組織に、血管が生成すると結晶成分が析出沈着し恒久的な視力低下をきたす可能性が高い。内皮細胞の減少は、さらに深刻で無自覚のうちに病状が進行し、ある日突然浮腫が生じ、重度の視覚障害になることがある。

1-1-3 起源

Leonardo da Vinci が、水を張ったボールに目を接触させることで度数を変更できることを自著「Codex of the eye, Manual D」(1508)で著し、これがコンタクトレンズの原点だと言われている。² 1635年、René Descartes が液体で覆われたガラスチューブを角膜表面に装着することで視力を矯正するアイデアを考案した。そのため、CL の本当の創始者は、デカルトであるという説もある。³ 1888年、Adolf Eugen Fick が、ガラスを加工し実際にヒトが装着可能なレンズを作成した。それまで理論であった CL の誕生である。しかし、眼球表面全体を覆う大きいものであり、厚くて重いため短い時間しか装用することができなかった。同時期の 1889年、August Müller も CL を作成した。Müller の CL は、涙による毛細管現象で角膜に張り付くものであり、これが現代につながる CL の原型となり本格的な CL の幕開けとなった。しかし、これらの使用は、円錐角膜や強度乱視、無水晶体といった特殊眼の視力矯正を目的とした応用に限定されていた。^{4,5}

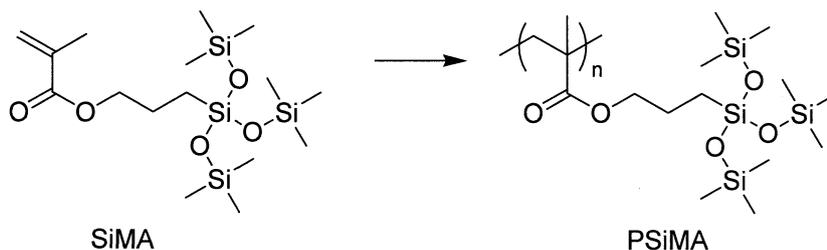
1-1-4 ハードコンタクトレンズ

1936年、William Feinbloom によってポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いた軽く便利なプラスチックレンズが開発された。

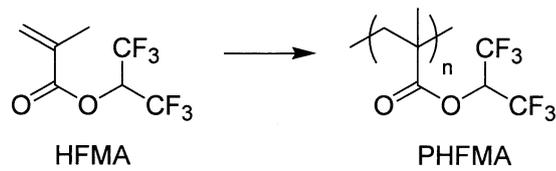


Scheme 1.1

1949年、本当の意味で角膜の上に装用されるCLが開発された。⁶ ガラスと比較し、加工が容易なためPMMA製のCLは、一般にも普及し始めた。⁷⁻⁹ しかし、PMMAは酸素をまったく通さないため、装用時間が1日につき16時間までとされた。酸素透過性がないにもかかわらず、これだけの時間装用できたのは眼球とレンズが密着せず、間の涙液が交換されたためである。当然ながら角膜への負荷は決して小さくなかった。このために、1978年にGaylordによりトリストリメチルシロキシシリル基のような部位を有するシリコンアクリレートを用いて作られた高気体透過性レンズ (Rigid Gas-Permeable lens, RGP レンズ) の開発がなされた。¹⁰⁻¹² このレンズの代表的なものは、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルメタクリレート (SiMA) とヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (HFMA) を含むものであり、嵩高いシロキサン部位により拡散性の向上とパーフルオロ部位により溶解度を高めることで、高気体透過性の付与に成功している。¹³⁻¹⁵ しかし、それに伴い強度、耐久性、耐汚染性等はトレードオフとなり低下している。このレンズ登場により角膜への負荷は軽減された。現在一般にハードレンズと言う場合にはRGPレンズを指すまでに普及している。1989年には、アメリカ食品医薬品局 (FDA) により30日間の連続装用も認可されたが、長時間の使用による角膜への悪影響も指摘されている。¹⁶⁻¹⁸



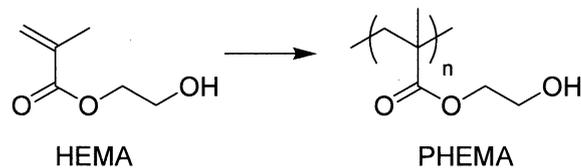
Scheme 1.2



Scheme 1.3

1-1-5 ソフトコンタクトレンズ

1959年 Otto Wichterle によりポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (PHEMA) の合成が報告された。¹⁹ それにより柔軟なソフト CL が開発され、1971 年に FDA に認可された。ハード CL では、各個人の角膜の形状に合わせるため多くのサイズを用意する必要があったが、ソフト CL はレンズそのものの形状が変化するためその必要がほとんどなくなり、異物感もはるかに軽減された。しかし、角膜に密着しているため、レンズと角膜の間にある涙液の交換がなされない。そのためハード CL と比較し角膜への負荷は大きくなった。また異物感の軽減も、問題となることがある。ハード CL を使用し角膜に炎症を起こした場合、痛みが強く完治するまで装用は困難である。ソフト CL は、柔軟であるため痛みが出にくく、自覚が出るころにはかなり悪化していることも少なくない。また、素材に水を含むため、適切な取り扱いをしないとたんぱく質や脂質の付着や細菌・アcantアメーバの繁殖による汚染されやすいことも問題である。使い捨てレンズの登場は、サイズの柔軟性という特性を生かし、汚れの解決法として生まれた。汚れがつく前に交換してしまうためである。現在用いられているほとんどのソフト CL はこの使い捨てレンズである。



Scheme 1.4

1-1-6 シリコンハイドロゲル

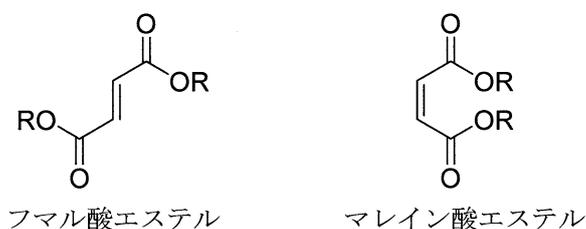
高酸素透過性のソフト CL として開発されたのがシリコンハイドロゲルである。柔軟かつ親水性を有するにもかかわらず、RGP レンズと遜色ない酸素透過性を示す。1980 年に、ダウコーニング社により開発されたシリコンエラストマー製は、十分な強度および酸素透過性を

有していたが、表面が疎水性であるという問題を抱えていた。シリコンハイドロゲルは、シロキサンマクロマーと親水性モノマーを用い、成型後に表面をプラズマ処理することで親水性を保っている。今後は、このレンズが主流になるであろうとされている。

1-2 二置換エチレン

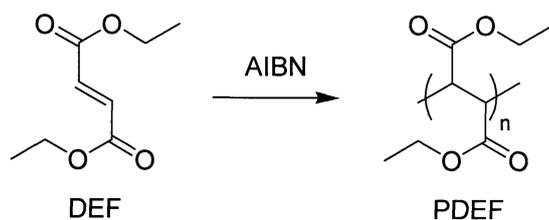
一般のビニル系モノマーからは、エチレン単位でひとつの置換基を有するポリマーが得られる。それに対して、二置換エチレンモノマーからは、エチレン単位でふたつの置換基を有するポリマーが得られる。前者と比較し後者は、同じ長さの主鎖上に二倍の置換基が存在することになり、高い機能性の発現が期待される。しかし、重合性モノマーの大部分は、ビニル系モノマーであり二置換エチレンに分類されるものは、ずっと少ない。1,2-二置換エチレンで重合性を示すのは、フマル酸アルキル、N-置換マレイミドや炭酸ビニレンに限定される。²³ 本研究では、ポリマー鎖中に異なる二種の置換基を高密度で導入するための骨格としてフマル酸エステルとイタコン酸エステルを選択し、その特徴を以下に示す。

1-2-1 フマル酸エステル誘導体

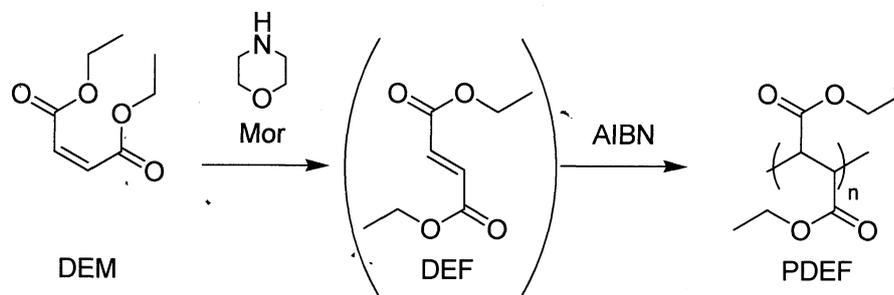


Scheme 1.5

フマル酸誘導体は、ふたつのエステル基を有する 1,2-二置換エチレンタイプのモノマーである。1975 年、Bengough らは、ジエチルフマレート (DEF) のラジカル開始剤による単独重合を報告している。²⁴ 1981 年に大津らの研究グループによりフマル酸アルキルの重合が報告された。²⁵ さらにマレイン酸アルキルもモルフォリンを加えて重合を行うことで、反応系中で幾何異性化反応し生成したフマル酸アルキルの重合反応が進行する異性化重合も報告している。^{26,27}

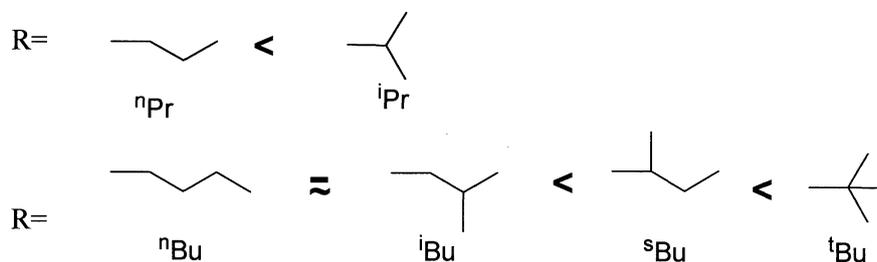


Scheme 1.6



Scheme 1.7

その後、大津らによって種々のフマル酸エステル誘導体²⁸⁻³⁰やフマル酸アミド誘導体^{31,32}が合成され重合機構が詳細に研究され、置換基が嵩高くなるほど重合速度および分子量が大きくなることが発表された。³³⁻³⁶ フマル酸ジアルキルおよびメチルアルキルのアルキル基が直鎖状に長くなると重合反応性は変わらないか幾分低下するが、枝分かれした二級あるいは三級アルキルエステルでは重合反応性は顕著に増大し、プロピルおよびブチルエステルの重合性は以下のようなになる。



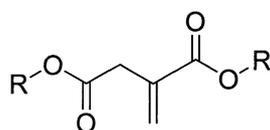
Scheme 1.8

このような順序はアルキル基の嵩高さが増す順序であり、古くから言われてきた“立体効果は重合反応性を低下させる”という認識に反するものである。この特異な重合反応性は、嵩高い置換基が導入されることにより、生成ポリマー鎖は剛直となるため通常の二分子停止

が起こりにくくなることから説明されている。ただし、*t*-ブチル基の一つの水素がメチル基に置換された *t*-アミルエステルでは逆に重合反応性は低下し、エステルアルキル基の高さにより生長反応の抑制効果と、それから生じる剛直な生長ポリマーラジカル同士の二分子停止の抑制効果の二つの作用の兼ね合いで全重合反応性が決められていると考えられる。^{37,38}

ポリフマル酸エステルは、NMR などからポリ置換メチレン構造を持つ非屈曲性の棒状高分子であることが示されている。さらに、棒状であるにも関わらず非晶質である。したがって、この棒状高分子の分子間凝集力は、あまり強くない、おそらくネマチック液晶状に凝集し、側鎖間の大きな立体障害のため剛直構造をとると考えられている。²⁸ この様な構造のため、ポリフマル酸エステルは酸素の透過率も比較的高く、溶媒への溶解性にも優れ、キャストリング法により透明な膜を生成できるという特性がありレンズ材料として適しているといえる。

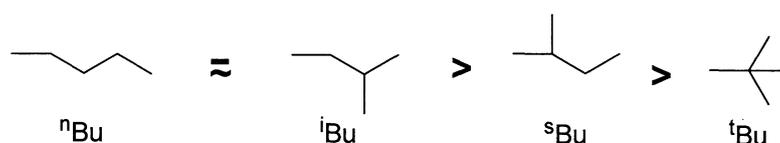
1-2-2 イタコン酸エステル誘導体



イタコン酸エステル

Scheme 1.9

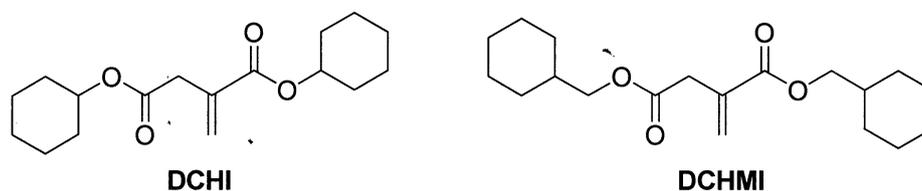
イタコン酸とその誘導体の重合の最初の報告は 1969 年になされた。³⁹ その後多くのイタコン酸エステル類の合成およびその重合反応性の調査が佐藤ら⁴⁰⁻⁴⁵、大津ら⁴⁶⁻⁵⁰により行われている。イタコン酸エステル類の重合反応性は、前章のフマル酸エステル類と同様に導入された置換基に影響されるがその傾向は大きく異なる。ブチル基の重合反応性を比較すると以下のようになり、フマル酸エステルの場合とまったく逆の序列である。



Scheme 1.10

これは、イタコン酸エステルが、1,1-二置換構造であるために 1,2-二置換構造であるポリフ

マル酸エステルと比較して主鎖が剛直でないため、置換基の高さによる停止反応の抑制効果はほとんど作用せず、成長反応の立体障害による阻害としてのみ影響したためであると考えられる。さらに嵩高い置換基であるジシクロヘキシルイタコネート (DCHI) やジシクロヘキシルメチルイタコネート (DCHMI) は、他のアルキルイタコネート類よりも高い重合反応性を示した。すなわち、イタコン酸エステル類においては、フマル酸エステル類よりもより嵩高い置換基でないと停止反応を抑制することはできないと考えられている。⁴⁸



Scheme 1.11

さらにフマル酸類は、エチレンを中心に対称な構造であるのに対し、イタコン酸は非対称である。そのため、非対称型イタコン酸エステルの重合では、導入する位置により重合反応性に及ぼす影響の違いが現れることが報告されている。 α 位に導入された置換基が大きく重合反応性に影響するのに対し、 β 位に導入された置換基の寄与は小さいことが明らかとなっている。⁴⁹

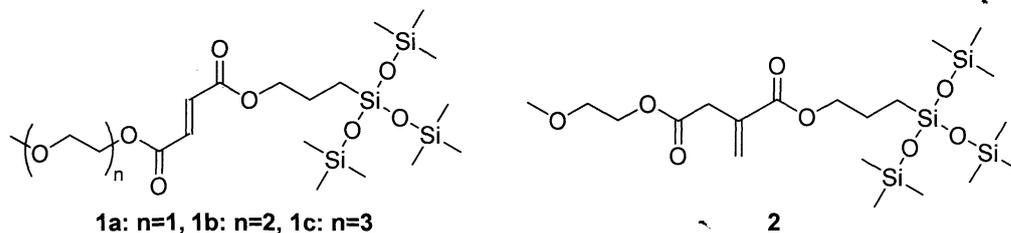
1-3 本論文の概要

本論文では、二置換オレフィンモノマーのコンタクトレンズ材料への応用を目的とし、新規モノマーを設計および合成し、その重合反応性の調査を行った。さらに親水性モノマーとの共重合により調製した膜のコンタクトレンズ材料としての特性評価を行った。

第二章では、側鎖に非イオン性で親水性であるオリゴアルコキシエチル基と高酸素透過性で疎水性であるトリス[トリ(メチルシロキシ)]シリルプロピル基を有する、フマル酸エステル類 (**1a-1c**) 合成し、その単独および共重合反応性を調査した。さらに他の親水性モノマーとの共重合により **1a** を含む膜を調製し各種測定を行い、コンタクトレンズ材料への応用の可能性を検討した。

第三章では、 α 位にトリス[トリ(メチルシロキシ)]シリルプロピル基と β 位にメトキシエチ

ル基を有するイタコン酸エステル (2) を合成し、単独および共重合反応性を調査し、1a-c の結果と比較した。さらに 2 を含む膜を 1a と同様の条件で調製し各種測定を行い、比較した。第四章では、本研究で用いた化合物の合成法などの実験方法を詳細に記述した。



Scheme 1.12

1-4 引用・参考文献

1. 大野重昭、木下茂 編、”標準眼科学 第10版”、医学書院、2007.
2. Heitz, RF; Enoch, J. M *Advances in Diagnostic Visual Optics* 1987, 19-26.
3. 水谷豊、”コンタクトレンズの臨床と理論”、医学書院、1966.
4. Heitz, RF. *CLAO J.* 1984, 10(1), 88-95
5. 水谷由紀夫、現代医学 2001, 49(2): 325-328.
6. Robert, B. Mandell. *Contact Lens Practice*, 4th Edition. Charles C. Thomas, Springfield, IL, 1988
7. U.S. Patent No. 2,510,438, 1948.
8. The Optician, *The Corneal Lens*, 1949, pp. 141-144.
9. The Optician, *Corneal Contact Lenses*, 1949, p. 185.
10. Gaylord, N. US Patent 3,808,178, 1974.
11. Gaylord, N. US Patent 3,808,179, 1974.
12. Gaylord, N. US Patent 4,120,570, 1978.
13. Kawakami, Y.; Kamiya, H.; Toda, H.; Yamashita Y. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 1987, 25(12), 3191-3204.
14. Kawakami, Y.; Imae I. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 1245-1256.
15. Kawakami, Y.; Aoki, T.; Yamashita Y. *Polym. Bull.* 1987, 17(3), 293-297.
16. Schein, O.; Buehler, P.; Stamler, J.; Verdier, D.; Katz, J., *Arch Ophthalmol* 1994, 112, 186-190.
17. Hamano, H.; Watanabe, K.; Hamano, T.; Mitsunaga, S.; Katani, S.; Okada, A. *CLAO J* 1994, 20, 103-108.

18. Boswall, G.; Ehlers, W.; Luistro, A.; Worrall, M.; Donshik, P. *CLAO J* **1993**, *19*, 158-165.
19. Wichterle, O.; Lim, D. *Nature* **1960**, *185*, 117-118.
20. Rockville, MD ;*USP Dictionary of USA Nand International Drug Names*. US Pharmacopeia, **2000**, p. 259.
21. 大橋裕一、前田直之 編、”コンタクトレンズバトルロイヤル”、メジカルビュー社、**2007**.
22. Nicolson, P., C., Vogt, J. *Biomaterials* **2001**, *22*, 3273-3283.
23. 野瀬卓平、中浜精一、宮田清蔵 編、”大学院 高分子科学”、講談社、**1997**.
24. Bengough, W. I.; Park, G. B.; Young, R. A. *Eur. Polym. J.* **1975**, *11*, 304-308.
25. Otsu, T.; Ito, O.; Toyoda, N.; Mori, S. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 725-728.
26. Otsu T.; Toyoda N. *Makromol. Chem. Rapid ommun.* **1981**, *2*, 79-81.
27. Otsu, T.; Ito, O.; Toyoda, N. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 729-732.
28. Otsu, T. *Acta. Polym.* **1988**, *39*, 5-8.
29. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Shiraishi, K.; Amaya, N.; Koinuma, Y. *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1559-1565.
30. Otsu, T.; Shiraishi, K.; Matsumoto, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2523-2529.
31. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Fukushima, K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, *24*, 1766-1768.
32. Matsumoto, A.; Fukushima, K.; Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1697-706.
33. Otsu, T.; Yamada, B.; Ishikawa, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 415-419.
34. Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 637-642.
35. Yoshioka, M.; Otsu, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 559-562.
36. Matsumoto, A.; Sano, Y.; Yoshioka, M.; Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 291-299.
37. Otsu, T.; Yoshioka, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1615-1616.
38. Yamada, B.; Yoshikawa, E.; Otsu, T. *Polymer* **1992**, *33*, 3245-3251.
39. Marvel, C. S.; Shephered, T. H. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 599.
40. Sato, T.; Inui, S; Tanaka, H; Ota, T; Kamachi, M; Tanaka, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*(2), 637-52.
41. Sato T.; Morita, N.; Tanaka, H.; Ota, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*(8), 2497-2508.
42. Sato, T.; Takahashi, Y.; Seno, M.; Nakamura, H.; Tanaka, H.; Ota, T. *Makromol. Chem.* **1991**,

192(12), 2909-2014.

43. Hirano, T.; Tateiwa, S.; Seno, M.; Sato, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*(13), 2487-2491.
44. Sato, T.; Morita, N.; Seno, M. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*(10), 2055-2061.
45. Hirano, T.; Higashi, K.; Seno, M.; Sato, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*(19), 4895-4905.
46. Watanabe, H.; Matsumoto, A.; Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*(11), 2073-2083.
47. Watanabe, H.; Matsumoto, A.; Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*(11), 2085-91.
48. Otsu, T.; Yamagishi, K.; Yoshioka, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2713.
49. Otsu, T.; Yamagishi, K.; Matsumoto, A.; Yoshioka, M.; Watanabe, H. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3026.
50. Otsu, T.; Watanabe, H. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*(2-3), 167-174.

第二章

アルコキシエチル基と嵩高いシロキサニル基を有する
非対称型フマル酸エステルの合成とその重合反応性および膜の性質

2-1 緒言

フマル酸誘導体は、ふたつのエステル基を有する 1,2-二置換エチレンタイプのモノマーのひとつとして知られている。1975 年、Bengough ら¹は、ジエチルフマレート (DEF) のラジカル開始剤による単独重合を報告している。得られたホモポリマーは、比較的高分子量 ($M_n=15000$) であった。その後、Otsu らは、さまざまなフマル酸エステル誘導体²⁻⁴ とフマル酸アミド誘導体^{5,6} を合成し、その単独重合におけるモノマー反応性と共重合の速度論解析を詳細に行った。⁷⁻¹⁰ 彼らは、フマル酸エステル誘導体の重合反応性は、導入された置換基がかさ高くなることによって増加することを報告している。このことは、かさだかい置換基の影響で主鎖が硬くなり、カップリングによる停止反応を効果的に抑制したものと説明されている。^{11,12}

フマル酸誘導体モノマーの重合により、メチレン単位で置換基を有するポリマーを得ることができる。一方、一般のビニル系モノマーを重合により得られるポリマーは、エチレン単位で置換基を有することとなる。このことは、後者よりも前者のほうが官能基がポリマー主鎖上により高い密度で存在することを示しており、ポリフマル酸エステル誘導体は、高機能性材料、例えば生分解性材料¹³、高周波用低誘電材料、¹⁴ 酸素透過性膜、¹⁵ 液晶、¹⁶ コンタクトレンズ (CL) 材料¹⁷ への応用が期待される。その中で、CL は、視力矯正のために角膜上に装用するレンズであることから CL 材料には、角膜細胞が呼吸するための酸素透過性と涙をはじかないための親水性が求められる。¹⁸ しかし、高酸素透過性を有する置換基、例えばシロキサニル基は、一般的に疎水性であり、親水性の置換基とは混和しないため、単純に疎水性の置換基を有するポリマーと疎水性の置換基を有するポリマーを混ぜ合わせた場合、相分離し白濁することが予想される。これでは、CL 材料として用いることはできない。この相分離する問題を解決するために、Karunakaran ら¹⁹ は、2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ基を有するシクロシロキサンを開環重合することで高酸素透過性の両親媒性膜の調製を報告している。今回、我々は、フマル酸誘導体モノマーに着目した。フマル酸誘導体は同一分子内に同時に二つの異なる置換基を有することが可能な構造をしているという利点があるからである。両親媒性フマル酸エステルモノマーの重合は、得られるポリマー主鎖に高密度かつ均一に親水基と酸素透過性基が導入されるため、CL 材料に求められる高酸素透過性、親水性、透明性を併せ持つ材料になることが期待される。さらに、現在、対称または非対称のアルキル鎖を有するフマル酸誘導体の重合反応性の報告は、多く報告されているが^{1-4, 7-17}、親水基と疎

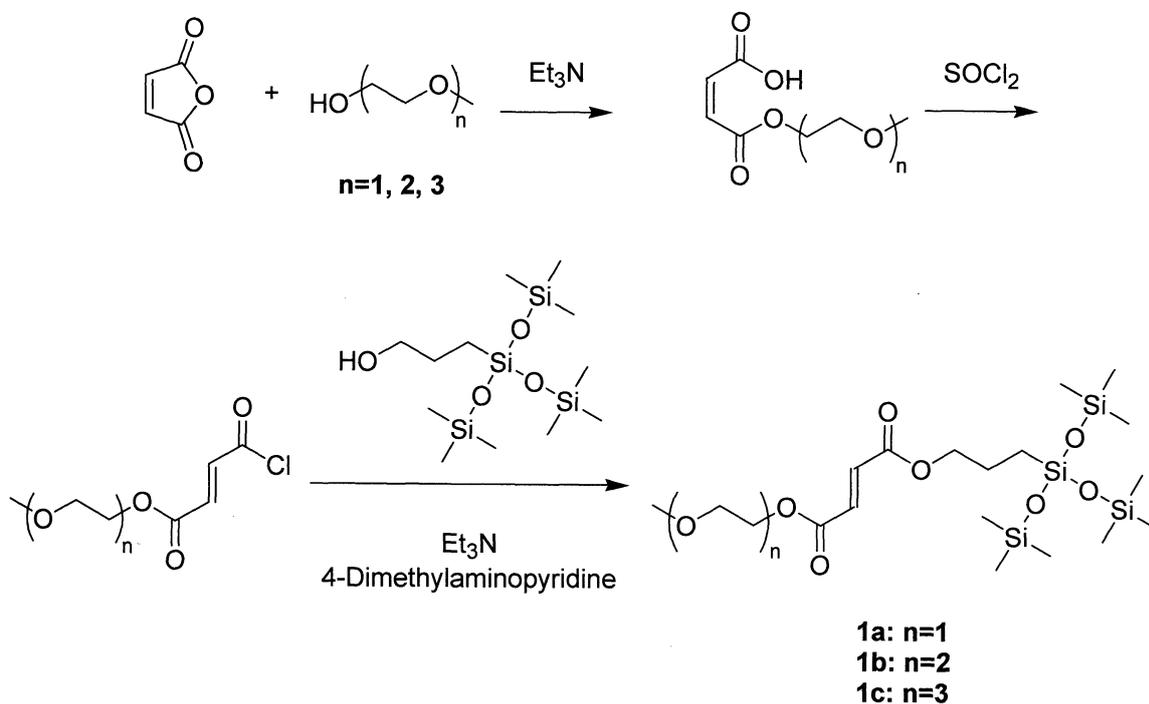
水基を同一分子内に有するフマル酸タイプのモノマーは、これまでに合成されておらず、その単独および共重合反応性は、明らかとなっていない。

本研究では、高酸素透過性基として 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル基と親水性基としてアルコキシエチル基を有する新規非対称型フマル酸エステルモノマー (**1a-c**) を合成し、その単独およびスチレンとの共重合反応性の調査を行い、得られたポリマーおよびコポリマーの熱分析を行った。さらに、CL 材料への応用を目的とした予備的な実験として、**1a** を含む膜を調整し、その酸素透過性、含水率、光線透過率を測定した。

2-2 結果と考察

2-2-1 モノマー合成

非対称型フマレートモノマー (**1a-c**) は、Scheme 2.1 に従い合成した。



Scheme 2.1. Synthesis route of monomers

各モノマレートは、無水マレイン酸と対応するアルコキシエタノールを THF 中、トリエチルアミン存在下で加熱還流することで淡黄色液体として 62-72% の収率で得た。塩化チオニルを用いて加熱還流することで幾何異性化および酸クロリド化を進行させ、各フマル酸モノエステルクロリドとした。¹H NMR スペクトルにおけるマレイン酸モノエステルのエチレンプロトンに帰属される 6.4 ppm のピークは、塩化チオニル還流後は 6.9 ppm に観測された。これら

のエチレンプロトンのケミカルシフトは、既報のジエチルマレートの 6.24 ppm、ジエチルマレートの 6.85 ppm²⁰ と良く一致している。また、Campbell ら²¹ は、塩化チオニル存在下でマレイン酸モノプロピルからフマル酸モノプロピルへの異性化反応が進行することを報告している。これらのことから、マレート骨格からフマレート骨格への異性化反応の進行を確認した。得られたフマル酸モノエステルクロリドと 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコールを 4-ジメチルアミノピリジンとトリエチルアミン存在下で反応させ、フマレートモノマー **1a-c** を無色透明液体として収率 57-62% で得た。**1a-c** の構造は、IR、¹H NMR、¹³C NMR、元素分析によって確認した。

2-2-2 単独重合

1a-c の単独重合は、開始剤に AIBN を用いてバルク条件下 60 °C で行った。モノマーからポリマーへのコンバージョンは、重合混合物の GPC 測定における RI 検出器の未反応モノマーおよびポリマーのピークの面積比を用いて算出した。ピーク面積比の計算には、Figure 2.1 に示す **1b** と poly(**1b**)、**1c** と poly(**1c**) の屈折率の補正曲線を用いた。

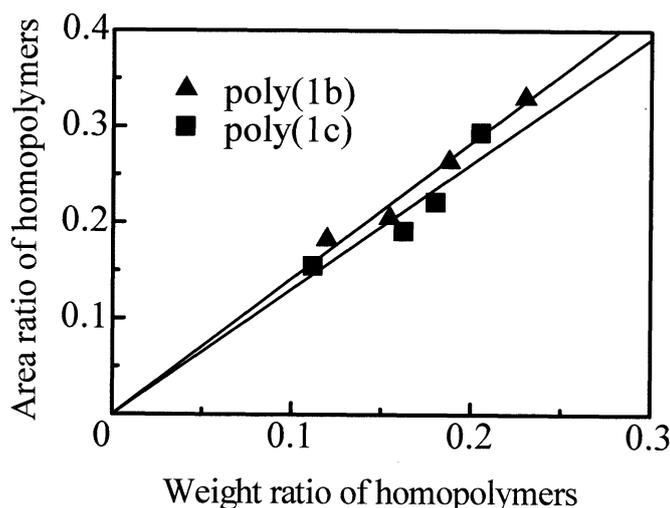


Figure 2.1. Calibration curves of relative area by GPC measurement for the relative weights between **1b** and poly(**1b**) and between **1c** and poly(**1c**).

1a-c の単独重合結果を Table 2.1 にまとめた。もっとも短い EO 鎖を有する **1a** ($n=1$) は、ほとんど重合しなかった。大量の開始剤を用いた場合 (run no. 1) でも少量の分子量 1400 の低分子量体を得たのみであった。一方、より長い EO 鎖を有する **1b** ($n=2$) と **1c** ($n=3$) は、ポリスチレン換算で比較的高分子量の ($M_n=5000$ (run no. 2)、 $M_n=6500$ (run no. 3)) のポリマーが得られ

た。本研究で得られたポリマーは、メチルメタクリレートやメチルアクリレートのような一般的なビニルモノマーのバルク重合で得られるポリマーと比較して低分子量であった。

Table 2.1. Homopolymerizations of the **1a-c** in bulk at 60 °C.

Run Nos.	Monomer [M] /mg (mmol)	AIBN [I] /mg (mmol)	[M]/[I]	Time /h	Conv. /%	M_n
1	1a 96 (0.188)	4.4 (0.027)	7.0	24	trace	1400
2	1b 503 (0.906)	7.3 (0.045)	20	24	11.5	5000
3	1c 498 (0.831)	6.6 (0.040)	21	24	18.6	6500

Noguchi ら¹⁶ は、フルオロトランメソゲンを有するフマレートのラジカル重合において、高分子量体が生成すると同時に副反応が進行し、二量体や三量体のオリゴマーが生成してしまうことを報告している。そして、また、1,1-二置換モノマーであるイタコン酸エステル誘導体は、メチレン基のアリルプロトンが他のモノマーのカルボニル基を攻撃し、モノマーへの連鎖移動の影響を受けることが報告されている。²²⁻²⁵ 本研究のフマル酸エステル誘導体の場合でも同様に、連鎖移動のような副反応が進行し低分子量体が生成したことが考えられる。分取薄膜クロマトグラフィ (PLC) (溶離液: 塩化メチレン/酢酸エチル= 10/3) を用いて **1b** と **1c** のポリマーを単離した。単離した poly(**1c**) の ¹H NMR スペクトルを Figure 2.2 に示す。それぞれのピークは、図中に示したように帰属することができた。単離物のスペクトルではモノマー**1c** に観測されたエチレンプロトンのピーク (6.9 ppm) は消失し、3.0 ppm 付近に主鎖のメチンプロトンに帰属されるブロードなピークが観測された。また、1.2 ppm 付近に AIBN により開始されたイソブチロニトリル断片に帰属できる小さなピークが観測された。これらの結果は、単離したポリマーが AIBN により開始されオレフィンが開裂することで生成した **1c** のホモポリマーであることを示している。Poly(**1c**) の重合度 (DP) は、Si 隣接メチレンに帰属される 0.4 ppm のピーク (g') とイソブチロニトリル断片のイソプロピル部のメチルプロトンに帰属される 1.2 ppm のピークの積分比によって計算でき、 $DP=14.8 (29.5 (2H)/6.0 (6H) = 14.75)$ と見積もられた。この値は、分子量 8800 に相当し、GPC で測定された分子量よりも大きい値となった。これは、GPC がポリスチレンスタンダードにより分子量を決定しているからである。

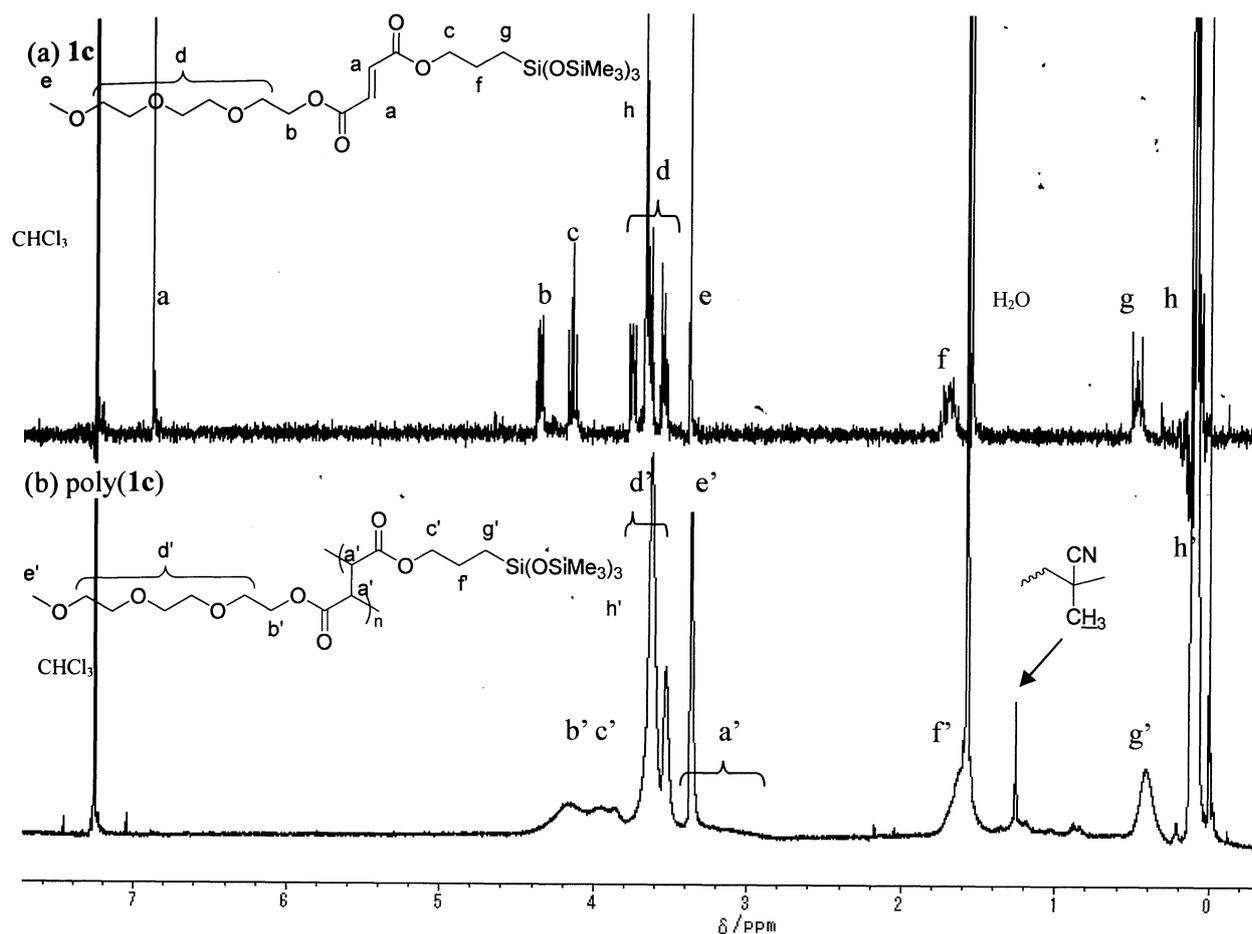


Figure 2.2. ¹H NMR spectra of (a) the **1c** and (b) the poly(**1c**) ($M_n=6500$, $M_w/M_n=1.08$).

バルク条件下でホモポリマーが得られた **1b** と **1c** の溶液重合を 60、70、80 °C でモノマー濃度 1.2 mol/L、AIBN 濃度 0.06 mol/L のベンゼン溶液を用いて行った。得られたタイムコンバージョンプロットを Figure 2.3 に示す。ジシクロヘキシルイタコネート、ジイソプロピルイタコネート、ジメチルイタコネートなどのイタコネート類の重合において、100 °C よりも高温で解重合が重合速度に影響することが報告されているが、²⁵ 今回の **1b** と **1c** では、重合速度 (R_p) の値は、温度の増加に伴って増加し、80 °C まで重合速度の減少は観測されなかった。これは、**1b** と **1c** の天井温度が 80 °C 以上であることを示している。イタコネートと類似したフマレートモノマーの重合速度に解重合の影響が見られなかったことは、イタコネートが 1,1-二置換であるのに対し、フマレートは 1,2-二置換であることが影響しているものと考えられる。

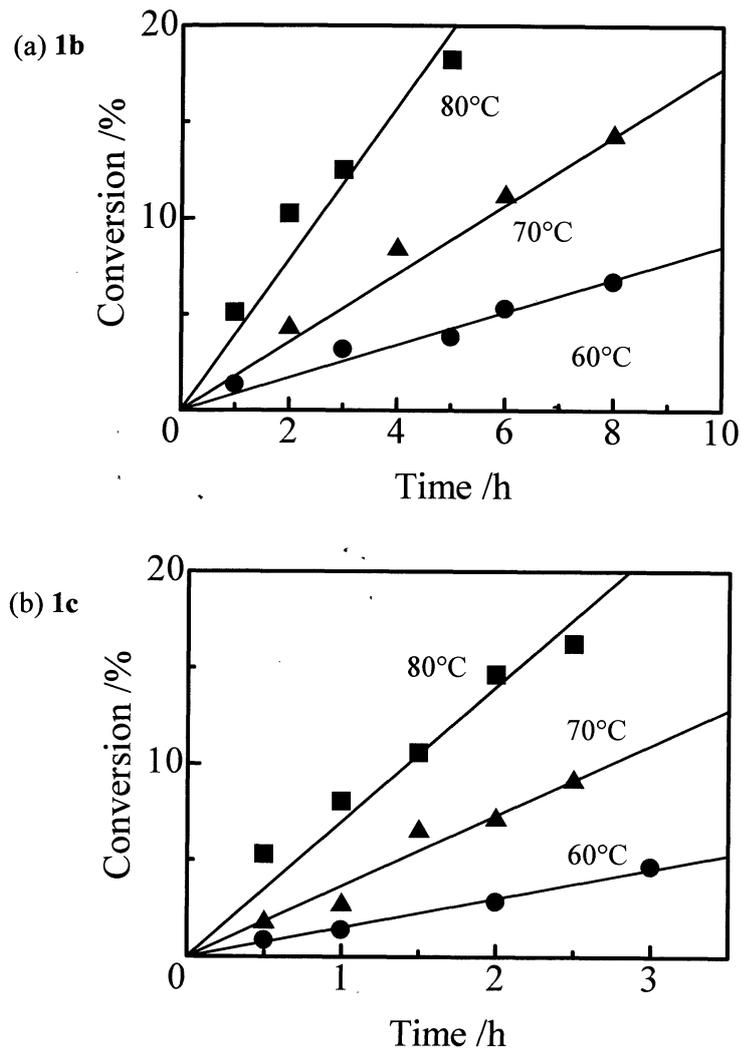


Figure 2.3. Time-conversion plots for solution polymerizations of the **1b** and the **1c** in benzene at (●) 60, (▲) 70, (■) 80 °C. (a) [**1b**]=1.20 mol/L, [AIBN]=0.061 mol/L, (b) [**1c**]=1.20mol/L , [AIBN]=0.061 mol/L.

Figure 2.3 のプロットから求めた R_p を Table 2.2 にまとめた。

Table 2.2. R_p of the **1b** and the **1c** at various temperatures.

Temp. /°C	1/T /K ⁻¹	R_p /mol/L·s	
		1b	1c
60	3.00×10^{-3}	2.9×10^{-6}	6.6×10^{-6}
70	2.92×10^{-3}	5.9×10^{-6}	1.2×10^{-5}
80	2.83×10^{-3}	1.6×10^{-5}	2.5×10^{-5}

各温度で R_p は、**1b** よりも **1c** の方が大きかった。60 °C での R_p は、**1c** は 8.6×10^{-6} mol/L·s であり、**1b** は 4.0×10^{-6} mol/L·s であり、**1b** よりも **1c** の方が重合が速いことを示している。Figure 2.4 にこれらの重合速度のアレニウスプロットを示す。

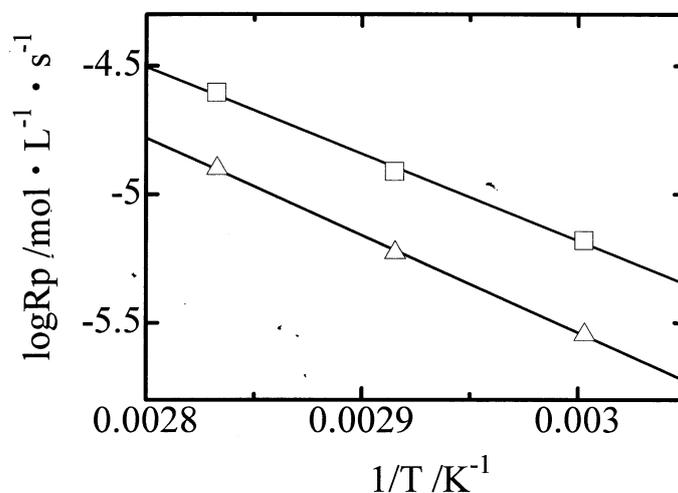


Figure 2.4. Arrhenius plots of $\log R_p$ vs $1/T$ for polymerizations of the **1b** (Δ) and the **1c** (\square).

それぞれのプロットの傾きから、重合のみかけの活性化エネルギー (E_a) を求めた結果、**1b** では 72.6 kJ/mol であり、**1c** では 64.8 kJ/mol であった。本研究においてもっとも長いアルコキシエチル鎖を有する **1c** は、**1b** よりも小さい E_a 値を示した。さらにもっとも短いアルコキシエチル鎖を有する **1a** の重合反応性は、今回のモノマーの中で著しく低かった。これらの結果は、**1a-c** のモノマーの重合反応性はアルコキシエチル鎖の延長に伴い増加することを明確に示している。Otsu ら^{11,12} は、アルキルフマレートの重合において、その重合反応性はアルキル鎖のかさ高さの増加に伴い増加し、その理由は成長末端のかさ高さにより停止反応が抑制されたためであると報告している。本研究においてもアルコキシエチル鎖の大きさが **1a-c** の重合反応性に大きく影響しており、アルキルフマレート類と同様にそのかさ高さにより成長反応よりも停止反応が抑制されたためであると考えられる。

2-2-3 スチレンとの共重合

1a-c と St とのラジカル共重合をバルク条件下、60 °C で行った。コポリマー中の各組成比は ¹H NMR 測定により決定し、その結果と各組成曲線をそれぞれ **1a-St** 系を Table 2.3 と Figure 2.5 に、**1b-St** 系を Table 2.4 と Figure 2.6 に、**1c-St** 系を Table 2.5 と Figure 2.7 にまとめた。

Table 2.3. Copolymerization of **1a** with St in bulk at 60 °C.

Run Nos.	monomer in feed		copolymer composition ¹							
	1a /mg	St /mg	1a /mol%	AIBN /mg	time /min	yield /%	1a /mol%	St /mol%	M_n /10 ⁴	M_w/M_n
1	161.2	302.7	9.8	35.3	10	6.2	20.7	79.3	2.5	2.0
2	318.9	263.4	19.8	33.5	10	5.6	29.5	70.5	3.8	2.0
3	304.9	95.1	39.5	16.5	10	3.3	39.2	60.8	8.3	1.4
4	298.2	72.1	45.7	12.6	60	7.4	44.1	55.9	7.1	1.9
5	298.6	42.5	58.4	11.2	10	2.1	46.0	54.0	8.3	1.4
6	299.5	25.2	70.8	8.7	60	9.2	49.1	50.9	8.6	1.4
7	1017.6	25.2	89.2	23.0	70	4.8	50.8	49.2	4.3	1.4

¹ Determined by ¹H NMR measurement.

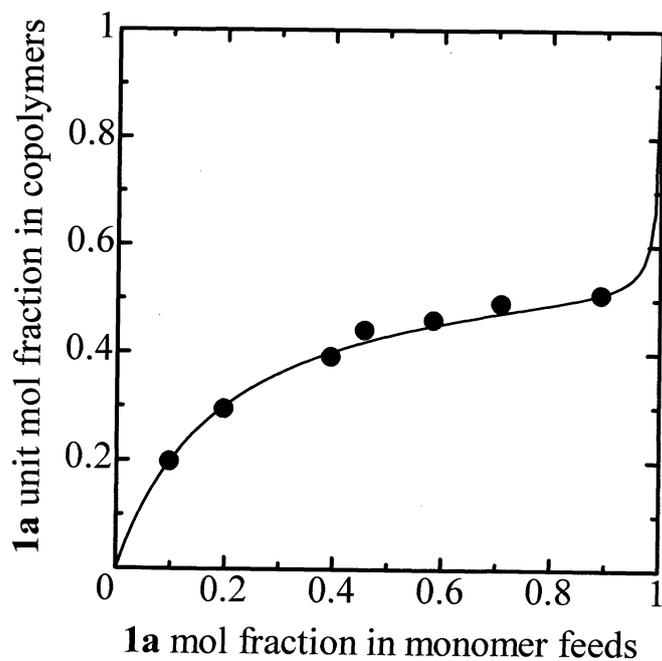


Figure 2.5. Copolymer composition curve for the copolymerization of **1a**-St system in bulk at 60 °C. Filled circles were measured. The solid curve was calculated with the Mayo-Lewis equation with $r_1 = 0.01$ and $r_2 = 0.32$.

Table 2.4. Copolymerization of **1b** with St in bulk at 60 °C.

Run Nos.	monomer in feed		copolymer composition ¹							
	1b /mg	St /mg	1b /mol%	AIBN /mg	time /min	yield /%	1b /mol%	St /mol%	M_n /10 ⁴	M_w/M_n
1	147.2	256.9	9.7	22.6	20	8.3	19.3	80.7	6.0	1.4
2	205.3	158.7	19.5	14.7	20	6.2	30.9	69.1	10.6	1.4
3	251.6	107.2	30.6	12.8	20	6.8	36.2	63.8	11.6	1.5
4	301.4	72.6	43.8	9.59	30	7.7	43.4	56.6	10.4	1.5
5	305.9	35.0	62.1	6.73	60	6.0	49.8	50.2	9.3	1.5
6	324.4	23.6	72.1	4.87	60	6.1	48.2	51.8	9.8	1.4
7	525.7	20.2	83.0	8.42	60	5.6	56.5	43.5	8.1	1.3
8	623.2	17.1	87.2	9.27	60	3.2	57.7	42.3	7.7	1.3

¹ Determined by ¹H NMR measurement.

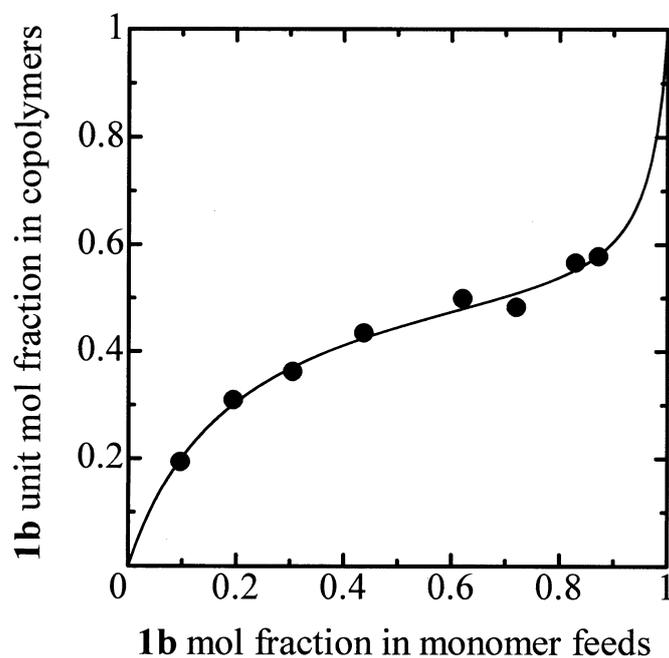


Figure 2.6. Copolymer composition curve for the copolymerization of **1b**-St system in bulk at 60 °C. Filled circles were measured. The solid curve was calculated with the Mayo-Lewis equation with $r_1 = 0.07$ and $r_2 = 0.33$.

Table 2.5. Copolymerization of **1c** with St in bulk at 60 °C.

Run Nos.	monomer in feed		copolymer composition ¹						M_n /10 ⁴	M_w/M_n
	1c /mg	St /mg	1c /mol%	AIBN /mg	time /min	yield /%	1c /mol%	St /mol%		
1	252.3	99.7	9.3	11.6	20	5.5	18.6	81.4	6.6	1.3
2	155.0	263.1	30.5	19.2	20	3.4	35.6	64.4	9.0	1.5
3	266.0	98.4	32.0	10.1	20	4.0	36.6	63.4	11.7	1.4
4	299.3	73.8	41.4	8.1	40	6.7	42.8	57.2	10.6	1.4
5	306.4	36.2	59.5	5.2	60	7.3	46.8	53.2	9.9	1.4
6	507.0	15.5	85.0	8.0	70	4.2	57.6	42.4	7.4	1.3
7	609.5	11.6	90.1	8.4	70	2.1	58.9	41.1	6.7	1.3

¹ Determined by ¹H NMR measurement.

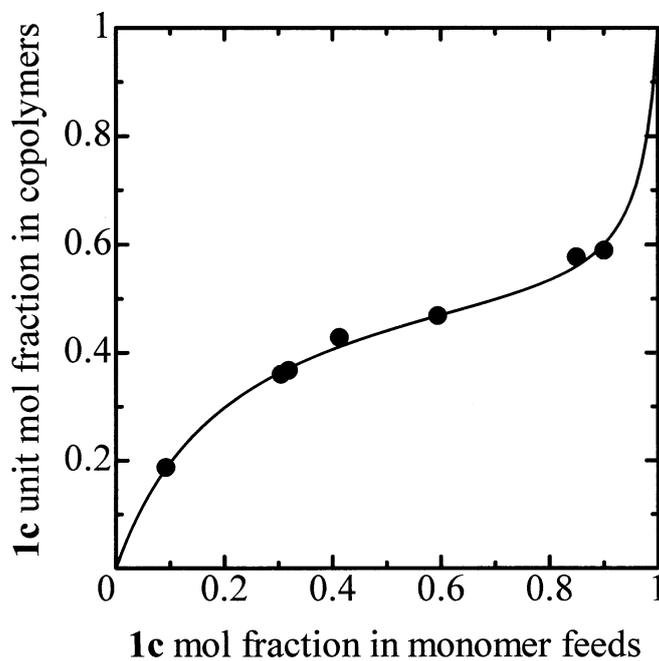


Figure 2.7. Copolymer composition curve for the copolymerization of **1c**-St system in bulk at 60 °C. Filled circles were measured. The solid curve was calculated with the Mayo-Lewis equation with $r_1 = 0.06$ and $r_2 = 0.35$.

近年のラジカル共重合に関する研究では、共重合の各成長反応の割合と速度に影響を与える多くの因子が論証され、1940年代初めに発展した末端モデルは、ラジカル共重合反応の未熟な表現となってきた。²⁶⁻²⁸ 前末端モデル、錯体解離モデル、非成長モデルなどが共重合の成長機構を明らかにするために提唱され、²⁶⁻²⁸ どのモデルを選択するかは、多くの文献でさまざまな議論がなされている。Maら²⁹は、スチレンとジエチルフマレートのラジカル共重合をAIBNを用い40°Cで行った結果、そのコポリマー組成データは末端モデル(Mayo-Lewisの式)に実験誤差内で従うことを報告している。しかし、その成長速度定数は前末端効果を受けており、この系では内在的な前末端モデルに従うと結論づけている。本研究のフマレートを含む共重合系の各実験点は、末端モデルにより求めた組成曲線とよく一致した。(Figures 2.5-2.7) さらにこれらの共重合系は、内在的な前末端モデルを適用できる可能性が高いが、そのためには回転セクター法、ESR法、パルスレーザー重合法^{27,28}の測定を行い、共重合中の成長速度定数を決定する必要がある、これらの方法による共重合系の詳細な解析は、今後の課題である。末端モデルは、すべての共重合系にいつも正確に適用でききるわけではないが、工業的な応用のための材料設計を行う際の反応性の予想として用いるのに有用である。そこで、今回は、末端モデルを用いてコンピューターによる曲線合致法により共重合組成曲線³⁰を求めモノマー反応性比を求めた。具体的には、**1a-St**系の場合 $r_1=0.01\pm 0.01$ と $r_2=0.32\pm 0.02$ 、**1b-St**系の場合 $r_1=0.07\pm 0.01$ と $r_2=0.33\pm 0.02$ 、**1c-St**系の場合 $r_1=0.06\pm 0.01$ と $r_2=0.32\pm 0.02$ と求めた。すべて場合で、モノマー反応性比の積 $r_1 \times r_2$ (0.0039 : **1a-St**系、0.023 : **1b-St**系、0.021 : **1c-St**系) はゼロに近く、このことは、**1a-c**とStの共重合は交互性が高い系であることを示している。得られたモノマー反応性比により計算された Q, e 値は、**1a**が0.48と+1.55、**1b**が0.66と+1.16、**1c**が0.60と+1.16であり、**1a-c**は電子受容性の共役系のモノマーであった。**1a-c**の e 値(+1.16~+1.55)は、これまでに報告されているジエチルフマレート(DEF)の+2.26⁷よりも小さかった。これは、**1a-c**がエチル基と比較して電子供与性のアルコキシエチル基を有するためであると考えられる。

2-2-4 ポリマーのキャラクタリゼーション

PLCにより分離したホモポリマーpoly(**1b**)とpoly(**1c**)の熱分析(DSCとTG)をそれぞれ窒素雰囲気下で行った。DSC測定結果をFigure 2.8に示す。

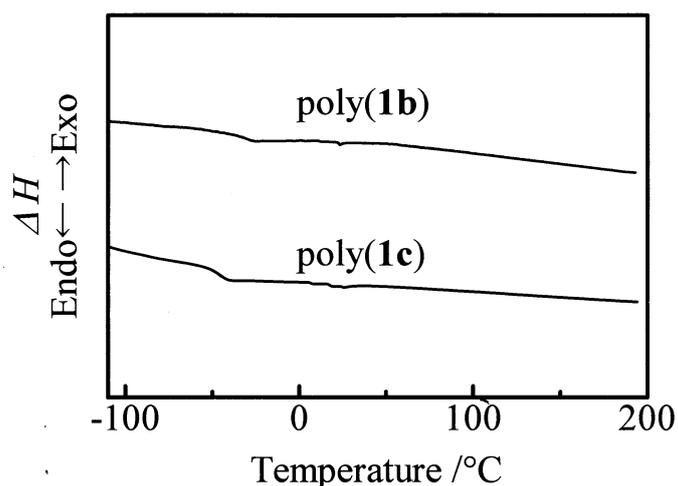


Figure 2.8. DSC curves of poly(**1b**) ($M_n=4800$, $M_w/M_n=1.08$) and poly(**1c**) ($M_n=4100$, $M_w/M_n=1.17$) under nitrogen. Heating rate: 10 °C/min.

poly(**1b**) と poly(**1c**) のガラス転移温度 (T_g) は、 -35.4 と -46.5 °C にそれぞれ観測された。その値は、poly(DEF)の $62-72$ °C³¹ よりも低かった。これは、側鎖に柔軟なアルコキシエチル基とシロキシ基を有するため T_g が低下したものと考えられる。Figure 2.9 に poly(**1b**) と poly(**1c**) の TGA 測定結果を示す。いずれのポリマーも約 100 °C で分解が始まり、5%の重量損失温度 (T_d^5) は、poly(**1b**) が 270°C で poly(**1c**) が 298°C であった。

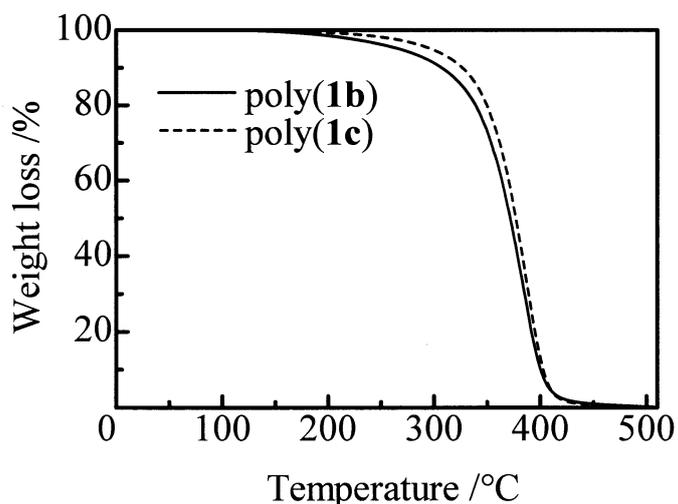


Figure 2.9. TG thermograms of poly(**1b**) ($M_n=4500$, $M_w/M_n=1.13$) and poly(**1c**) ($M_n=4100$, $M_w/M_n=1.17$) under nitrogen. Heating rate: 10°C/min.

それぞれの最大分解温度は、poly(**1b**) が 384°C、poly(**1c**) が 385°C、既報の poly(DEF)が 382°C³¹ であり、これらのポリマーの熱的安定性が、ほぼ同程度であることがわかった。

1a-c ユニットの組成比が約 50 mol%のコポリマーを選択し、その熱分析を行った。それぞれのコポリマーの組成比は、poly(**1a-co-St**) の **1a** ユニットの 50.8 mol%、poly(**1b-co-St**) の **1b** ユニットの 50.9 mol%、poly(**1c-co-St**) の **1c** ユニットの 53.2 mol%である。Figure 2.10 にコポリマーの DSC 測定結果を示す。

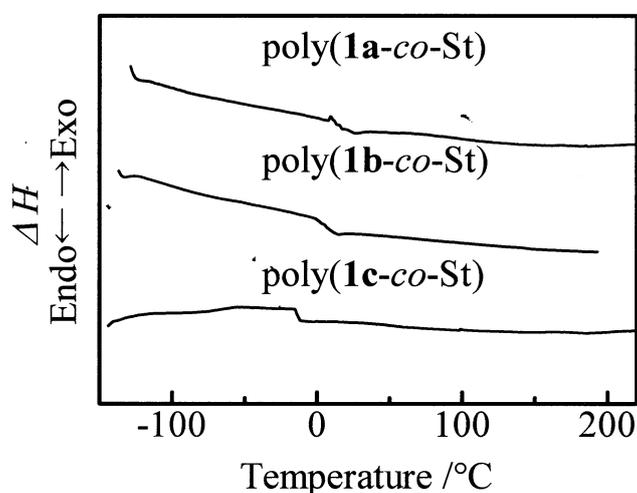


Figure 2.10. DSC curves of poly(**1a-co-St**) (**1a** : 50.8 mol%, $M_n=43000$, $M_w/M_n=1.43$), poly(**1b-co-St**) (**1b** : 50.9 mol%, $M_n=54000$, $M_w/M_n=1.65$), and poly(**1c-co-St**) (**1c** : 53.2 mol%, $M_n=74000$, $M_w/M_n=1.35$) under nitrogen. Heating rate: 10 °C/min.

各コポリマーの T_g は poly(**1a-co-St**)では 16.0 °C、poly(**1b-co-St**)では 4.9 °C、poly(**1c-co-St**) では -13.6 °C にそれぞれ観測され、poly(ジシクロヘキシルフマレート-*co-St*) の約 100 °C³² よりもかなり低い値を示した。また、コポリマーの T_g は、**1a-c** に含まれるアルコキシエチル鎖の増加とともに低下した。このことは、ホモポリマーの場合と同様に側鎖に柔軟なアルコキシエチル基とシロキサニル基を有するためであると考えられる。Figure 2.11 にコポリマーの TGA 測定結果を示す。すべてのコポリマーは、約 300 °C で分解が始まり、最大分解温度は 350 °C 前後であった。5%の重量損失温度(T_d^5)は、poly(**1a-co-St**)では 352 °C、poly(**1b-co-St**) では 353 °C、poly(**1c-co-St**) では 327 °C であった。poly(**1b-co-St**) と poly(**1c-co-St**) の T_d^5 値は、ホモポリマー poly(**1b**) と poly(**1c**) よりもかなり高く、コポリマーはホモポリマーよりも熱的安定性が高いことを示している。これは、コポリマー中に高い熱的安定性を有する St ユニットの存在しているためである。

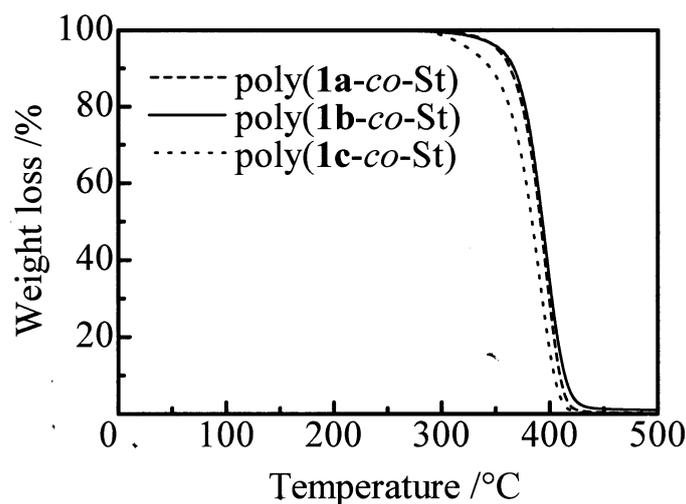


Figure 2.11. TGA thermograms of poly(**1a**-co-St) (**1a** unit of 50.8 mol%, $M_n=43000$, $M_w/M_n=1.43$), poly(**1b**-co-St) (**1b** unit of 50.9 mol%, $M_n=54000$, $M_w/M_n=1.65$), and poly(**1c**-co-St) (**1c** unit of 53.2 mol%, $M_n=74000$, $M_w/M_n=1.35$) under nitrogen. Heating rate: 10 °C/min.

2-2-5 膜の特性

開始剤として AIBN、架橋剤としてエチレンジメタクリレート (EDMA)、親水性モノマーとして *N*-ビニルピロリドン (NVP)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を用いて、**1a** との二元または三元共重合により膜を調製した。膜の酸素透過率 ($Dk_{0.2}$) と含水率 (W.C.) の測定結果を Table 2.6 にまとめた。**1a** を含む膜 (run nos. 1-5) の $Dk_{0.2}$ は $23-37 \times 10^{-11}$ (cm^2/sec) \cdot ($\text{mLO}_2/\text{mL}\times\text{Hg}$)、W.C. は 25-50 wt%であった。一方、**1a** を含まない膜 (run nos. 6-10) の $Dk_{0.2}$ は、 $9-20 \times 10^{-11}$ (cm^2/sec) \cdot ($\text{mLO}_2/\text{mL}\times\text{Hg}$)、W.C.は 37-77 wt%であった。 $Dk_{0.2}$ と W.C. の関係を Figure 2.12 に示した。

Table 2.6. $Dk_{0.2}$ and water content (W.C. wt%) of membranes.

Run Nos.	Monomer in feed /wt%				$Dk_{0.2}^1$	W.C. ² /wt%
	1a	SiMA	NVP	HEMA		
1	70	0	30	0	37	25
2	60	0	40	0	23	38
3	60	0	27	13	29	31
4	50	0	50	0	32	50
5	50	0	33	17	30	42
6	0	0	0	100	9	37
7	0	0	40	60	14	53
8	0	0	50	50	18	61
9	0	0	60	40	20	70
10	0	0	70	30	20	77
11	0	50	50	0	31	53
12	0	50	33	17	30	40

¹ $Dk_{0.2}$: $\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec}) \cdot (\text{mLO}_2/\text{mL} \times \text{Hg})$

² W.C. (wt%): $\{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{wet}}\} \times 100$. W_{dry} = weight of a membrane after drying at 80 °C for 2 h. W_{wet} = weight of the membrane swollen in water for 24 h.

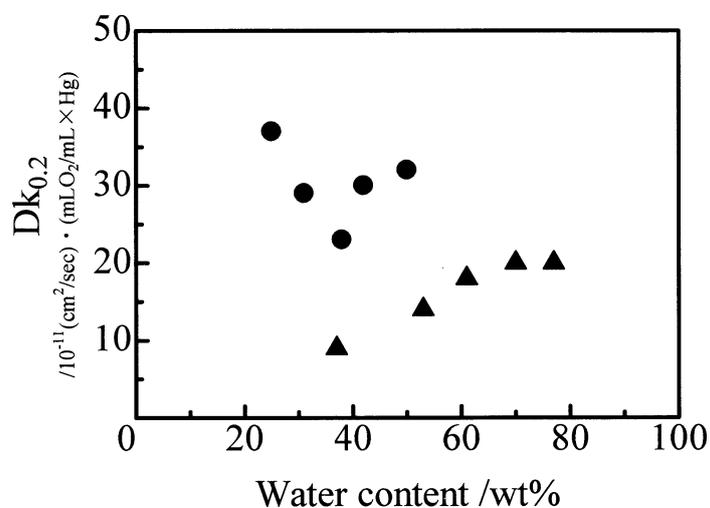


Figure 2.12. The relationship of $Dk_{0.2}$ with water uptake for the membranes (●, run nos. 1-5 in Table 7) containing 1a unit and the membranes (▲, run nos. 6-10 in Table 7) containing no 1a unit.

同程度の W.C.における **1a** を含む膜の $Dk_{0.2}$ は、**1a** を含まない膜に比較してかなり高かった。**1a** を含まない膜の $Dk_{0.2}$ は、W.C.に依存しており、このことは酸素の運搬に膜に含まれる水のみが関与していることを示している。さらに **1a** を含む膜の $Dk_{0.2}$ は、**1a** を含まず W.C.が 100 wt%の膜を作成したときに仮定される $Dk_{0.2}$ よりも高い値を示し、シロキサンの効果が出ている事を説明している。次に、膜の透明性における **1a** の添加効果の調査を行った。比較のために、**1a** の代わりに SiMA を用いた膜を NVP と共重合 (run no. 11) および NVP と HEMA との三元共重合 (run no. 12) により **1a** を含む膜と同様に調製した。SiMA を含む膜 (run nos. 11 と 12) と **1a** を含む膜 (run nos. 4 と 5) の $Dk_{0.2}$ と W.C.は、ほとんど同じ値であり、結果を Table 2.6 にまとめた。各膜の種々の波長の光線透過率を Figure 2.13 に示した。

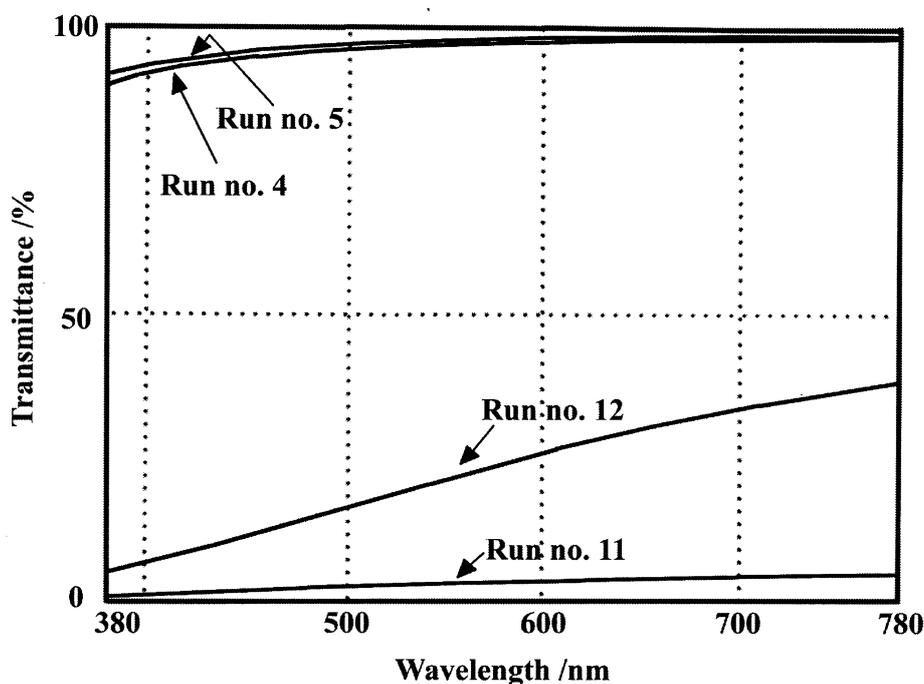


Figure 2.13. Light transmittance of the membranes of run no. 4 (**1a**/NVP=50/50), run no. 5 (**1a**/NVP/HEMA=50/33/17), run no. 11 (SiMA/NVP=50/50), and run no. 12 (SiMA/NVP/HEMA=50/33/17). All membranes have the thickness of about 0.2 mm.

各膜の光線透過率は、run no. 4 が 96.6%、run no. 5 が 97.5%であり、SiMA を用いて調製した run no. 11 の 3.2%、run no. 12 の 23.1%よりもかなり高く、**1a** を含む膜が優れた透明性を有することを示している。これは、SiMA を用いた膜が疎水性の成分と親水性の成分が混和せず相分離し白濁したのに対し、**1a** を用いた膜は両親媒性のユニットが存在することにより、相分離による白濁を抑制したからだと考えられる。

2-3 総括

高酸素透過性基として 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル基と親水性基として非イオン性のアルコキシエチル基を有する非対称型フマレートモノマー(**1a-c**) を新規に合成し、その単独重合反応性および **St** との共重合反応性の調査を行った。**1a-c** の単独重合反応性は、側鎖のアルコキシエチル鎖が長くなるに従い増加した。**St** との共重合により求められた Q, e 値から **1a-c** は、電子受容性の共役モノマーであることがわかった。ホモポリマーの熱的安定性は、アルコキシエチル鎖の長さにかかわらずほぼ同程度であった。コポリマーは、熱的に高い安定性を有する **St** ユニットの芳香環が存在するため、ホモポリマーよりも高い熱的安定性を示した。**1a** と親水性コモノマーからなる膜を調製し、その酸素透過性を測定した結果、**1a** を含まない膜に比べて高い酸素透過性を示した。**1a** の代わりに **SiMA** を含む膜の光線透過率は、**1a** を含む膜に比べて著しく低かった。これは、両親媒性である **1a** が膜内の相分離を抑制した結果であると考えられる。

2-4 参考文献

1. Bengough, W. I.; Park, G. B.; Young, R. A. *Eur. Polym. J.* **1975**, *11*, 304-308.
2. Otsu, T. *Acta Polym.* **1988**, *39*, 5-8.
3. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Shiraishi, K.; Amaya, N.; Koinuma, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1559-1565.
4. Otsu, T.; Shiraishi, K.; Matsumoto, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2523-2529.
5. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Fukushima, K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, *24*, 1766-1768.
6. Matsumoto, A.; Fukushima, K.; Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1697-1706.
7. Otsu, T.; Yamada, B.; Ishikawa, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 415-419.
8. Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 637-642.
9. Yoshioka, M.; Otsu, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 559-562.
10. Matsumoto, A.; Sano, Y.; Yoshioka, M.; Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 291-299.

11. Otsu, T.; Yoshioka, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1615-1616.
12. Yamada, B.; Yoshikawa, E.; Otsu, T. *Polymer* **1992**, *33*, 3245-3251.
13. He, S.; Timmer, M. D.; Yaszemski, M. J.; Yasko, A. W.; Engel, P. S.; Mikos, A. G. *Polymer* **2001**, *42*, 1251-1260.
14. Takei, M.; Kato, Y.; Okuno, M.; Yamada, T.; Takaoka, T.; Amaya, N.; Hasegawa, H. *J. Jpn. Inst. Electro. Pack* **2002**, *5*, 587-590.
15. Otsu, T.; Yoshioka, M. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2283-2287.
16. Noguchi, H.; Michinobu, T.; Fujii N.; Funahashi, M.; Tokita, T.; Watanabe, J.; Shigehara, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5101-5114.
17. Koinuma, Y.; Matsumoto, T.; Nakada, S.; Otsu, T. *JP Patent* 04332704, November 19, 1992.
18. Huth, S.; Wagner, H. *Int. Contact. Lens Clin.* **1981**, *7/8*, 19-26.
19. Karunakaran, R.; Kennedy P. J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 308-316.
20. Yoshino T.; Imori S.; Togo H. *Tetrahedron* **2006**, *2*, 1309-1317.
21. Campbell, P. G.; Sumrell, G.; Schramm, C. H. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 697-700.
22. Nagai, S.; Yoshida, K. *Kobunshi Kagaku* **1960**, *17*, 77-79.
23. Hirano, T.; Higashi, K.; Seno, M.; Sato, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4895-4905.
24. Szablan, Z.; Toy, A. A.; Terrenoire, A.; Davis T. P.; Stenzel, M. H.; Müller, A. H. E.; Kowollik, C. *B. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *46*, 3692-3710.
25. Szablan, Z.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner, L.; Kowollik C. B. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5944-5954.
26. Odian, G., Ed., *Principal of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience: New York, 2004: pp512-521.
27. Moad, G.; Solomon, D. H. Eds., *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd ed.; Elsevier: New York, 2006: pp333-374.
28. Coote, M. L.; Davis, T. P.; Matyjaszewski, K.; Davis, M. L. Eds., *Hand Book of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: New York, 2002: pp263-300.
29. Ma, Y. D.; Sung, K. S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4749-4756.
30. Yamada B.; Itahashi M.; Otsu T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1978**, *16*, 1719-1733.

-
31. Otsu, T.; Ito, O.; Toyoda, N.; Mori, S. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 725-728.
32. Al-Arbash, A. H.; Elsagheer, F. A.; Ali, A. A.; Elsabee, M. Z. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1839-1845.

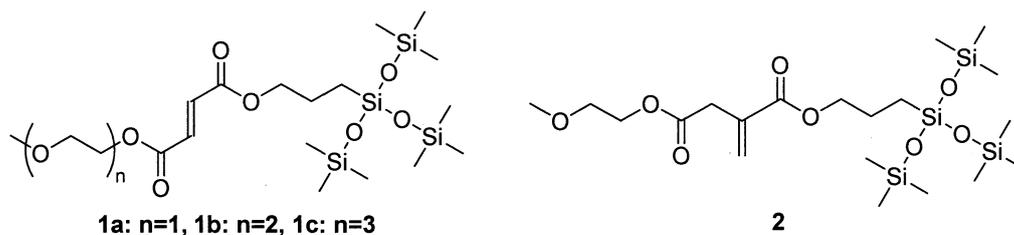
第三章

両親媒性イタコン酸エステルの合成と重合とそのポリマーの性質

3-1 緒言

前章では CL 材料として応用することを目的に単一分子内異なる置換基を導入することのできるフマル酸エステル類に着目し、アルコキシエチル基とシロキシ基を有するフマレート **1a-c** の重合反応性およびそのポリマーの調査を行った。その結果、電子供与性のモノマーと高い共重合反応性を示し、得られた膜の特性は CL 材料に要求される酸素透過性と透明性を有するものであった。¹しかし、**1a-c** は、単独重合性が乏しく、特にもっとも短いアルコキシエチル鎖を有する **1a** では、ほとんどポリマーを得ることができなかった。ビニルタイプのモノマーの単独重合反応性は、その構造に大きく依存し、一般に 1,2-二置換モノマーは、1,1-二置換モノマーよりも反応性が乏しいことが知られている。²そこで、より単独重合反応性の優れた両親媒性モノマーを得るために、1,1-二置換タイプのモノマーであるイタコン酸エステル類に着目した。イタコン酸とその誘導体の重合の最初の報告は 1969 年になされた。³その後、多くのイタコン酸エステル類の合成およびその重合反応性の調査が行われている。^{4,5} イタコン酸エステル類の重合反応性は、導入された側鎖、特に α 位に導入された置換基が大きく影響することが報告されている。⁶

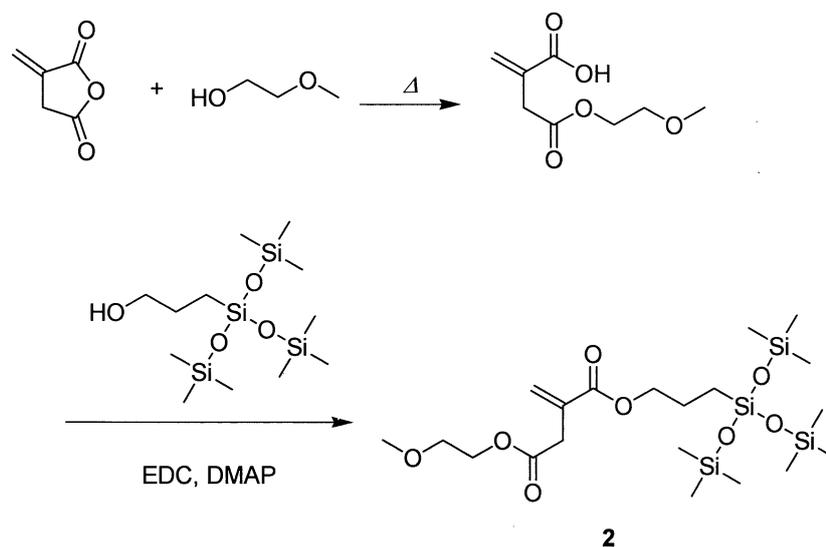
本章では、より高性能な CL 材料に適したポリマーを得るために、新規に両親媒性のイタコネートモノマーとして、親水基として非イオン性の 2-メトキシエチル基と高酸素透過性基の 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル基を有する β -2-メトキシエチル α -3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルイタコネート (**2**) を合成し、その単独およびスチレン (St) との共重合反応性の調査を行い、得られたポリマーおよびコポリマーの熱分析を行った。さらに、**2** ユニットを含む膜を調製し、その酸素透過性および含水率を求め、**1a** を含む膜との比較を行った。



3-2 結果と考察

3-2-1 モノマー合成

両親媒性イタコネートモノマー (**2**) は、scheme 3.1 に従い二段階で合成した。2-メトキシエタノールと無水イタコン酸を既報の方法⁷で反応させ、イタコン酸 β -2-メトキシエチルエステルを無色液体として 62%の収率で得た。さらに、ジイソプロピルエーテルで再結晶することにより精製を行い白色針状結晶 (融点 38°C) として収率 25% で得た。得られた結晶と 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]アルコールを触媒として 4-ジメチルアミノピリジン存在下、縮合剤として 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩を用いて、目的のモノマー**2** を無色透明液体として収率 58%で得た。イタコネート**2** の構造は、IR、¹H NMR、¹³C NMR と元素分析によって確認した。**2** の ¹H NMR スペクトルを Figure 3.1 (a) に示す。各ピークは、図中の構造に帰属された。



Scheme 3.1. Monomer synthesis.

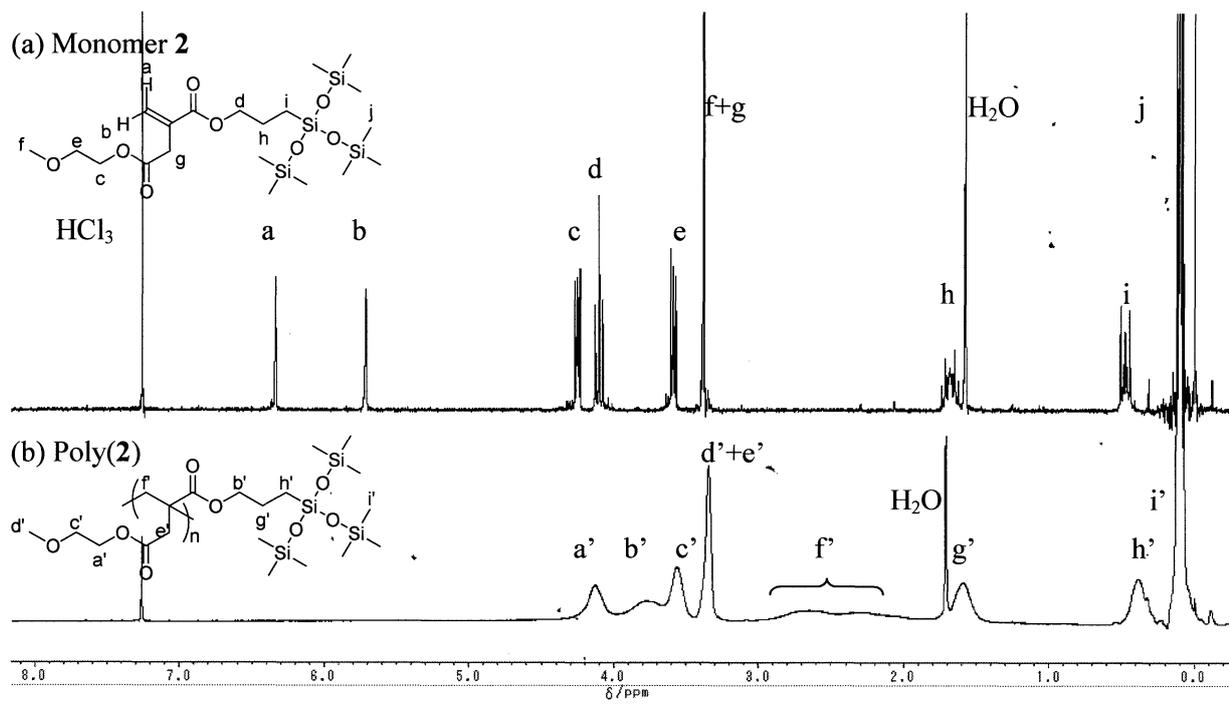


Figure 3.1. ^1H NMR spectra (a) monomer **2** and (b) poly(**2**) in CDCl_3 .

3-2-2 単独重合

2 の溶液重合をベンゼン中、45, 50, 55, 60 $^{\circ}\text{C}$ でモノマー濃度 1.0 mol/L、AIBN 濃度 0.05 mol/L で行った。それぞれのコンバージョンは、再沈殿により得られたポリマーの重量により求めた。その結果を Table 3.1 にまとめた。得られた **2** のポリマー (poly(**2**)) は、 M_n が 8,000-35,000 の白色固体であった。単離された poly(**2**) の ^1H NMR スペクトルを Figure 3.1 (b) に示す。各ピークは図中の構造に帰属された。モノマー**2** で観測されたオレフィンプロトンのピーク (6.33 と 5.71 ppm) は、poly(**2**) では消失し 2-3ppm 付近にブロードな主鎖のメチレンプロトンに帰属されるピークが観測された。**2** の単独重合のタイムコンバージョンプロットを Figure 3.2 に示す。コンバージョンは、いずれの温度でも時間の経過と共に増加した。その傾きより得られた重合速度 (R_p) を Table 3.2 にまとめた。

Table 3.1. The results of homopolymerization of **2** in benzene at various temperatures

Run Nos.	Temp. /°C	Time /h	Yield /mg (%)	M_n /10 ³	M_w /10 ³	M_w/M_n
1	45	3	6.7 (4.3)	35.4	48.1	1.36
2	"	4	7.6 (4.8)	34.5	48.0	1.39
3	"	7	16.0 (10.2)	34.5	49.3	1.43
4	"	8	22.7 (14.4)	33.8	46.3	1.37

5	50	2	4.1 (2.6)	17.7	24.4	1.38
6	"	4	12.2 (7.7)	23.6	35.6	1.51
7	"	5	13.9 (8.9)	21.2	28.2	1.33
8	"	8	23.6 (15.0)	21.1	27.8	1.32

9	55	2	5.8 (3.7)	16.0	20.4	1.28
10	"	3	13.4 (8.5)	15.8	20.2	1.28
11	"	4	20.3 (12.2)	16.8	22.5	1.34
12	"	6	24.8 (15.8)	13.3	17.6	1.35

13	60	1	7.0 (4.5)	7.8	9.8	1.26
14	"	2	11.6 (7.4)	15.3	17.8	1.16
15	"	3	17.3 (11.0)	15.5	18.2	1.18
16	"	4	22.6 (14.4)	20.0	26.6	1.33

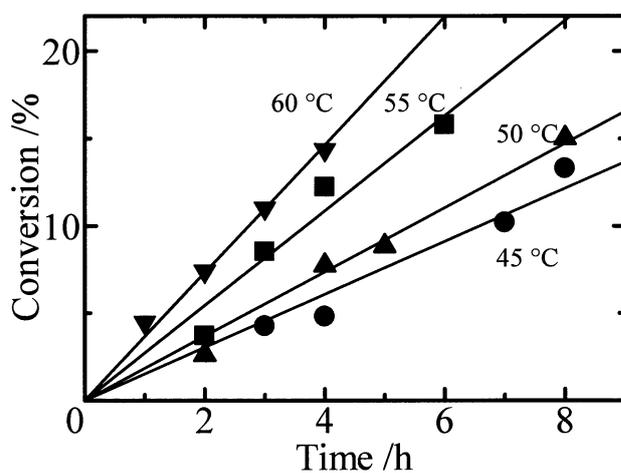


Figure 3.2. Time-conversion plots for the solution polymerization of **2** in benzene at 45 (●), 50 (▲), 55 (■) and 60 °C (▼). [1]=1.0 mol/L and [AIBN]=0.05 mol/L.

Table 3.2. The R_p ^{a)} of **2** at various temperatures

Temperature /°C	1/K /10 ⁻³	R_p /mol/L	Log R_p
45	3.14	4.2×10^{-6}	-5.37
50	3.10	5.1×10^{-6}	-5.29
55	3.05	7.5×10^{-6}	-5.12
60	3.00	10.0×10^{-6}	-4.99
65	2.96	10.3×10^{-6}	-4.99
70	2.92	7.7×10^{-6}	-5.11
75	2.87	0.28×10^{-6}	-6.56

a) $[2]=1.0$ mol/L (157 mg, 0.300 mmol) and $[AIBN]=0.05$ mol/L (2.5 mg, 0.015 mmol).

さらに **2** の重合をより高い温度の 65、70、75 °C で行い、求めた R_p を Table 3.2 に示した。 R_p のアレニウスプロットを Figure 3.3 に示す。65 °C 以上では、 R_p は減少した。これは、65 °C 以上では解重合の寄与が大きくなったことを示している。ジシクロヘキシルイタコネートやジメチルイタコネートのようなイタコネートの重合において 100 °C 以上の高温で解重合が重合速度に大きな影響を与えることが報告されている。⁸ **2** の解重合は、アルキルイタコネートと比較して低い温度で大きな寄与を示し、これは、嵩高い 3-トリリス[(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル基が側鎖に存在しているためであると考えられる。Yamada らは、天井温度 (T_c) を決定する方法としてアレニウスプロットを報告している。⁹ そこで Figure 3.3 から、**2** の天井温度を 80°C と求めた。プロットのリニアに増加している部分の傾き、**2** の見かけの活性化エネルギー (E_a) を 52.9 kJ/mol と求めた。この値は、ジエチルイタコネート $E_a=70.7$ kJ/mol¹⁰ と同程度の値であった。

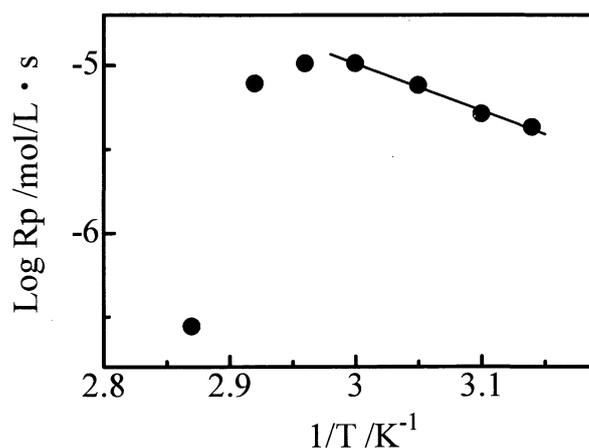


Figure 3.3. Arrhenius plots of Log R_p versus $1/T$ for the polymerizations of **2**

50°Cにおける2のRpの開始剤濃度依存性を調査するため、モノマー濃度 [2] を 1.0 mol/L に固定し、AIBN 濃度 [AIBN] を変化させて重合を行い、Rp を求めた。その結果を Table 3.3 にまとめ、Figure 3.4 にプロットを示す。

Table 3.3. The Rp of the homopolymerizations of 2 at various condition of 2 ([2]) and AIBN ([AIBN]) concentrations in benzene at 50°C

Run Nos.	[2] mol/L	[AIBN] mol/L	Rp / 10 ⁻⁶ mol/L	Log [2]	Log [AIBN]	Log Rp	Log (Rp/(η _{rel}) ^{0.5})
1	1.0	0.025	4.4	0	-1.6	-5.36	
2	1.0	0.10	8.8	0	-1.0	-5.05	
3	1.0	0.05	5.1	0	-1.3	-5.29	-5.47
4	0.75	0.05	1.8	-0.13	-1.3	-5.73	-5.96
5	1.25	0.05	7.2	0.097	-1.3	-5.14	-5.40

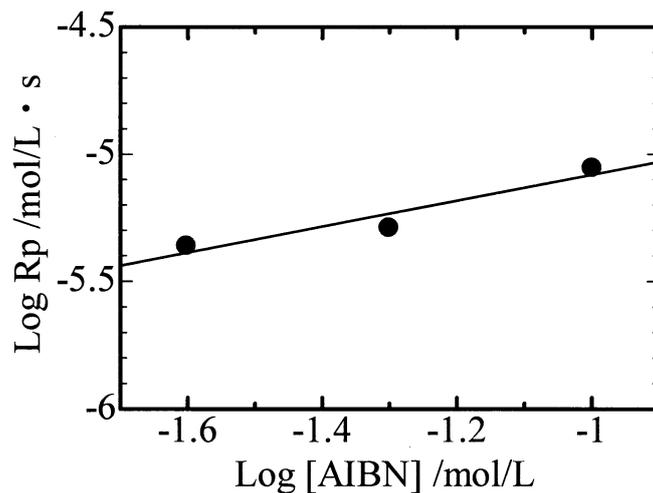


Figure 3.4. Dependence of Rp on [AIBN] in benzene at 50 °C. [2]=1.0 mol/L

Figure 3.4 の傾きから Rp の開始剤濃度への依存性は、0.51 次と求まった。Rp は、開始剤濃度の平方根に依存することを示し、この重合が二分子停止反応によることを示している。

50 °C における **2** の R_p のモノマー濃度依存性の調査を行った。[AIBN] を 0.05 mol/L と固定し、[**2**] を変化させて重合を行い R_p を求めた。結果を Table 3.3 にまとめ、Figure 3.5 にプロットを示す。

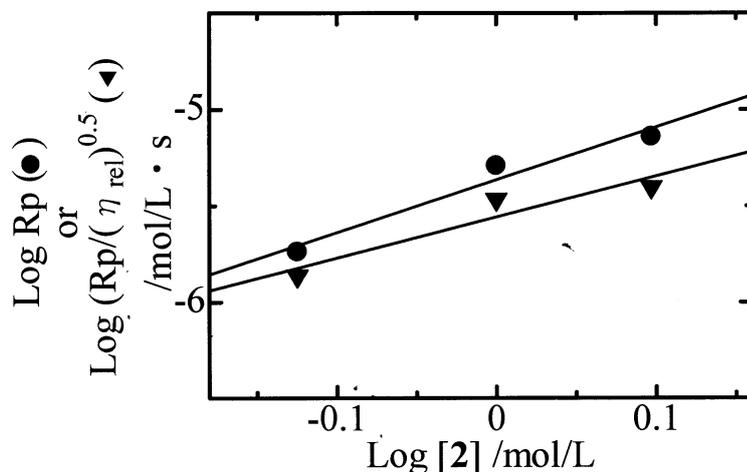


Figure 3.5. Dependences of R_p (●) and $R_p/(\eta_{rel})^{0.5}$ (▼) on [**2**] in benzene at 50°C. [AIBN]=0.05 mol/L

Figure 3.5 の傾きから **2** のモノマー濃度依存係数は、2.73 と求めた。その結果、 R_p は、以下のように書くことができる。:

$$R_p = k [\mathbf{2}]^{2.73} [\text{AIBN}]^{0.51}$$

この次数は、1 よりもかなり大きいモノマー次数は、これまでに報告されているイタコネート類のラジカル重合と類似した挙動であり、¹¹ 粘度がモノマー濃度の増加と共に増加しているためであると考えられる。そこで、50 °C で各濃度の **2** のベンゼン溶液の相対粘度を測定し、Table 3.4 にまとめた。

Table 3.4. Relative viscosity (η_{rel}) of **2** in benzene at 50 °C

[2] /mol/L	η_{rel}
0	1.00
0.75	1.78
1.00	2.25
1.25	3.35

2 のベンゼン中の相対粘度 (η_{rel}) は、モノマー濃度の増加とともに増加した。ラジカル重合において拡散により制御される停止反応は、 η_{rel} の逆数に比例するべきであるから、¹¹ R_p は以下のように書き直される。

$$R_p = k' (\eta_{rel})^{0.5} [2]^n [AIBN]^{0.51}$$

Figure 3.5 に $R_p/(\eta_{rel})^{0.5}$ の対数のプロットを示す。その傾きから R_p の式を以下のように書き直した。

$$R_p/(\eta_{rel})^{0.5} = k' [2]^{2.14} [AIBN]^{0.51}$$

粘度を考慮したにもかかわらずモノマー次数は、まだ 1 よりも大きい値となった。Sato らは、ジ-2[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルイタコネートの重合において、モノマー次数が 1 よりも大きくなったことを報告している。¹² その理由として、彼らはこれまでにアルキルイタコネートで報告された溶媒効果の影響^{10,11} によるものではないかと説明している。このことから **2** の重合においても溶媒効果の影響によりモノマー次数が 1 より大きな値になったと考えられる。

3-2-3 スチレンとの共重合

2 とスチレン (St) との共重合をバルク条件、60°C で行った。ポリマー中の各組成比は、¹H NMR により決定し、その結果を Table 3.5 にまとめ、組成曲線を Figure 3.6 に示した。モノマー反応性比は、Kelen-Tüdös 法¹³ により $r_1=0.10$ と $r_2=0.33$ 、コンピュータによる共重合式への曲線合致法¹⁴ により $r_1=0.12\pm 0.02$ と $r_2=0.34\pm 0.03$ と求めた。それらの値の積 $r_1 \times r_2 (=0.041)$ は、ゼロに近く、**2** と St は交互性の高い共重合系であることがわかった。モノマー反応性比から、**2** の Q, e 値を 1.05 と +0.69 と求め、**2** が電子受容性の共役モノマーであることを示している。これらの値は、ジ-2[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルイタコネート ($r_1=0.20$, $r_2=0.53$, $Q=0.57$ and $e=+0.7$)¹² とよく類似している。

Table 3.5. Copolymerization results of **2** with St in bulk at 60 °C

Run Nos.	Monomer in feed			Copolymer composition ^{a)}					
	2 /mg	St /mg	2 /mol%	AIBN /mg	time /h	yield /%	2 /mol%	St /mol%	$M_n (M_w/M_n)$ /10 ⁴
1	100	179	10	21	2	9.8	23	77	1.8 (1.2)
2	100	80	20	11	4	11.1	29	71	2.3 (1.3)
3	100	37	35	6	15	2.0	38	62	2.5 (1.2)
4	100	13	60	3.5	2	2.1	48	52	2.6 (1.4)
5	512	21	83	11.7	1	11.2	61	39	3.6 (1.2)

a) Determined by ¹H NMR measurement.

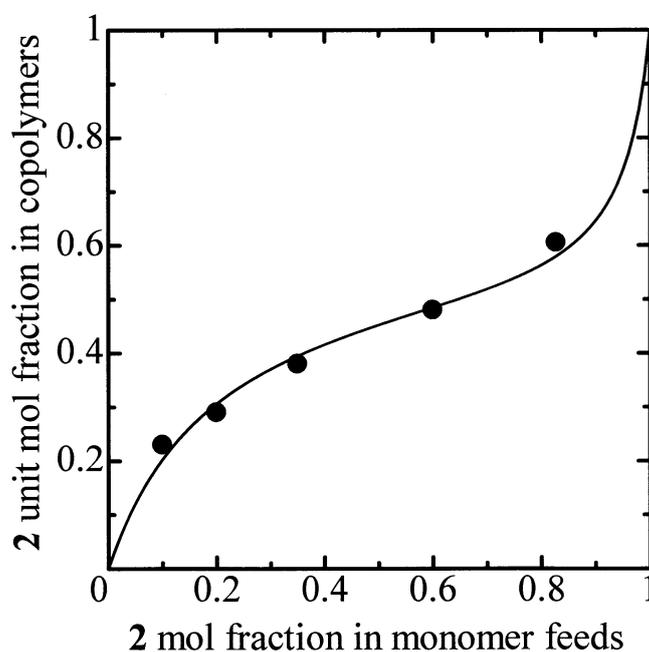


Figure 3.6. Copolymer composition curve for the copolymerization of **2-St** system in bulk at 60 °C. Filled circles were measured. The solid curve was calculated with the Mayo-Lewis equation with $r_1=0.10$ and $r_2=0.33$.

3-2-4 熱分析

ホモポリマーpoly(**2**) とコポリマーpoly(**2-co-St**) の熱分析 (DSC と TG) を窒素雰囲気下で行った。poly(**2-co-St**) は、**2**/St の mol 比が 49.2/50.8 のものを測定に用いた。Figure 3.7 に DSC 測定結果を示す。比較のため前章の poly(**1a-co-St**) (**1a**=50.8 mol%) の測定結果も同時に示す。¹

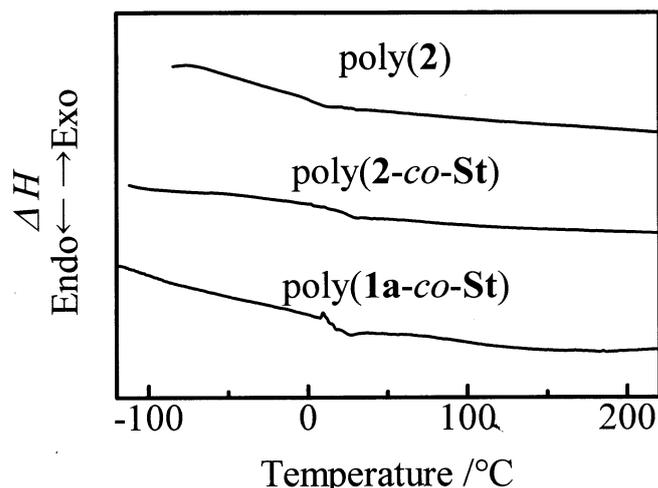


Figure 3.7. DSC curves of poly(2) ($M_n = 33,500$, $M_w/M_n = 1.5$), poly(2-co-St) (2 % : 49.2 mol%, $M_n = 42,900$, $M_w/M_n = 1.32$) and the poly(1a-co-St) (1a : 50.8 mol%, $M_n = 43,000$, $M_w/M_n = 1.43$)¹ under nitrogen. Heating rate: 10 °C/min.

poly(2) のガラス転移点 (T_g) は 2.6°C に観測され、これまでに報告されている poly(ジブチルイタコネート) の 17°C¹⁵ よりも低い値であった。これは、2 の側鎖に柔軟な 2-メトキシエチル基とトリス(トリメチルシロキシ)シリル基が存在するためであると考えられる。一方、poly(2-co-St) の T_g は、21.3°C に観測され、前章の poly(1a-co-St) の 16.0°C¹ よりも少し高い値であった。TG の測定結果を Figure 3.8 に示す。比較のため前章の poly(1a-co-St) (1a = 50.8 mol%) の測定結果も同時に示す。¹

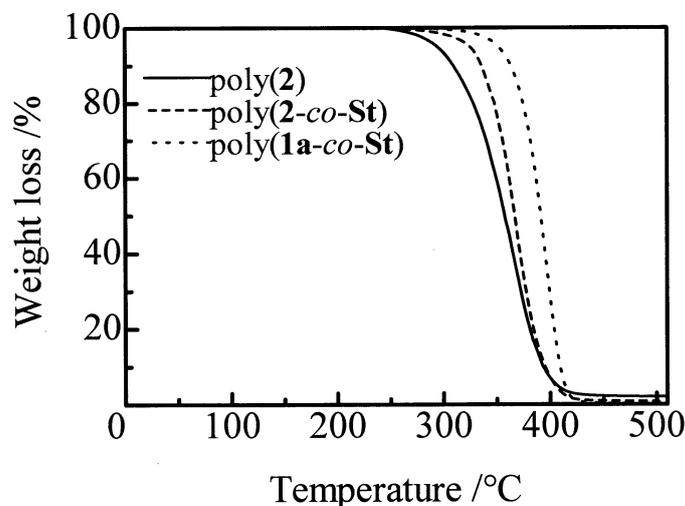


Figure 3.8. TG curves of the poly(2) ($M_n = 33,500$, $M_w/M_n = 1.50$), the poly(2-co-St) (2 % : 49.2 mol%, $M_n = 42,900$, $M_w/M_n = 1.32$) and the poly(1a-co-St) (1a : 50.8 mol%, $M_n = 43,000$, $M_w/M_n = 1.43$)¹ under nitrogen. Heating rate: 10 °C/min.

poly(2)は、約 250 °C で分解が始まり、5%の重量損失温度 (T_d^5) は 294 °C であった。poly(2-co-St) は、約 300°C で分解が始まり、 T_d^5 は 325 °C であった。コポリマーが、ホモポリマーよりも高い熱的安定性を示すのは、熱的に安定な芳香環を有するスチリルユニットが主鎖中に存在するからである。一方、poly(1a-co-St)の T_d^5 は、352 °C であり、poly(2-co-St)の熱的安定性は、poly(1a-co-St)よりも低い。1 a と 2 は、同一の置換基を有するにもかかわらず、 T_g および熱的安定性に差が生じたのは、その構造 (1,2-または 1,1-置換) の違いに起因するものと考えられる。

3-2-5 膜の特性

開始剤に AIBN と架橋剤に EDMA を用い NVP と 2 の共重合または 2 と NVP と HEMA の三元共重合により 2 ユニットを含む膜を調製し、前章の 1a を含む膜¹と比較した。NVP と HEMA は、親水性のコモノマーとして用いた。膜の酸素透過率 ($Dk_{0.2}$) と含水率 (W.C.) の測定結果を Table 3.6 にまとめた。

Table 3.6. $Dk_{0.2}$ and water content (W.C. wt%) of membranes

Run Nos.	Monomer in feed /wt%			$Dk_{0.2}^a$	W.C. ^b /wt%
	2	NVP	HEMA		
1	70	30	0	28	24
2	60	40	0	33	35
3	60	27	13	23	36
4	50	50	0	23	44
5	50	33	17	23	43

The polymerization was performed by heating at 60 °C for 60 min, 90 °C for 90 min, and 110 °C for 60 min. 0.3 wt% of EDMA and 0.3 wt% of AIBN were added in these polymerizations.

^{a)} $Dk_{0.2}$: $\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec}) \cdot (\text{mLO}_2/\text{mL} \times \text{Hg})$

^{b)} W.C. (wt%): $\{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{wet}}\} \times 100$. W_{dry} = weight of a membrane after drying at 80 °C for 2 h. W_{wet} = weight of the membrane swollen in water for 24 h.

2 ユニットを含む膜は、 $Dk_{0.2}$ が $23-33 \times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec}) \cdot (\text{mLO}_2/\text{mL} \times \text{Hg})$ 、W.C.が 24-43 wt% であった。2 ユニットを含む膜 (●) の $Dk_{0.2}$ と W.C.の関係を、Figure 3.9 示し、同時に前章の 1a を含む膜 (×) と親水性モノマーのみからなる膜 (▲) を比較のために示した。

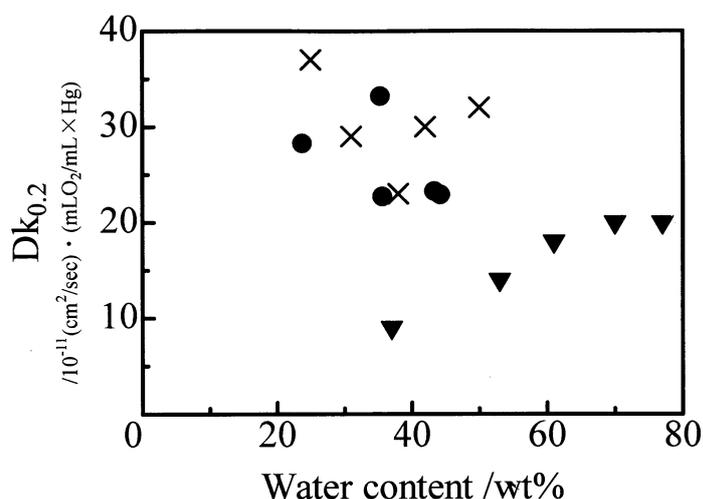


Figure 3.9. The relationship of $Dk_{0.2}$ with water content for the membranes containing the **2** unit (●), the membranes without the **2** unit (▲), and the membranes containing the **1a** unit (×)¹.

2 ユニットの含む膜の酸素透過性は、親水性モノマーのみからなる膜よりも高かった。また、親水性モノマーからなる膜の酸素透過性が、W.C.に依存するのに対し、**2** ユニットの含む膜は、W.C.に関係なく、低い W.C.においても高い値を示した。さらに、**2** ユニットの含む膜と **1a** ユニットの含む膜では、ほぼ同程度の $Dk_{0.2}$ を示した。このことは、**1a** と同様にシロキサンを添加した効果が出ていることを説明する。

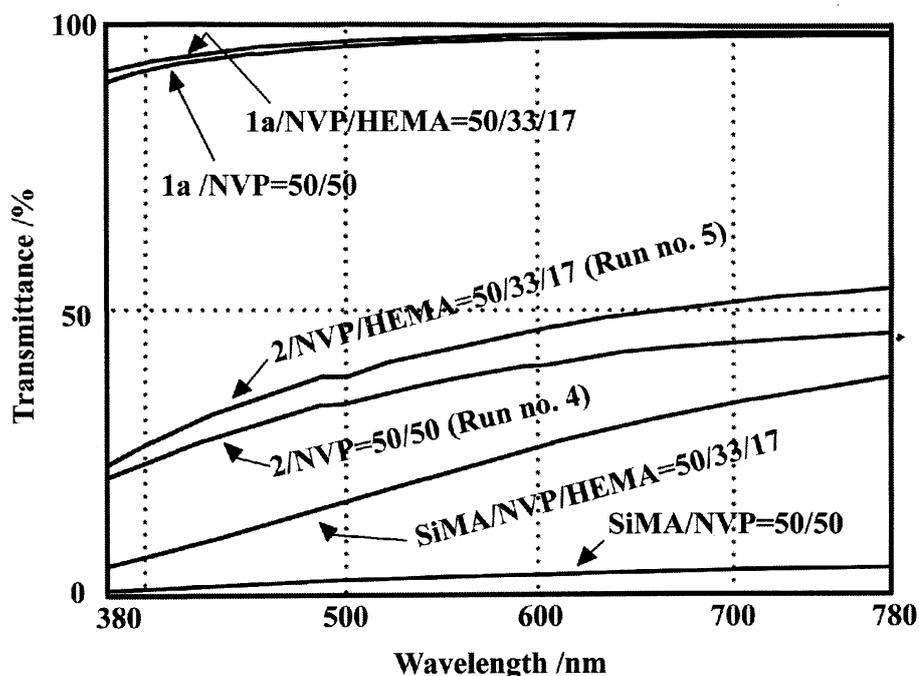


Figure 3.10. Light transmittance of the membranes of run no. 4 (**2**/NVP=50/50), run no. 5 (**2**/NVP/HEMA=50/33/17) in Table 3.6, (SiMA/NVP=50/50), (SiMA/NVP/HEMA=50/33/17), (**1a**/NVP=50/50), and (**1a**/NVP/HEMA=50/33/17)¹. All membranes have the thickness of about 0.2 mm.

次に **2** ユニットを含む膜の透明性の調査を行った。可視領域の波長の光を照射し、その透過率から透明性を評価した。その結果を Figure 3.10 に示し、同時に **1a** ユニットを含む膜と両親媒性ではないではない 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルメタクリレート (SiMA) を含む膜を比較のために示す。¹ **2** ユニットを含む膜の透過率 (Table 3.6 run no. 4 (38.0%) と run no. 5 (43.8%)) は、SiMA ユニットを含む膜 (3.2%と 23.1%) と比較し高い値を示し、**2** を含むことで透明性が向上することが示された。しかし **1a** ユニットを含む膜 (96.6%と 97.5%) と比較すると、透過率は劣ることがわかった。これは、イタコネート骨格の **2** にはフマレート骨格の **1a** よりもメチレン基が多いため、両親媒性が低下したことが原因であると考えられる。

3-3 総括

側鎖に非イオン性の親水基として 2-メトキシエチル基と高酸素透過性基として 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル基を有する両親媒性 β -2-メトキシエチル α -3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルイタコネート (**2**) を新規の合成し、その重合反応性を調査した。その単独重合において、80°C に天井温度が観測された。R_p の濃度依存性は、R_p = k [2]^{2.73} [AIBN]^{0.51} であった。スチレンとの共重合により求められた Q, e 値は、1.05 と +0.69 であり、**2** が電子受容性の共役モノマーであることがわかった。コポリマーは、熱的に安定な芳香環を有するため、ホモポリマーよりも高い熱的安定性を示した。親水性コモノマーである NVP と HEMA を用い、**2** を含む膜を作成した。得られた膜は **1a** を含む膜と同程度の高い酸素透過性を示したが、透明性は劣っていた。

3-4 参考文献

1. Ohnishi, M.; Uno, T.; Kubo, M.; Itoh, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 420-433
2. G. Odian, "Principles of Polymerization" 4th Ed., Wiley-Interscience, New Jersey, 2004, p464-506
3. Marvel, C. S.; Shepherd, T. H. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 599-605
4. Tomic, S. L.; Filipovic, J. M.; Velockovic, J. S.; Katsikas, L.; Popovic, I. G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2421-2427

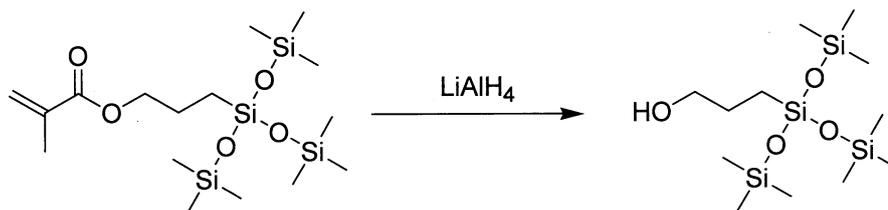
5. Otsu, T.; Yamagishi, K.; Yoshioka, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2713-2716
6. Otsu, T.; Yamagishi, K.; Matsumoto, A.; Yoshioka, M.; Watanabe, H. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3026-3029
7. Katime, I., A.; Palomares, F.; Cesteros, L., C.; Laborra, C.; Dominguez, E., *Thermochimica Acta* **1989**, *142*, 317-328
8. Szablan, Z.; Stenzel, M., H.; Davis, T., P.; Barner, L.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5944- 5954
9. Otsu, T.; Yamada, B.; Sugiyama, A.; Mori, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1980**, *18*, 2197-2207
10. Sato, T.; Inui, S.; Tanaka, H.; Ota, T.; Kamachi, M.; Tanaka, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 637-652
11. Sato, T.; Morita, N.; Tanaka, H.; Ota, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 2497-2508
12. Nakamura, H.; Seno, M.; Tanaka, H.; Sato, T. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 122-129
13. Kelen, T.; Tüdös, T. *J Macromol Sci Chem A* **1975**, *9*, 1-27
14. Yamada, B.; Itahashi, M.; Otsu, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1978**, *16*, 1719-1733
15. Fernandez-Garcia, M.; de la Fuente, J., L.; Madruga, E., L. *Polym. Eng. and Sci.* **2001**, *41*, 1616-1625

第四章

実験操作・手順

4-1 オリゴアルキレンオキシド 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルフマレート (1a-c) の合成

4-1-1 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコールの合成



Scheme 4.1

水素化リチウムアルミニウム (670 mg, 18 mmol) をジエチルエーテル (80 mL) に溶解させ、0 °C に冷却後、SiMA (5.0 g, 12 mmol) のジエチルエーテル (20 mL) 溶液を 1 時間かけて滴下した。そのまま 1 時間攪拌した後、1N HCl aq. を反応系にゆっくりと加え、ジエチルエーテルで抽出した (100 mL × 2)。抽出溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ジエチルエーテルを減圧留去し無色透明液体を得た。この液体を溶離液にクロロホルムを用いたシリカゲルカラム (直径 6 cm × 長さ 30 cm) に通し、第一成分を集めた。クロロホルムを減圧留去し無色透明液体として目的物 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコールを得た。

収量 3.3 g 収率 79%

IR (NaCl, cm⁻¹): 3346 (O-H), 2960 (C-H), 1064 (Si-O-Si)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, δ, ppm):

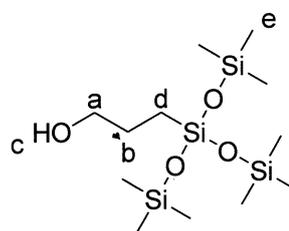
a) 3.49 (t, J = 6.6 Hz, 2H)

b) 1.68 - 1.57 (m, 2H)

c) 1.50 - 1.43 (br, 1H)

d) 0.51 - 0.45 (m, 2H)

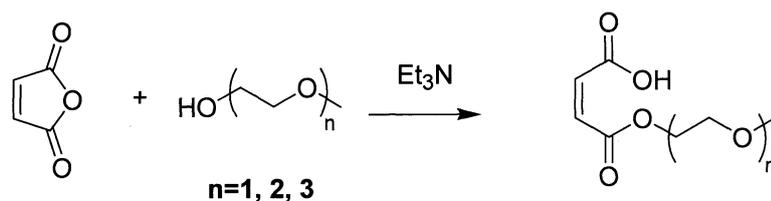
e) 0.12 (s, 27H)



¹³C NMR (68 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 65.2 (CH₂OH), 26.6 (CH₂), 10.3 (CH₂), 1.7 (CH₃)

Anal. Calcd for C₁₂H₃₄O₄Si₄: C, 40.63; H, 9.66; O, 18.04; Si, 31.67. Found: C, 40.05; H, 9.40

4-1-2-1 マレイン酸モノ(2-メトキシエチル)エステルの合成の合成



Scheme 4.2

無水マレイン酸 (5.0 g, 51 mmol) と 2-メトキシエタノール (3.9 g, 51 mmol) を THF (30 mL) に溶解させ、トリエチルアミン (73 mg, 0.72 mmol) を加え、6 時間加熱還流した。反応系に 1N HCl aq. を加えジエチルエーテル (100 mL × 2) で抽出した。抽出溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ジエチルエーテルを減圧留去し、黄色透明液体として目的物マレイン酸モノ(2-メトキシエチル)エステルを得た。

収量 6.5 g 収率 73%

IR (NaCl, cm^{-1}): 3460 (O-H), 2948 (C-H), 1731 (C=O), 1643 (C=C), 1170 and 1128 (C-O-C)

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):

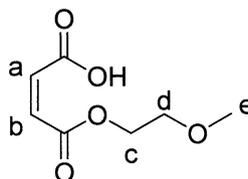
a) 6.50 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H)

b) 6.42 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H)

c) 4.46 - 4.43 (m, 2H)

d) 3.70 - 3.66 (m, 2H)

e) 3.41 (s, 3H)



$^{13}\text{C NMR}$ (68 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 166.6 (C=O), 165.8 (C=O), 131.2 (C=C), 129.6 (C=C), 69.4 (CH_2), 64.1 (CH_2), 57.9 (CH_3)

4-1-2-2 マレイン酸モノ(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)エステルの合成

マレイン酸モノ(2-メトキシエチル)エステルと同様に反応を行い、無水マレイン酸 (10.0 g, 101 mmol)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (11.0 g, 91.0 mmol)、THF (50 mL)、トリエチルアミン (50 mg, 0.49 mmol) を用いて目的物マレイン酸モノ(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)エステルを黄色透明液体として得た。

収量 13.0 g 収率 65%

IR (NaCl, cm^{-1}): 3452 (O-H), 2893 (C-H), 1728 (C=O), 1641 (C=C), 1167, 1138 and 1105 (C-O-C)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):

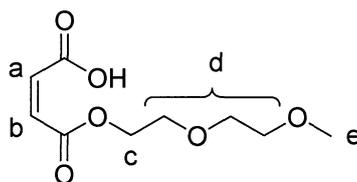
a) 6.45 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H)

b) 6.20 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H)

c) 4.39 - 4.36 (m, 2H)

d) 3.73 - 3.67 (m, 6H)

e) 3.48 (s, 3H)



^{13}C NMR (68 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 166.3 (C=O), 165.4 (C=O), 132.2 (C=C), 128.2 (C=C), 71.5 (CH_2), 69.6 (CH_2), 68.2 (CH_2), 67.5 (CH_2), 58.4 (CH_3)

4-1-2-3 マレイン酸モノ(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル)エステルの合成

マレイン酸モノ(2-メトキシエチル)エステルと同様に反応を行い、無水マレイン酸 (10.0 g, 101 mmol)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (20.0 g, 122 mmol)、THF (50 mL)、トリエチルアミン (50 mg, 0.49 mmol) を用いて目的物マレイン酸モノ(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル)エステルを黄色透明液体として得た。

収量 25.6 g 収率 95.7 %

IR (NaCl , cm^{-1}): 3432 (O-H), 2890 (C-H), 1725 (C=O), 1642 (C=C), 1169 and 1100 (C-O-C)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):

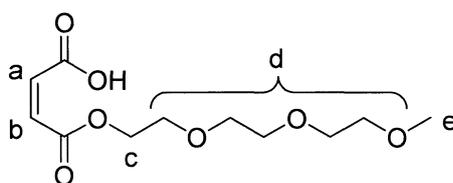
a) 6.40 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H)

b) 6.25 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H)

c) 4.37 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H)

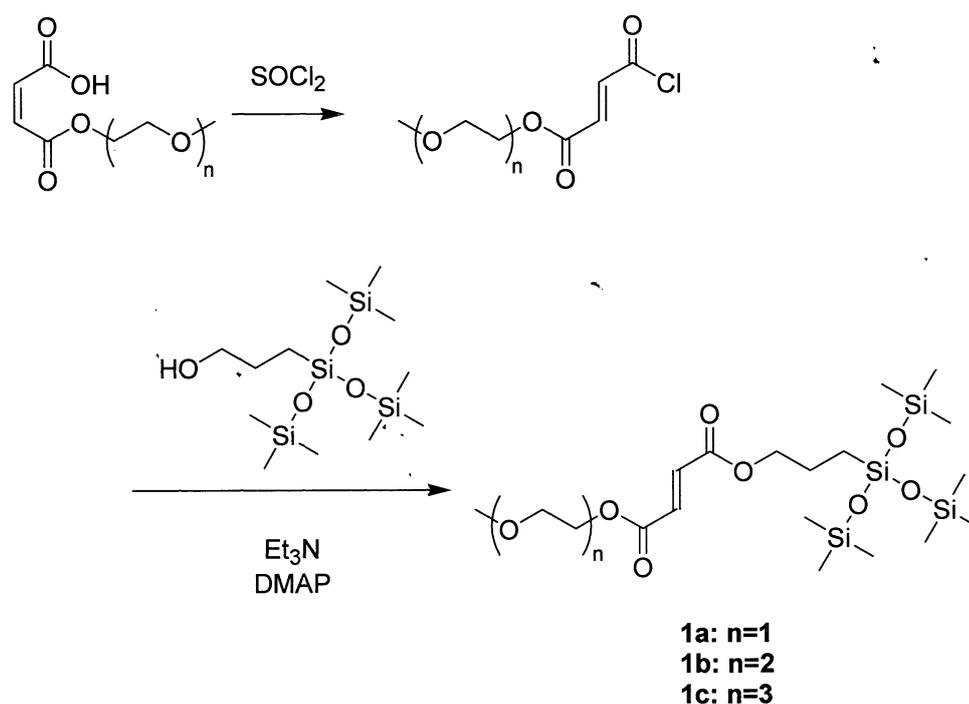
d) 3.76 - 3.58 (m, 10H)

e) 3.39 (s, 3H)



^{13}C NMR (68 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 166.0 (C=O), 165.8 (C=O), 133.3 (C=C), 128.0 (C=C), 71.5 (CH_2), 70.7 (CH_2), 70.2 (CH_2), 70.1 (CH_2), 68.4 (CH_2), 64.7 (CH_2), 58.7 (CH_3)

4-1-3-1 2-メトキシエチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルマレート (1a) の合成



Scheme 4.3

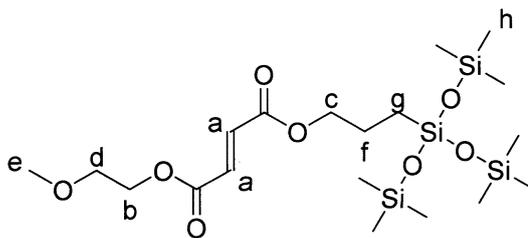
マレイン酸モノ(2-メトキシエチル)エステル (6.5 g, 37 mmol) を塩化チオニル (20 mL) 存在下で 1 時間加熱還流した。反応系を減圧し、過剰の塩化チオニルを留去し、黄色粘性液体を得た。その液体に 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコール (7.9 g, 22 mmol) と 4-ジメチルアミノピリジン (250 mg, 2.2 mmol) と THF (120 mL) を加え 0 °C に冷却した後、トリエチルアミン (7.5 g, 75 mmol) を加えた。反応系に 1N HCl aq. を加え、塩化メチレン (100 mL × 3) で抽出した。抽出溶液を集め、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、塩化メチレンを減圧留去した。少量の塩化メチレンに溶解させた液体を溶離液に塩化メチレンを用いたシリカゲルカラム (直径 6 cm × 長さ 30 cm) に通し、第一成分を集めた。溶媒を減圧留去し無色透明液体として目的物 **1a** を得た。

収量 7.0 g 収率 62%

IR (NaCl, cm^{-1}): 2960 (C-H), 1727 (C=O), 1645 (C=C), 1255 and 1297 (Si-C), 1156 (C(=O)-O),
1060 (O-Si-O)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):

- a) 6.89 (s, 2H)
- b) 4.37 - 4.33 (m, 2H)
- c) 4.14 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H)
- d) 3.66 - 3.63 (m, 2H)
- e) 3.40 (s, 3H)
- f) 1.75 - 1.56 (m, 2H)
- g) 0.51 - 0.44 (m, 2H)
- h) 0.10 (s, 27H)



^{13}C NMR (68 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 165.0 (C=O), 164.9 (C=O), 134.2 (C=C), 133.0 (C=C),

70.2 (CH_2), 67.5 (CH_2), 64.3 (CH_2), 59.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 10.3 (CH_2), 1.7 (CH_3)

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{Si}_4$: C, 44.67; H, 8.29; O, 25.05; Si, 21.99. Found: C, 44.41; H, 8.15

4-1-3-2 2-(2-メトキシエトキシ)エチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル fumarate (1b) の合成

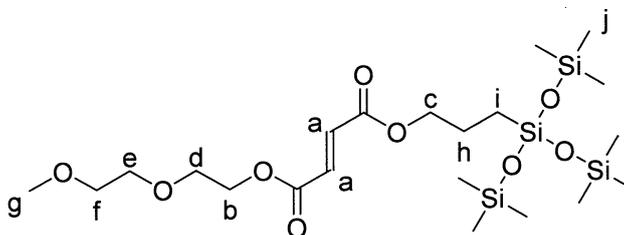
2-メトキシエチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル fumarate (1a) と同様に反応を行い、マレイン酸モノ(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)エステル (5.0 g, 23 mmol)、塩化チオニル (5.0 mL)、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコール (4.1 g, 11 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン (280 mg, 2.3 mmol)、THF (100 mL)、トリエチルアミン (4.6 g, 46 mmol) を用いて、無色透明液体として目的物 1b を得た。

収量 3.8 g 収率 60%

IR (NaCl cm^{-1}): 2958 (C-H), 1726 (C=O), 1646 (C=C), 1254 and 1297 (Si-C), 1156 (C(=O)-O), 1057 (O-Si-O)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):

- a) 6.89 (s, 2H)
- b) 4.37 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H)
- c) 4.15 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H)
- d) 3.76 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H)
- e) 3.70 - 3.64 (m, 2H)
- f) 3.57 - 3.44 (m, 2H)



g) 3.39 (s, 3H)

h) 1.76 - 1.63 (m, 2H)

i) 0.51 - 0.32 (m, 2H)

j) 0.10 (s, 27H)

^{13}C NMR (68 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 164.8 (C=O), 164.8 (C=O), 134.0 (C=C), 133.0 (C=C),

71.8 (CH_2), 70.4 (CH_2), 68.8 (CH_2), 67.4 (CH_2), 64.4 (CH_2), 58.9 (CH_3), 22.6 (CH_2), 10.2 (CH_2),

1.6 (CH_3)

Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{O}_9\text{Si}_4$: C, 45.45; H, 8.36; O, 25.95; Si, 20.24. Found: C, 45.59; H, 8.67

4-1-3-3 2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルマレート (1c) の合成

2-メトキシエチル 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルマレート (1a) と同様に反応を行い、マレイン酸モノ(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル)エステル (5.0 g, 19 mmol)、塩化チオニル (5.0 mL)、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコール (3.4 g, 9.5 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン (210 mg, 1.9 mmol)、THF (100 mL)、トリエチルアミン (3.9 g, 38 mmol) を用いて、無色透明液体として目的物 1c を得た。

収量 3.2 g 収率 57%

IR (NaCl, cm^{-1}): 2957 (C-H), 1726 (C=O), 1646 (C=C), 1253 and 1297 (Si-C), 1156 (C(=O)-O),

1056 (O-Si-O)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):

a) 6.88 (s, 2H)

b) 4.35 (t, $J = 3.3\text{Hz}$, 2H)

c) 4.15 (t, $J = 6.9\text{Hz}$, 2H)

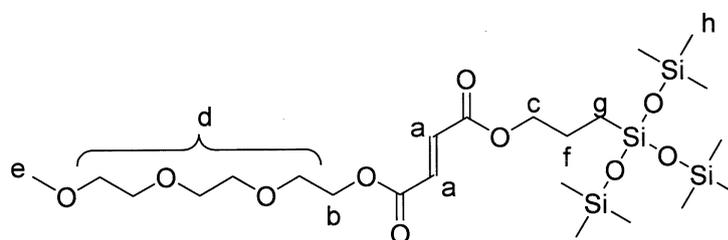
d) 3.77 - 3.54 (m, 10H)

e) 3.38 (s, 3H)

f) 1.75 - 1.57 (m, 2H)

g) 0.51 - 0.45 (m, 2H)

h) 0.10 (s, 27H)



^{13}C NMR (68 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 164.9 (C=O), 164.8 (C=O), 134.0 (C=C), 133.1 (C=C),

71.8 (CH_2), 70.5 (CH_2), 70.6 (CH_2), 68.8 (CH_2), 67.4 (CH_2), 64.3 (CH_2), 58.9 (CH_3),

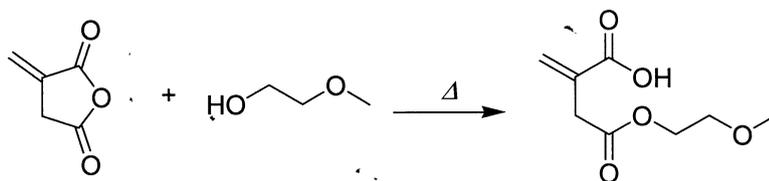
22.6 (CH₂), 10.2 (CH₂), 1.5 (CH₃)

Anal. Calcd for C₂₃H₅₀O₁₀Si₄: C, 46.12; H, 8.41; O, 26.71; Si, 18.76. Found: C, 46.14; H, 8.53

4-2 β-2-メトキシエチル-α-3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルイタコネート (2)

の合成

4-2-1 イタコン酸 β-2-メトキシエチル エステルの合成



Schème 4.4

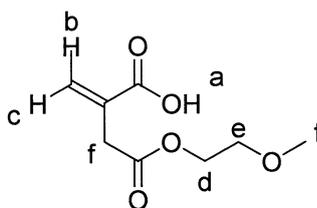
無水イタコン酸 (1.0 g, 8.92 mmol) と 2-メトキシエタノール (0.565 g, 7.43 mmol) の混合物を 60 °C で 12 時間加熱した後、1N HCl aq. を加えジエチルエーテル (100 mL × 2) で抽出した。抽出物を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ別後溶媒を減圧留去した。残渣を少量の塩化メチレンに溶解させ、溶離液に塩化メチレンと酢酸エチルの混合溶媒 (99 / 1, v / v) を用いたシリカゲルカラム (直径 6 cm × 長さ 30 cm) に通し、第二成分を分取した。溶媒を減圧留去し、0.87 g (収率 62%) を無色透明液体として得た。さらにジイソプロピルエーテルを用いて再結晶することで、イタコン酸 β-2-メトキシエチルエステルを白色結晶として得た。

収量 0.35 g 収率 25% 融点 38 °C

IR (KBr, cm⁻¹): 3447 (O-H), 2890 (C-H), 1733 and 1702 (C=O), 1636 (C=C), 1200 (C-O-C)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, δ, ppm):

- a) 9.53 (s, 1H)
- b) 6.47 (s, 1H)
- c) 5.85 (s, 1H)
- d) 4.27 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H)
- e) 3.60 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H)
- f) 3.39 (s, 5H)

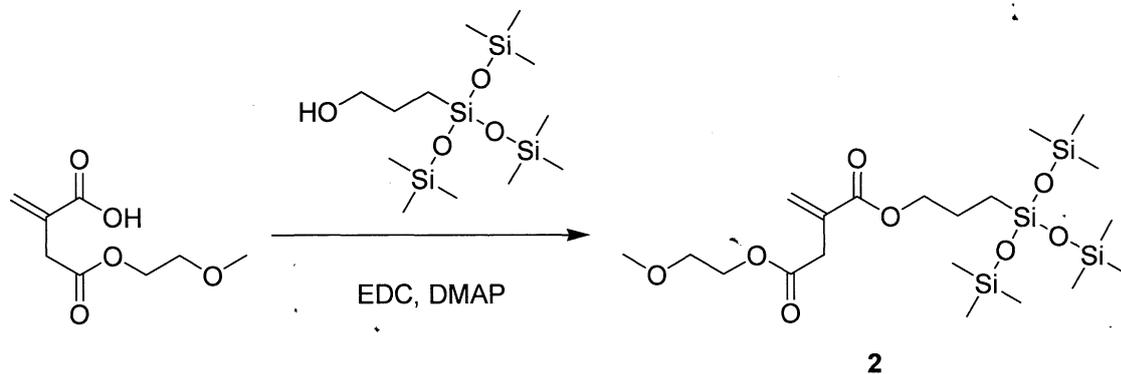


¹³C NMR (68 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 171.1 (C=O), 170.6 (C=O), 133.2 (C=C), 130.7 (C=C),

70.2 (CH₂), 63.9 (CH₂), 58.8 (CH₃), 37.1 (CH₂)

4-2-3 β -2-メトキシエチル- α -3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルイタコネート

(2) の合成



Scheme 4.5

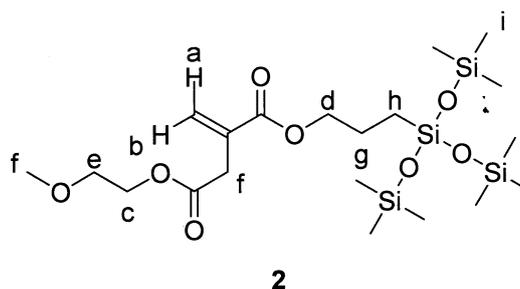
イタコン酸 β -2-メトキシエチルエステル (0.66 g, 3.51 mmol) と 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアルコール (1.0 g, 2.82 mmol) と 4-ジメチルアミノピリジン (36 mg, 0.29 mmol) を塩化メチレン (6.0 mL) に溶解させ 0 °C に冷却後、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩 (1.12 g, 5.84 mmol) を加えた。室温で 95 時間攪拌後、1*N* HClaq.を加え、塩化メチレン (100 mL \times 3) で抽出した。抽出物を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別し溶媒を減圧留去した。残渣を少量の塩化メチレンに溶解させ、溶離液に塩化メチレンを用いたシリカゲルカラム (直径 6 cm \times 長さ 30 cm) に通し、第一成分を分取した。溶媒を減圧留去し、目的物 **2** を無色透明液体として単離した。

収量 0.86 g 収率 58%

IR (NaCl, cm^{-1}): 2958 (C-H), 1744 (C=O), 1641 (C=C), 1254 and 842 (Si-C), 1131 (O-Si-O), 1054 (C-O-C)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):

- a) 6.33 (s, 1H)
- b) 5.71 (s, 1H)
- c) 4.25 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H)
- d) 4.10 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H)
- e) 3.59 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H)
- f) 3.38 (s, 5H)
- g) 1.72-1.58 (m, 2H)
- h) 0.51-0.45 (m, 2H)
- i) 0.10 (s, 27H)



^{13}C NMR (68 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 170.7 (C=O), 166.1 (C=O), 133.9 (C=C), 128.2 (C=C),
70.3 (CH_2), 67.3 (CH_2), 63.9 (CH_2), 58.9 (CH_3), 37.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 10.4 (CH_2),
1.7 (CH_3)

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{Si}_4$: C, 45.75; H, 8.45; O, 24.38; Si, 21.40%. Found: C, 45.96; H, 8.74

4-3 重合手順

4-3-1 ラジカル単独重合

所定量のモノマーとラジカル開始剤として AIBN、必要に応じてベンゼンをバキュームチューブに量り取り、Freeze-thaw 法により三回脱気した後、封管した。それを所定温度に制御された恒温槽に入れ、重合を行った。所定時間経過後、チューブを液体窒素で冷却し、重合を停止した。**1a-c** の場合、シリンジを用いて少量の反応物を抜き取り、THF で希釈し、GPC を測定することにより、コンバージョンを求めた。**2** の場合、塩化メチレンを加え大量のメタノールを注ぎ込み、ポリマーを沈殿させ、再度この操作を行った後、得られたポリマーにベンゼンを加え、凍結乾燥を行い乾燥し、求めた重量からコンバージョンを算出した。

4-3-2 ラジカル共重合

所定量のモノマーとスチレンとラジカル開始剤として AIBN、必要に応じてベンゼンをバキュームチューブに量り取り、Freeze-thaw 法により三回脱気した後、封管した。それを 60°C に制御された恒温槽に入れ、重合を行った。所定時間経過後、チューブを液体窒素で冷却し重合を停止した。反応混合物を少量の塩化メチレンに溶解させ、大量のメタノールに滴下し、コポリマーを沈殿させた。沈殿したコポリマーを遠心分離し、塩化メチレンを加え大量のメタノールを注ぎ込み、コポリマーを沈殿させ、さらにもう一度この操作を行った。得られたコポリマーにベンゼンを加え、凍結乾燥を行い乾燥した。収率は、得られたコポリマーの重さから求めた。コポリマーの組成比は、テトラメチルシランを含まない重クロロホルムを使用し ¹H NMR を用いて 7-6 ppm の芳香族の積分値からスチレンユニット、0.1 ppm 付近のシロキサン積分値から **1a-c** または **2** ユニットの比率をそれぞれ求めた。

4-4 フィルムサンプル

4-4-1 フィルムサンプルの作成

フィルムサンプルは、Figure 4.1 に示すように作成した。所定量の **1a** または **2** と NVP と HEMA、架橋剤として EDMA、開始剤として AIBN を混合した溶液をテフロンスペーサーにあげられたふたつの 20^φ mm の穴に流し込みナイロンシートとガラス板で挟み、恒温槽のなかにセットした。重合は、60 °C で 60 分、90 °C で 90 分、110 °C で 60 分、段階的に加熱した。放冷し室温に戻し、テフロンシートからはがしとり 24 時間水中で膨潤させた。膨潤したフィルムを φ15 のポンチで打ち抜き、フィルムサンプルとした。

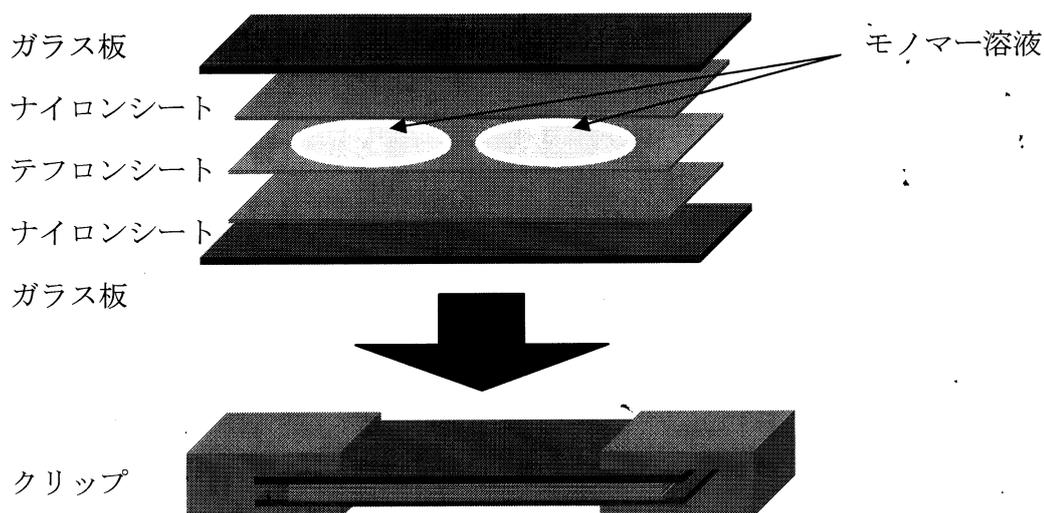


Figure 4.1

4-4-2 含水率の測定

膨潤させたフィルムサンプルの重量 (W_{wet}) を測定した後、サンプルを 80°C で 2 時間乾燥させた重量 (W_{dry}) を測定した。以下の式に従い、含水率 (W.C.) を算出した。

$$W.C. = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100$$

4-4-3 酸素透過率の測定

4-4-3-1 原理

電極とフィルムを透過してくる酸素ガスとの還元反応を利用しフィルムの酸素透過量を測定する。



フィルムと陰極面の密着が良好であれば、電解溶液中の酸素の拡散速度にくらべて、電極反応速度が極めて大きいため、フィルムの酸素透過率の真の値に影響を与えず測定できる。

4-4-3-2 測定

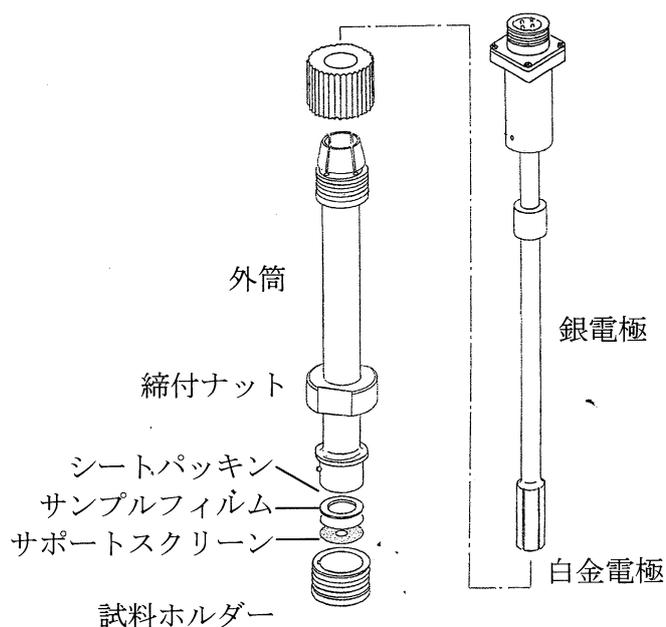


Figure 4.2

Figure 4.2 に示すようにサンプルフィルムをセットし、外筒の中に 5 ml の電解液 (蒸留水 100 ml に塩化カリウム 3.72 g を溶解させたもの) を注ぎ、ビーカーに蒸留水を入れ 35 °C 保ち、Figure 4.3 に示すように固定した。加電圧を 0.7 V にし、窒素をバブリングし平衡に達した電流量を 0 とした。次に酸素をバブリングし平衡に達した電流量を読み取り、次式により Dk_m を算出した。

$$Dk_m = \frac{i \times L \times 3.95519445}{p} \times 10^{-11}$$

(cm^2 / s) [$\text{mlO}_2 / \text{ml} \cdot \text{mmHg}$]

i : 測定電流 L : 膜厚 P : 大気圧

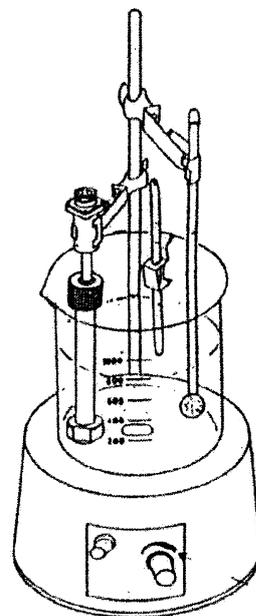


Figure 4.3

4-4-3-3 補正

厚み t への換算を国際標準化機構 ISO 9913-1 に基づき行った。C : 陰極の直径

$$\left(\frac{t}{Dk}\right)_m = \left(\frac{t}{Dk_m}\right)$$

$$\left(\frac{t}{Dk}\right)_c = \left(\frac{t}{Dk}\right)_m \times \left(1 + \frac{1.89t}{C}\right)$$

$$Dk_c = t \div \left(\frac{t}{Dk}\right)_c$$

これに標準試料により求めた補正係数 1.26 を掛け、厚み 0.2mm に換算した。

$$Dk_{0.2} = Dk_c \times 0.2 \div t \times 1.26$$

本論文では、この $Dk_{0.2}$ を用いて酸素透過性の比較を行った。

4-4-4 光線透過率

24 時間膨潤後のフィルム (厚み 0.2 mm) の透明性は、波長 380-780 nm の光線の透過率によって決定した。

4-5 使用装置

- ・ ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトル

JEOL JNM-EX270 FT NMR 分光計

- ・ 赤外 (IR) スペクトル

JASCO FT/IR-4100 分光計

- ・ 元素分析

Yanaco CHN Corder MT-5

- ・ GPC 測定

検出器 : JASCO RI-930 detector

カラム : TSKgel MultiporeH_{XL}-M columns

(bead size with $5\mu\text{m}$, molecular weight range $5.0 \times 10^2 - 2.0 \times 10^6$)

ポンプ : JASCO PU-1580

溶離液：tetrahydrofuran (THF)

標準物質：ポリスチレン

- ・粘度測定

オストワルド型粘度計

- ・示差走査熱量測定 (DSC)

SII EXSTAR6000 series DSC6220

- ・熱重量—示差熱分析 (TG-DTA)

SII EXSTAR6000 series TG/DTA6200

- ・酸素透過率 (Dk)

ツクバリカセイキ膜酸素透過計電極・K-316

水中で室温

- ・光線透過率

Shimadzu UV-VIS 分光計 UV-2450

4-6 使用試薬

- ・スチレン (bp 52 °C/30 mmHg)

2%水酸化ナトリウム水溶液および蒸留水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥し、ろ別後、水素化カルシウムを加え蒸留した。

- ・ベンゼン (bp 80 °C)

濃硫酸、蒸留水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥させ、ろ別後、金属ナトリウムを加え24時間加熱還流後、蒸留した。

- ・ジエチルエーテル (bp 35 °C)

金属ナトリウム存在下で6時間加熱還流後、蒸留した。

- ・2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル

メタノールから再結晶し、五酸化ニリン上で真空乾燥した。

- ・N-ビニルピロリドン (NVP, bp 70 °C/2.0 mmHg)

減圧蒸留したものを使用した。

- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA, bp 82 °C/2.0 mmHg)

減圧蒸留したものを使用した。

- ・3-トリス(トリメチルシロキシ)プロピルメタクリレート (SiMA, bp 115 °C/0.2 mmHg),

減圧蒸留したものを使用した。

以下の試薬は市販品をそのまま用いた。

- ・無水マレイン酸
- ・無水イタコン酸
- ・2-メトキシエタノール
- ・ジエチレングリコールモノメチルエーテル
- ・トリエチレングリコールモノメチルエーテル
- ・エチレングリコールジメタクリレート
- ・トリエチルアミン
- ・塩化チオニル
- ・4-ジメチルアミノピリジン
- ・1-エチル-3-(3-*N,N*-ジメチル-アミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩
- ・水素化アルミニウムリチウム
- ・塩酸
- ・硫酸
- ・塩化メチレン
- ・クロロホルム
- ・酢酸エチル
- ・ジイソプロピルエーテル

第五章

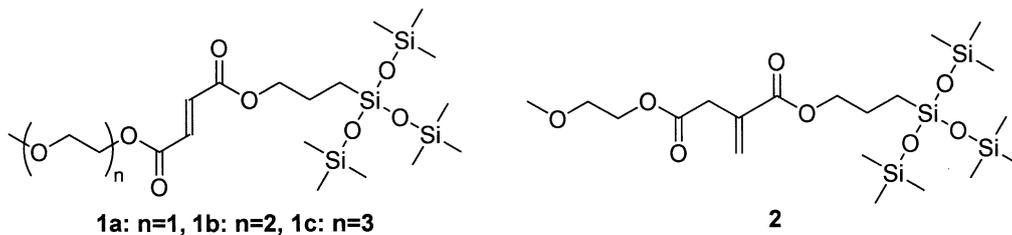
総括

本論文では、二置換オレフィンモノマーのコンタクトレンズ材料への応用を目的とし、親水性のオリゴアルコキシエチル基と高酸素透過性で疎水性のトリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル基を有する新規フマル酸エステル類 (**1a-c**) とイタコン酸エステル (**2**) を新規に合成し、その重合反応性の調査を行った。さらに親水性モノマーとの共重合により調製した膜の特性評価を行った。

1a-c の単独重合反応性は、側鎖のアルコキシエチル鎖が長くなるに従い増加した。St との共重合により求められた Q, e 値から **1a-c** は、電子受容性の共役系モノマーであることがわかった。ホモポリマーの熱的安定性は、アルコキシエチル鎖長に係わらずほぼ同程度であった。コポリマーは、熱的に高い安定性を有する芳香環が存在するため、ホモポリマーよりも高い熱的安定性を示した。

2 の単独重合では、 80°C に天井温度が観測された。重合速度 R_p の濃度依存性は、 $R_p = k[M]^{2.73}[I]^{0.51}$ であった。スチレンとの共重合により求められた Q, e 値は、 1.05 と $+0.69$ であり、電子受容性の共役系モノマーであることを示している。コポリマーは、熱的に安定な芳香環を有するためホモポリマーよりも高い熱的安定性を示した。

親水性モノマーである NVP と HEMA を用い、**1a** または **2** を含む膜および比較のため 3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルメタクリレート (SiMA) を含む膜と親水性モノマーのみからなる膜を調製し、その酸素透過性および光線透過率を測定した。シロキサン部位を含むすべての膜は、親水性モノマーのみからなる膜よりも高い酸素透過率を示し、その透過率はほぼ同程度であった。シロキサン部位を含む膜の光線透過率は、**1a** > **2** > SiMA の順になり、**1a** は特に高い透明性を有していた。今後、この材料はコンタクトレンズ材料への応用が期待される。



謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導および叱咤激励していただきました本学教授伊藤敬人先生に心より感謝いたします。また、終始ご指導賜り的確な助言をしていただきました本学准教授久保雅敬先生にお礼申し上げます。実験指導、論文の添削等々直接ご助力くださった本学助教宇野貴浩先生に深く感謝いたします。

本学博士後期課程への進学を許可していただいた株式会社トーマー田中永俊会長に深謝いたします。転籍後、暖かく迎えてくださった株式会社トーマー田中吉修社長に心よりお礼申し上げます。学位取得および異動に関し終始ご迷惑をおかけした師俊也本部長、会社に伺った際にいつも優しくお相手くださった加藤卓雄センター長に深く感謝いたします。修士の頃より共同研究でお世話になりました株式会社イーブレイン加藤安幸部長、特許情報に基づく助言をくださいました山村武尚部長、事あるごとに材料をお褒めくださいました故 阿南尚樹部長に厚くお礼申し上げます。各種薄膜サンプルの調製および測定を行っていただいた株式会社イーブレイン第一開発部の大津嵩さん、水畑紀子さん、転籍後お世話していただいた株式会社トーマー材料開発室横田知章さん、坂井佳奈子さんに心より謝意を表します。

常日頃の相談にのっていただきました田村雅史技官に感謝いたします。長い間一緒に研究・実験を行ってきた高分子設計化学のみなさまに深くお礼申し上げます。

最後に、本研究を行うにあたり影ながら支えてくれた家族に厚く感謝いたします。

平成 21 年 7 月 大西 正人

関連論文

- 1) “Synthesis and Radical Polymerization of Dissymmetric Fumarates with Alkoxyethyl and Bulky Siloxy Groups”

Masato Ohnishi, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **47**, 420–433 (2009)

(本論文第二章)

- 2) “Synthesis and Polymerization of Amphiphilic Itaconate Monomer and Some Properties of the Polymer”

Masato Ohnishi, Naoko Taguchi, Junpei Gotoh, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh

Polymer Bulletin, in press

(本論文第三章)

国内特許

「フマル酸誘導体およびそれを用いた眼用レンズ」

特開 2008-156334

(株)イーブレイン 国立大学法人三重大学

伊藤敬人、宇野貴浩、大西正人、加藤安幸、大津崇

海外特許

“FUMARIC ACID DERIVATIVES AND OPHTHALMIC LENSES USING THE SAME”

US Patent. 2008-132666

学会発表

- 1) 「新規な両親媒性フマル酸エステル誘導体の合成と重合」
第 56 回高分子学会年次大会 ポスター発表 (1Pc019)
- 2) 「両親媒性基を有するフマル酸エステルの重合反応性」
第 56 回高分子討論会 ポスター発表 (1Pc031)

- 3) 「エチレンオキシド鎖を有するフマル酸エステル類の重合反応性」
第 57 回高分子学会年次大会 ポスター発表(1Pa015)
- 4) 「親水基と疎水基を有するフマル酸エステル類の重合反応性」
第 57 回高分子討論会 口頭発表 (2B03)
- 5) 「親水基と疎水基を有するイタコン酸エステル類の重合反応性」
第 58 回高分子年次大会 ポスター発表 (3Pd024)