



Title	立体規則性均一ポリマーアーキテクチャーの構築
Author(s)	西浦, 崇文
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26266
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

立体規則性均一ポリマーアーキテクチャー の構築

博士(理学)論文提出先
大阪大学大学院基礎工学研究科

平成25年7月
西浦 崇文

概要

末端に水酸基などの官能基を有するポリメタクリル酸メチル (PMMA) の超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) による重合度分別を行い、末端反応性均一ポリマー (分子量分布を持たないポリマー) を単離した。それらをビルディングブロックとしてブロック、星型等のより複雑な構造をもつ均一ポリマー構造体の構築を行い、分子量分布の存在のためにこれまで明確に観測できなかったポリマーの構造 - 物性相関を明らかにすることを目的として均一ポリマー構造体を試料に用いた物性の検討を行った。

分子内にイソタクチックPMMAブロックとシンジオタクチックPMMAブロックを有する均一ステレオブロックPMMAを合成し、これまで間接的な実験結果しか得られていなかったステレオブロックPMMAの分子間ならびに分子内のステレオコンプレックス形成を直接観測・定量することに成功した。

3本鎖の均一星型PMMA (3-*star*-PMMA) の還元粘度を相当する直鎖状PMMAと比較し、分岐効果ならびに分枝の立体規則性が与える影響を検討した。

3本の分枝の長さが等しい「規則性」3-*star*-PMMAとそれと同じ分子量を有しているが分枝の長さに違いがある「不規則性」3-*star*-PMMAとの間で流体力学的体積ならびに固有粘度を比較・検討し、分子量分布のあるポリマーでは、重合度の異なる同族体間の物性の差に覆い隠されてしまい観測がほとんど不可能であった微小な物性の差を初めて明確に観測することに成功した。

ステレオブロックPMMA同様、分子内でステレオコンプレックスの生成が起こることが期待される3-*star*-PMMA、「均一ステレオスターPMMA」の合成も行った。分子内にそれぞれの分枝の含有比によって分子内ステレオコンプレックスの形成様式に明確な違いがみられた。

均一PMMAマクロモノマーの単独重合で均一くし型ポリマーを合成した。マクロモノマーの重合で得られるくし型ポリマーは重合度の増加にともなって分岐点が増加し、溶液中での形態が変化していくことが知られているが、均一ポリマーを用いることで、この変化を明瞭に観測することに成功した。

マクロモノマーの重合は、分子量分布を有する通常のマクロモノマーを用いた場合、狭義には多成分の共重合となり、重合生成物は側鎖・主鎖ともに分布を有する非常に多彩な成分からなる混合物となる。「互いに素」(最大公約数が1)な組み合わせの重合度を有する二種類の均一マクロモノマーを用いて、本来の意味でのマクロモノマーの二元共重合を行い、各生成物がSFCで分離できることを明らかにした。

立体規則性均一ポリマーアーキテクチャーの構築

第1章 序論	1
1・1 均一ポリマーの必要性	1
1・1・1 合成高分子の構造制御の意義	
1・1・2 立体特異性リビング重合	
1・1・3 均一ポリマーとは	
1・2 均一ポリマー合成の歴史	3
1・2・1 逐次合成による均一ポリマーの合成	
1・2・1・1 ペプチド	
1・2・1・2 ポリ(メチレン)	
1・2・1・3 生分解性ポリエステル	
1・2・1・4 ポリエチレングリコール	
1・2・1・5 π -共役系オリゴマー	
1・2・2 超臨界流体クロマトグラフィーによる均一ポリマーの調製	
1・3 均一立体規則性ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の調製と 物性研究への応用	10
1・3・1 熱的性質	
1・3・1・1 ガラス転移温度	
1・3・1・2 結晶化度と融点	
1・3・1・3 解重合連鎖長	
1・3・2 高分子物質の分子量標準物質としての利用	
1・3・3 ステレオコンプレックス	
1・4 均一ポリマーアーキテクチャー	16
第2章 均一ステレオブロックポリメタクリル酸メチルの合成と そのステレオコンプレックス形成	25
2・1 序論	25

2・2	実験	26
2・2・1	試薬	
2・2・2	アシル基を有する <i>it</i> -ならびに <i>st</i> -PMMA の合成	
2・2・3	<i>it</i> -ならびに <i>st</i> -PMMA-OH の合成	
2・2・4	超臨界流体クロマトグラフィー	
2・2・5	均一ステレオブロック PMMA の合成	
2・2・5・1	ブロック長の異なる (非対称型) ステレオブロック PMMA	
2・2・5・2	ブロック長が等しい (対称型) ステレオブロック PMMA	
2・2・5・3	<i>o</i> -および <i>p</i> -ベンゼンジカルボン酸結合基を有する ステレオブロック PMMA	
2・2・6	均一 <i>it</i> -PMMA- <i>block-st</i> -ポリメタクリル酸エチル(PEMA)の 合成	
2・2・7	サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)	
2・3	結果と考察	31
2・3・1	<i>it</i> -ならびに <i>st</i> -PMMA-OH の合成と均一ポリマーの単離	
2・3・2	ブロック長の異なる(非対称型)均一ステレオブロック PMMA の合成	
2・3・3	ステレオブロック PMMA の熱分析	
2・3・4	対称型ステレオブロック PMMA の合成と その溶液中でのステレオコンプレックス形成	
2・3・5	ステレオブロック PMMA のステレオコンプレックス形成に 及ぼす結合ユニットの構造の影響	
2・4	結論	54
第3章	均一星型ポリメタクリル酸メチルの合成とその物性	57
3・1	序論	57
3・2	実験	60

3・2・1	試薬	
3・2・2	星型 PMMA の合成	
3・2・3	ステレオスターPMMA の合成と精製	
3・2・4	SFC 分別	
3・2・5	SEC-差圧粘度計	
3・3	結果と考察	62
3・3・1	立体規則性分枝を持つ 3- <i>star</i> -PMMA の合成	
3・3・2	均一立体規則性 3- <i>star</i> -PMMA の溶液物性	
3・3・3	立体規則性分枝を持つ「不規則性」3- <i>star</i> -PMMA の合成と その溶液物性	
3・3・4	三本鎖ステレオスターPMMA の合成とその ステレオコンプレックス形成	
3・3・4・1	ステレオスターPMMA の合成と単離	
3・3・4・2	ステレオコンプレックス形成	
3・4	結論	81
第4章	均一 PMMA マクロモノマーの合成とその重合	83
4・1	序論	83
4・2	実験	84
4・2・1	試薬	
4・2・2	マクロモノマーの合成	
4・2・3	SFC 分別	
4・2・4	均一マクロモノマーのラジカル重合	
4・2・5	均一マクロモノマーのアニオン重合ならびに共重合	
4・3	結果と考察	87
4・3・1	均一 PMMA マクロモノマーの単離	
4・3・2	均一 PMMA マクロモノマーのラジカル重合と溶液物性	
4・3・3	均一 PMMA マクロモノマーのアニオン重合	

4・3・4 均一 PMMA マクロモノマーのアニオン共重合

4・4 結論 99

第1章 序論

1・1 均一ポリマーの必要性

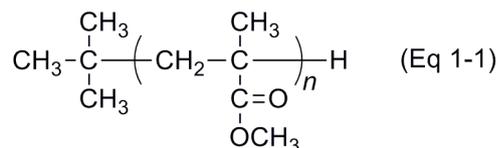
1・1・1 合成高分子の構造制御の意義

天然高分子の多くは、分子量、共重合連鎖、末端基の構造、立体規則性など一次構造に分布を全く含まない。また、このような構造の均一性が、天然高分子の発揮する生理活性をはじめとする高度な機能と密接に関連している [1]。一方、合成高分子はこれらの構成要素についての分布を持っているのが通例である。

合成高分子の高性能化・高機能化のためには、構造と物性との相関関係の研究が必要不可欠であるが、それを行う上で分子量、立体規則性、末端基構造、モノマー連鎖、分岐構造などの高分子の一次構造が精密に制御された試料を合成することは最も重要な課題の一つである。重合反応によって分子量をはじめとするこれら1次構造を制御するうえで、リビング重合法がもっとも適することは広く認められているところである。1956年、Szwarcがリビングポリマーの概念を発表 [2] して以来、アニオンリビング重合がこの分野を先導してきたが、1980年代以降、カチオンリビング重合、グループ移動重合、ラジカルリビング重合が開発され、広範なモノマーから構造の制御されたポリマーが合成されるようになった [3]。本邦でも1993年に「精密重合」と題する総説が刊行され [4]、分野が確立されるに至った。これらの精密重合で得られる精密構造高分子が高分子のあらゆる分野、特に高分子の構造—物性相関の研究を行う上で重要な役割を果たしている。

1・1・2 立体特異性リビング重合

1980年代に畑田らはメタクリル酸エステルの重合で立体規則性が高く、分子量ならびにその分布の制御されたポリマーを与える立体特異性リビング重合系を見出した。すなわち、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ によるトルエン中 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ でのメタクリル酸メチル (MMA) の重合では高度にイソタクチック (*it*-) なPMMA [5]が、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} / (n\text{-}$



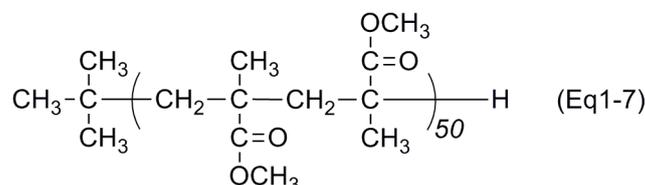
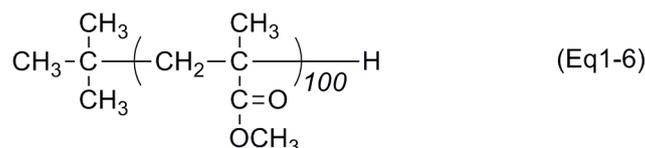
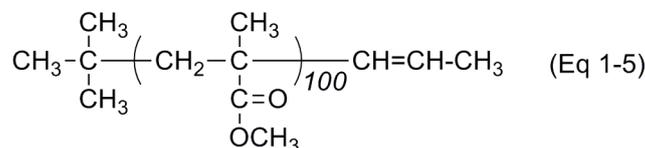
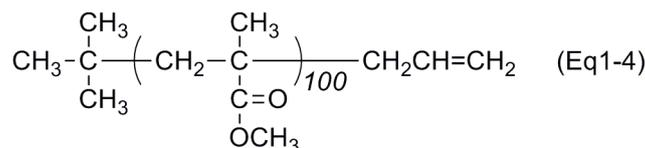
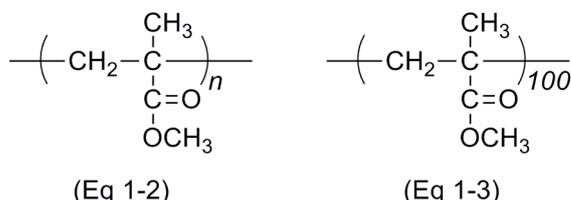
$\text{C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Al} (1/3)$ による重合では高度にシンジオタクチック (*st*-) なPMMA [6]が得られる。また、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} / \text{bis}(2,6\text{-di-}t\text{-butylphenoxy})\text{methylaluminum} (1/5)$ による重合がヘテロタクチックで分子量分布の狭いポリマーを与えるリビング重合

系であることが見出された [7]。これらの立体特異性リビング重合系から得られるポリマーは(Eq 1-1)で示されるように、開始末端に $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -基、停止末端にメチン水素を有しており、化学構造が完全に同一であるが立体構造のみが異なる。化学構造、立体規則性、分子量の精密に制御された、これらの試料を用いることで、立体規則性の差異がポリマーの物性に与える影響をその他の構造要因の影響なしに調べることが可能で、例えば、熱分解温度やガラス転移温度の立体規則性依存性などが検討されている [8]。

リビング重合は分子量分布の狭いポリマーを与える最も有力な手法であるが、よく制御されたりリビング重合をもってしても、分布のないポリマー（均一ポリマー）を得ることはできない。このことは進歩の著しいMALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Time-of-Flight) 質量分析法によっても明瞭に示されている [9]。

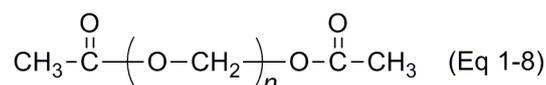
1・1・3 均一ポリマーとは

IUPACの定義 [10, 11]によると、均一ポリマーとは「相対分子質量と構成に関して均一なポリマー」と定義されている。ここで「相対分子質量」は分子量と同義と考えてよい。「構成 (constitution)」はモノマー単位の化学構造とその連鎖ならびに



末端基構造を指す。したがって、(Eq 1-2)、(Eq 1-3)のようにしか構造式の表記できないPMMAは均一ではないが、末端基まで含めて(Eq 1-4)、(Eq 1-5)のように表わすことができるPMMAは、“100”が平均値を示すものでなければ均一ポリマーである。(Eq 1-4)と(Eq 1-5)を混合してできるPMMAは分子量については均一であるが、末端基が異なるため、構成についての均一性が失われており、均一ポリマーとはいえない。(Eq 1-6)はイソタクチックな(*it*-)PMMAの100量体であり、(Eq 1-7)はシンジオタクチック(*st*-)なPMMAの100量体である。IUPACの定義は立体規則性については言及していないので両者を混合したのも均一ポリマーと呼んで差支えない。また、立体規則性を考慮して、(Eq 1-6)を均一*it*-PMMA、(Eq 1-7)を均一*st*-PMMAと呼ぶことも可能である。

Staudingerは「高分子説」確立をめざして1920年代にいくつかの高分子系について、一連の重合度の均一なオリゴマーを合成・単離している。たとえば、パラホル



ムアルデヒドをオートクレーブ中180°Cで無水酢酸と反応させて得たポリ(オキシメチレン)ジアセタート (Eq 1-8)から、溶媒分別と再結晶の繰返しにより1量体から26量体を単離し、分子量と融点や粘度などの物性値との関係を調べた[12, 13, 14]。この研究は粘度則、等重合度反応などの研究とともに、巨大分子の存在を証明するひとつの論拠となった。

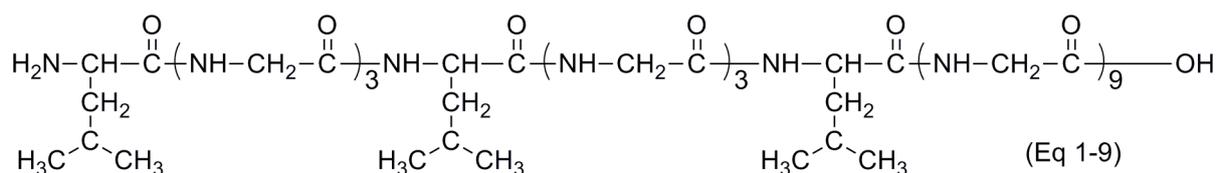
均一ポリマーが得られれば、種々の高分子分析の標準試料としてだけでなく、高分子の構造と物性の相関を明らかにする基礎的研究においてもきわめて有用な試料となることは疑いのないところであり、これまでに均一ポリマーを得るための試みが数多くなされている[15-19]。次節では現在までに行われた均一ポリマー調製の試みについて、代表的な例を述べる。

1・2 均一ポリマー合成の歴史

1・2・1 逐次合成による均一ポリマーの合成

1・2・1・1 ペプチド 均一ポリマー合成の歴史は、古く高分子科学の黎明期にはじまる。Fischerは分子量分布のないグリシンのオリゴペプチドの合成を試み[20-24]、1907年にはタンパク質はアミノ酸単位からなりポリペプチドの長鎖であるとの考えに基づいて、グリシンとロイシン単位からなる (Eq 1-9)の構造のポリペプチドを合成している[24]。

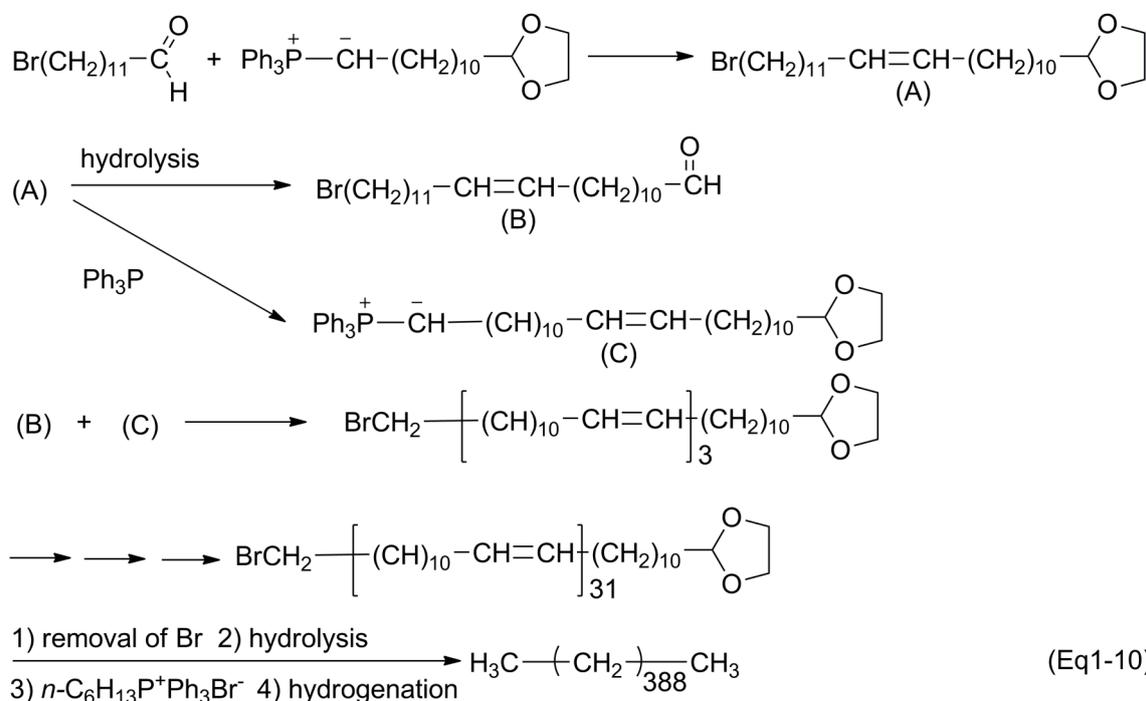
その後、固相合成法[25]や遺伝子工学的手法[26-30]の利用によって、均一ポリペ



プチドの合成法は飛躍的な進歩を遂げた。

所定のアミノ酸配列の繰返しからなる人工的な均一ポリペプチドを遺伝子工学的手法で合成する研究では、[(AlaGly)₃ProGluGly]₆の均一ポリペプチド[分子量42,809]が得られている[26]。Ala - Gly連鎖のようなβシート構造を形成しやすいアミノ酸配列の中にβターンを形成しやすい単位を一定の間隔で組み込めば、ラメラ層の厚みの決まった2次構造を構築することも可能である[29]。天然にないアミノ酸単位を取り込ませることも可能で、ペプチド鎖の特性を生かした均一高分子材料合成の有力な手法となっている[30]。

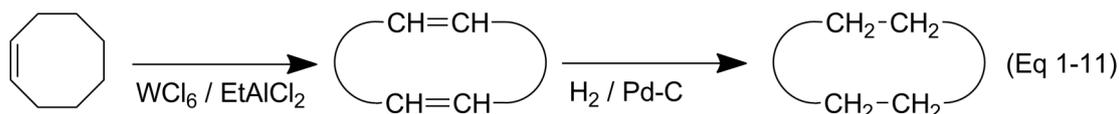
1・2・1・2 ポリ(メチレン) BiddとWhitingは、有機合成的手法に従って、炭素数150から390までの一連の均一ポリ(メチレン)を合成している(Eq1-10)[31, 32]。ポリエチレンを希薄溶液から結晶化させると、一定の長さで分子鎖が折りたたまれた形のラメラ晶が生成することが知られている。均一ポリメチレン試料を種々の条件で結晶化させ、折りたたみの長さをラマン分光法でもとめたところ



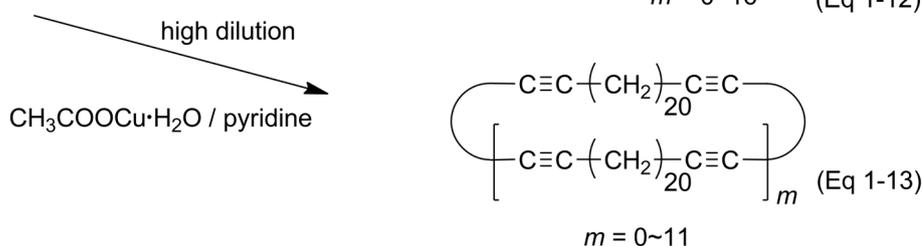
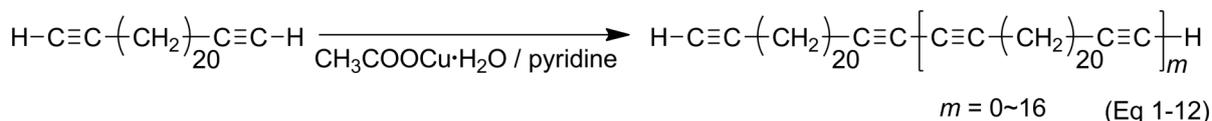
ろ、分子の長さと折りたたみの長さの比が常に整数値となり、分子鎖の末端が常にラメラ晶表面に存在すること、すなわち、余分なみだしの部分がないことを示している。不均一なポリマーを試料に用いた場合には、分子自身にこのような配列を

とる性質があったとしても、分子量分布のために、必ず余分なほみ出し部分を有する分子が存在し、このような明確な結果は得られない。

ポリ(メチレン)に誘導可能な環状オレフィンの重合あるいは両末端に官能基を有する均一オリゴ(メチレン)の縮合で得られる生成物から均一ポリ(メチレン)を単離する手法がある。これらの生成物では、 i 量体と $(i+1)$ 量体間の分子量の差が大きいためSECなどのクロマトグラフィーによる分別で比較的容易に純度の高い均一ポリマーが得られる。



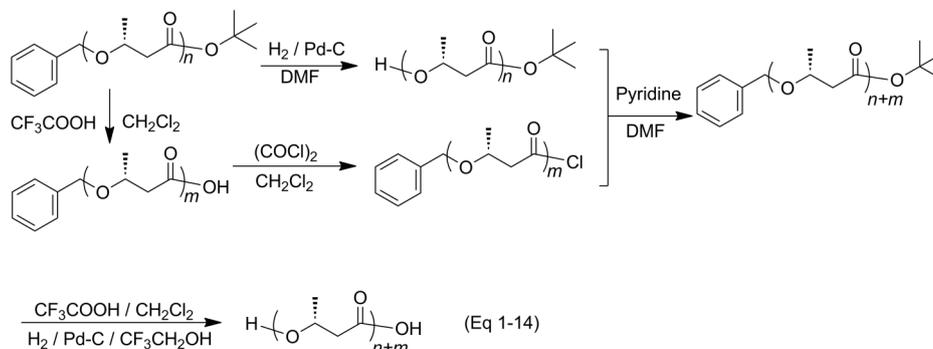
シクロオクテンを $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2$ を触媒としてメタセシス重合させると炭素数が8の整数倍のシクロアルケンが得られる[Eq 1-11]。これをサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)で分別したのち還元して炭素数200までのシクロアルカンが合成されている[33-35]。これらのシクロアルカンのX線構造解析ならびに固体高分解能 ^{13}C NMRの解析により、ポリエチレンのラメラ晶の構造についての詳細な研究が行われている[35]。



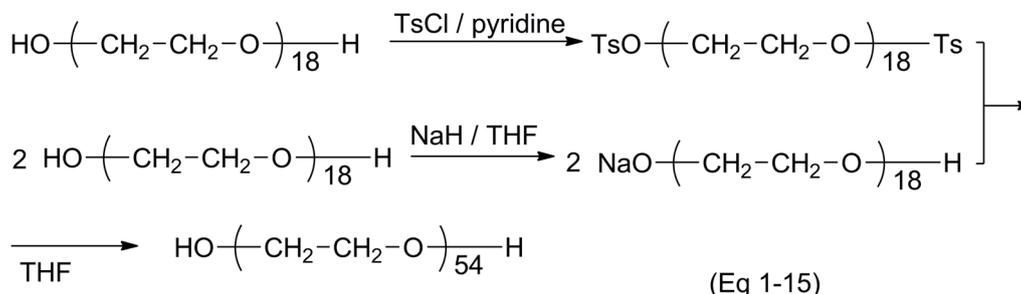
テトラコサ-1, 23-ジイン($MW = 330$)の酸化重合で得た生成物(Eq 1-12)を液体クロマトグラフィーで分別したのち還元すると均一ポリ(メチレン)を得ることができる。同じ反応を高希釈条件下で行う(Eq 1-13)と均一シクロアルカンが得られる[36]。これらの方法で炭素数384までの均一ポリ(メチレン)と炭素数288までの均一シクロアルカンが合成・単離されている。

1・2・1・3 生分解性ポリエステル 生分解性あるいは生体適合性ポリマーとして知られるポリ[*R*-3-ヒドロキシブチレート]をテトラヒドロフラン(THF)中に懸濁させ、 -70°C でリチウムヘキサメチルジシラザニド[$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$]で繰返し処理すると、15、30、45量体付近のオリゴマーが選択的に生成する。溶液中での加水分解、融解状態での熱分解では、このような特定の重合度の選択的生成は起こらな

い。Seebachらは、(Eq 1-14)に示すように、両端の水酸基およびカルボキシル基の保護、選択的脱保護による逐次合成した均一オリゴマーを用いたラメラ晶のX線解析から、このポリマーのラメラ晶がモノマー単位16個ごとに折りたたまれた構造であることを明らかにした。懸濁液中では分解がラメラ表面でしか起こらないため、前述の選択的オリゴマー生成の原因が解明された[37]。



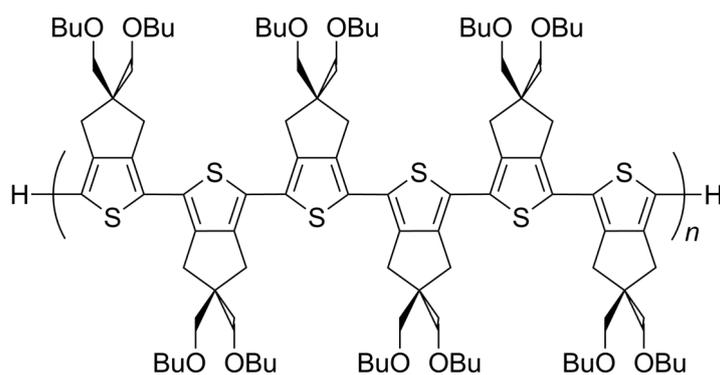
1・2・1・4 ポリエチレングリコール オリゴポリエチレングリコールのジトシラートとNa塩との反応(Eq 1-15)ならびに生成物のSEC分別均一ポリエチレングリコールが調製され、SEC測定標準物質をはじめ、高分子物性の分子量標準として活用されている[38]。近年では、後述するクロマトグラフィー分離の手法を用いる均一ポリマーの単離に重点が置かれ、合成高分子の分子量ならびに分子量分布に関する認証標準物質の開発につながっている[39, 40]。



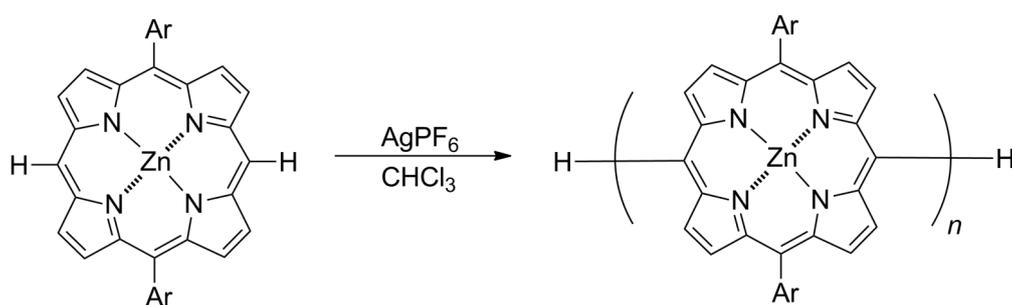
1・2・1・5 π -共役系オリゴマー π -共役系の直鎖状均一オリゴマーは導電性ポリマーのモデル化合物や、光電子素子材料としての応用の観点から注目され、*p*-フェニレン、 α -チオフェン等の均一オリゴマーが合成され、その物性の研究がなされている[40]。特に10 nmを超える分子の長さを有する均一直鎖共役ポリマーは分子ワイヤとよばれ、分子素子への応用の将来性が期待されている。

チオフェンの β -位を2,2-bis(butoxymethyl)-1,3-propanediyl基で保護したモノマーの6量体を合成し、その逐次酸化カップリングとSEC分別によって96量体の均一ポリマー(Eq 1-16)が得られている。分子長は37.2 nmに達している[42]。

AgPF₆によるzinc(II)-5,15-bis(3,5-dioctyloxyphenyl)porphyrinの酸化的カップリング反応では、主生成物として20-30 %の収率で二量体を得られる。得られた二量体



(Eq 1-16)



Ar = 3,5-dioctylphenyl

(Eq 1-17)

をSECで単離し、カップリング反応を繰り返すことで、ポルフィリンが *meso-meso* 結合で1024個つながった分子の合成(Eq 1-17)が報告されている[43]。

1・2・2 超臨界流体クロマトグラフィーによる均一ポリマーの調製

これまで述べてきた均一ポリマー調製のための縮合的合成法によれば、高純度の均一ポリマーを比較的大量に合成・単離することができるが、適用できるポリマーの構造の範囲が限定的で汎用性に乏しいのが難点で、通常の化合物合成と同様に生成物の単離には、カラム精製などの分離・精製過程を必要とする。また、特に、合成高分子の多数を占めるビニルポリマーの均一ポリマーをこれら合成的手法で得ることは一般に困難である。近年、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を始めとする分離技術の進歩によって、通常の重合反応で得られるポリマーの重合度分別が可能になりつつある[44, 45]。

Klesperらによって導入された超臨界流体を移動相に用いる超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) は低～中分子量の重合同族体の分離に有効である[46, 47]。これは、超臨界流体の粘性が通常の液体に比べて1～2桁小さく、溶質の拡散速度が液体中より約2桁大きくなる等の理由により、HPLCに比べて分離能が極めて高いことによる。種々の流体が超臨界状態をとるが、その特性、安全性ならびに経済性の理由から、二酸化炭素が用いられることが多い。Jentoftらは、1/8 inch × 4 mのカラム

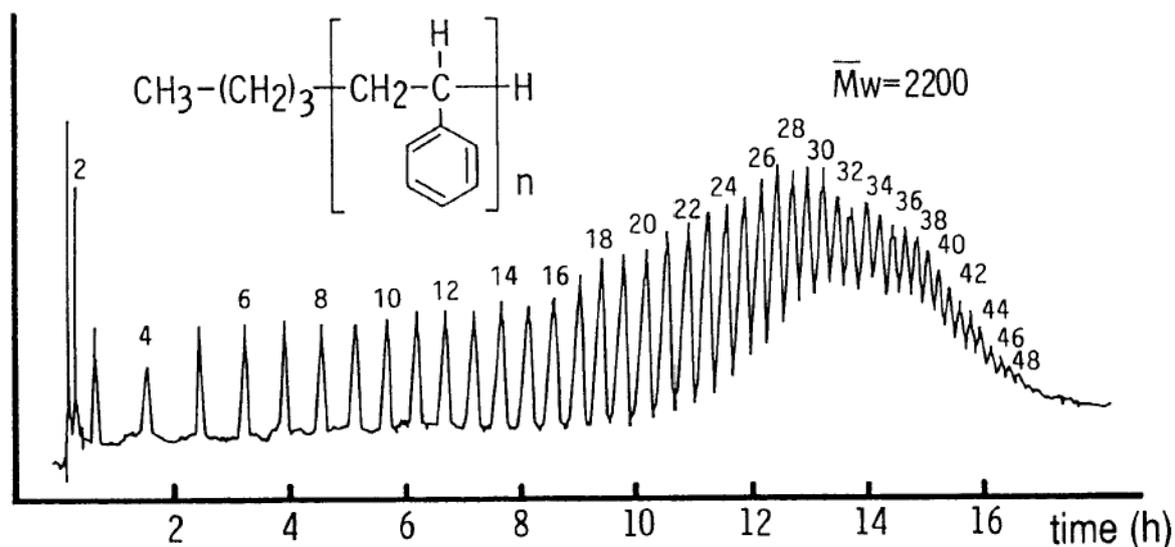


Figure 1-1 SFC trace of a commercially available standard polystyrene prepared with $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ($M_n = 2200$)

Mobile Phase; n -pentane : methanol = 9 : 1, Flow rate; 1.1 mL min^{-1} , stationary phase; Porasil A, column dimensions; $2 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$, sample load; 20 mg in $100 \text{ }\mu\text{L}$ (cyclohexane), temperature 230°C , pressure gradient was starts at 20 bar , increases by 6.3 bar/hr and reaches 130 bar after 17.5 hr . [49]

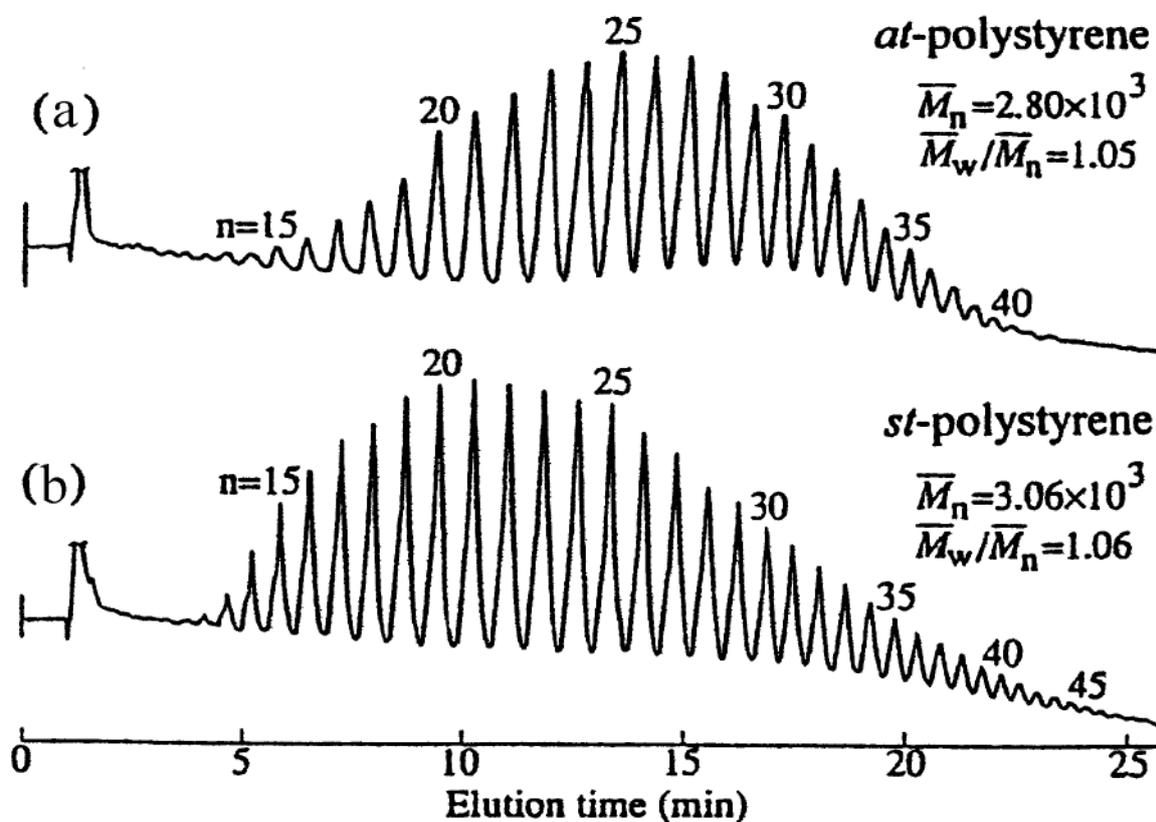


Figure 1-2 SFC traces of (a) atactic and (b) syndiotactic polystyrenes. [51]

を用いたSFCによる粘度平均分子量578、 $M_w/M_n < 1.10$ の市販のポリスチレンの分離を報告している[48]。Figure 1-1は1978年に発表された数平均分子量 $M_n = 2200$ のポリスチレンのSFCによる分離の結果である[49]、Klesperらはカラムを5 mm程度まで大径化して、4~8量体までのフラクションを分別している。Hirataらは、HPLCに用いられるパックドカラムを固定相に用いることによってSFCのシステムを単純化することに成功した[50]。Klesper,らの実験では一回の測定に約18時間を要していたが、大口径のHPLC用パックドカラムを備えたSFCではFigure 1-2に示すように、同様の測定と分取を一回わずか20分程度で行うことが可能になっている[51]。

SFC分離に要する時間の短縮は、分布のある合成高分子から均一ポリマーを調製する可能性を大きく開くこととなった。この方法では重合度の異なる一連の均一ポリマーが得られるのが特徴で、さまざまな物性の重合度依存性を精密に解析するのに有用である[15-19]。

クロマトグラフィーによる分離で均一ポリマーを得るには、まず化学構造の均一なポリマー試料が必要である。また、効率よい均一ポリマーの単離のためには元の試料の分子量分布もできるだけ狭い方がよい。Figure 1-2の(a)はアタクチック(at-)ポリスチレン、(b)は*st*-ポリスチレンのSFCクロマトグラムであるが、立体規則性の差異もピークの変遷に影響を与え、*st*-ポリスチレンの方がより高重合度域までピークがベースラインまで分離されており、立体規則性もできるだけ高い方が均一ポリマーの分離には好ましいということが示唆される。

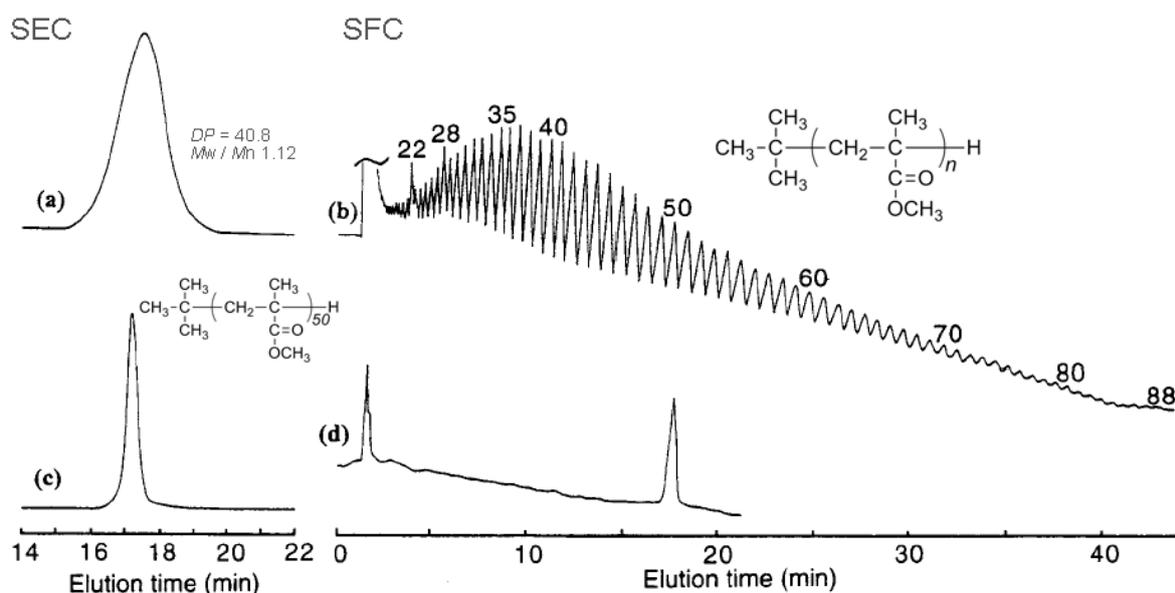


Figure 1-3 SEC (a) and SFC (b) traces of *it*-PMMA ($DP = 40.8$, $M_w/M_n = 1.12$, $mm : mr : rr = 95.9 : 3.5 : 0.6$), and SEC (c), and SFC (d) traces of the isolated 50mer.

先に述べた立体特異性リビング重合法、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ によるトルエン中 -78°C での it -PMMA を与える重合[5]や、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}/(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (1/3)による st -PMMAをあたえる重合[6]などはこのようなポリマーを与える有力な方法の一つといえよう。Figure 1-3に立体特異性リビング重合で合成したPMMAと、これを分別して得た50量体(分子量5064)のSECならびにSFCクロマトグラムを示す。原料の it -PMMAは分子量分布のかなり狭い($M_w/M_n = 1.12$)ポリマーであるが、そのSFCクロマトグラム(Figure 1-3c)をみると60を超える同族体の混合物であることが明瞭に観測される。SFCにより単離した50量体(Figure 1-3d)のSECクロマトグラム(Figure 1-3e)を分割前のポリマー(Figure 1-3a)と比べると分子量分布のない均一ポリマーのSECピークは低分子化合物のピークのように極めてシャープなものであることがわかる[52]。SFC分離によって it -PMMAの100量体(分子量10,069.9)が単離され、その分子量がMALDI-TOF質量分析により確認されている[53]。

同様にSFC分離によって st -PMMA[52]、オリゴ(オキシメチレン)[54]、ポリエチレングリコール[39, 40]、ポリ乳酸[55]、ポリブチルイソシアナート[56]、オリゴクロラル[57]、シス-1, 4-ポリイソプレン[58]、オリゴ(クロトン酸 t -ブチル) [59]などの均一ポリマーが単離されている。

SFCによる単離の手法では、前節で述べた縮合的合成法とは異なり一連の重合度の均一ポリマー試料が得られ、ポリマー物性の重合度依存性をより精密に調べることができるし、逆に分子量分布の影響だけを調べることも可能になる。次節では、SFCを用いて単離した均一立体規則性PMMAを用いた構造—物性相関の研究例について述べる。

1・3 均一立体規則性ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の調製と物性研究への応用

1・3・1 熱的性質

1・3・1・1 ガラス転移温度 分子量 M のポリマーの分子量とガラス転移温度(T_g)の間にはFox-Floryの関係式

$$T_g = T_{g\infty} - K/M$$

($T_{g\infty}$ は分子量無限大のポリマーのガラス転移温度、 K は定数)

が成立することが報告されている[60]。均一な it -および st -PMMAを用いて、比較的 low 重合度領域でのこの式の検証がなされた [53, 61, 62]。Figure 1-4は均一な it -および st -PMMAの T_g を分子量の逆数に対してプロットしたものであるが、Fox-Flory式の K 値はおおよそ 10^5 の値を持ち、低分子量領域ほど、分子量の変化が T_g に大きく

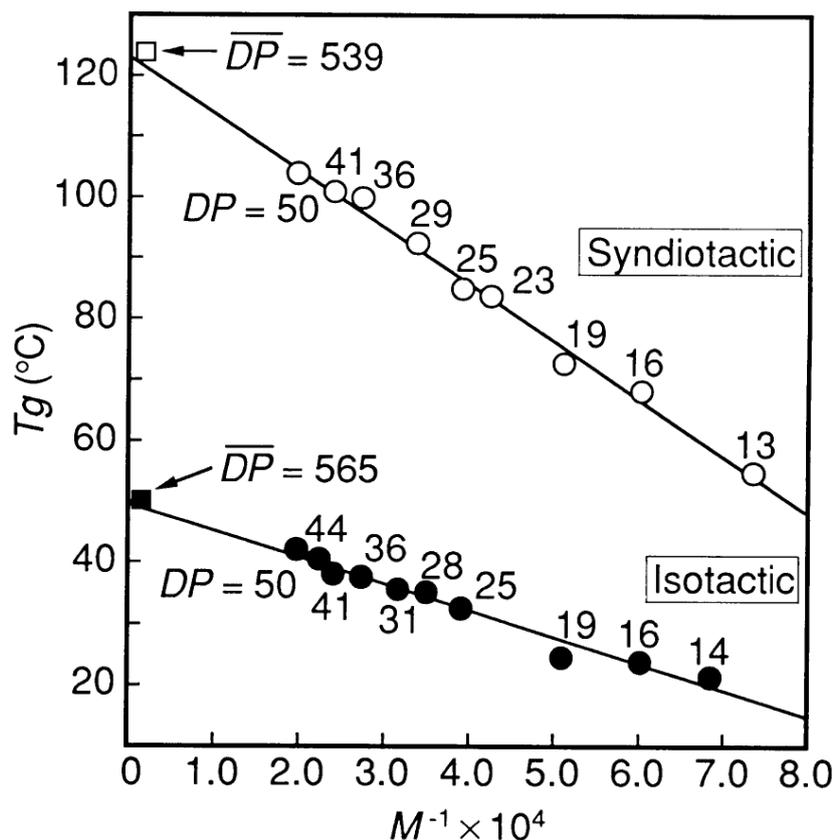


Figure 1-4 Plots of the T_g of uniform *it*-PMMA (●) and *st*-PMMA (○) samples as a function of M^{-1} . The T_g data of non-uniform *it*-PMMA ($DP = 565$, $M_w/M_n = 1.24$) (■) and non-uniform *st*-PMMA ($DP = 539$, $M_w/M_n = 1.19$) (□) are also shown.

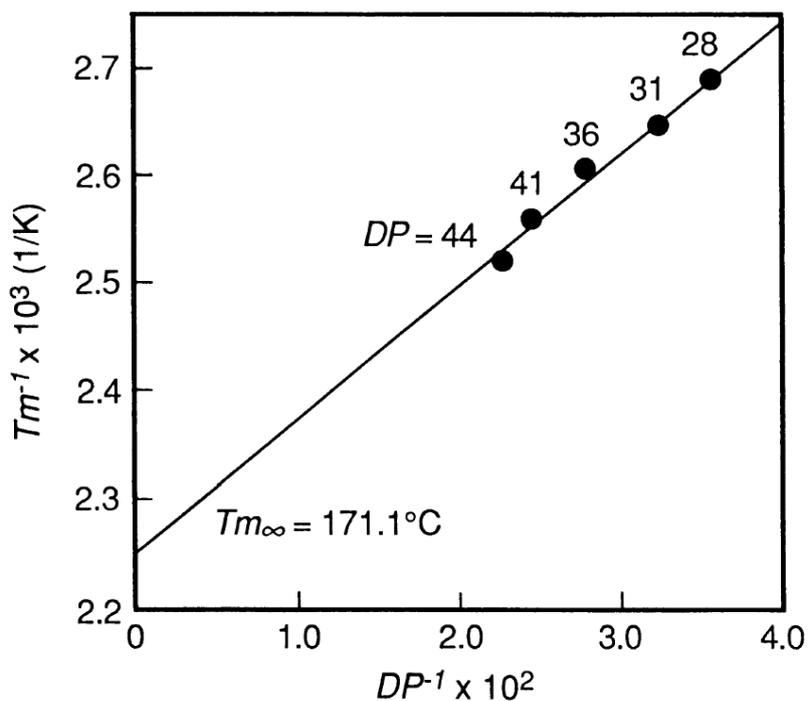


Figure 1-5 Relationship between T_m^{-1} and DP^{-1} for a series of uniform *it*-PMMA [62]

影響するため、分子量の均一性が極めて重要であり、図の良好な直線関係もこのことを示している。

1・3・1・2 結晶化度と融点 均一*it*-PMMA($DP = 28-44$)をメタノール溶液から室温で徐々に溶媒を蒸発させて結晶化させ、示差走査熱量分析(DSC)でその結晶の融解熱と融点を調べたところ、相当する不均一ポリマーよりも高い融解熱と融点(T_m)が観測された[62]。 T_m の逆数を DP の逆数に対してプロットし(Figure 1-5)、分子量無限大に外挿した*it*-PMMAの融点 $T_{m\infty}$ は 177.1°C であった。また、統計熱力学的格子モデルに対してFloryが導いた式[63]

$$1 / T_m - 1 / T_{m\infty} = (R / \Delta H_u) / (1 + \beta) / DP$$

$$\beta = [1 - (\zeta e - 1) / DP]^{-1}$$

(R : 気体定数、 ΔH_u : 繰返し単位あたりの融解熱、

ζe : 繰返し単位あたりの平衡(平均)クリスタリット長)

に基づいて解析をしたところ、均一*it*-PMMAの結晶化度は DP に依存せず、概ね87~88%であり、この重合度領域では両端約10%は結晶化しないことが明らかになった。なお均一*it*-PMMAの融点は立体規則性にも影響を受け、上述の均一*it*-PMMA($mm = 96.1\%$)より規則性の高い*it*-PMMA($mm \doteq 100\%$)は4.5~12.2%高い融点を示す[64]。これらの融点の厳密な比較も、重合度が完全に同一の試料を用いてはじめて可能になったものである。

1・3・1・3 解重合連鎖長 PMMAの熱分解がポリマー分子鎖上に生成した活性点からモノマーが順次脱離していく解重合機構で進行することはよく知られている[65, 66]。解重合の過程で一本のポリマー分子鎖中で一つの活性点から生成してくるモノマーの分子数を解重合連鎖長(zip length)とよび、ポリマーの熱的特性を考える上で非常に重要な値であるが、これを分子量分布のあるポリマーを試料として求めることは極めて困難である。均一ポリマーを試料として熱分解を行い、原料と熱分解後の残存ポリマーとのSFCクロマトグラムを比較すれば、解重合連鎖長を推定することができる[66, 67]。

分解温度を 300°C で一定とし、均一*it*-ならびに*st*-PMMAの27量体の熱分解を真空下で30分間行った結果をFigure 1-6に示した。残存ポリマーのクロマトグラムには原料のピークに加えて、一連の低重合度の成分が検出され、原料と分解後に生成した成分中で最大の重合度の成分との重合度の差から解重合連鎖長の最小値を見積

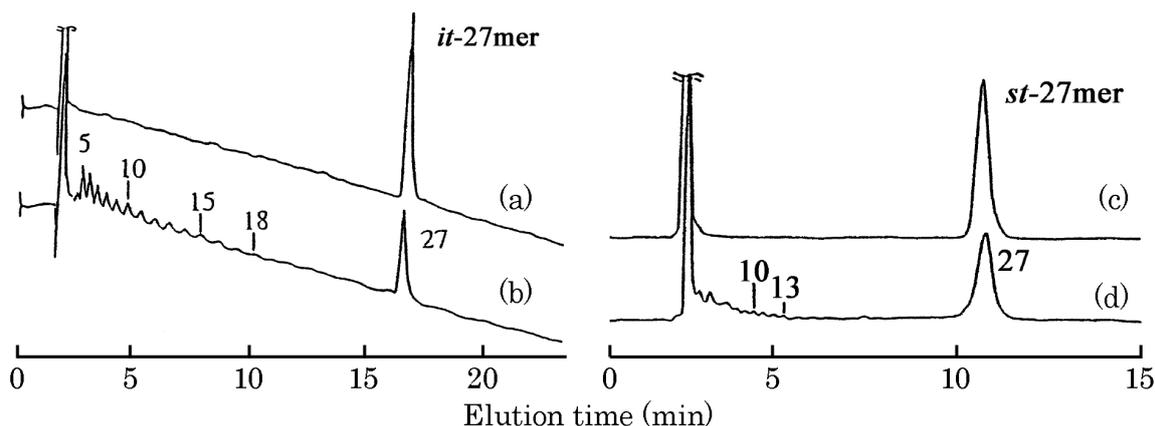


Figure 1-6 SFC traces of uniform *it*-27mer (a) and *st*-27mer (c) of MMA and their polymeric residues (b) and (d) after isothermal degradation at 300 °C for 30 min under high vacuum.

もると *it*-PMMA の場合は 9、*st*-PMMA の場合は 14 となる。同一重合度の均一ポリマーを用いているため、この差が立体規則性の差に起因することを明確に示すことができる。均一PMMAを用いるこの手法は超音波分解にも応用されている[68]。

1・3・2 高分子物質の分子量標準物質としての利用

高分子物質の特性のうちでも分子量はもっとも基本的かつ重要な構造要素で、その測定法の標準化は高分子材料の工業製品の評価法の一つとしても重要である[40, 69]。合成高分子の分子量とその分布の決定はSECで行うのが最も一般的である。SECによる分子量測定は分子量既知の標準試料の溶出要領との比較に基づく相対法であり、できるかぎり分子量分布の狭いポリマー標準物質を必要とする。均一ポリマーは分子量分布がないため、SECの標準物質としてもきわめて有用である。Figure 1-7に均一 *it*-PMMA の 25 量体と 50 量体および均一 *st*-PMMA の 25 量体と 50 量体の混合物のSECクロマトグラムを示した。比較のために不均一な *it*-ならびに *st*-PMMA のSECクロマトグラムもあわせて示した(Figure 1-7b)。Figure 1-3にも示したように、リビング重合で得られた分子量分布の狭いPMMAのSECピークも均一PMMAのそれに比べれば相当に幅の広いもので、標準物質として均一ポリマーが優れていることは明らかである。また、平均重合度がともに約41の *it*-PMMA と *st*-PMMA のSEC (Figure 1-7b)を比べると、*it*-PMMAの方が *st*-PMMAよりも小さい溶出体積を持つことは予想はできるものの、分子量分布、平均分子量の違いを考慮すると、この差を立体規則性に起因するものと断定することはできない。一方、*it*-PMMAの50量体と均一 *st*-PMMAの50量体のSECピークは、後者の溶出体積の方が大きく、立体規則性のみ違いによる流体力学的体積の違いのあることを明確に示している。さらに、25量体の場合には、溶出体積にほとんど差がなく、このような溶

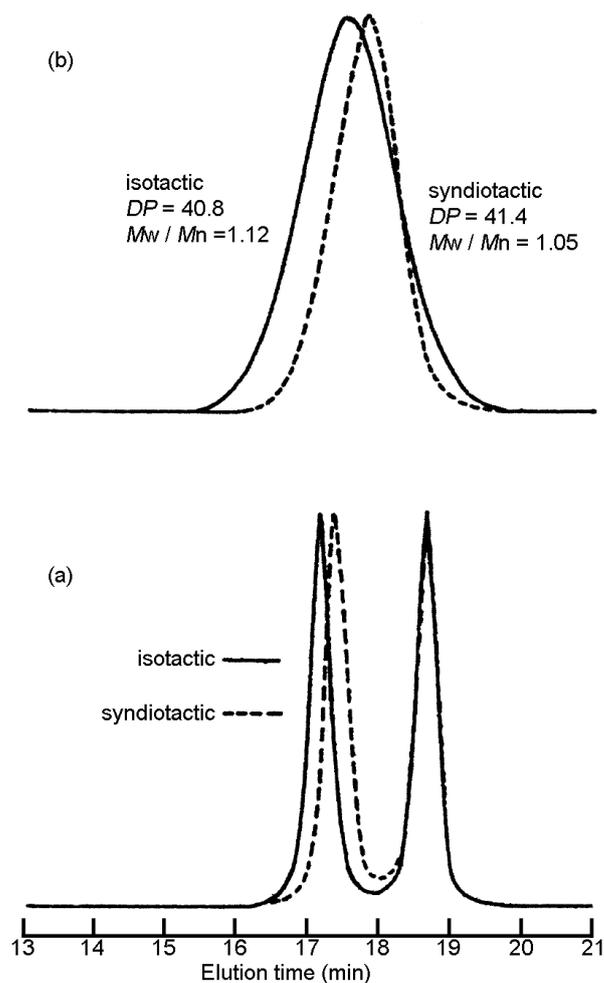


Figure 1-7 SEC curves of the 1:1 mixtures of the *it*-25 and 50 mers of MMA (—) and of the *st*-25 and 50 mers (---) of MMA (a) and *it* (—) and *st* (---) PMMAs with molecular weight distribution (b).

出体積の立体規則性による差が発現するにはある程度以上の重合度が必要であることも併せて示唆されている。

均一ポリマーは分子量分布を持たないが、Figure 1-7で見られるようなSECクロマトグラム上では、 $M_w/M_n = 1.01$ 程度の「見かけの分子量分布」が生じる。これは広がり係数とよばれ、溶出バンドの幅から生じる装置定数ともいえるもので、SECで検出可能な分子量分布の下限を示すものであり、均一PMMAは、高分子試料の溶出領域においてその実験的決定を可能にするうえで貴重な標準試料でもある[52, 53]。

上に述べたPMMAのSEC測定では、ポリマー鎖は良溶媒中でランダムコイル状態をとり、平均化された流体力学的体積が観測されているとみなすことができる。本研

究においてもSECを観測手段として多用するが、高分子鎖が溶液中で特定の形態をとる場合、SECの溶出体積は異なる形態に由来する流体力学的体積の違いを検出する手段となり得る。例えば、次節で述べるステレオコンプレックス(高分子立体錯体)形成現象のSECによる観測は、成分ポリマーの均一性をその基盤としている。

1・3・3 ステレオコンプレックス

これまで均一ポリマーが、それ自体の物性と構造との相関関係を明らかにした例を述べてきたが、より複雑な現象の解明においても均一ポリマーの果たす役割は大きい。例えば、高分子錯体やミセルのように多数のポリマー分子が関与するような現象においては、不均一なポリマーを試料に用いたのでは、異なった分子量のポリマー分子の組み合わせが生じるために、集合体の構造を正確に把握することは困難になり、その物性ととの相関関係は非常にあいまいなものとなる。均一ポリマーを用いると、ポリマーの集合体の構造が単純化され、現象の観測が容易になると期待される。

it-PMMAと*st*-PMMAはアセトン、トルエン、THF、ジメチルスルホキシドなどの特定の溶媒中で混合するか、固体混合物を熱処理することでステレオコンプレックスと呼ばれる高分子錯体を形成することをWatanabeらが発見し、後にLiquoriらが固体状態での構造モデルを提案した [70, 71]。これは弱い立体的相互作用が高分子鎖に沿って累積することによって強い会合体を形成する高分子錯体の好例である。ステレオコンプレックス形成に必要な連鎖長、*it*-PMMAと*st*-PMMAの組成比などについては、ステレオコンプレックスが見出された当初から多くの研究グループによって議論されてきた。Challaらは*it*-PMMAの周りを*st*-PMMAが取り囲んだ構造、いわゆる二重らせんモデルを提案した[72, 73]。Challaのらせんモデルは1 : 2の*it*-PMMAと*st*-PMMAの組成比を示唆しているが、ステレオコンプレックスの化学組成については様々な結果が報告されている[74]。多くの結果が*it*- : *st*- = 1 : 2 [71, 75]を支持しているが、*it*- : *st*- = 1 : 1 [76]あるいは*it*- : *st*- = 1 : 1.5 [77, 78]という報告もある。なお熊木らは、Lagmuir-Blogett法を用いて二次元界面で形成したステレオコンプレックスの原子間力顕微鏡(AFM)観察から、*it*-PMMA二重らせんに*st*-PMMAのらせんがまきついた三重らせんモデルを提示している[79, 80]。この場合の組成比もChallaらのモデルと同様、*it*- : *st*- = 1 : 2 である。

これまでに報告されてきた組成に関する研究は*it*-ならびに*st*-PMMAのモノマー単位(または重量)比基準のものであるが、溶液中でのステレオコンプレックス形成の初期過程の検討には関与するPMMA分子基準の組成の検討を行う必要がある。

均一PMMAを用いたステレオコンプレックスの生成機構の検討が行われている [16, 52, 81, 82]。均一*it*-PMMA (*mm* > 99.9%) の47量体と均一*st*-PMMA (*rr* >

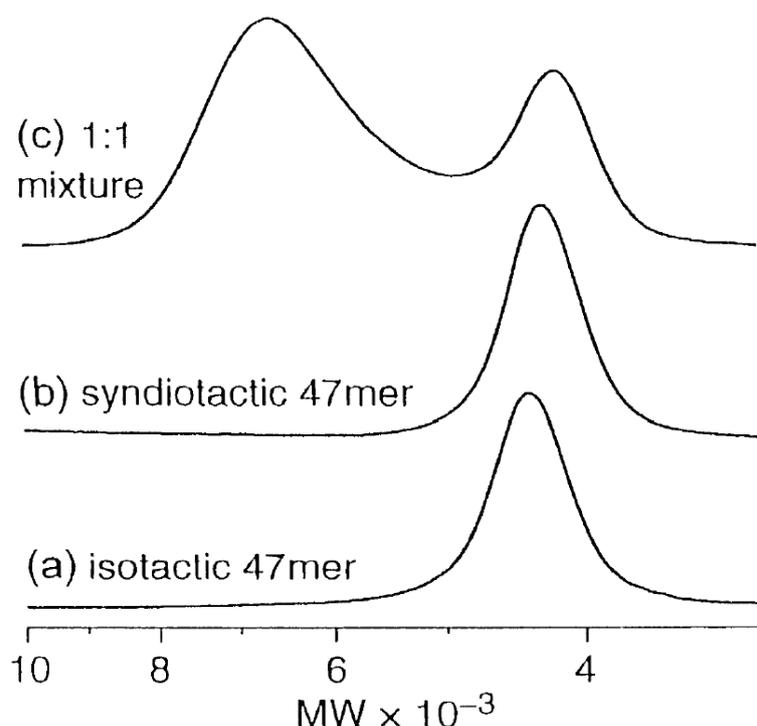


Figure 1-8 RI-detected SEC curves of (a) *it* and (b) *st* 47mers of MMA and (c) their 1:1 mixture in acetone/acetone- d_6 at -15°C .

98.1%) の47量体 (MW = 4763) の0.10 w/v %のアセトン/アセトン- d_6 (95 / 5)溶液を1 : 1で混合後、 -15°C で24時間冷却しステレオコンプレックスを形成させ、 -15°C でSECを測定すると、そのクロマトグラムには、各成分ポリマーに基づくピークに加えて、高分子量側に新しいピークが見られる(Figure 1-8c)。前者はステレオコンプレックス、後者はコンプレックスを形成していない各成分ポリマーのピークと帰属される。実験をTHF中で行った場合は9%程度しかコンプレックスを形成しなかった。THF中での同様の実験では、コンプレックス形成の重合度依存性が検討され、コンプレックスの生成には最低40~42量体の連鎖長が必要であることが明らかにされている[52, 81]。

均一ポリマーが高分子錯体などのより複雑な系の構造や物性の検討に有用であることはこれらの例からも明らかである。

1・4 均一ポリマーアーキテクチャー

先にも述べたように、多種多様なリビング重合系の発展は様々なポリマーの構造の制御を可能にしてきた。重合がリビングに進行することで、分子量をある程度制御して、ポリマー分子の末端への官能基の導入が可能になる。

得られた末端反応性ポリマーを用いて、分岐ポリマー、星型ポリマー、くし型

ポリマー、ブロックポリマー、環状ポリマーなど、さまざまなトポロジーを有する、より複雑な構造のポリマーを得ることが可能になってきた。これらのポリマーは dendrimer などとともに「新構造高分子」と呼ばれ、合成、物性の両面から関心が高まっている[83]。ところが、分子量に分布のある末端反応性ポリマーを用いて、これらの構造高分子を合成した場合、得られる高分子の構造の不均一性は直鎖状高分子の場合に比べて格段に複雑になる。たとえば、末端反応性ポリマーの代表例であるマクロモノマーを用いてくし型ポリマーを得る場合を考えると、分布のあるマクロモノマーの重合で得られるくし型ポリマーには枝の長さとその分布が反映される。その上に主鎖方向の分布すなわち枝の数の分布が重なる。つまり二重の意味で分布があるわけで、もとのマクロモノマーの平均分子量がわかっていたとしてもくし型ポリマーの分子量と枝の数の対応は失われる。いま、仮に枝を構成するモノマー単位の総数が100のポリマーで、枝の数が10本（つまり平均重合度が10）のものだけに限定して考えても、枝の長さの分布の異なるもの(Figure 1-9aとb)がある。また、ポリマーを構成する枝の種類が同じであっても、その並び方の異なるもの(Figure 1-9bとc)が考えられる。このように、分布のあるマクロモノマーの重合で得られたくし型ポリマーは多種多様な高分子の混合物であり、これから、Figure 1-9dのような枝の長さの均一なくし型ポリマーを単離することはほとんど不可能である。したがって、均一なくし型ポリマーを得るには均一マクロモノマーを出発原料とする以外に方法がない。

本研究では、SFCによる直鎖状ポリマーの分離法を末端反応性ポリマーの重合度分別に適用して末端反応性均一ポリマーの調製を試み、それらをビルディングブロックとして、より複雑な均一ポリマー構造体を構築した。均一ポリマー構造体を試料に用いて種々の物性を検討することで、これまで分子量分布の存在のために明確に観測できなかったポリマーの構造と物性との相関関係を明らかにした(Figure 1-10)。

本研究の手法は(1)立体特異性リビング重合による末端官能性ポリマーの合成、(2)SFCによる末端官能性均一ポリマーの単離、(3)その反応による均一ポリマー構造体の調製、(4)特性解析の手順を追っている。その対象とする均一ポリマー構造体は、以下のとおりで

(1)均一ステレオブロックPMMA [84, 85, 86]

(2)均一星型ポリマー [84, 87, 88, 89]

(3)均一PMMAマクロモノマーとその重合による均一なくし型ポリマー [84, 90]

以下にそれぞれの概要を示す。

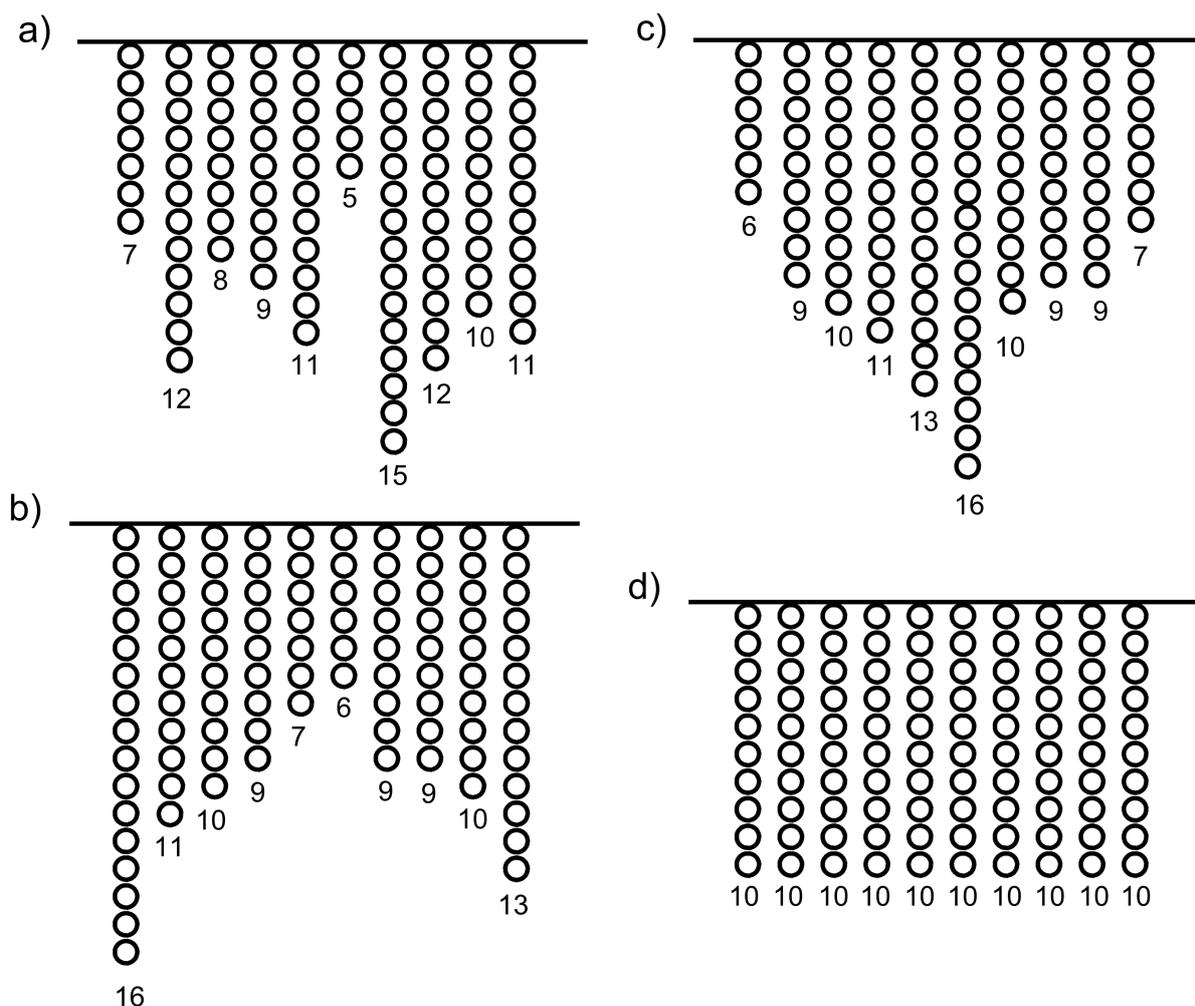


Figure 1-9 Schematic representation of various types of poly(macromonomer)s

メタクリル酸メチルの立体特異性リビング重合を用いて停止末端に水酸基を有するPMMA(PMMA-OH)を合成し、SFCによる重合度分別を行ってPMMA-OHの均一ポリマーを得ることに成功した。均一-*it*-PMMA-OHと均一-*st*-PMMA-OHのカップリング反応を行い反応生成物からSECあるいはSFCを用いて一分子内に*it*-PMMAブロックと*st*-PMMAブロックを有する均一ステレオブロックPMMAを合成した。*it*-PMMAと*st*-PMMAは特定の条件下でステレオコンプレックスとよばれる高分子錯体を生成するが、これまで間接的な実験結果しか得られていなかったステレオブロックPMMAの分子間ならびに分子内のステレオコンプレックス形成を直接SECで観測・定量することに成功した(第2章)。

均一PMMA-OHを3官能性のカップリング剤と反応させることにより、3本鎖の均一星型PMMA(3-*star*-PMMAs)が得られる。*it*-3-*star*-PMMAならびに*st*-3-*star*-PMMAの固有粘度 $[\eta]$ の分子量依存性を相当する直鎖状PMMAと比較し、分岐の効果ならびに分枝の立体規則性が $[\eta]$ に与える影響を検討した。均一3-*star*-PMMAは

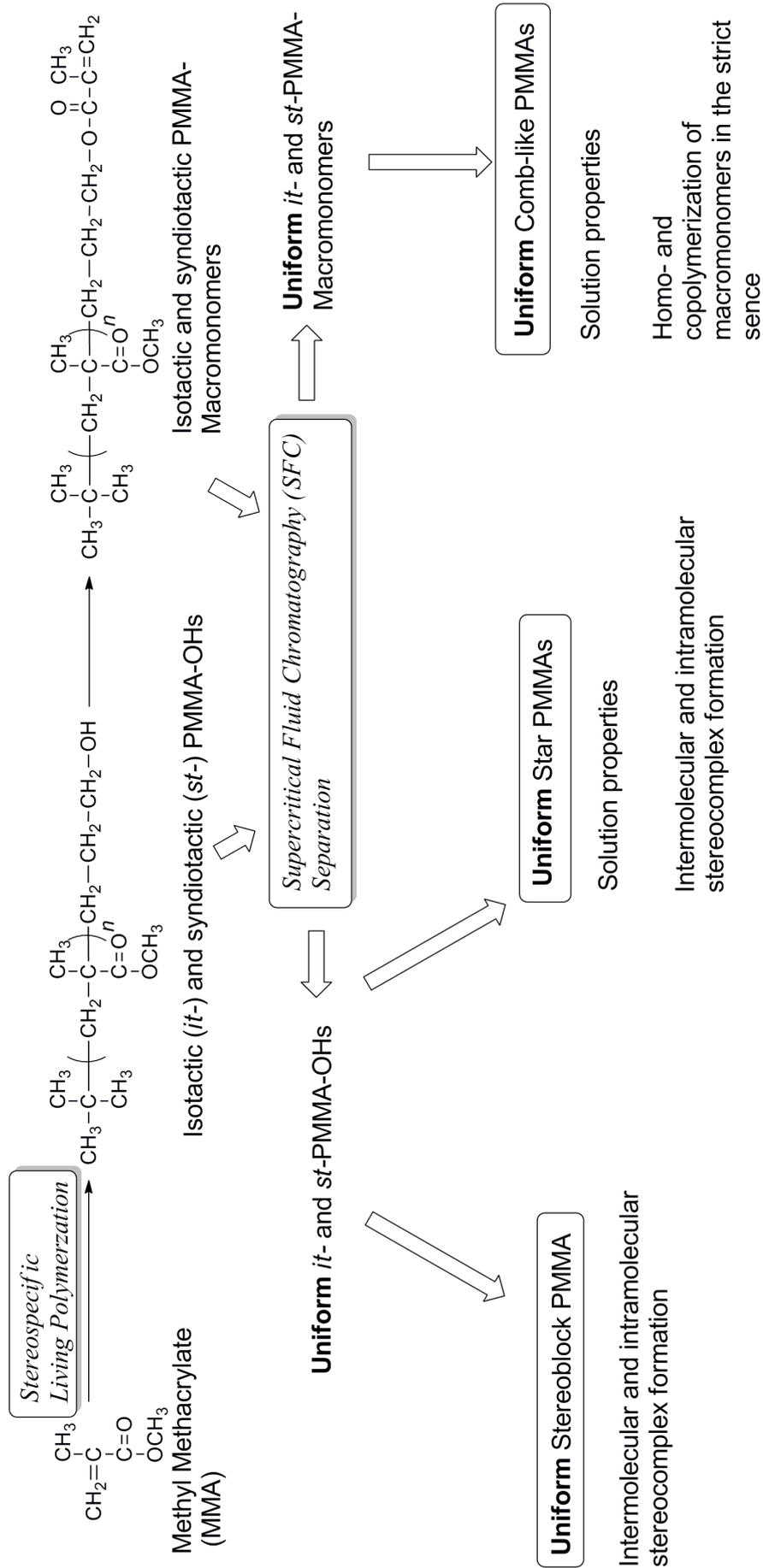


Figure 1-10 Roadmap to uniform polymer architec-

全体の分子量、分枝の重合度に分布がないため、同一の分子量をもっているが、分枝の長さだけが異なる異性体が存在しうる。3本の分枝の長さが等しい「規則性」3-*star*-PMMAとそれと同じ分子量を有しているが分枝の長さに違いがある「不規則性」3-*star*-PMMAとの間で流体力学的体積ならびに $[\eta]$ を比較・検討した。分子量分布のあるポリマーでは、重合度の異なる同族体間の物性の差に覆い隠されてしまい観測がほとんど不可能な物性の微小な差を、均一ポリマーを用いて初めて明確に観測できるようになった例の一つである。ステレオブロックPMMA同様、分子内でステレオコンプレックスの生成が起こることが期待される3-*star*-PMMAに*it*-と*st*-PMMA分枝の両方を導入した「均一ステレオスターPMMA」の合成も行った。分子内にそれぞれの分枝の含有比によって生成する分子内ステレオコンプレックス形成に明確な違いがみられた(第3章)。

PMMA-OHとメタクリル酸塩化物の反応で合成したPMMAマクロモノマー(PMMA-Mac)をSFC分離し均一PMMA-Macを得た。その単独重合で均一くし型ポリマーを合成した。マクロモノマーの重合で得られるくし型ポリマーは重合度の増加にともなって分岐点が増加し、溶液中での形態が変化していくことが知られている、均一くし型ポリマーを用いることで、この変化を明瞭に観測することに成功した。また、マクロモノマーの重合は、先に述べたように重合度分布を有する通常のマクロモノマーを用いた場合、狭義には多成分の共重合であり、重合生成物は側鎖・主鎖ともに分布を有する非常に多彩な成分からなる混合物となり各成分を分離することは不可能になる。均一ポリマーはこのような問題を回避する点でも重要である。

「互いに素」(最大公約数が1)な組み合わせの重合度を有する二種類の均一ポリマーを用いて、本来の意味でのマクロモノマーの二元共重合を行い、各重合生成物のSFC分離を試みた(第4章)。

リビング重合の発展によって合成高分子の構造制御は格段に高度化したが、連鎖重合プロセスのもたらす本質的な分布からは逃れられず、一般の有機化合物と高分子化合物の間に大きな隔たりをもたらししてきた。本研究は、リビング重合の特色を活用した末端官能性ポリマーの合成に基盤を置きつつ、リビング重合のもつ上述の限界を越えるためにSFCのもたらす高度な分離能を生かして均一ポリマーを単離した。SFCで分離できる重合度は現状では数十量体に限られるが、末端官能性均一ポリマーの反応によって2倍、3倍、あるいはそれ以上の均一ポリマーの調製に成功した。これらの調製過程では、反応は必ずしも定量的、選択的ではなく、SFCは目的物の単離にも威力を発揮した。また、立体規則性PMMAの示す特異な高分子間分子認識現象であるステレオコンプレックス形成に着眼し、これら均一ポリマー構造体の溶液中での形態変化についての知見を得ることに成功した。ここでも、ポリマーの均一性が減少の理解の基盤になっており、通常のリビング重合で合成できるポリマーでは明確な解は得られない。

参考文献

- [1] H. -G. Elias, *Macromolecules*, vol. 1, p511, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [2] M. Szwarc, *Nature*, 178, 4543 (1956).
- [3] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications, Vol. 1, Synthetic Techniques*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007
- [4] 日本化学会編, “精密重合”, 季刊化学総説No 18, 学会出版センター, 東京 (1993) .
- [5] K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto and T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037 (1986).
- [6] T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, and K. Hatada, *Makromol. Chem., Suppl.*, **15**, 167 (1989).
- [7] T. Kitayama, Y. Zhang, and K. Hatada, *Polym. J.*, **26**, 868 (1994).
- [8] K. Hatada, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura, *J. Macromol Sci., Pure Appl. Chem.*, **A30**, 645 (1993).
- [9] P. O. Danis and D. E. Karr, *Org. Mass Spectrum.*, **328**, 923 (1993).
- [10] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 211 (1989).
- [11] 高分子学会高分子命名法委員会, “高分子命名法”, マグロウヒル出版, 東京 (1993) , p58.
- [12] H. Staudinger, M. Lüthy, *Helv. Chim. Acta*, **8**, 41 (1925)
- [13] H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie, J. Hengstenberg, *Z. Physik. Chem.*, **126**, 425 (1927).
- [14] H. Staudinger, R. Singer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis, O. Schweitzer, *Ann. Chem*, **474**, 145 (1929)
- [15] K. Hatada, K. Ute, and N. Miyatake, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 1067(1994).
- [16] 右手浩一, *高分子加工*, **43**, 518 (1994) .
- [17] T. Kitayama, K. Hatada, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 1531(1996).
- [18] 畑田耕一, 西浦崇文, *高分子加工*, **46**, 2 (1997) .
- [19] K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1447 (2004).
- [20] E. Fischer, E. Fourneau, *Chem. Ber.*, **34**, 2868 (1901).
- [21] E. Fischer, *Chem. Ber.*, **36**, 2982 (1903).
- [22] E. Fischer, *Chem. Ber.*, **37**, 2486 (1904).
- [23] E. Fischer, *Chem. Ber.*, **39**, 453 (1906).
- [24] E. Fischer, *Chem. Ber.*, **40**, 1754 (1907).
- [25] I. Clark-Lewis, B. Moser, A. Walz, M. Baggiolino, G. J. Scott, R. Aebersold, *Biochemistry*, **30**, 3128 (1991).
- [26] K. P. McGrath, M. J. Fournier, T. L. Mason, D. A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 727 (1992)
- [27] E. Yoshikawa, M. J. Fournier, T. L. Mason, D. A. Tirrell, *Macromolecules*, **27**, 5471 (1994)

- [28] J. G. Tirrell, M. J. Fournier, T. L. Mason, D. A. Tirrell, *Chem. Eng. News*, **Dec. 19**, 40 (1994).
- [29] M. T. Krejchi, E. D. T. Atkins, A. J. Waddon, M. J. Fournier, T. L. Mason, D. A. Tirrell, *Science*, **265**, 1427 (1994).
- [30] R. Langer, D. A. Tirrell, *Nature*, **428**, 487 (2004).
- [31] I. Bidd, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 543 (1985).
- [32] G. Ungar, J. Steiny, A. Keller, I. Bidd, M. C. Whiting, *Science*, **229**, 386 (1985).
- [33] H. Sato, K. Okimoto, Y. Tanaka, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A11**, 767 (1977).
- [34] T. Takenaka, T. Yamanobe, T. Komoto, I. Ando, H. Sato, *Solid State Commun.*, **61**, 563 (1987)
- [35] I. Ando, T. Yamanobe, T. Asakura, *Prog. NMR Spectrosc.*, **22**, 349 (1990).
- [36] K. S. Lee, G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 203 (1985)
- [37] D. Seebach, H. M. Burger, H. –M. Muller, U. D. Lengweiler, A. K. Beck, K. E. Sykes, P. A. Barker, P. J. Barham, *Helv Chim. Acta*, **77**, 1099 (1994)
- [38] S. Kinugasa, A. Takatsu, H. Nakanishi, H. Nakahara, S. Hattori, *Macromolecules*, **25**, 4848 (1992).
- [39] K. Takahashi, K. Kishine, S. Matsuyama, T. Saito, H. Kato, S. Kinugasa, *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2079 (2008).
- [40] 高橋かより, 松山重倫, 齋藤 剛, 衣笠晋一, *分析化学*, **60**, 229 (2011).
- [41] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1350 (1999).
- [42] T. Izumi, S. Kobayashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5286 (2003).
- [43] N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3389 (2005).
- [44] T. Chang, H. C. Lee, W. Lee, S. Park, C. Ko, *Macromol Chem Phys.*, **200**, 2188 (1996).
- [45] C. H. Lochmüller, C. Jiang, Q. C. Liu, V. Antonucci, M. Elomaa, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **26**, 29 (1996).
- [46] E. Klesper, A. H. Corwin, D. A. Turner, *J. Org. Chem.*, **27**, 700 (1962).
- [47] K. Ute, K. Hatada, “*Fractionation of Packed-Column SFC and SFE, Principles and Applications*”, M. Saito, Y. Yamauchi, T. Okuyama, eds., VCH Publishers, Inc. (1994). p231
- [48] R. E. Jentoft, T. H. Gouw, *J. Polym. Sci.*, **B7**, 811 (1969).
- [49] E. Klesper and W. Hartmann, *Eur. Polym. J.*, **14**, 77(1978).
- [50] Y. Hirata, F. Nakata, *J. Chromatogr.*, **295**, 315 (1984).
- [51] 右手浩一, 高橋岳人, 畑田耕一, 蔵本正彦, *高分子学会予稿集*, **43**, 168(1994)
- [52] K. Ute, N. Miyatake, Y. Osugi, and K. Hatada, *Polym. J.*, **25**, 1153 (1993).
- [53] K. Hatada, K. Ute, T. Kitayama, T. Nishiura, N. Miyatake, *Macromol. Symp.*, **85** 325 (1994)
- [54] K. Ute, T. Takahashi, K. Matsui, K. Hatada, *Polym. J.*, **25**, 1275 (1993).

- [55] K. Ute, K. Hatada, *Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference*, 1F11 (1994).
- [56] K. Ute, T. Asai, Y. Fukunishi, K. Hatada, *Polym. J.*, **27**, 445 (1995).
- [57] K. Ute, K. Hirose, H. Kashimoto, H. Nakayama, K. Hatada, O. Vogl, *Polym J.*, **25**, 1175 (1993).
- [58] 馬場健史, 福崎英一郎, 中沢慶久, 佐藤浩昭, 右手浩一, 北山辰樹, 小林昭雄, *高分子論文集*, **58**, 642 (2001)
- [59] K. Ute, T. Asada, K. Hatada, *Macromolecules*, **29**, 1904 (1996).
- [60] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950).
- [61] K. Ute, N. Miyatake, T. Asada, K. Hatada, *Polym. Bull.*, **28**, 561 (1992).
- [62] K. Ute, N. Miyatake, K. Hatada, *Polymer*, **36**, 1415 (1995).
- [63] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **15**, 397 (1949).
- [64] K. Ute, Y. Yamasaki, M. Naito, N. Miyatake, K. Hatada, *Polym. J.*, **27**, 951 (1995).
- [65] H. H. G. Jellinek, *Degradation of Vinyl Polymers*, Academic Press, New York, 1995, p.74
- [66] S. J. Madorsky, *Thermal Degradation of Organic Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1964
- [68] Y. Takeda, H. Kawasaki, T. Watanabe, K. Ute, and R. Arakawa, *Polym. J.*, **40**, 682 (2008).
- [69] K. Takahashi, S. Matsuyama, T. Saito, H. Kato, S. Kinugasa, T. Yarita, T. Maeda, H. Kitazawa, M. Bounoshita, *J. Chromatogr. A*, **1193**, 146 (2008).
- [67] K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura, N. Miyatake, *Macromol. Symp.*, **129**, 89 (1994).
- [70] W. H. Watanabe, C. F. Ryan, D. C. Fleischer, Jr., and B. S. Garrett, *J. Phys. Chem.*, **65**, 896 (1961).
- [71] A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Corio, M. D'Alagni, P. de Santis, and A. Savino, *Nature*, **206**, 358 (1965).
- [72] F. Bosscher, G. T. ten Brinke, and G. Challa, *Macromolecules* **15**, 1442 (1982).
- [73] E. Schomaker and G. Challa, *Macromolecules*, **22**, 3337 (1989).
- [74] J. Spěvák and B. Schneider, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 81 (1987).
- [75] E. J. Vorenkamp, F. Bosscher, and G. Challa, *Polymer*, **20**, 591 (1979).
- [76] T. Miyamoto and H. Inagaki, *Polym. J.*, **1**, 46 (1970).
- [77] I. A. Katime and J. R. Quintana, *Makromol. Chem.*, **189**, 1373 (1988).
- [78] J. Spěvák and B. Schneider, *Makromol. Chem.*, **175**, 2939 (1974).
- [79] J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Okoshi, H. Kusanagi, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5348 (2007)
- [80] J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Ute, T. Kitayama, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6373 (2008).
- [81] K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura, *Macromol. Symp.*, **132**, 221 (1998).
- [82] K. Ute, R. Niimi, M. Matsunaga, K. Hatada, T. Kitayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3081 (2001).

- [83] 高分子学会、*高分子*、45(4)、(1996)
- [84] 畑田耕一、北山辰樹、右手浩一、西浦崇文、*高分子論文集*、54(10)、661(1997)
- [85] K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, K. Ute, S. Hirotsu, *Polym. J.*, **28**, 185 (1996).
- [86] T. Nishiura, T. Kitayama, K. Hatada, *Polym. J.*, **28**, 1021 (1996).
- [87] K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, M. Tsubota, *Polym. Bull.*, **36**, 399 (1996).
- [88] T. Kitayama, T. Nishiura, M. Tsubota, H. Nakanishi, K. Hatada, *Polym. J.*, **31**, 1001 (1999).
- [89] T. Nishiura, Y. Abe, T. Kitayama, *Polym. J.*, **42**, 868 (2010).
- [90] K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, S. Hirotsu, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 37 (1997).

第2章 均一ステレオブロックポリメタクリル酸メチルの合成と そのステレオコンプレックス形成

2・1 序論

立体規則性の異なるブロックを有するポリマーはステレオブロックポリマーと呼ばれる。その合成は重合の立体制御の観点から挑戦的な課題であると同時に、得られたステレオブロックポリマーは単純な立体規則性ポリマーにはない特有の物性を示すことが期待されるため古くから興味を持たれ、プロピレン、スチレンに代表される1-オレフィン[1-7]や、ラクチド[8-13]、メタクリル酸エステル[14-17]などのステレオブロックポリマーの合成がなされている。

第一章でも述べたように、イソタクチック (*it*-) PMMAとシンジオタクチック (*st*-) PMMAは、固体混合物を加熱処理するかアセトン、テトラヒドロフラン (THF)、トルエンなどの特定の溶媒中で混合することによって、ステレオコンプレックスと呼ばれる高分子錯体を形成することが知られている[18, 19]。一分子中に *it*-PMMAブロックと *st*-PMMAブロックを有するステレオブロックPMMAはステレオコンプレックス形成の観点からも興味深い試料である。

メタクリル酸メチル (MMA) のステレオブロックポリマーの合成の報告例は1958年に逆のぼる。Foxらは、少量のジオキサンを含むトルエン中 -70°C での9-フルオレニルリチウムを開始剤とするMMAの重合で得られるPMMAがステレオブロックポリマーであると報告した[20]。後に、そのほとんどが、ステレオブロックPMMAではなく、*it*-PMMAと *st*-PMMAの混合物 (ステレオブレンドPMMA) であるということが明らかにされた[21, 22]。これは重合系内に立体選択性の異なる活性種が共存するためである[23]。

精密に構造を規制したステレオブロックPMMAの合成の最初の例は、Dohertyらによるものである。THF中 -78°C でメタクリル酸ジフェニルメチルとメタクリル酸トリフェニルメチルを逐次添加する方法でのブロック共重合を行い、得られたポリマーのエステル基を加水分解したのちジアゾメタンでメチル化することによって分子量分布の狭いステレオブロックPMMAを得た[24]。

$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ によるトルエン中低温でのMMAの重合はリビングに進行し、高度に *it*-なPMMAを与える[25]が、トリメチルアルミニウムを $[\text{Al}] / [\text{Mg}] = 6$ 程度添加することによって立体選択性を *it*-特異性から *st*-へと変換でき、分子量分布を狭く保ったままステレオブロックPMMAを合成できる。*st*-PMMAブロックのタクチシシーは $rr = 76\%$ 程度であった[26]。得られたステレオブロックPMMAの固体状態および溶

液中でのステレオコンプレックス形成が検討されており、*it*-PMMAと*st*-PMMAが直接結合していることによってステレオコンプレックス形成が効率的に起こることを示唆する結果が得られている。しかしながら、これらの研究は、いずれも重合度に分布のある不均一なポリマーを用いた研究であり、ポリマーの重合度や立体規則性のわずかな差異がコンプレックス形成に与える影響を考慮すると、均一ポリマーを試料として用いることが望ましい。

立体特異性リビング重合を用いれば、停止末端に水酸基などの官能基を導入することが可能である[27]。官能基を有するPMMAから均一ポリマーを単離することができれば、それをビルディングブロックとしてブロック共重合体を合成することが可能である。またブロック間をつなぐユニットの構造を変えることで、ブロック同士の空間的配置を変化させ、ステレオコンプレックスが生成する初期過程のモデル化合物を合成することも可能となる。

本章では、末端に水酸基を有する立体規則性PMMA (*it*-ならびに*st*-PMMA-OH) を合成し、そこから超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) を用いて単離した均一ポリマーを、塩化セバコイルと反応させることによって、ブロック長、全体の分子量に分布を持たない均一ステレオブロックPMMAの合成を試みた。得られた均一ステレオブロックPMMAの固体状態でのステレオコンプレックスの熱的性質を、対応する*it*-PMMAと*st*-PMMAとの混合物と比較・検討した。溶液中でステレオブロックPMMAが分子内でステレオコンプレックスを形成した場合、その流体力学的体積の変化を伴うことが予想される。その変化をサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で観測することで、分子間ならびに分子内ステレオコンプレックスの直接観測とその定量を行うことができる。また、二官能性のカップリング剤として塩化フタロイルならびに塩化テレフタロイルを用いてステレオブロックPMMAを合成すると、ブロックの配置のみの異なる異性体を得られる。ステレオブロックPMMAの連結基の構造が分子内ステレオコンプレックス形成に与える影響についても検討した。

2・2 実験

2・2・1 試薬

トルエン、ベンゼン、ヘプタンは常法にしたがって精製したのち、少量の*n*-C₄H₉Liを加えて乾燥したものを使用直前に真空蒸留して用いた。

テトラヒドロフラン (THF) とジエチルエーテルはCaH₂上で2度加熱還流と蒸留をくりかえし、LiAlH₄上に蒸留したものを使用直前に真空蒸留して用いた。

メタクリル酸メチル (MMA) は、市販品を常法により精製し、CaH₂上で乾燥し、使用直前に真空蒸留して用いた。

ヨウ化アリル、テトラメチレンジアミン (TMEDA) は市販品 (Aldrich Chemical Co. Inc.) を常圧蒸留したのち、CaH₂上で乾燥させたものも使用直前に真空蒸留して用いた。

1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DBU) は市販品 (Aldrich Chemical Co. Inc.) を減圧蒸留して用いた。

9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン (9-BBN) は市販品 (Aldrich Chemical Co. Inc.) の THF 溶液 (0.5 M) をそのまま用いた。

ピリジンは市販品を常圧蒸留したものをCaH₂上で乾燥したのちに真空蒸留し、さらにモレキュラーシーブス4Aで乾燥したものを用いた。

塩化セバコイルは市販品 (ナカライテスク (株)) を減圧蒸留したものをトルエン溶液にして用いた。塩化フタロイル、塩化テレフタロイルは市販品 (ナカライテスク (株)) をそのまま用いた。

2・2・2 アリル基を有する *it*-ならびに *st*-PMMA の合成

重合反応はガラス製のアンブルで行った。真空ラインに重合管をとりつけ脱気・フレーミングした後、所定量のトルエンを真空蒸留し、乾燥窒素を封入した後に三方コックを取り付け、ドライアイス-メタノール浴で-78°Cに冷却した。*it*-体の場合は *t*-C₄H₉MgBr、*st*-体の場合 (*n*-C₄H₉)₃Al 続いて *t*-C₄H₉Li を注射器で加えたのち MMA をよく攪拌しながら滴下して重合を開始させた。-78 °C で24時間、重合反応を行ったのち、10等量のヨウ化アリルを激しく攪拌しながら加えた。1時間後に、*it*-体の場合 DBU、*st*-体の場合 TMEDA、それぞれのトルエン溶液 (vol / vol = 1 / 1) を加え-78 °C で24時間、さらに温度を0 °C に昇温して3時間反応させた。反応混合物をトルエンの20倍量のヘキサン中に投じてポリマーを沈殿させ、ガラスフィルターで回収した。ヘキサン、1 N HCl、純水、ヘキサンで洗浄して40 °C で真空乾燥した。得られたポリマーをベンゼンに溶解させ、不溶物を遠心分離で除去したのち、凍結乾燥をおこなってポリマーを回収した。

2・2・3 *it*-ならびに *st*-PMMA-OH の合成

乾燥窒素を満たした三口フラスコ中室温で、前項で得られたアリル基を有する PMMA の THF 溶液に 9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) を加え、5時間攪拌の後、3 N の

NaOH水溶液、次いで30 %のH₂O₂水溶液を反応温度を30 °Cを超えないように徐々に加えた。室温でさらに4時間反応させた後、反応混合物を分液漏斗に移し、反応溶媒のTHFと等量のトルエンと無水K₂CO₃を加え、有機相を分離した。得られた有機層を半分程度まで濃縮し、20倍量のヘキサン中に投じてポリマーを沈殿させガラスフィルターで回収した。ヘキサン、1 N HCl、純水、ヘキサンで洗浄して40 °Cで真空乾燥した。

2・2・4 超臨界流体クロマトグラフィー

超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) による分析ならびに分取はHewlett-Packard製5890型カラムオーブンを備えた日本分光製JASCO SUPER-200型クロマトグラフを用いて行った。装置の概略をFigure 2-1に示す。カラムには野村化学(株)製Develosil 100-5シリカゲルカラム (10 mm *o.d.* × 250 mm) を一本使用した。移動相は公称純度99.6 %の液化二酸化炭素、極性調整剤としてメタノールを用いた。二酸化炭素とメタノールはそれぞれ別系統のポンプで送液し、二酸化炭素の送液ポンプのヘッドは循環恒温槽SCINICS社製循環恒温槽で5 °C以下に冷却した。背圧は200 kg cm⁻²で、カラム温度を80~100 °Cから降下させて分離を行い、耐圧セルを装備した日本分光製紫外可視吸収検出器JASCO 975-UVを検知器に用いて波長220 nmで測定を行った。

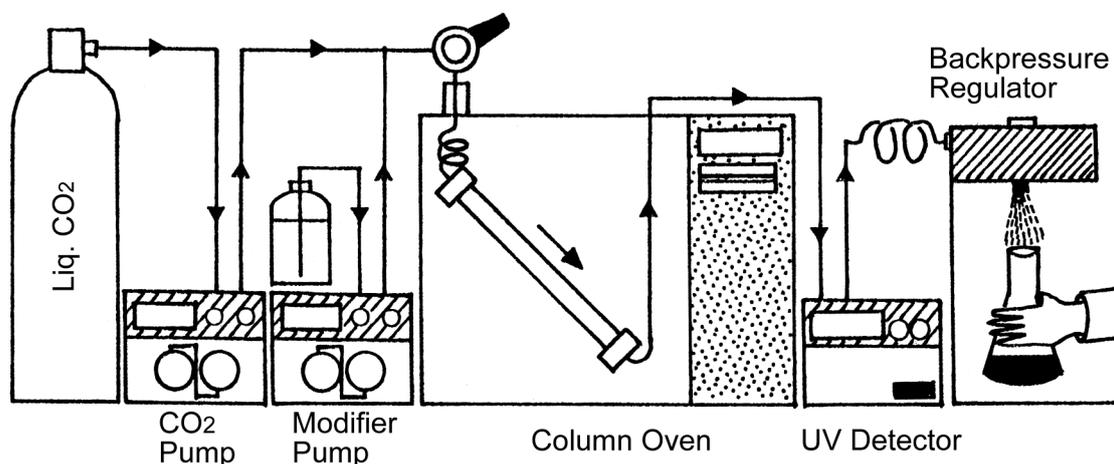


Figure 2-1 Schematic diagram of supercritical fluid chromatography (SFC)

2・2・5 均一ステレオブロックPMMAの合成

乾燥窒素雰囲気下、内径5 mmのガラス試料管中に均一 it -PMMA-OHと均一 st -PMMA-OHの混合物のベンゼン溶液を加えた。一旦ベンゼンを凍結乾燥して留去したのち、所定量のベンゼンとピリジンを加え、反応温度まで加温してポリマーを完全に溶解させたのち、カップリング剤を加えて所定時間反応させた。反応混合物に過剰量のメタノールを加えて反応を停止させ、反応混合物から揮発成分を留去後、真空乾燥した。

2・2・5・1 ブロック長の異なる（非対称型）ステレオブロックPMMA

it -(MMA)₁₈-OH (21.88 mg、末端水酸基11.41 μ mol) ならびに st -(MMA)₃₀-OH (33.14 mg、末端水酸基10.63 μ mol) を用い、ピリジン (3.57 mg、45.11 μ mol) 存在下、トルエン (0.511 mL) 中25 °Cで二塩化セバコイル (2.70 mg、11.30 μ mol) で3日間カップリングさせて合成した。

2・2・5・2 ブロック長が等しい（対称型）ステレオブロックPMMA

it -PMMA-OH (17.45 mg、末端水酸基3.29 μ mol) と st -PMMA-OH (15.22 mg、末端水酸基3.09 μ mol) の46量体同士をピリジン (16.62 μ mol) 存在下トルエン (0.14 mL) 中25 °Cで二塩化セバコイル (4.16 μ mol) で4日間カップリングさせて合成した。

2・2・5・3 o - および p -ベンゼンジカルボン酸結合基を有するステレオブロックPMMA

it -PMMA-OHと st -PMMA-OH を50°Cで7日間カップリングさせて合成した。

使用した物質量をTable 2-1に示す。

2・2・6 均一 it -PMMA- $block$ - st -ポリメタクリル酸エチル (PEMA) の合成

st -PMMAと同様の手法で末端に水酸基を有する st -PEMA (st -PEMA-OH) を合成した。 F_h は末端の $-CH_2-OH$ と開始末端の $t-C_4H_9-$ 基との吸収強度比から求めた。SFC (CO₂ 8.8 mL min⁻¹, CH₃OH 1.92 mL min⁻¹, 初期温度80 °C, 冷却速度 0.6 °C min⁻¹, 圧力200 kg cm⁻²) で重合度分別を行って得られた均一 st -PEMA-OH ($DP = 40$, $mm / mr / rr = 2 / 6 / 92$, $F_h = 0.88$) (22.20 mg, 末端水酸基4.10 μ mol) と均一 it -

Table 2-1 Preparation of uniform stereoblock PMMAs having benzenedicarbonyl linking unit ^{a)}.

Polymer	Coupling agent		<i>it</i> -PMMA-OH ^{c)}		<i>st</i> -PMMA-OH ^{d)}		Pyridine
	BzdiCl ₂ ^{b)}	μmol	<i>DP</i>	μmol ^{e)}	<i>DP</i>	μmol ^{e)}	μmol
<i>o</i> -40	<i>o</i> -	1.3	40	1.25	40	1.25	12
<i>p</i> -40	<i>p</i> -	1.3	40	1.32	40	1.25	13
<i>o</i> -45	<i>o</i> -	0.66	45	0.64	45	0.68	6.6
<i>p</i> -45	<i>p</i> -	0.67	45	0.57	45	0.57	6.5

^{a)} Solvent: benzene 0.5 mL.

^{b)} Benzenedicarbonyl dichloride

^{c)} $M_n = 3390$, $M_w/M_n = 1.23$, $mm / mr / rr = 96 / 3 / 1$, $F_h = 0.86$

^{d)} $M_n = 4140$, $M_w/M_n = 1.20$, $mm / mr / rr = 1 / 9 / 90$, $F_h = 0.95$

PMMA-OH ($DP = 30$, $mm / mr / rr = 96 / 3 / 1$, $F_h = 0.91$) (16.92 mg, 末端水酸基4.92 μmol) をピリジン (2.21 mg, 28.1 μmol) 存在下ベンゼン中で25 °Cで6日間カップリングさせ、*it*-PMMA-*block-st*-PEMAをSFC (CO₂ 7.2 mL min⁻¹, CH₃OH 2.8 mL min⁻¹, 初期温度90 °C, 冷却速度 1.5 °C min⁻¹, 圧力200 kg cm⁻²) で単離した。

2・2・7 サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)

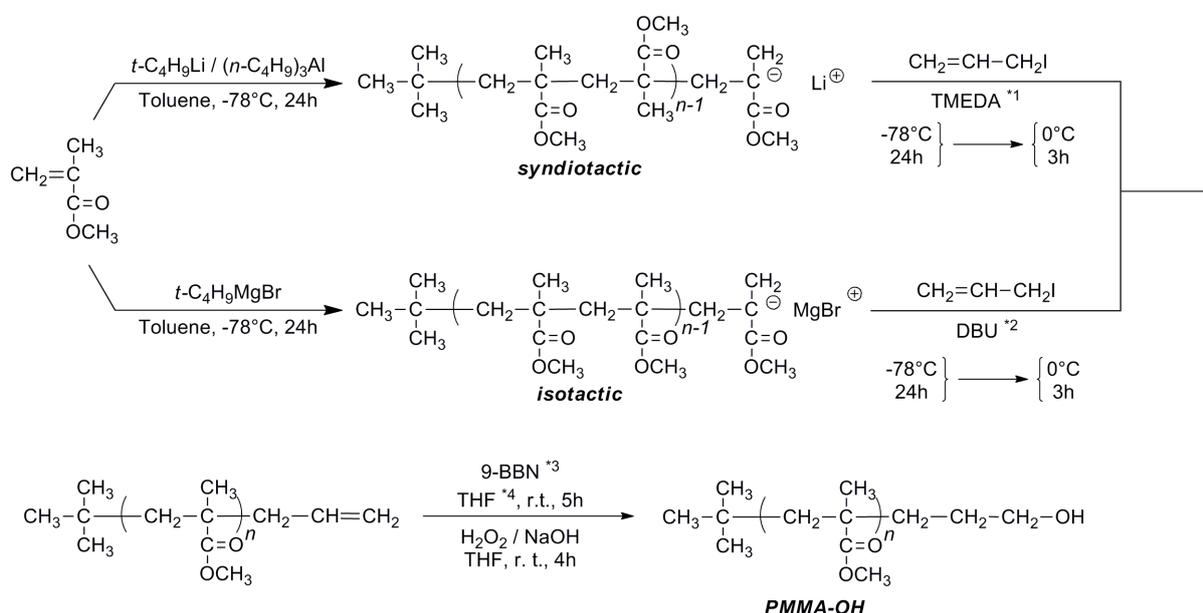
分子量および分子量分布の決定に用いたSECシステムは、日本分光製Jasco 980-PUを送液ポンプに、カラムオープンに日本分光製Jasco 865-CO、検出器に日本分光製RI SE-61からなり、溶離液にはTHFを用いた。カラムは昭和電工製Shodex KF806L (8.0 mm *i.d.* × 300 mm、排除限界分子量2 × 10⁷) を2本つないで用いた。

ステレオコンプレックス形成実験に用いたSECシステムは、日本分光製Jasco 980-PUを送液ポンプ、検出器に日本分光製RI-1530、溶離液には単蒸留したアセトンを用いた。カラムには昭和電工製Shodex KF803 (8.0 mm *i.d.* × 300 mm、排除限界分子量7 × 10⁴) を2本つないで用い、井内盛栄堂製Cool Circulator CB15循環恒温槽で所定の温度に冷却した冷媒 (ナイブライン水溶液) をカラムジャケット内に送液してカラムを冷却した。分子量校正は昭和電工製Shodex STANDARD M-75標準PMMA4種 ($M_p = 1847, 5716, 20203, 48597$) で行った。

2・3 結果と考察

2・3・1 *it*-ならびに *st*-PMMA-OHの合成と均一ポリマーの単離

Scheme 2-1に従って、*it*-ならびに *st*-PMMA-OHを合成した[27]。結果をTable 2-1に示す。分子量分布が狭く、立体規則性の高いポリマーが得られた。PMMA-OHの¹H NMRでは停止末端の水酸基の隣のメチレン基の吸収はOCH₃基の吸収に重なるために、そのままでは末端基導入率 (F_n) を求めることができない。水酸基と迅速かつ定量的に反応するトリクロロアセチルイソシアネートをNMR測定試料管中で反応させ[28]、PMMA-OHをPMMA-CH₂-CH₂-CH₂-O-CONH-CO-CCl₃に誘導すると、下線を付した停止末端側のメチレンプロトンの吸収は低磁場側 (4.15~4.20 ppm) にシフトし観測・定量が可能となる。開始末端の *t*-C₄H₉基との吸収強度比と前述のメチレン基の吸収強度比から F_n を算出した。



Scheme 2-1 Preparation of hydroxyl-terminated isotactic and syndiotactic PMMA-OHs (PMMA-OHs) .

*1 *N, N, N', N'*-Tetramethylenediamine, *2 1, 8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene,

*3 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, *4 Tetrahydrofuran

得られた *it*-ならびに *st*-PMMA-OHからSFCを用いてそれぞれの均一ポリマーを単離した。SFCによる重合度分別は、末端反応性基を持たない *it*-ならびに *st*-PMMAの場合[29-32]と同様に、シリカゲルカラムを用いて、少量のメタノールを含むCO₂を移動相として行った。分離条件の詳細をTable 2-3に示す。 *it*-PMMA-OHは *st*-PMMA-OHに比べて広い重合度領域にわたって一定の操作条件で分離が可能であった。SFCによる均一ポリマー単離の一例としてFigure 2-2に *it*-PMMA-OH (Table 2-2, No. 1) のSFCクロマトグラムを示す (Figure 2-2)。図中に*で示したフラクシヨ

Table 2-2 Characteristics of *it*- and *st*-PMMA-OHs

run	M_n ^{a)}	M_w / M_n ^{b)}	F_n ^{c)}	Tacticity ^{a)} (%)		
				<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
1	3160	1.18	0.98	97	2	1
2	3390	1.04	1.00	1	11	88

^{a)} Determined by ¹H NMR.

^{b)} Determined by SEC.

^{c)} End functionality determined by ¹H NMR analysis of the trichloroactyl isocyanate derivatives.

Table 2-3 SFC separation conditions of *it*- and *st*-PMMA-OHs ^{a)}

Polymer	<i>st</i> -PMMA-OH			<i>it</i> -PMMA-OH
CO ₂ flow rate ^{b)} (mL min ⁻¹)	9.0 – 8.0	8.2 – 7.7	9.0	9.0
CH ₃ OH flow rate (mL min ⁻¹)	1.5 – 2.5	1.8 – 2.3	1.8	1.8
Initial column temp. ^{c)} (°C)	100	100	80	80
<i>DP</i> range of effective separation (mer)	5 – 16	10 – 23	22 – 50	9 – 50

^{a)} Sample amount injected was 25 mg.

^{b)} “9.0 – 8.0” means the initial and final flow rates. The gradient was made over 30 min period.

^{c)} Cooling rate of column temperature, 1.0 °C min⁻¹

ンの重合度をFDマスペクトル法で決定し、他のフラクションの重合度はそれを基準にして溶出順から決定した。また、単離した均一ポリマーの重合度は、¹H NMRを用いて開始末端基の *t*-C₄H₉-基とMMA単位のOCH₃基の吸収強度比より確認し (Figure 2-3)、分別の前後で官能基導入率に変化がないことも確認した。各フラクションを50~200回程度繰り返し分取し、約10~40 mgの均一ポリマーを得た。Figure 2-2bに*it*-PMMA-OHの18量体[*it*-(MMA)₁₈-OH]のSFCクロマトグラムを示す。ピークの前後に重合度の異なるピークがみられないことから、純粋な*it*-(MMA)₁₈-OHが単離されていることがわかる。*st*-PMMA-OHについても同様の方法で均一ポリマーを単離した。

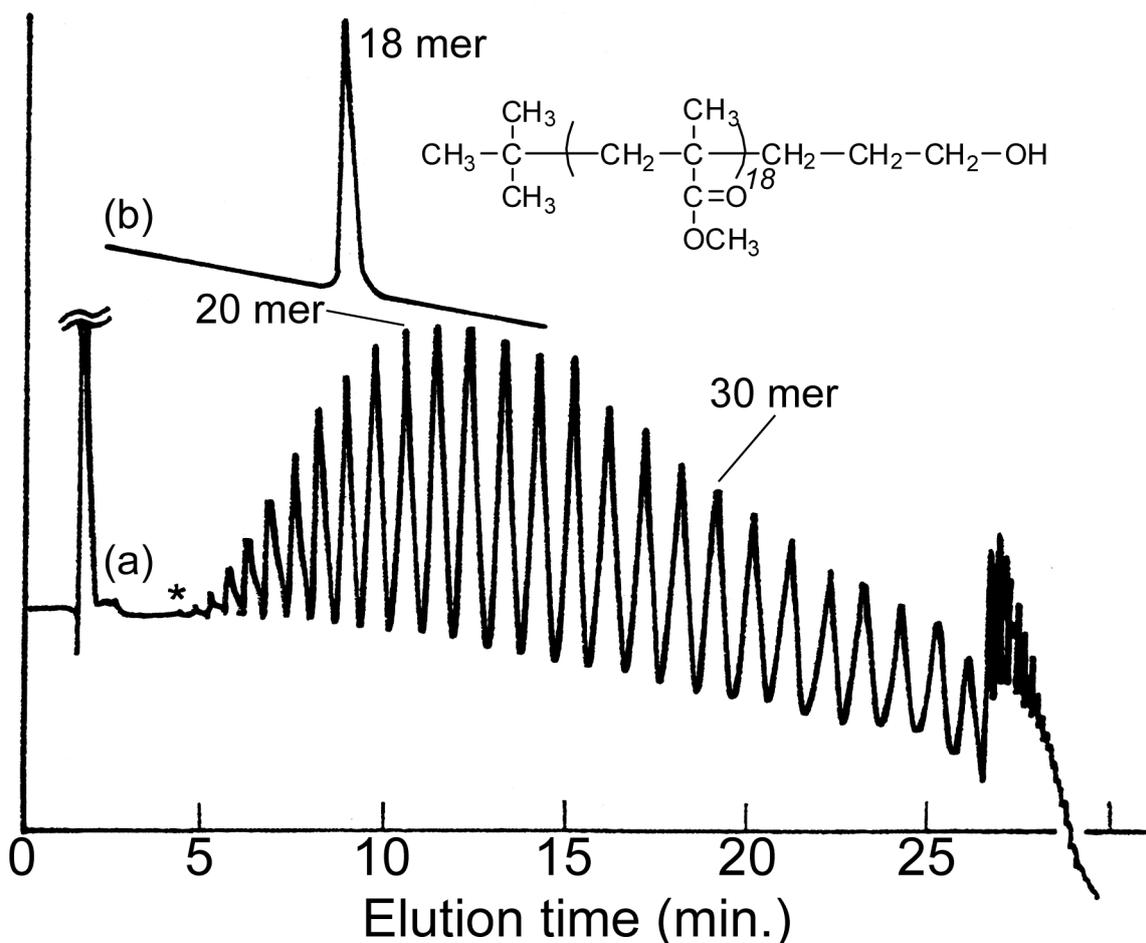


Figure 2-2 SFC curves of *it*-PMMA-OH (run 1 of Table 2-1) (a) and the uniform *it*-(MMA)₁₈-OH isolated therefrom (b).

2・3・2 ブロック長の異なる（非対称型）均一ステレオブロックPMMAの合成

it-PMMAと*st*-PMMAはトルエン、THFなど特定の溶媒中ではステレオコンプレックスを形成することが知られている[19, 33, 34]。均一*it*-PMMAと*st*-PMMAを用いステレオコンプレックス形成の研究から、THF中でのコンプレックス形成に要する連鎖長は最低40程度であると見積もられている[35]。カップリング反応中にコンプレックスを形成して、反応系が不均一になることを避けるために、前述の方法で単離した*it*-(MMA)₁₈-OHならびに*st*-(MMA)₃₀-OHを用い、ピリジン存在下、トルエン中25℃で二塩化セバコイルで3日間カップリングさせ、均一ステレオブロックPMMAを合成した (Scheme 2-2)。この反応では、目的とするステレオブロックPMMAとともに*it*-PMMA、*st*-PMMAそれぞれのカップリング生成物が副生するが、異なる重合度の均一ポリマーを用いているので反応混合物から目的の均一ステレオブロックPMMAを分子量で分別することができる。Figure 2-4 (a) に反応混合物のSECクロマトグラムを示した。高分子量側（低溶出体積側）から順に*st*-(MMA)₃₀-OH 同士の

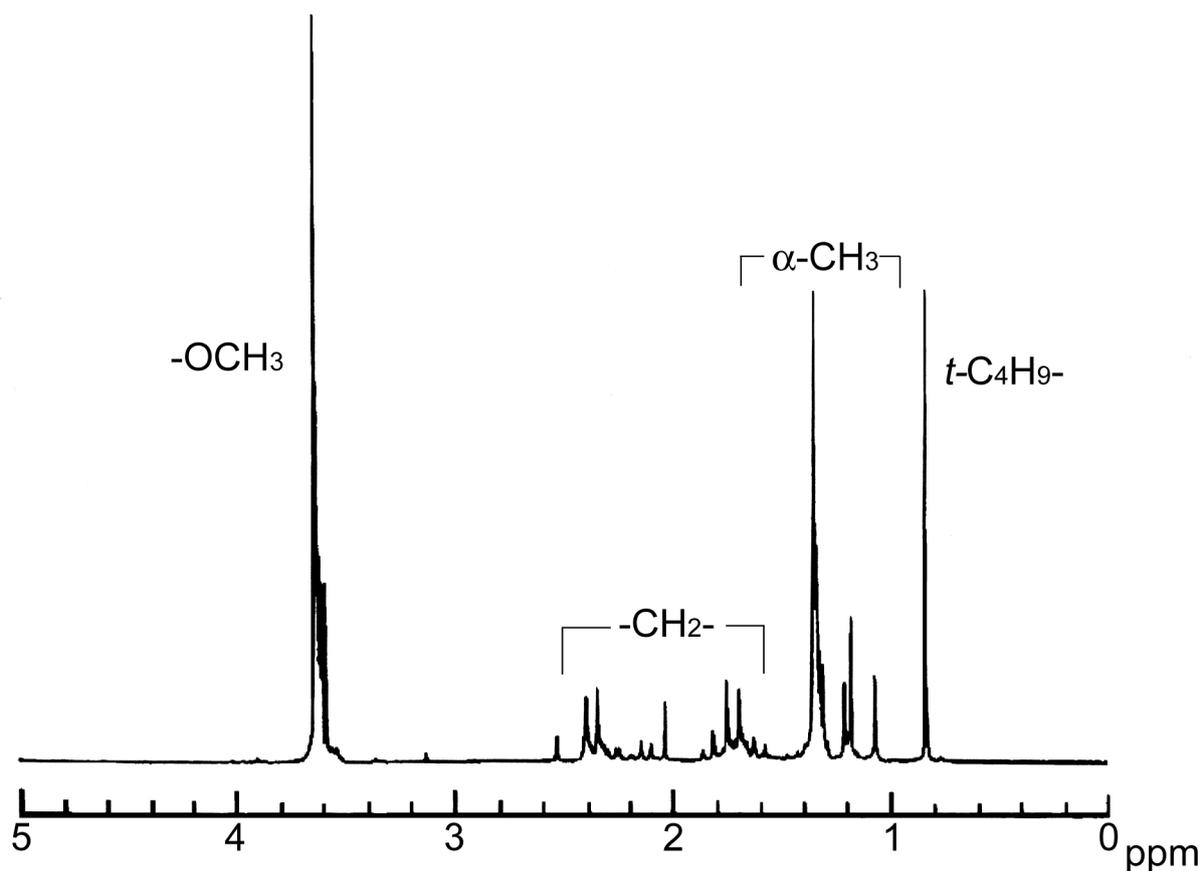
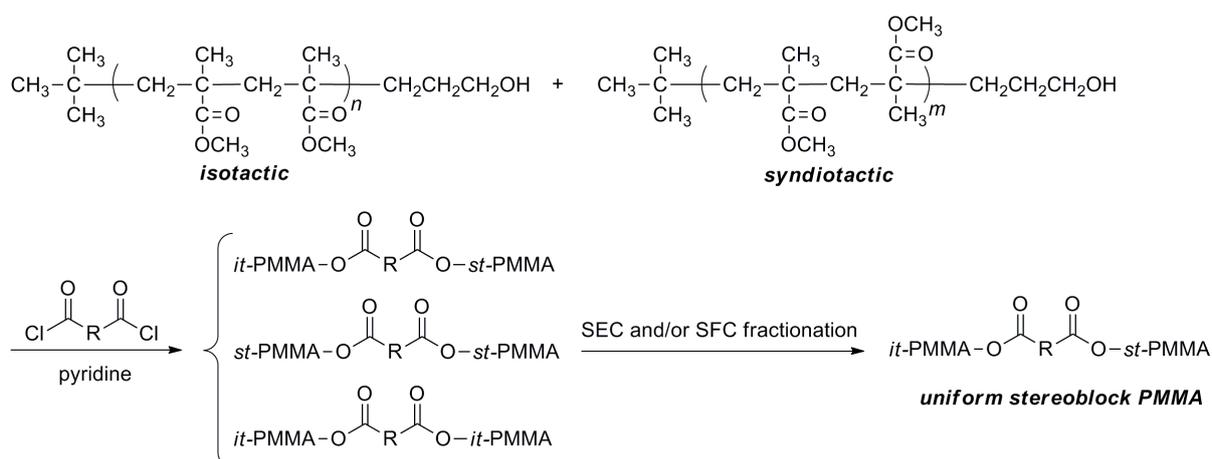


Figure 2-3 500 MHz ^1H NMR spectrum of *it*-(MMA) $_{18}$ -OH measured in nitrobenzene- d_5 at 110 $^\circ\text{C}$.



Scheme 2-2 Preparation of uniform stereoblock PMMA.

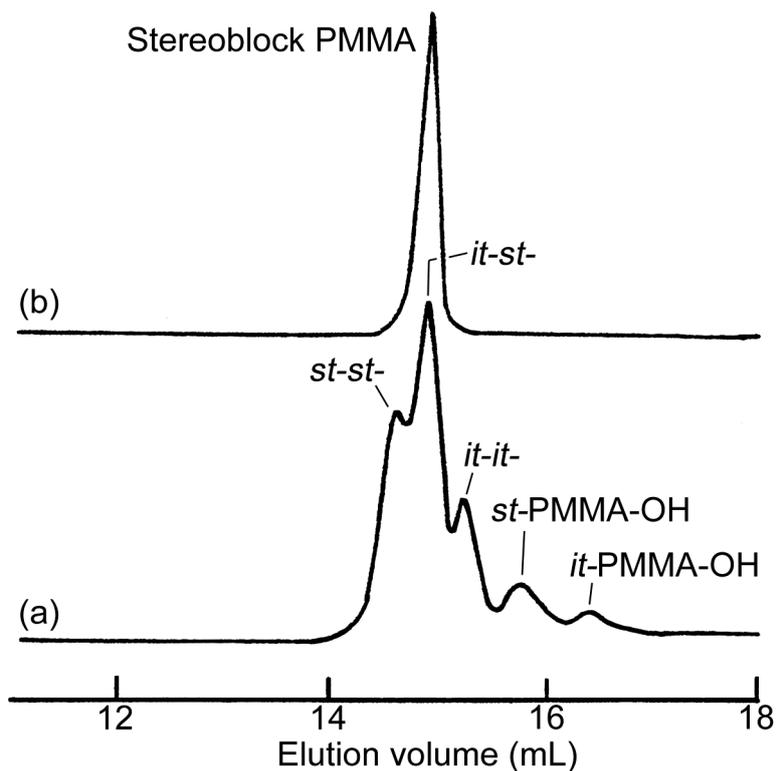


Figure 2-4 SEC curves of the reaction mixture of *it*-(MMA)₁₈-OH and *st*-(MMA)₃₀-OH with sebacyl chloride (a) and the stereoblock PMMA isolated from the mixture (b)

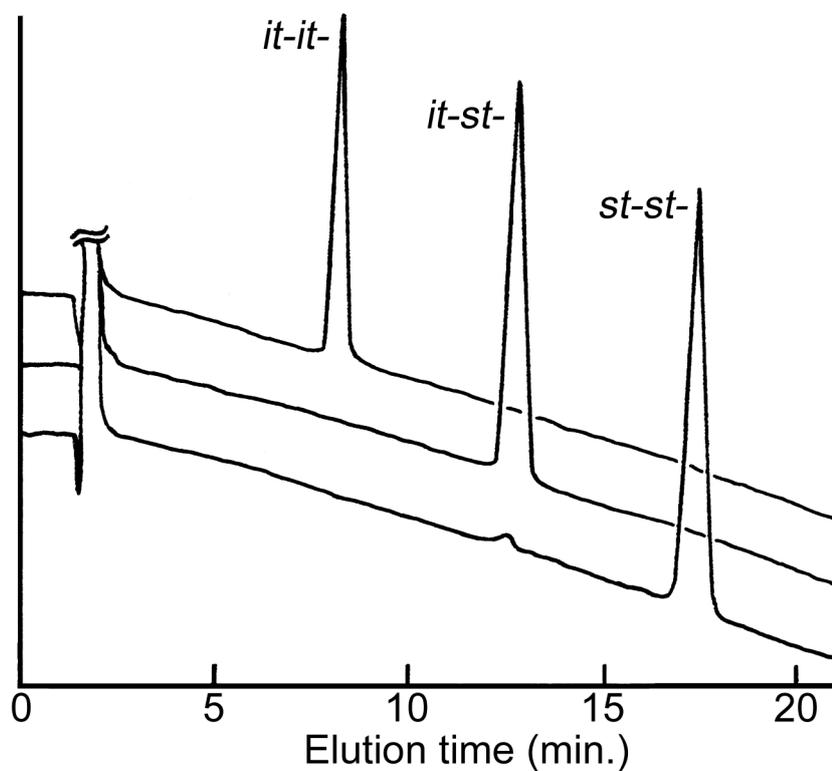


Figure 2-5 SFC curves of uniform *st-st*-, *it-st*- and *it-it*- block PMMAs

カップリング生成物 (*st-st*)、ステレオブロックPMMA (*it-st*)、*it*-(MMA)₁₈-OH 同士のカップリング生成物 (*it-it*)、未反応の *st*-(MMA)₃₀-OH ならびに *it*-(MMA)₁₈-OH の5つのピークが分離して観測されている。各成分をSECで分別し、SFCで再度分取・精製した。Figure 2-5に精製後の均一 *st-st*、*it-st*、*it-it*-ブロックPMMAのSFCクロマトグラムを示した。Figure 2-4 (b) ならびにFigure 2-5は得られた均一ステレオブロックPMMAが分子量に関して、均一であることを示している。得られた均一 *st-st*、*it-st*、*it-it*-ブロックPMMAの¹H NMRスペクトルをベンゼン-*d*₆中55 °Cで測定した。各スペクトルはリンキングユニット、-CO(CH₂)₆CO-、に由来するメチレン基の吸収以外は相当するホモポリマーのスペクトルの重ねあわせであった。*it*-PMMA-OHの開始末端の *t*-C₄H₉基は0.968 ppm、*st*-PMMA-OHのそれは0.957 ppmに観測される。ステレオブロックPMMAのスペクトルにはこれらのピークが観測され、その強度比は、*it*-PMMA : *st*-PMMA = 49.6 : 50.4となり、均一ステレオブロックPMMAの生成が確認された。

2・3・3 ステレオブロックPMMAの熱分析

PMMAのステレオコンプレックスは固体状態では結晶性で融点をもつ。得られた均一ステレオブロックPMMAが固体状態でコンプレックスを形成するのかを調べるため、90 °Cで48時間熱処理し、示差走査熱量分析を行った。結果をFigure 2-6に示した。ステレオブロックPMMAの構成ブロックに相当する均一 *it*-PMMA-OHの18量体と均一 *st*-PMMA-OHの30量体の1 : 1混合物の結果も合わせて示した。いずれの試料にもステレオコンプレックスの融解に基づく吸熱ピークが見られた。ステレオブロックPMMAの融解エンタルピー (ΔH) は、相当する *it*-PMMA-OHと *st*-PMMA-OHの混合物の ΔH の2.4倍であり、ステレオブロックPMMAのステレオコンプレックス形成がより効率的に起っていることを示している。また、融点もステレオブロックPMMAの方がわずかに高い。分子量分布をもつ不均一な試料を用いた同様の実験でも、ステレオブロックPMMAの ΔH (19.7 J g⁻¹) が混合物よりも2.6倍大きく、融点も高いという同様の結果が報告されている (*it*-PMMAブロック; DP (平均) = 29、 $mm : mr : rr = 96 : 3 : 1$, *st*-PMMAブロック; DP (平均) = 27、 $mm : mr : rr = 7 : 17 : 76$) [36]。不均一なステレオブロックPMMAの ΔH (19.7 J g⁻¹) は均一ステレオブロックPMMAの値 ($\Delta H = 4.0$ J g⁻¹) よりも大きい。これは、不均一なステレオブロックPMMAに含まれる高重合度成分がコンプレックス形成に有利に働いたものと思われる。実際にコンプレックスを形成している成分の重合度は、その平均値より大きいはずで、言い換えれば、コンプレックス形成に必要なブロックの重合度についての結論は導けない。均一ステレオブロックPMMAにおける結果は、このよう

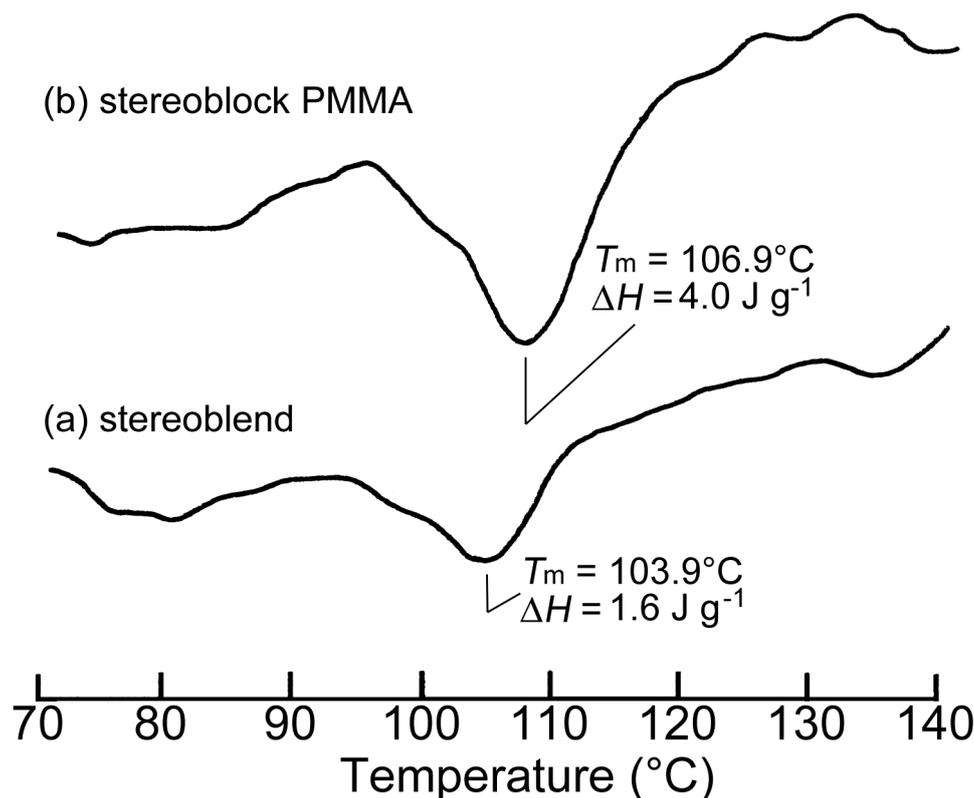


Figure 2-6 DSC thermograms of a mixture of *it*-(MMA)₁₈-OH and *st*-(MMA)₃₀-OH (a) and of uniform stereoblock PMMA (b) annealed at 90°C for 48h.

な分布の影響を排除して、ステレオブロックPMMAのステレオコンプレックス形成が相当する混合物よりもより効率的に起こることを示したものである。これは分子間だけではなく、分子内でもステレオコンプレックス形成が可能であることによると思われる。

2・3・4 対称型ステレオブロックPMMAの合成とその溶液中でのステレオコンプレックス形成

ステレオブロックPMMAが分子内でステレオコンプレックスを形成する可能性は古くから指摘されている[37]。溶液中のステレオブロックPMMAが分子内でステレオコンプレックスを形成した場合、分子の形態は一種の環状ポリマーのような形態をとって流体力学的体積が低下することが予想される[38-42]。一方、分子間でのステレオコンプレックス形成は、見かけの分子量の増大、つまり流体力学的体積の増大をとともなう。SECを用いると、このような異なるコンプレックス形成を区別し

て観測することができるはずである。しかし、分布のあるポリマーを用いたのでは、SECピークの広がりのためにこのようにコンプレックスによるピークを識別するのが困難でだけでなく、かりに何らかのピークが観測されたとしても、それがポリマー全体の平均的挙動を反映したものか、元のポリマーに含まれるある分子量の成分だけに由来する現象かを区別できず、明確な結論を得ることはできない。分子量に分布のない均一ステレオブロックPMMAを用いれば、そのような問題を排除し、分子間と分子内でのコンプレックス形成を区別して検出できる可能性がある。

it-PMMAと*st*-PMMAの均一ポリマーを試料に用い、THF中低温でのステレオコンプレックスをSECで調べた研究で、コンプレックスを形成した成分が元の成分より高分子量側に観測されること、初期過程では*it*-PMMA：*st*-PMMA = 1：1で会合が起こり、会合には最低 $DP = 42 \sim 46$ 程度の重合度が必要なことが明らかにされた[35、43]。このことを考慮し、*it*-PMMAと*st*-PMMAが $DP = 42 \sim 46$ 程度で重合度が等しく、*it*-PMMA：*st*-PMMA = 1：1の組成の均一ステレオブロックPMMAの調製を目指した。前述の均一ステレオブロックPMMAは*it*-PMMAブロックと*st*-PMMAブロックの重合度が異なっていたため、反応混合物から目的のステレオブロックPMMAをSECで単離することが可能であったが、*it*-PMMA：*st*-PMMA = 1：1のものでは基本的にSECによる分子量分別は不可能である。Table 2-3に*st*-PMMA-OHと*it*-PMMA-OHのSFC分離の条件を示したが、立体規則性によってSFC分離の最適条件が大きく影響されることから、同じ重合度の均一ポリマーの場合、その立体規則性の差に基づくSFC分別を試みた。

まず、Scheme 2-2に従い、*it*-PMMA-OHと*st*-PMMA-OHの46量体同士をピリジン存在下トルエン中 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で二塩化セバコイルで4日間反応させた。反応混合物のSFCによる分離を試みたところ、3種類考えられるカップリング生成物（*it-it*-、*it-st*-、*st-st*-）は、すべて同じ分子量であるが、完全に分離することができた（Figure 2-7）。図中のピークの同定は後述のNMR解析から行った。分取後の各均一ブロックPMMAのSFCクロマトグラムをFigure 2-7に併せて示した。分取後のクロマトグラムがそれぞれ単一ピークであることから、均一ポリマーが単離されたことがわかる。

Figure 2-8には、それぞれの均一ブロックPMMAの ^1H NMRを示した。非対称型の均一ステレオブロックPMMAの場合と同様、*it*-PMMAブロックに結合した開始末端の $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 基は 0.968 ppm に、*st*-PMMAブロックに結合したものは 0.957 ppm に主ピークを示す。*it-it*-ブロックPMMAおよび*st-st*-ブロックPMMAにおける末端の $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 基はそれぞれ主ピークとともに小さいピークを示すが、これは末端付近の2連子の立体規則性の乱れによる分裂である。それぞれのピークの強度比を考慮して、ステレオブロックPMMAのブロックの組成比を算出すると*it*-：*st*- = 49：51となり、ほぼ

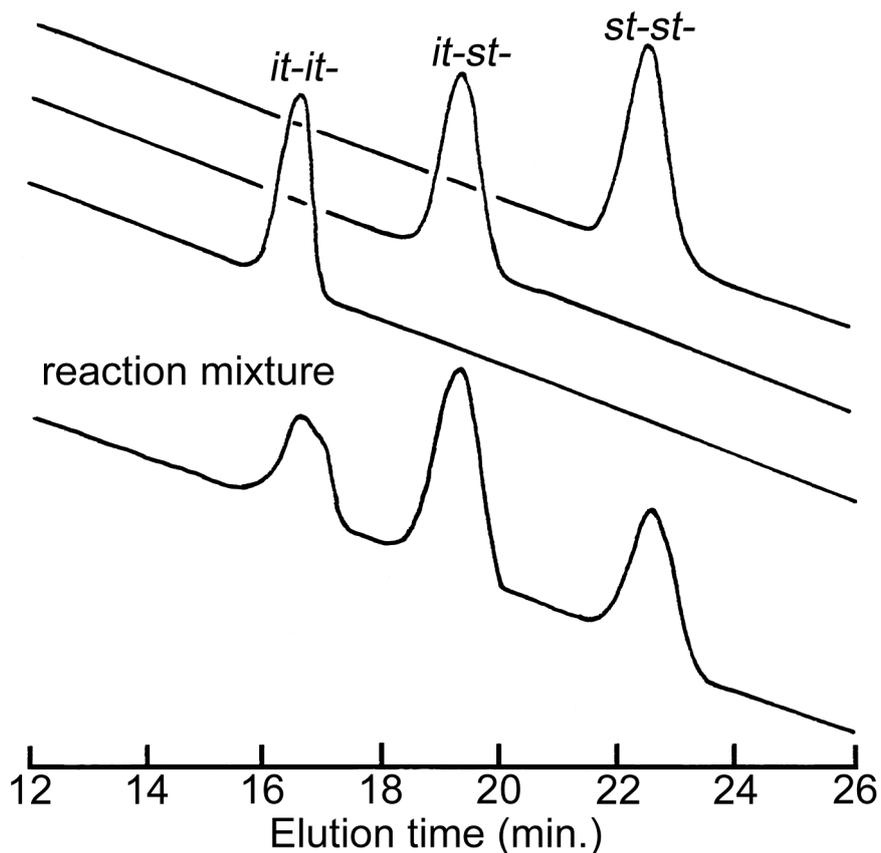


Figure 2-7 SFC curves of the reaction product of coupling reaction of *it*-(MMA)₄₆-OH and *st*-(MMA)₄₆-OH and of isolated *it-it*-, *it-st*- and *st-st*-block PMMAs.

(CH₃OH, 3.0 mL min⁻¹; CO₂, 7.0 mL min⁻¹, initial column temp., 85 °C; rate of cooling 2 °C min⁻¹).

1:1であることから、その生成が確認できた。

ステレオコンプレックスを生成しない溶媒であるクロロホルムを溶離液に用いて、均一ステレオブロックPMMAのSEC測定を行うと、一本の溶出ピークしか現れない (Figure 2-9a)。一方、ステレオコンプレックスを形成する溶媒として知られるアセトンを用いて、試料濃度1.0 g L⁻¹、温度0 °CでSECを測定すると、3本のピークが現れた (Figure 2-9b)。測定温度0 °Cで、試料の濃度を変化させたときのクロマトグラムをFigure 2-10に示す。試料濃度の上昇に伴い、高溶出体積側 (低分子量側) のピークの強度が減少、低溶出体積側 (高分子量側) のピークが増大し、最も高濃度の場合には新たなピークが出現していることがわかる。これらの事実から、それぞれのピークは低溶出体積側 (高分子量側) から、分子間ステレオコンプレックス、コンプレックスを形成していないポリマー、分子内ステレオコンプレックス形成によって流体力学的体積の小さくなったポリマーによる

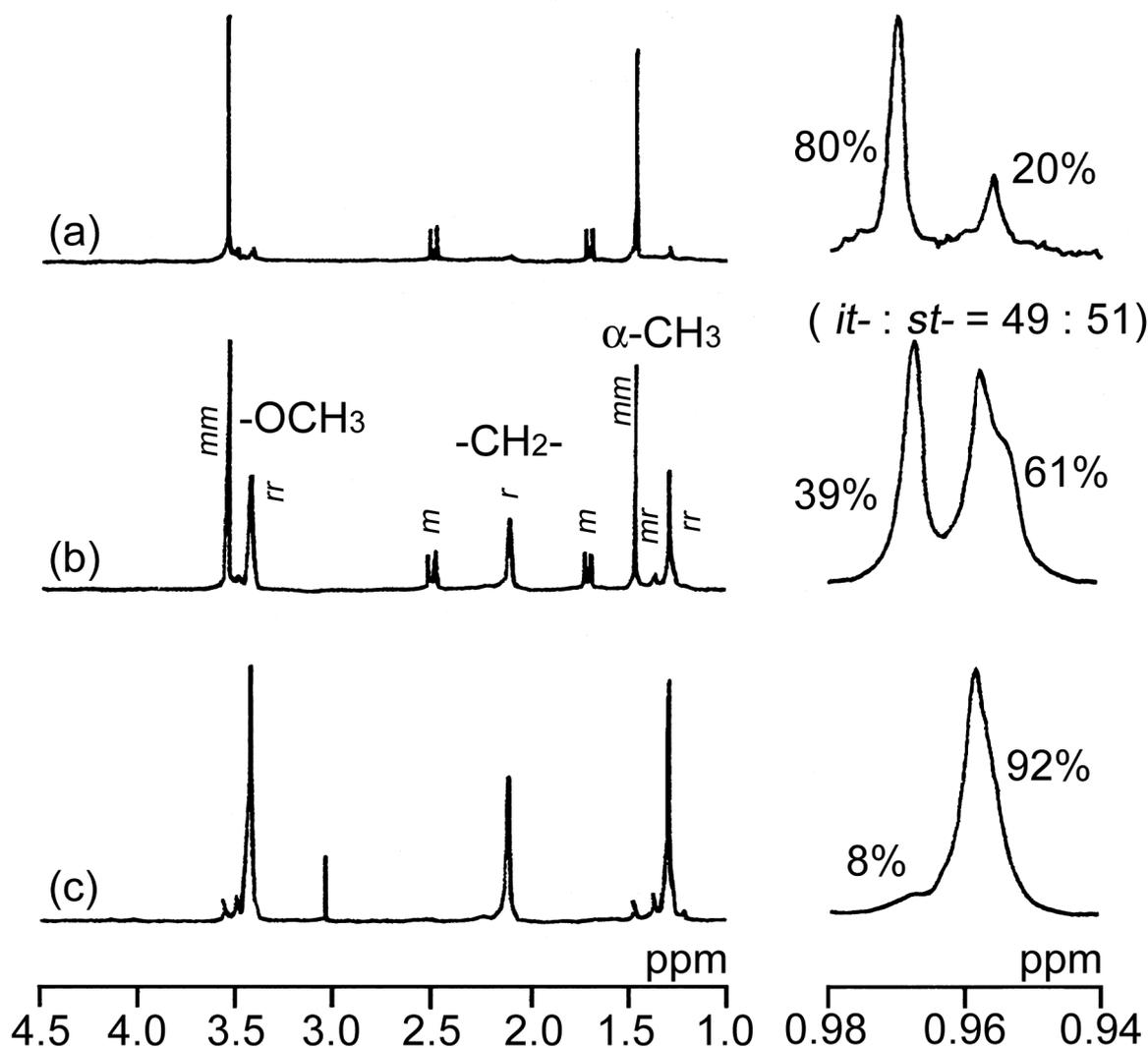


Figure 2-8 500 MHz ¹H NMR spectra of *it*-(MMA)₄₆-*block-it*-(MMA)₄₆ (a), *it*-(MMA)₄₆-*block-st*-(MMA)₄₆ (b), *st*-(MMA)₄₆-*block-st*-(MMA)₄₆ (c) measured in benzene-*d*₆ at 55 °C. The terminal *t*-C₄H₉ group signals are shown on the right side with relative intensities (%) of the two peaks.

ものと推定される。試料濃度5 g L⁻¹で出現するより高分子量側の新たなピークは3量体分子間コンプレックスによるものと考えられる。

試料濃度1.0 g L⁻¹で0 °Cから30 °Cまで温度を変化させてSEC測定を行い、各成分の割合を求めた結果をFigure 2-11に示す。温度の上昇に伴い、ステレオコンプレックスの生成量は減少し、30 °Cでは分子間コンプレックスはほぼなくなるが、分子内コンプレックスはなお20 %ほど観測される。このことは分子内コンプレックスが分子間コンプレックスより熱力学的に安定であることを示唆している。

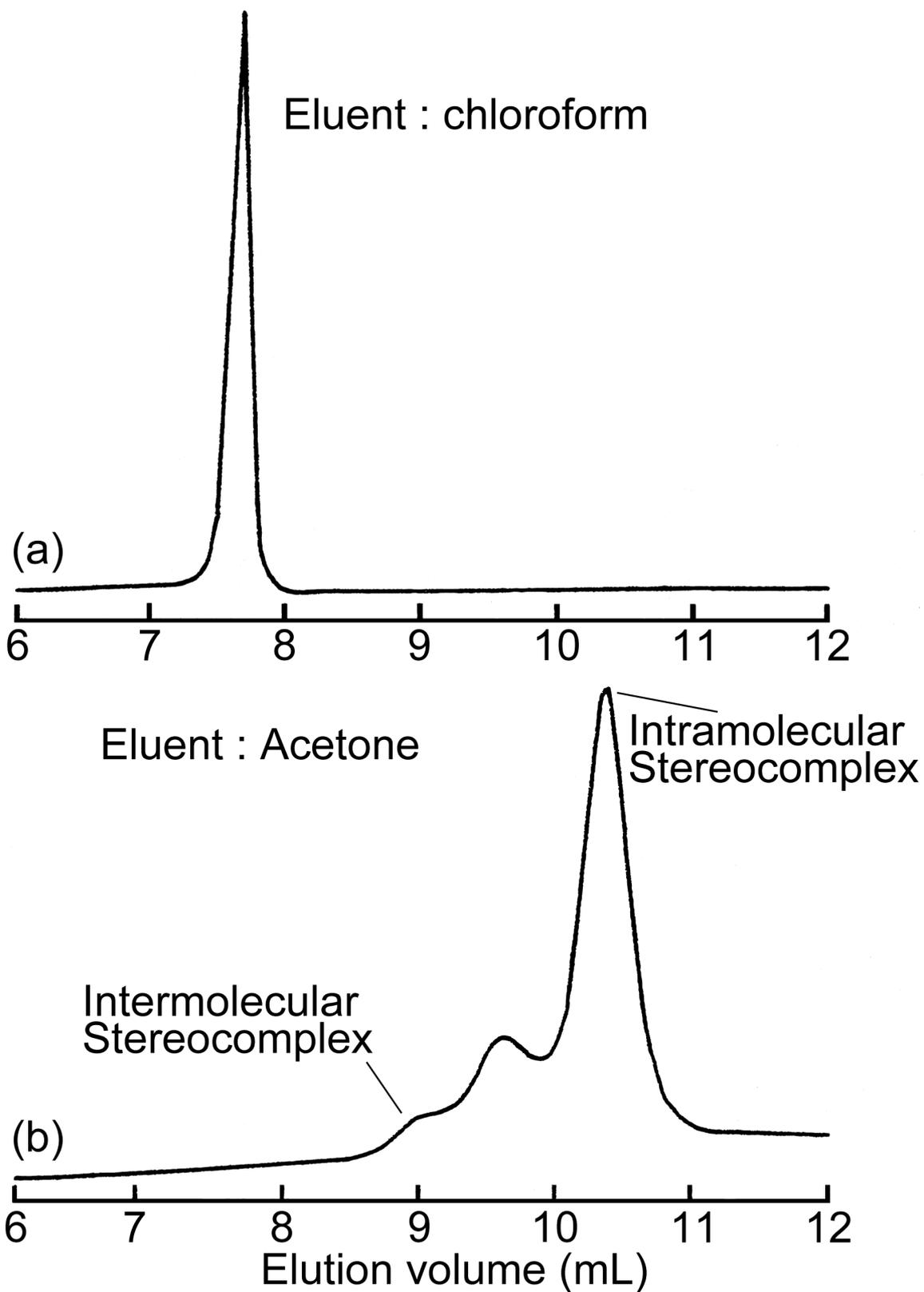


Figure 2-9 SEC curves of uniform stereoblock PMMA in chloroform (a) and in acetone (b).

(Flow rate, 0.5 mL min^{-1} ; sample concentration, 1.0 g L^{-1} ; temperature, $0 \text{ }^\circ\text{C}$)

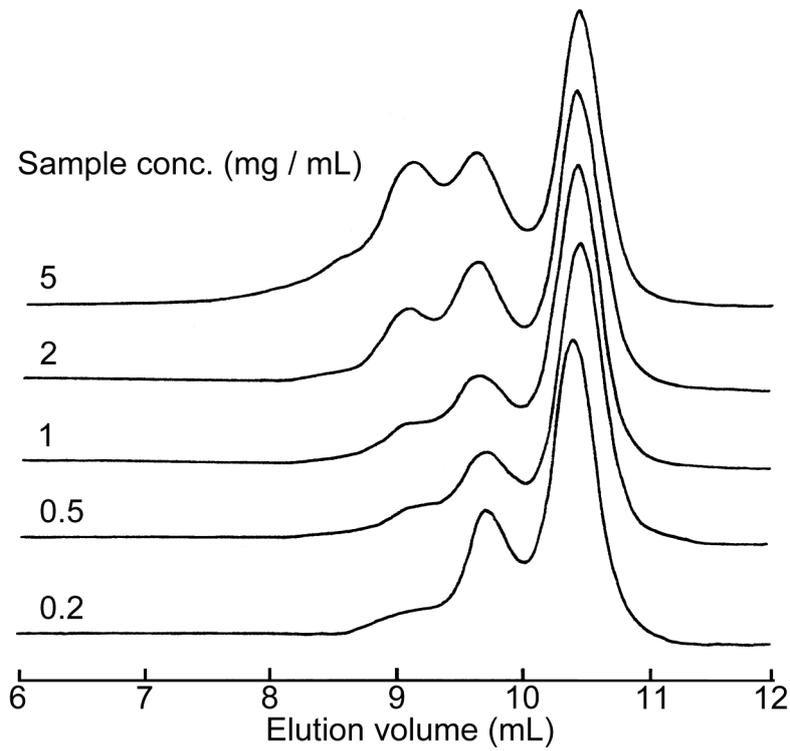


Figure 2-10 SEC curves of uniform stereoblock PMMA at various sample concentrations.

(Eluent, acetone; flow rate, 0.5 mL min⁻¹; temperature, 0 °C)

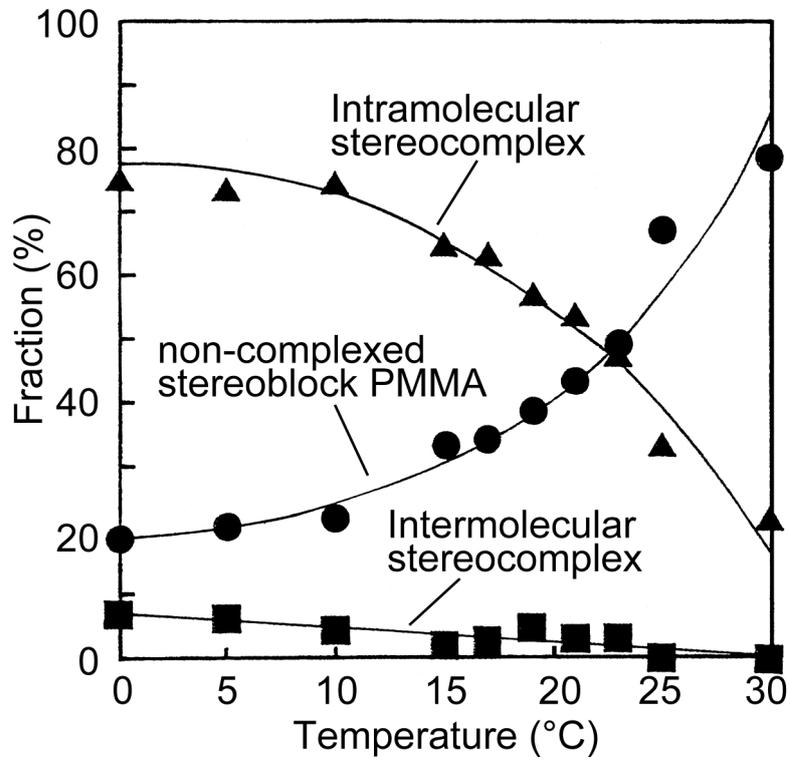


Figure 2-11 Temperature dependence of the fractions of intra- and intermolecular stereocomplexes determined by SEC.

(sample concentration, 1.0 g L⁻¹)

ステレオコンプレックスの構造に関する知見を得るために、アセトン- d_6 中で均一ステレオブロックPMMAと、対応する均一-*it*-PMMA-OHと*st*-PMMA-OHの46量体の1:1混合物（ステレオブレンドPMMA）の ^1H NMRを50、30、および0 °Cで測定した。試料濃度はSECの場合と同じく 1.0 g L^{-1} とした。結果をFigure 2-12と2-13に示す。50°CでのステレオブロックPMMAのスペクトル（Figure 2-12上段）は両ブロックをつなぐセバコイル基（1.46 ppm, 2.31 ppm）ならびに隣接するOCH₂基（4.02 ppm）の小さな吸収以外は*it*-PMMAと*st*-PMMAのスペクトルの重ね合わせであり、コンプレックス形成に由来する吸収はみられなかった。30°Cでのスペクトル（Figure 2-12中段）にはOCH₃基の低磁場側（3.96 ppm）に新たな吸収が見られた。さらに温度を下げる则该吸収の強度が増大し、3.75 ppm付近に新たなピークが出現した。一方、ステレオブレンドPMMAの場合には、0 °Cになってはじめてコンプレックスに基づく吸収（3.75 ppm、3.96 ppm）が現れた（Figure 2-13下段）。その強度はステレオブロックPMMAの場合の半分程度であった。

これらの結果と先に述べたSECの温度変化の結果とを考え合わせると、ステレオブロックPMMAの30 °CでのNMRで見られるコンプレックスの吸収は主に分子内ステレオコンプレックスによるものと思われる。また、ステレオブレンドならびにステレオブロックPMMAの0 °CでのNMRスペクトルに見られるステレオコンプレックス由来の吸収の化学シフトはほとんど一致していることより、局所的には分子間コンプレックスと分子内コンプレックスは同じ構造をとっていると思われる。

ステレオブロックPMMAの ^1H NMRにおける各吸収の強度、半値幅の温度依存性を検討した。*st*-PMMAブロック由来の吸収はいずれも温度の下降に伴って、半値幅は著しく広がるものの（Figure 2-14）、強度はほぼ一定であった（Figure 2-15）。これはコンプレックスの形成に伴う*st*-PMMAの運動性の低下に対応するものと思われる。一方、*it*-PMMA由来の吸収は、半値幅のほとんど変化しない成分とコンプレックス形成に伴う運動性の低下によって極端に広幅化した成分からなり、前者の吸収強度は温度の低下とともに減少した（Figure 2-15）。この変化は特にOCH₃基の領域で明瞭に観測される。すなわち、OCH₃基の吸収の領域全体（3.3 ~ 4.3 ppm）の吸収強度は一定であり（Figure 2-16）、*it*-PMMAブロックのOCH₃基の吸収強度の減少分は、30 °C以下で出現するコンプレックスに由来する吸収の強度に相当し、コンプレックスを形成することによって*it*-PMMAブロックのOCH₃基の吸収が低磁場にシフトしたものであることが分かった。

アセトン- d_6 中0°Cで測定した二次元NOESYスペクトルには、コンプレックスを形成した*it*-PMMAのOCH₃の吸収（3.65 ~ 4.05 ppm）と*st*-PMMAブロックの α -

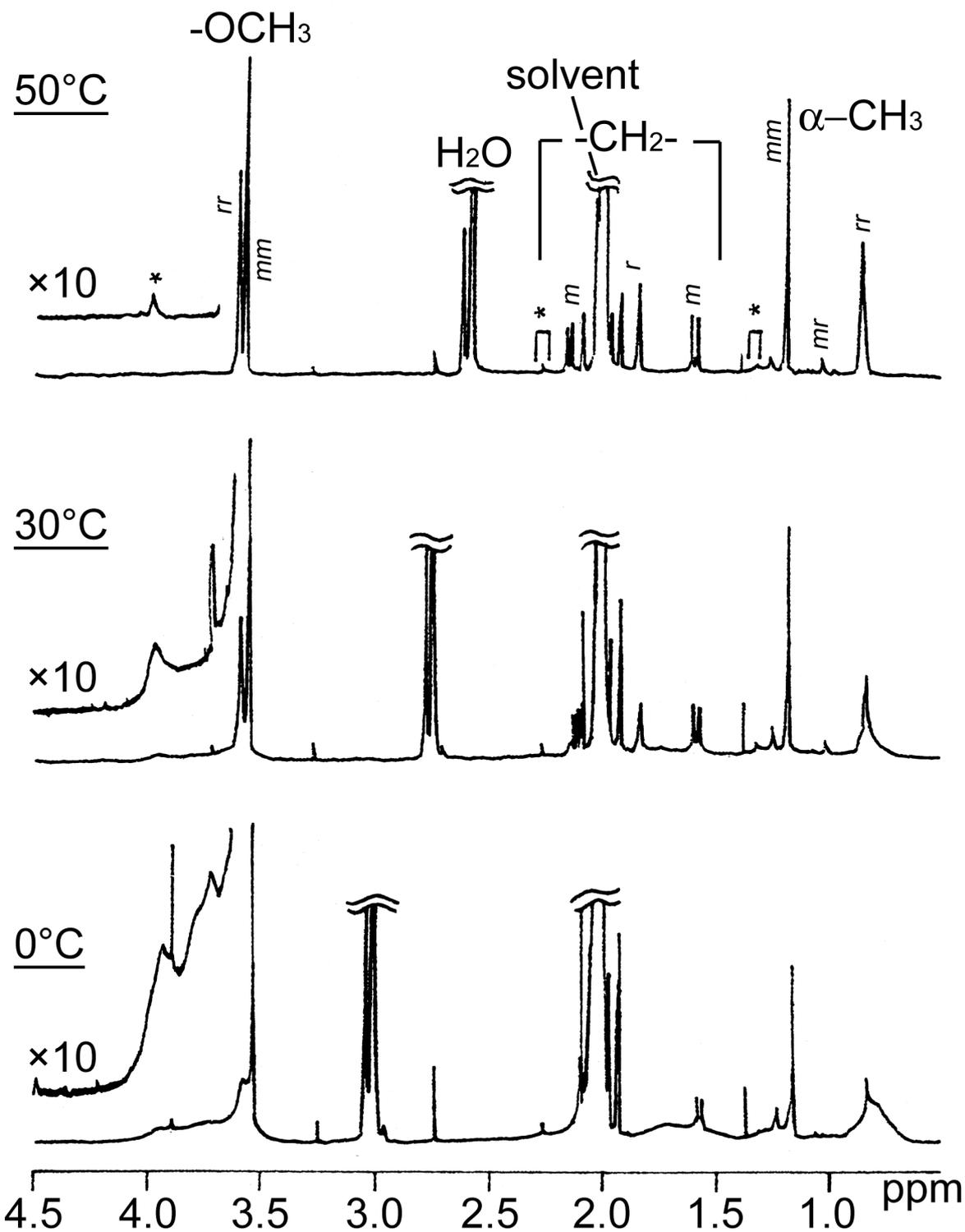


Figure 2-12 750 MHz ^1H NMR spectra of *it*-(MMA)₄₆-*block-st*-(MMA)₄₆ measured in acetone-*d*₆ at various temperatures.

(sample concentration, 1.0 g L⁻¹).

* Signale due to sebacoyl unit.

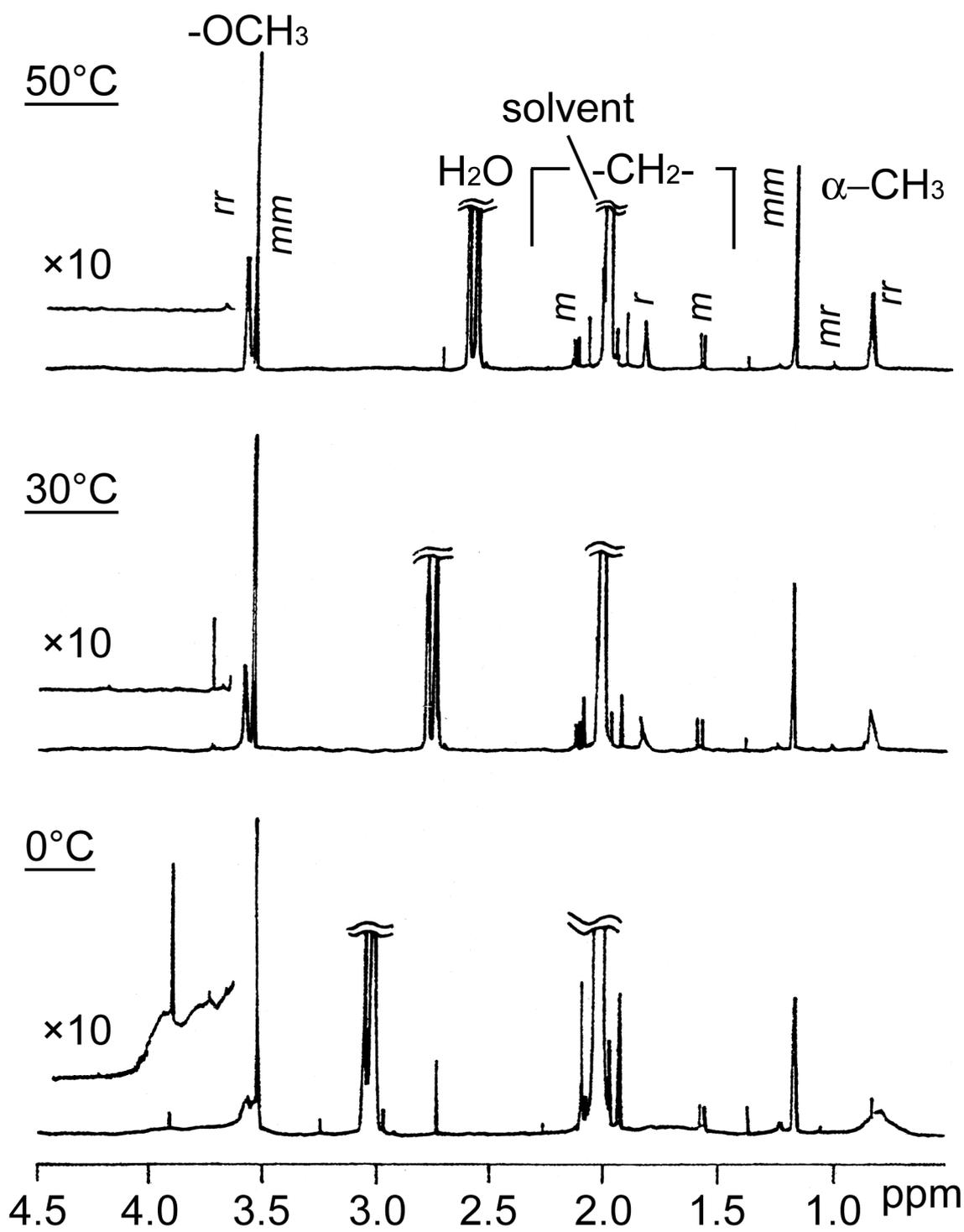


Figure 2-13 750 MHz ¹H NMR spectra of a 1 : 1 mixture of *it*-(MMA)₄₆-OH and *st*-(MMA)₄₆-OH measured in acetone-*d*₆ at various temperatures. (sample concentration, 1.0 g L⁻¹).

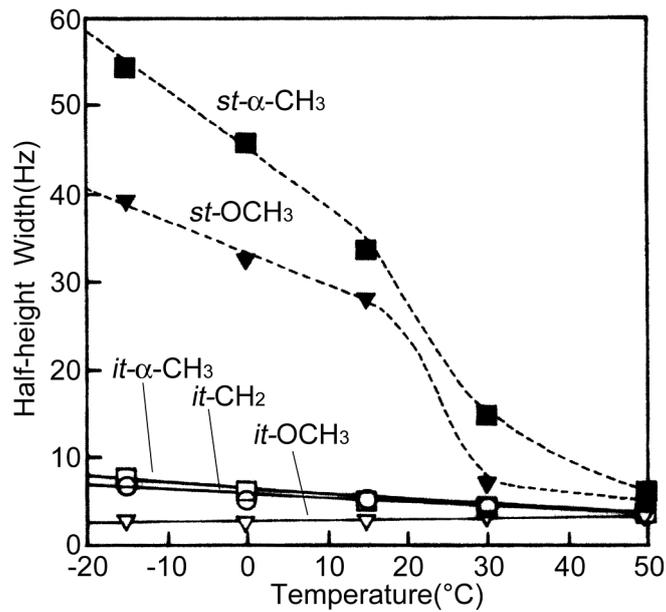


Figure 2-14 Temperature dependence half-height widths of the ^1H NMR signals of $it\text{-(MMA)}_{46}\text{-block-st(MMA)}_{46}$ measured in acetone- d_6 .

Sample concentration, 1.0 g L^{-1} .

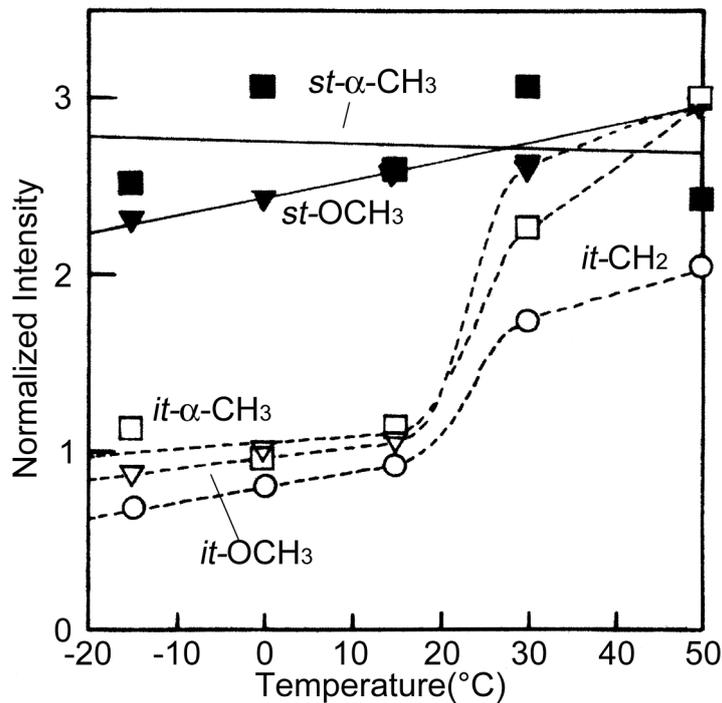


Figure 2-15 Temperature dependence of the normalized of the ^1H NMR signals of $it\text{-(MMA)}_{46}\text{-block-st(MMA)}_{46}$ measured in acetone- d_6 .

The signal intensities were normalized relative to the intensities of OCH_3 , $\alpha\text{-CH}_3$ groups ($=3.00$) or of CH_2 group ($=2.00$) at $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sample concentration, 1.0 g L^{-1} .

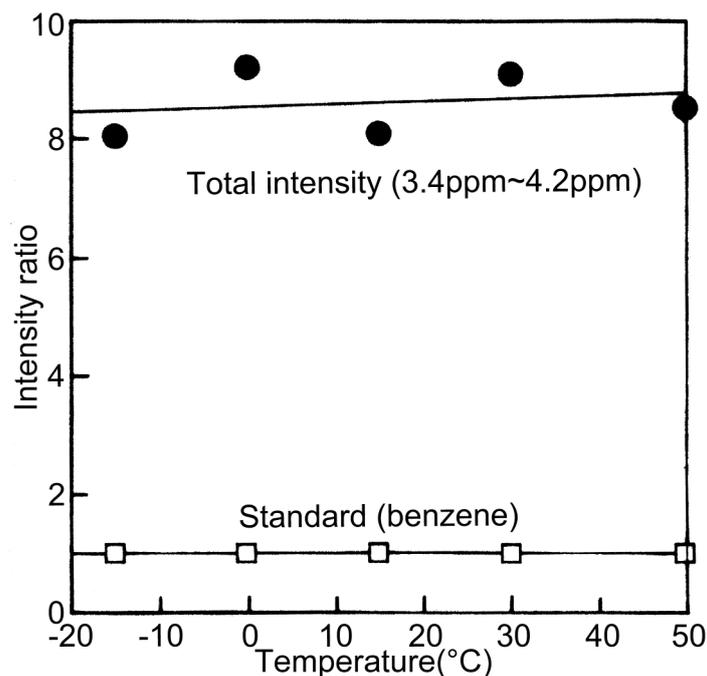


Figure 2-16 Temperature dependence of the total ^1H NMR signal intensities between 3.3-4.3 ppm of *it*-(MMA) $_{46}$ -*block-st*-(MMA) $_{46}$ measured in acetone- d_6 .

The signal intensities were plotted against the intensities of internal standard (=1.00, benzene).

Sample concentration, 1.0 g L $^{-1}$.

CH $_3$ (0.80 ppm) およびCH $_2$ (1.72 ppm) の吸収との間に明瞭な交差ピークがみられた。一方、*st*-PMMAブロックのOCH $_3$ 基 (3.58 ppm) の吸収は*it*-PMMAブロックの α -CH $_3$ (1.18 ppm) とは交差ピークを与えなかった (Figure 2-17)。ChallaらはX線回折の結果より、ステレオコンプレックスの構造として*it*-PMMA鎖のまわりを*st*-PMMA鎖が取り囲んだ二重らせん構造モデルを提案している[44]。このモデルでは、*st*-PMMA鎖のOCH $_3$ 基は二重らせんの外側に向いており、内側の*it*-PMMA鎖の α -CH $_3$ とは比較的離れた位置にあるのに対して、*it*-PMMA鎖のOCH $_3$ 鎖は*st*-PMMA鎖の α -CH $_3$ およびCH $_2$ と近接した位置にある。二次元NOESYスペクトルの結果はChallaらの結果を支持するものであった。

二重らせんモデルでは*st*-PMMA鎖のエステル基は、らせんの外側に向いており、エステル基の構造を多少変えてもコンプレックス形成を阻害しないと考えられる、事実、Kitayamaらは多くの*st*-ポリメタクリル酸エステルが*it*-PMMAとステレオコンプレックスを形成することを見出している。例えば、*st*-ポリメタクリル酸エチル (*st*-PEMA) と*it*-PMMAの組み合わせもアセトン中でステレオコンプレックスを形成する[45]。末端に水酸基を有する*st*-PEMAの均一ポリマーと均一*it*-PMMA-

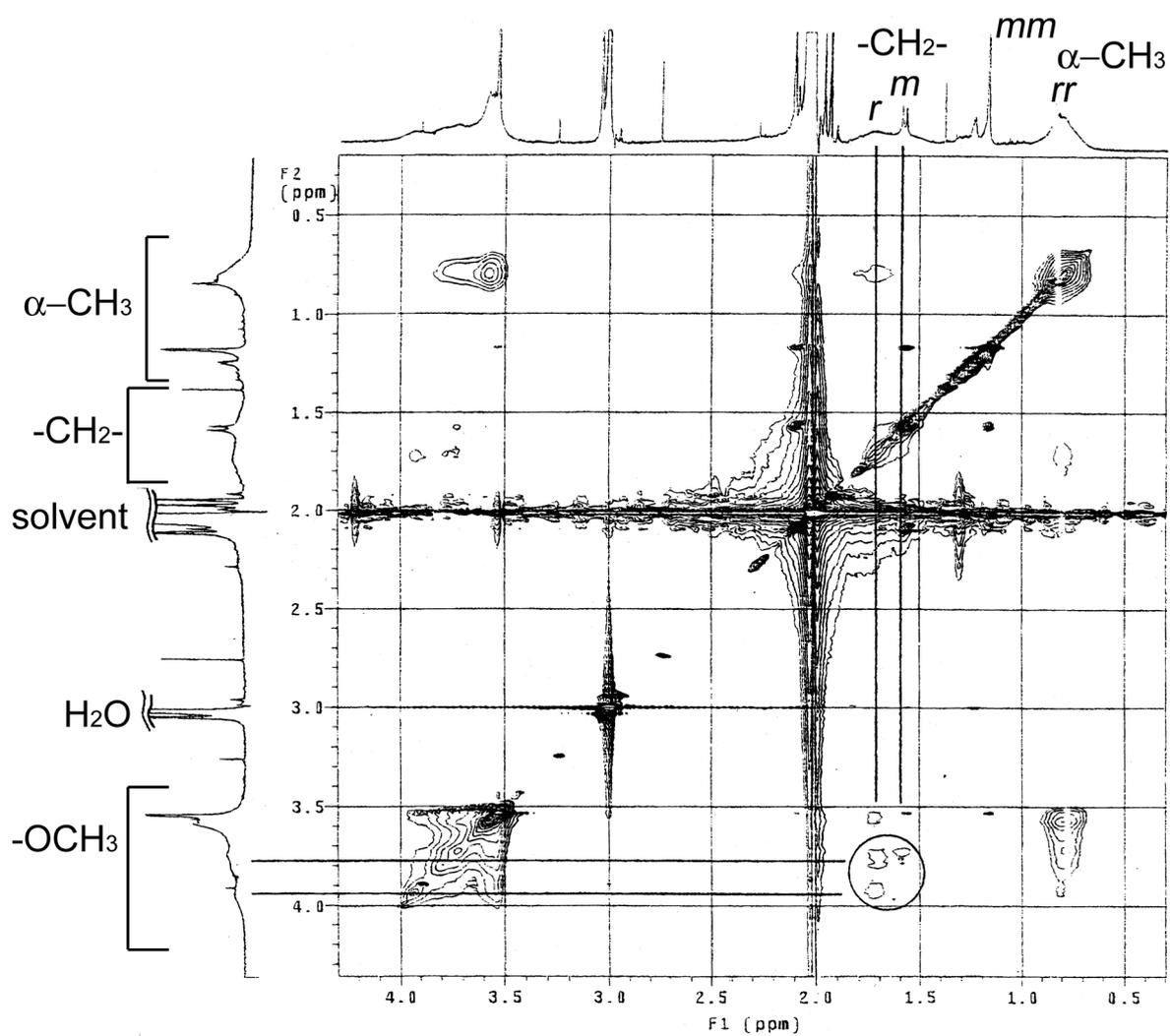


Figure 2-17 NOESY spectrum of *it*-(MMA)₄₆-*block-st*-(MMA)₄₆ measured in acetone-*d*₆ at 0 °C

OHをカップリングさせ合成した st -PEMA- $block$ - it -PMMAの ^1H NMRをアセトン- d_6 中 -15°C で測定すると、ステレオブロックPMMAの場合と同様に 3.80ppm 付近に新しいピークが見られた (Figure 2-18)。この結果は、ステレオブロックPMMAの場合にみられる、 30°C 以下で出現する新しいピークが it -PMMAの OCH_3 基に由来することを支持する結果と考えられる。

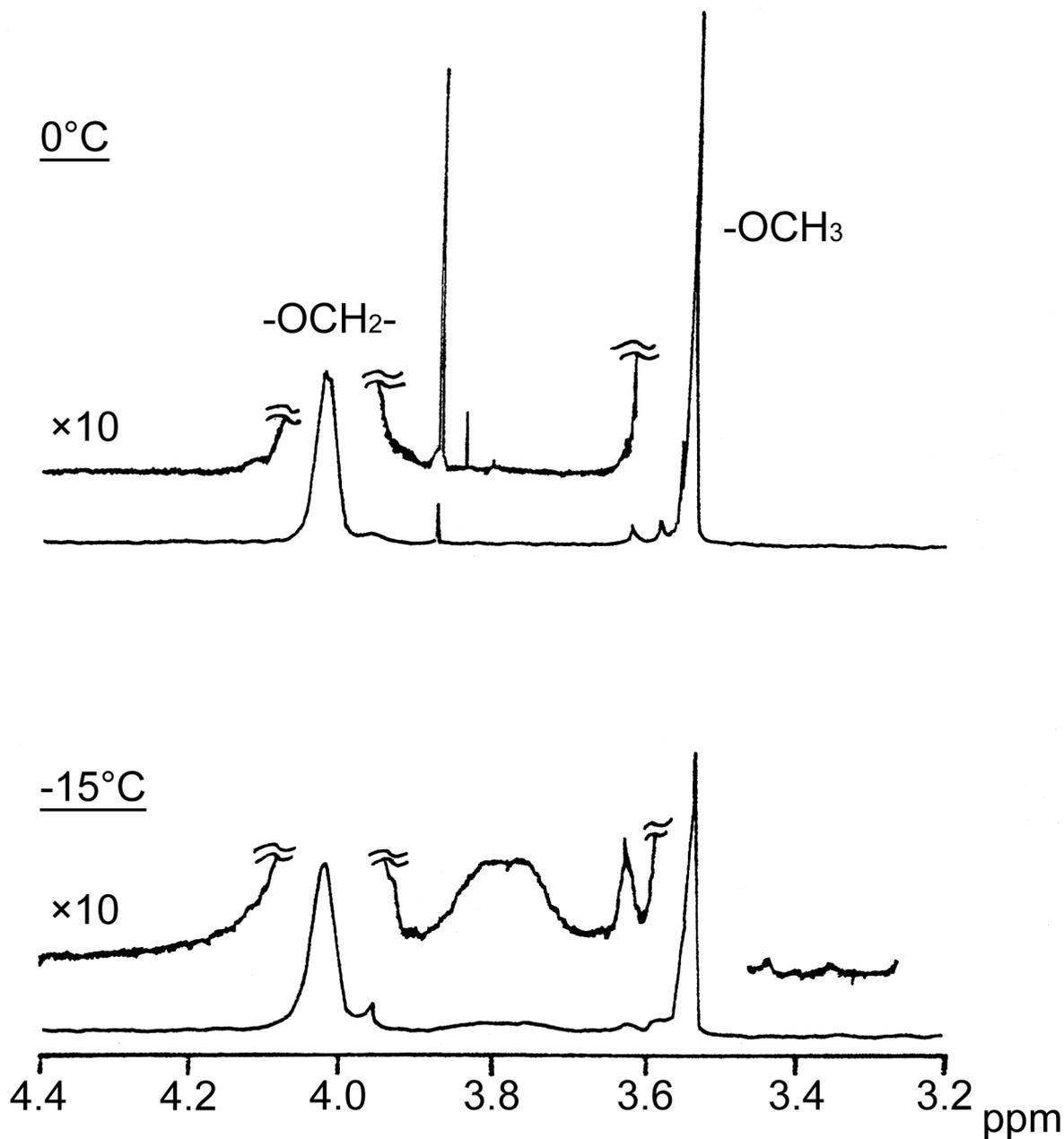


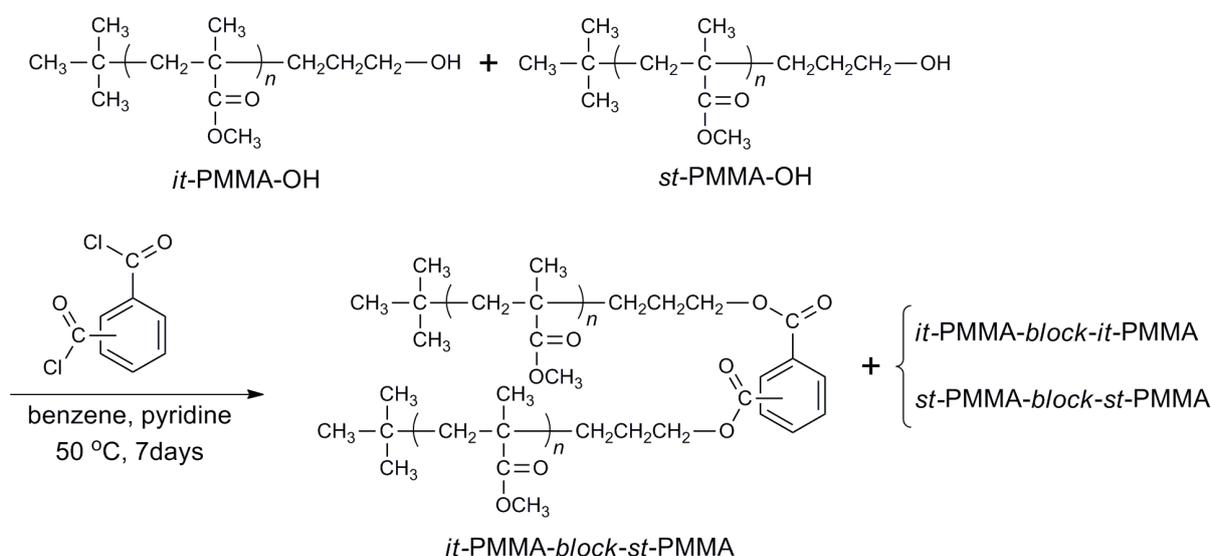
Figure 2-18 A partial 750 MHz ^1H NMR spectra of uniform stereoblock copolymer, it -(MMA) $_{39}$ - $block$ - st -(EMA) $_{45}$ measured in acetone- d_6

2・3・5 ステレオブロックPMMAのステレオコンプレックス形成に及ぼす結合ユニットの構造の影響

均一ステレオブロックPMMAの分子内ステレオコンプレックス形成について述べてきたが、*it*-PMMAブロックと*st*-PMMAブロックの相互作用にそれらをつなぐユニットの構造が影響を与えることは想像に難くない。これまでに用いた均一ステレオブロックPMMAは比較的長い、屈曲性に富むヘキサメチレンユニットを連結部に有するものであったが、本節では、剛直かつ方向性のあるベンゼン-1, 2-ジカルボニル基（フタロイル基）ならびにベンゼン-1, 4-ジカルボニル基（テレフタロイル基）を有する均一ステレオブロックPMMAを合成し、そのステレオコンプレックス形成について検討した。

it-PMMA-OH ($M_n = 3390$, $M_w/M_n = 1.23$, $mm / mr / rr = 96 / 3 / 1$) と *st*-PMMA-OH ($M_n = 4140$, $M_w/M_n = 1.20$, $mm / mr / rr = 1 / 9 / 90$) から、SFCで40量体、45量体の均一ポリマーを単離し、塩化フタロイルおよび塩化テレフタロイルによるカップリング反応で均一ステレオブロックPMMAを合成した (Scheme 2-3)。以下、塩化フタロイルでカップリングしたものを*o*-均一ステレオブロックPMMA、塩化テレフタロイルによるものを*p*-均一ステレオブロックPMMAと呼ぶ。

o-均一ステレオブロックPMMAおよび*p*-均一ステレオブロックPMMAの40量体ならびに45量体のアセトン中0 °CでのSECクロマトグラムをFigure 2-19に示す、議論の便のためにPMMA換算の分子量を横軸にとって表示した。40量体のクロマトグラムは、*o*-体、*p*-体ともに二つのピークを示した、どちらのクロマトグラムも高分



Scheme 2-3 Preparation of *o*- and *p*-isomers of uniform stereoblock PMMA

分子量側のピークは単体の分子量 (MW=8372) に相当することから、コンプレックスを形成していない成分によるものと思われる。また、*o*-体と*p*-体の間で溶出位置に差が見られないことから、結合ユニットの構造異性はコンプレックス非形成状態のポリマーの流体力学的体積にはほとんど影響しないことがわかる。一方、低分子量側のピークは分子内でコンプレックスを形成した成分によるものと帰属できるが、見かけの分子量を比較すると*o*-体の方が*p*-体よりも大きい。流体力学的体積の指標としてコンプレックスを形成していない成分と、分子内コンプレックスを形成した成分との見かけの分子量の比 $M_{\text{comp}} / M_{\text{non}}$ を求めたところ、*o*-体では $M_{\text{comp}} / M_{\text{non}}=0.71$ 、*p*-体では $M_{\text{comp}} / M_{\text{non}}=0.62$ となった。この結果は*p*-体と*o*-体でもとの流体力学的体積には差はないものの、そこから生成する分子内ステレオコンプレックスの流体力学的体積は大きく異なっていることを示している。この現象はコンプレックス形成の初期過程において*it*-PMMAと*st*-PMMAブロックの空間的配置が重要であることを示唆している。

ブロック長の影響を検討するために、45量体についてもSECを測定した (Figure 2-19)。*p*-体に関しては、分子内コンプレックスの生成量は増加したものの、 $M_{\text{comp}} / M_{\text{non}}$ 値は40量体のものとほぼ同程度 (0.56) であった。一方、*o*-体は40量体の場合とは異なり、少なくとも3種類の分子内コンプレックスに基づくピークが観測された。主生成物の $M_{\text{comp}} / M_{\text{non}}$ 値は 0.58であり*p*-体が形成する分子内コンプレックス

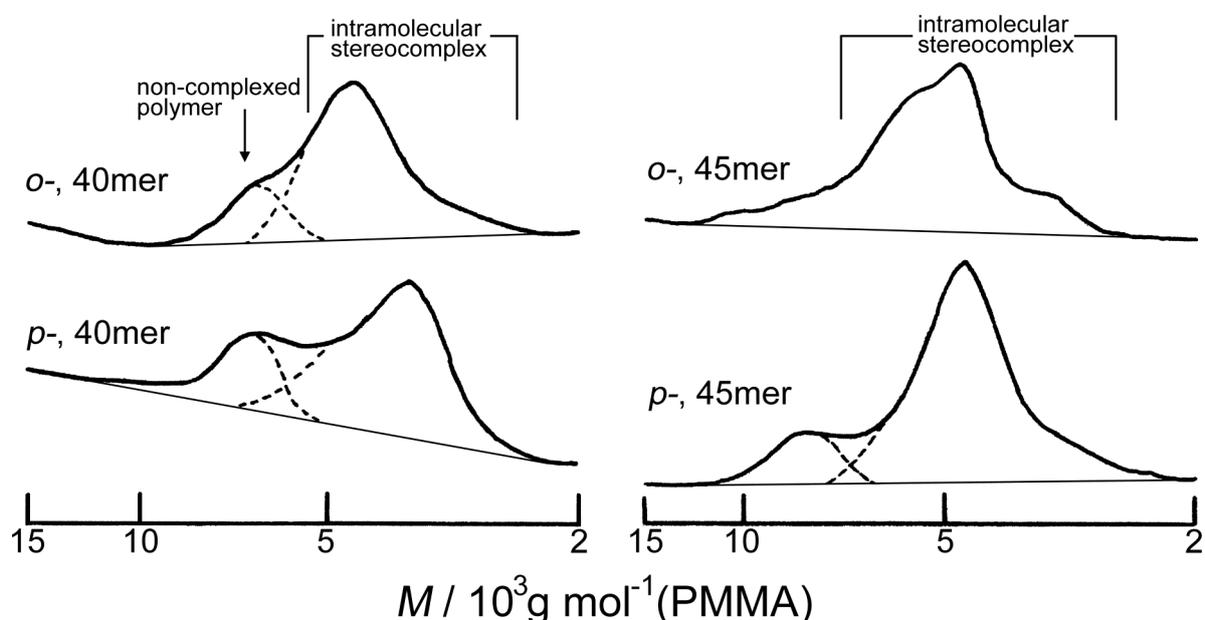


Figure 2-19 SEC curves of uniform σ and p -isomers of *it*-PMMA-*block-st*-PMMA with block DP of 40 and 45 measured in acetone at 0°C at a flow rate of 1.0 mL min^{-1} and sample concentration of 1.0 g L^{-1} .

レックスと同様の形態のものが生成していると思われる。

環状ポリマーとそのプレポリマーとの見かけの分子量の比について多くの例が報告されており、その値 $M_{\text{cycle}} / M_{\text{prepolymer}}$ はほぼ0.71~0.81である[41, 46-48]。*o*-均一ステレオブロックPMMAの値はこの値に非常に近い、*it*-PMMAブロックと*st*-PMMAの一部がコンプレックスを形成し、環状構造を生成している可能性がある。一方、それよりも小さい流体力学的体積を有する*p*-体は折りたたみ構造のような形態をとっている可能性が高いと思われる。

ステレオコンプレックスの発見以来、その化学量論について多くの検討がなされてきており [49]、多くの結果が*it*-*st* = 1 : 2 [19, 50]を支持しているが、*it*-*st* = 1 : 1 [51]あるいは*it*-*st* = 1 : 1.5 [52, 53]という報告もある。また、均一PMMAを用いたオンラインSEC-NMRの分析でも*it*-*st* = 1 : 1.61~1.94と報告されている [54]。これらの結果は*it*-*st* = 1 : 1のコンプレックスと*it*-*st* = 1 : 2が共存していることを示唆している。2・3・4節で述べたセバコイル基を連結基として有する均一ステレオブロックPMMAのSECクロマトグラム (Figure 2-9) と比較すると、本節で述べた芳香環を有するタイプの均一ステレオブロックPMMAは、*o*-体、*p*-体のいずれもがほとんど分子間コンプレックスを生成しない。ステレオブロックPMMAの分子間コンプレックスは結合ユニットの構造によらず、一定の割合で形成すると思われるが、セバコイル基のようなフレキシブルな結合ユニットを持つ場合は、*it*-*st* = 1 : 1のコンプレックスに余った*st*-PMMAブロックが補強的に相互作用し、コンプレックスの安定性を高めているものと思われるが、結合部位の剛直な芳香環を有するタイプではコンプレックスを安定化することができないために分子間コンプレックスが観測できないのではないかとと思われる。

o-体および*p*-体の均一ステレオブロックPMMAの分子内コンプレックスの構造についての知見を得るため、その¹H NMRをアセトン-*d*₆中50 °Cと0 °Cで測定した (Figure 2-20) 。50°Cでのスペクトルは*o*-体、*p*-体ともに*it*-PMMAブロックと*st*-PMMAブロックに由来する吸収の重ね合わせであり、ステレオコンプレックス形成に基づくピークは観測されなかった。図中にはOCH₃領域を示すが、シグナルは*it*-PMMAおよび*st*-PMMAブロックに相当する2本しか観測されない。一方、0°CではOCH₃領域の低磁場側 (3.7~4.0ppm) に幅広い吸収が出現している。*o*-体のスペクトルは、ほぼ*p*-体のスペクトルと同様の傾向を示しているが、*it*-PMMAブロックに基づくOCH₃のシャープなピーク (3.52ppm) の強度が著しく小さい。SEC曲線 (Figure 2-19) の面積強度から見積もったステレオコンプレックスを形成していない成分の量は*o*-体が16.8%、*p*-体が23.7%と*p*-体の方が若干多いが、そのことを考慮しても、この強度の差はコンプレックスの構造の違いによるものと考えるのが

妥当であろう。 p -体のスペクトルで観測されるシャープなOCH₃の吸収はコンプレックスの形成に関与していない「フリーな」*it*-PMMAブロックの存在を示唆する。一方、 o -体の幅広いOCH₃の吸収は、ほとんどの*it*-PMMAブロックがコンプレックス形成に関与し、全体として運動性が低下していることを示すと考えられる。 p -体のスペクトルには、セバコイル基を有する均一ステレオブロックPMMAのスペクトル (Figure 2-12) と同様に、コンプレックスを形成した*it*-PMMAブロックのOCH₃によるものと思われる3.75 ppmと3.96 ppmの吸収がともに見られるが、 o -体のスペクトルには3.96 ppmの吸収はほとんど見られない。セバコイル基を有する均一ステレオブロックPMMAのスペクトル (Figure 2-12) では3.75 ppmの吸収は0°Cでしか観測されないが、3.96 ppmの吸収は30 °Cでも観測されていることから、熱力学的には3.96 ppmの吸収を与える構造の方が安定であるといえる。3.75 ppmの吸収をもつ構造は熱力学的には不安定であるものの o -体中では*it*-PMMAブロックと*st*-PMMAブロックが空間的に近い配置に置かれるために実現しているものと思われる。

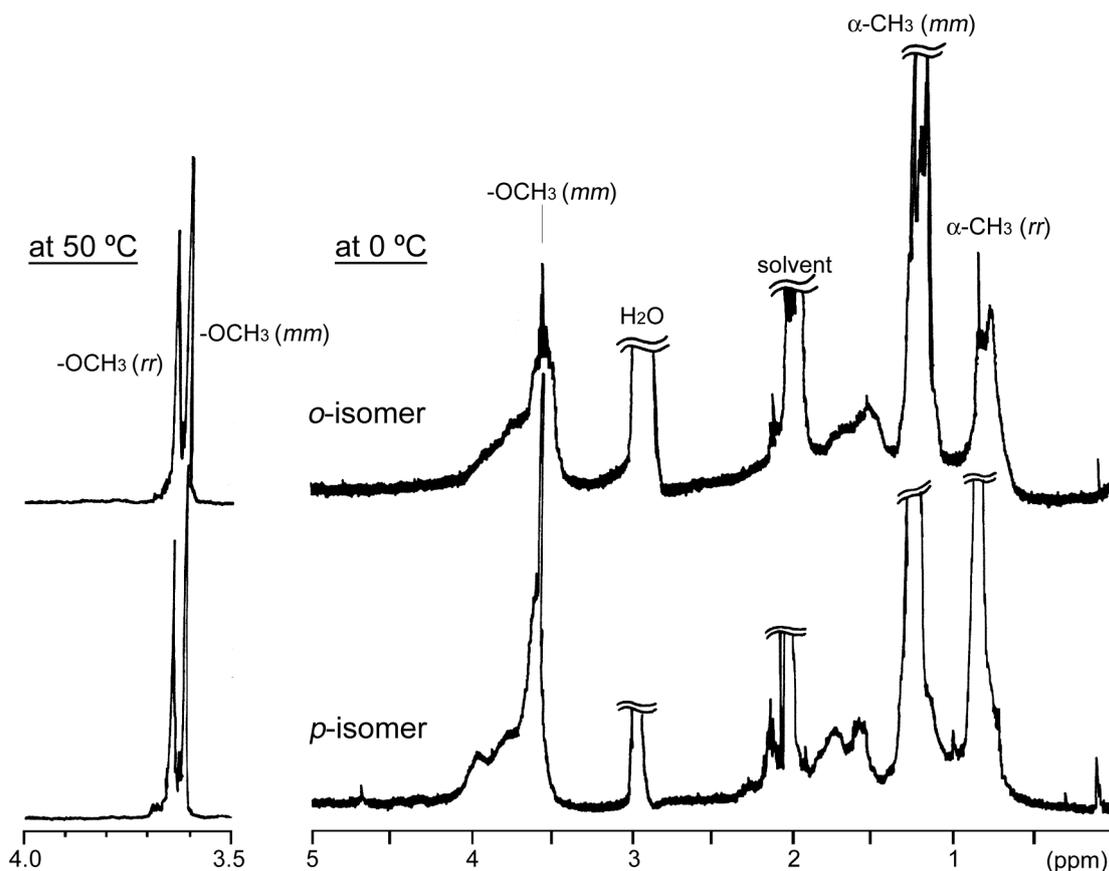


Figure 2-20 500 MHz ¹H NMR spectra of o - and p isomers of uniform stereoblock PMMA with block DP of 40 measured in acetone- d_6 at 50 °C (left) and 0 °C (right).

(Sample conc. 1.0 g L⁻¹)

2・4 結論

it-ならびに *st*-PMMA-OHをSFCで重合度別に単離して得た均一ポリマーを塩化セバコイルでカップリングする方法で、ブロック長ならびに分子量には分布のない均一ステレオブロックPMMAを合成した。*it*-PMMAと*st*-PMMAのブロック長の異なる非対称型均一ステレオブロックPMMAは、分子量の均一性のために副生するホモカップリング生成物と分子量の差に基づきSECで容易に単離することが可能であった。得られた均一ステレオブロックPMMAを用いて固体状態でのステレオコンプレックス形成を示差走査熱量分析で検討したところ、ステレオブロックPMMAのステレオコンプレックスは、対応する均一PMMAの混合物のものよりも2.4倍大きい融解エンタルピーを示した。

it-PMMAと*st*-PMMAのブロック長が等しい均一ステレオブロックPMMAの場合、カップリング反応の混合物からのSECによる単離は原理的に困難であるが、SFCを用いると立体規則性に基づく分離が可能であった。アセトン中低温での均一ステレオブロックPMMAのステレオコンプレックス形成をSECを用いて検討した。これまで直接観測することが困難であった分子間と分子内のステレオコンプレックス形成を明瞭に観測・定量することに成功した。また、フタロイル基ならびにテレフタロイル基を結合ユニットとして有する均一ステレオブロックPMMAを合成し、そのステレオコンプレックス形成を検討することで、連結基の位置異性を反映して、ブロックの立体配置と重合度によって、流体力学的体積の異なる分子内コンプレックスが生成することが明らかになった。溶液中での*st*-PMMAと*it*-PMMAのステレオコンプレックス形成は沈殿を生じたり、系がゲル化する場合はほとんどでコンプレックス形成の初期過程を分子レベルで観測することは困難であった。本系はブロック長が比較的短く、その重合度が厳密に均一なステレオブロックPMMAを用いることで均一溶液状態においてコンプレックス形成を研究する新しい手段を提供したものであり、また、*it*-PMMAと*st*-PMMAを一分子として連結することにより、分子内の会合現象をSECおよびNMRをもちいて精査することを可能にした。この結果は、PMMAのステレオコンプレックス形成の初期過程のモデルとして興味深い知見を与える。

参考文献

- [1] G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34**, 531(1959).
- [2] D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. –G. Lin, S. Dong, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2030 (1990).
- [3] J. C. W. Chien, G. H. Llinas, M. D. Rausch, G. –Y. Lin, H. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8569 (1991).
- [4] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science*, **267**, 217 (1995).
- [5] J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, *J. Polym. Sci., part A*, **37**, 2439 (1999).
- [6] G. W. Coates, *Chem. Rev.*, **100**, 1223 (2000).
- [7] L. Annunziata, Y. Sarazin, M. Duc, J. F. Carpentier, *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 751 (2011).
- [8] K. Majerska, A. Duda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1026(2004).
- [9] N. Spassky, C. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2627(1996).
- [10] T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **38**, 4686(2000).
- [11] T. M. Ovitt, G. W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1316(2002).
- [12] N. Yui, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Makromol. Chem.*, **191**, 481(1990).
- [13] K. Fukushima, Y. Furuhashi, K. Sogo, S. Miura, Y. Kimura, *Macromol. Biosci.*, **5**, 21(2005)
- [14] M. Nodono, T. Tokimitsu, T. Makino, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 877(2003).
- [15] A. D. Bolig, E. Y. –X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5612 (2002).
- [16] T. Shibata, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **44**, 3609 (2006).
- [17] M. Kamigaito, K. Sato, *Macromolecules*, **41**, 269 (2008).
- [18] W. H. Watanabe, C. F. Ryan, D. C. Fleischer, Jr., and B. S. Garrett, *J. Phys. Chem.*, **65**, 896 (1961).
- [19] A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Corio, M. D'Alagni, P. de Santis, and A. Savino, *Nature*, **206**, 358 (1965).
- [20] T. G. Fox, B. S. Garret, W. E. Goode, S. Grath, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroup, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).
- [21] T. Miyamoto, H. Inagaki, *Polym. J.*, **1**, 46 (1970)
- [22] T. Miyamoto, S. Tomoshige, H. Inagaki, *Polym. J.*, **6**, 564 (1974)
- [23] K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 189 (1988)
- [24] M. A. Doherty, T. E. Hogen-Esch, *Makromol. Chem.*, **187**, 61 (1986).
- [25] K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto and T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037 (1986).
- [26] T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Yanagida, K. Hatada, *Polym. Intl* **33**, 165 (1994).
- [27] T. Kitayama, O. Nakagawa, S. Kishiro, T. Nishiura, K. Hatada, *Polym. J.*, **25**, 707 (1993).
- [28] V. W. Goodlett, *Anal. Chem.*, **37**, 431 (1965).
- [29] K. Ute, N. Miyatake, Y. Osugi, and K. Hatada, *Polym. J.*, **25**, 1153 (1993).

- [30] K. Hatada, K. Ute, T. Kitayama, T. Nishiura, and N. Miyatake, *Macromol Symp.*, **85**, 325 (1994).
- [31] K. Ute, Y. Yamasaki, M. Naito, N. Miyatake, and K. Hatada, *Polym. J.*, **27**, 951 (1995).
- [32] K. Ute, N. Miyatake, and K. Hatada, *Polymer*, **36**, 1415 (1995).
- [33] E. Schomaker, H. Hoppen, G. Challa, *Macromolecules*, **21**, 2195 (1988).
- [34] E. Schomaker, H. Hoppen, G. Challa, *Macromolecules*, **21**, 2203 (1988).
- [35] K. Ute, N. Miyatake, Y. Osugi, and K. Hatada, *Polym. J.*, **25**, 1153 (1993).
- [36] T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Yanagida, K. Hatada, *Polym. Intl.* **33**, 165 (1994).
- [37] W. Borchard, M. Pyrlík, G. Rehage, *Makromol. Chem.* **145**, 169 (1971).
- [38] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
- [39] H. A. Kramers, *J. Chem. Phys.*, **14**, 415 (1946).
- [40] V. Bloomfield, B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **44**, 315 (1966).
- [41] B. Lepoittevin, M-A. Dourges, M. Masure, P. Hemery, K. Baran, H. Cramail, *Macromolecules*, **33**, 8218 (2000).
- [42] E. F. Casassa, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 605 (1965).
- [43] 右手浩一、*高分子加工*、**43**、518 (1994)
- [44] E. Schomaker, G. Challa, *Macromolecules*, **22**, 3337 (1989).
- [45] T. Kitayama, N. Fujimoto, K. Hatada, *Polym. Bull.* **26**, 629 (1991)
- [46] G. Hild, A. Kohler, P. Rempp, *Eur. Polym. J.*, **16**, 525 (1980).
- [47] J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromolecules* **16**, 843(1983)
- [48] P.Lutz, G. B. McKenna, P. Rempp, C. Strazielle, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 599 (1986)
- [49] J. Spěváček and B. Schneider, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 81 (1987).
- [50] E. J. Vorenkamp, F. Bosscher, and G. Challa, *Polymer*, **20**, 591 (1979).
- [51] T. Miyamoto and H. Inagaki, *Polym. J.*, **1**, 46 (1970).
- [52] I. A. Katime and J. R. Quintana, *Makromol. Chem.*, **189**, 1373 (1988).
- [53] J. Spěváček and B. Schneider, *Makromol. Chem.*, **175**, 2939 (1974).
- [54] K. Ute, R. Niimi, M. Matsunaga, K. Hatada, T. Kitayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3081 (2001).

第3章 均一星型ポリメタクリル酸メチルの合成とその物性

3・1 序論

星型ポリマーはその特徴的なトポロジーとそれに起因する特異な物性が注目され、Mortonらの最初の報告[1]以来、数多くの研究がなされてきた[2-4]。アニオン重合[5-7]、カチオン重合[8]、リビングラジカル重合[9]等の近年のリビング重合技術の発展は構造の規制された種々の星型ポリマーの合成を可能にした。

リビング重合を用いた星型ポリマーの合成の手法は、大きくわけて二つの手法がある。一つは、Remppらによって最初に報告されたりリビングポリマーと少量の多官能性モノマーを反応させ、ミクロゲルの核を形成させて星型ポリマーを合成する手法で、非常に簡便かつ有用な方法である[10, 11]。Remppらはポリスチレンのリビングアニオンに少量のジビニルベンゼンを共重合させることで、20本以上の分岐を有する星型ポリスチレンを合成した。メタクリル酸メチルの立体特異性リビング重合で得られる立体規則性PMMAリビングアニオンに二官能性のメタクリル酸エステルを共重合させることによって、イソタクチック (*it*-) ならびにシンジオタクチック (*st*-) PMMAの分岐を持つ星型PMMAの合成例も報告されている。分岐の数は*it*-星型PMMAの場合30本程度、*st*-星型PMMAの場合は140本程度であった[12]。これらの手法はリビング重合を用いるため、分岐の長さの制御は容易にでき、比較的分岐数の多い星型ポリマーを合成することができるが、分岐の数を厳密に制御することは困難で、核の構造も複雑かつ不明瞭になる等の難点がある。

もう一つの手法はMortonらが提唱したりリビングポリマーや末端官能性ポリマーをトリクロロメチルシランなどの官能基数の明確な多官能性カップリング剤と反応させる方法[1, 13, 14]や官能基数の明確な多官能性開始剤を用いる方法[15]で、分岐の数と長さが制御された星型ポリマーの合成に有用な方法である。分岐の数がカップリング剤の構造で決まるため、分岐数の多い星型ポリマーの合成は一般的に困難であるが、Rooversらはカルボシランデンドリマーをカップリング剤に用いて128本の分岐をもつ星型ポリブタジエンを合成している[16]。星型ポリマーの構造とその物性の基本的相関を調べるうえでは、星型ポリマーとしての基本的特徴である分岐数が制御された比較的単純な構造の試料を合成する手法としては最も有力な手法である。

星型ポリマーの物性を詳細に調べるうえで、問題になるのが分岐自体が持つ分布の存在である。分子量分布を有する直鎖プレポリマーから合成された星型ポリマーでは、ポリマー全体の分子量分布に加えて、一分子の中にも重合度の異なる分岐を

持つことになる。Figure 3-1に分子量分布を持つプレポリマーから3本鎖の星型ポリマーを合成する場合のモデルを示した。上段は平均重合度10、分子量分布1.08の直鎖プレポリマーと、そこから3官能性のカップリング剤との反応で得られる星型ポリマーである。生成物の星型ポリマー分子をみると、分岐数は同じであるが、分枝の長さがまちまちで、正確には各々の分子が同じ構造ではないことがわかる。この試料を用いて物性を調べた場合、それを分子構造との相関関係から論じることは非常に困難であり、溶液の粘度などに及ぼす分子の構造の影響を検討する場合には、これが大きな問題になることがある。一方、均一なプレポリマーから星型ポリマーを合成した場合（Figure 3-1下段）には、生成してくる星型ポリマー分子はすべて同じ構造をとることになり、物性と分子の構造との相関関係は単純化される。

星型ポリマーの構造と物性との相関関係を調べるうえでは、分岐の数、長さが完全に規制された試料、つまり、均一星型ポリマーが必要である。

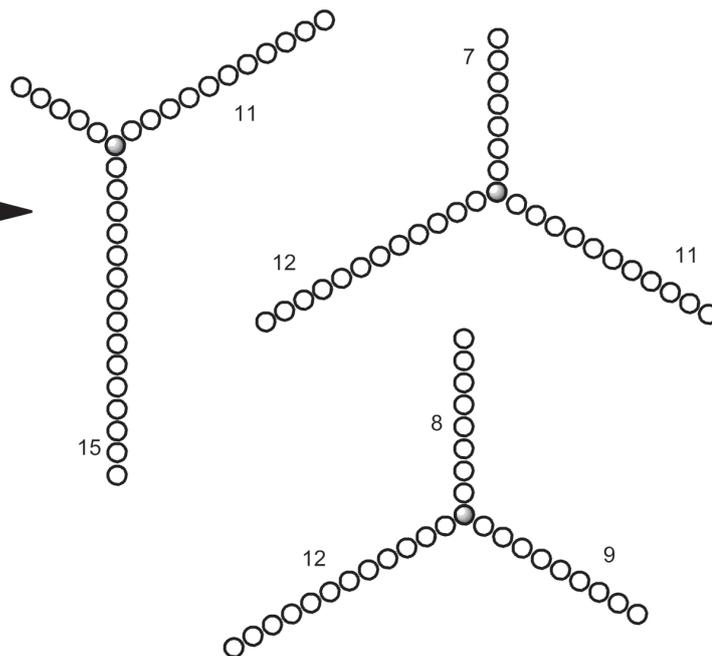
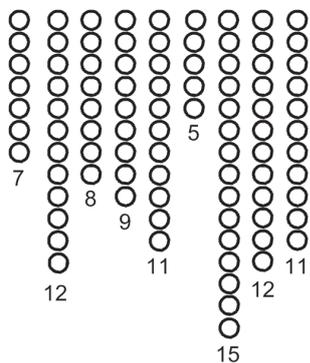
本章では前章でも用いた立体規則性均一PMMA-OHをプレポリマーとして用いて、三官能性のカップリング剤と反応させることによって、分岐の長さや数、それに加えて立体規則性の制御された種々の星型PMMAを合成を試みる。均一*it*-ならびに*st*-PMMA-OHをカップリングすることで、重合度の等しい*it*-ならびに*st*-PMMA分枝を3本有する星型ポリマー（3-*star*-PMMA^{注)}）が合成できる、直鎖PMMAとの溶液物性とその立体規則性依存性について検討する。また、重合度の異なる均一ポリマーの混合物のカップリングをおこなうと、重合度の異なる2種類の分枝を持つ3-*star*-PMMA（「不規則性」3-*star*-PMMA）が得られるが、規則性3-*star*-PMMAとの溶液物性の差異について検討する。

前章では、立体規則性均一PMMA-OHをカップリングさせることで均一ステレオブロックPMMAを合成、そのステレオコンプレックス形成を述べたが、3-*star*-PMMAに*it*-PMMAと*st*-PMMA鎖を導入することで、ステレオブロックPMMAと同様に、分子間・分子内でステレオコンプレックスが生成することが期待される。ステレオブロックPMMAの場合とは異なり、3-*star*-PMMAの場合、*it*-鎖と*st*-鎖の比率を1：2と2：1とすることが可能で、ステレオコンプレックス形成の化学量論に対する知見が得られることが期待できる。

注) 非鎖状ポリマーの命名法規則[17]によると、三本鎖の星型PMMAは3-*star*-PMMAと表記することが推奨されている。以後、本章ではこの表記を用いる。

non-uniform polymer

$DP = 10, Mw / Mn = 1.08$



uniform polymer

$DP = 10, Mw / Mn = 1$

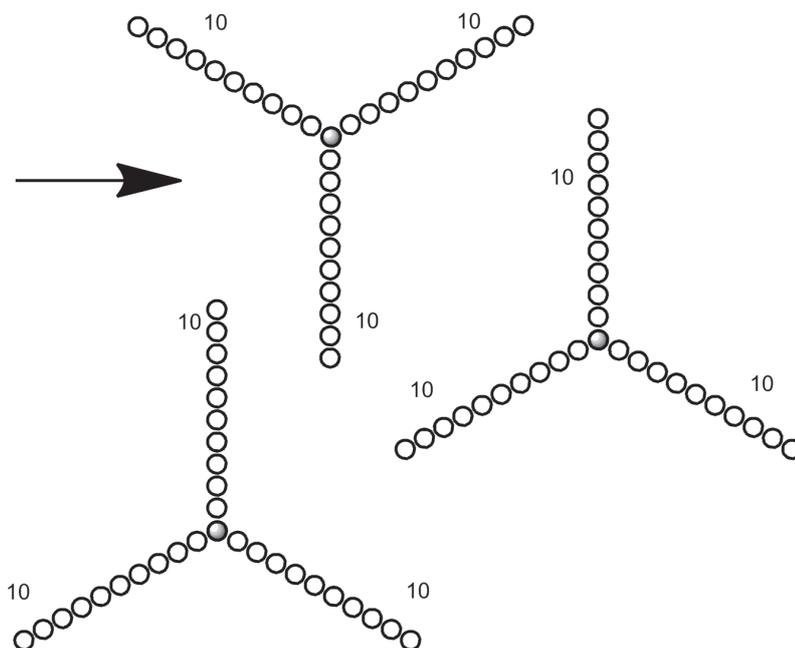
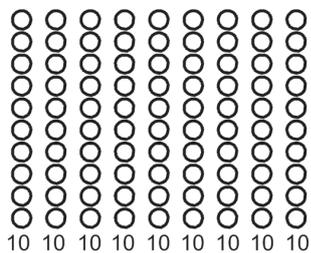


Figure 3-1 The schematic representation of 3-*star*-polymers prepared from non-uniform and uniform precursors.

The symbol(\circ) represents a monomeric unit.

3・2 実験

3・2・1 試薬

シンジオタクチック(*st*-)ならびにイソタクチック(*it*-)PMMA-OHは第2章と同様の手法で合成し、後述のとおりSFC分別に用いた。使用したポリマーの詳細をTable 3-1に示す。

Table 3-1 Characteristics of *it*- and *st*-PMMA-OHs

Polymer	<i>DP</i> ^{a)}	<i>M_w/M_n</i> ^{b)}	<i>F_h</i> ^{c)}	Tacticity ^{a)} (%)		
				<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
<i>it</i> #1	30.4	1.18	0.98	97	2	1
<i>it</i> #2	31.3	1.23	0.86	96	3	1
<i>st</i> #1	14.2	1.11	0.91	2	9	90
<i>st</i> #2	32.7	1.04	1.00	1	11	88
<i>st</i> #3	44.9	1.10	0.86	1	10	89

^{a)} Determined by ¹H NMR

^{b)} Determined by SEC

^{c)} Determined by ¹H NMR analyses of the trichloroacetylisocyanate derivatives.

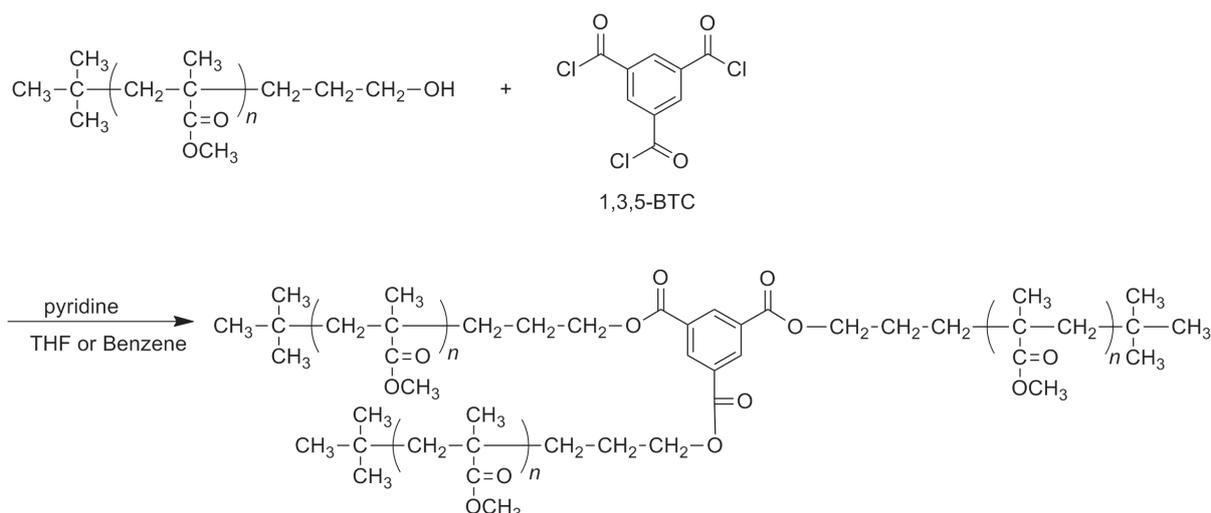
3官能性カップリング剤、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸三塩化物 (1,3,5-BTC (Aldrich)) は市販品をTHFあるいはベンゼン溶液として用いた。その他の試薬に関しては第2章と同様のものを用いた。

3・2・2 星型PMMAの合成

1,3,5-BTCと均一PMMA-OHを反応させて星型ポリマーを合成した。代表的な実験手法を以下に示す。乾燥窒素雰囲気下、内径5 mmのガラス試料管中で均一PMMA-OHを末端基の5倍等量 (mol) のピリジンの存在下、ベンゼンあるいはTHF中25°Cで1.5倍等量 [mol (COCl基)] の1,3,5-BTCと7日間反応させた。反応混合物に過剰量のメタノールを加えて未反応の酸塩化物をエステル化したのち、反応混合物から揮発成分を留去後、真空乾燥してポリマー反応混合物を回収した (Scheme 3-1)。

3・2・3 ステレオスターPMMAの合成と精製

乾燥窒素雰囲気下、内径5 mmのガラス試料管中で均一*it*-PMMA-OH (37量体) (5.01 mg, 1.35 μmol (末端基)) と均一*st*-PMMA-OH (37量体) (13.89 mg, 2.66 μmol (末端基)) の1:2混合物をピリジン (20.3 μmol) の存在下ベンゼン



Scheme 3-1 Preparation of uniform regular 3-*star*-PMMA

(0.24 mL) 中50°Cで1,3,5-BTC (2.03 μmol) と7日間反応させた、反応混合物に過剰量のメタノールを加えて反応を停止させ、反応混合物から揮発成分を留去後、真空乾燥した。

3・2・4 SFC分別

Table 3-1の各ポリマーをHewlett-Packard製5890型カラムオープンを備えた日本分光製JASCO SUPER-200型超臨界流体クロマトグラフに野村化学(株)製 Develosil 100-5シリカゲルカラム (10 mm *o.d.* \times 250 mm) を一本装着して重合度別に分別した。分離条件をTable 3-2に示す。

Table 3-2 SFC separation conditions of *it*- and *st*-PMMA-OHs ^{a)}

Polymer	<i>st</i> -PMMA-OH			<i>it</i> -PMMA-OH
CO ₂ flow rate ^{b)} (mL min ⁻¹)	9.0 – 8.0	8.2 – 7.7	9.0	9.0
CH ₃ OH flow rate (mL min ⁻¹)	1.5 – 2.5	1.8 – 2.3	1.88	1.8
Initial column temp. ^{c)} (°C)	100	100	70	80
<i>DP</i> range of effective separation (mer)	5 – 16	10 – 23	22 – 50	9 – 50

^{a)} Sample amount injected was 25 mg.

^{b)} “9.0 – 8.0” means the initial and final flow rates. The gradient was made over 30 min period.

^{c)} Cooling rate of column temperature, 1.0 °C min⁻¹

3・2・5 SEC－差圧粘度計

SEC－差圧粘度計（SEC－DV）による固有粘度 $[\eta]$ の測定はVISCOTEK社製model 110差圧粘度計と東ソー製LS-8000光散乱検出器に内蔵の示差屈折計（RI）を用いて行った。差圧粘度計とRI検出器との応答強度の比（ S_{DV} / S_{RI} ）は $[\eta]$ に比例するので、 $[\eta]$ が既知の試料を用いて比例定数を決定すれば、 S_{DV} / S_{RI} から $[\eta]$ を求めることができる。Ubbelohde型粘度計を用いて、THF中40 °CでのPMMA（ $M_n = 22700$, $M_w/M_n = 1.26$, $mm / mr / rr = 0 / 11 / 89$ ）の固有粘度 $[\eta]$ をあらかじめ求め（ $[\eta] = 0.161 \text{ dL g}^{-1}$ ）、SEC－DV測定の校正に用いた。

3・3 結果と考察

3・3・1 立体規則性分枝を持つ3-*star*-PMMAの合成

三官能性の酸クロリドである1,3,5-BTCを用いてピリジン存在下、THF中25 °Cで*it*-ならびに*st*-均一PMMA-OHをカップリングさせ、立体規則性分枝を持つ星型PMMAを合成した。結果をTable 3-3に示す。

Table 3-3 Preparation conditions of uniform 3-*star*-PMMA

Polymer	1,3,5-BTC ^{a)}	Pyridine	THF	Yield ^{b)}	
[<i>DP</i>]	mg (μmol)	mg (μmol)	mg (μmol)	mL	%
<i>it</i> -PMMA-OH [16]	18.7 (10.9)	1.47 (5.43)	4.3 (54.3)	0.36	28
<i>it</i> -PMMA-OH [26]	22.0 (8.10)	1.13 (4.17)	3.2 (40.6)	0.27	10
<i>it</i> -PMMA-OH [33]	27.4 (8.01)	1.11 (4.08)	3.2 (40.7)	0.27	12
<i>st</i> -PMMA-OH [16]	18.2 (10.6)	1.45 (5.35)	4.1 (52.1)	0.34	33
<i>st</i> -PMMA-OH [26]	23.9 (8.78)	0.80 (2.96)	3.5 (44.0)	0.30	19
<i>st</i> -PMMA-OH [33]	23.8 (6.96)	0.95 (3.50)	2.8 (34.9)	0.23	26

a) 1,3,5-benzenetricarobonyl trichloride.

b) Yield of 3-*star*-PMMA calculated from the SEC curve.

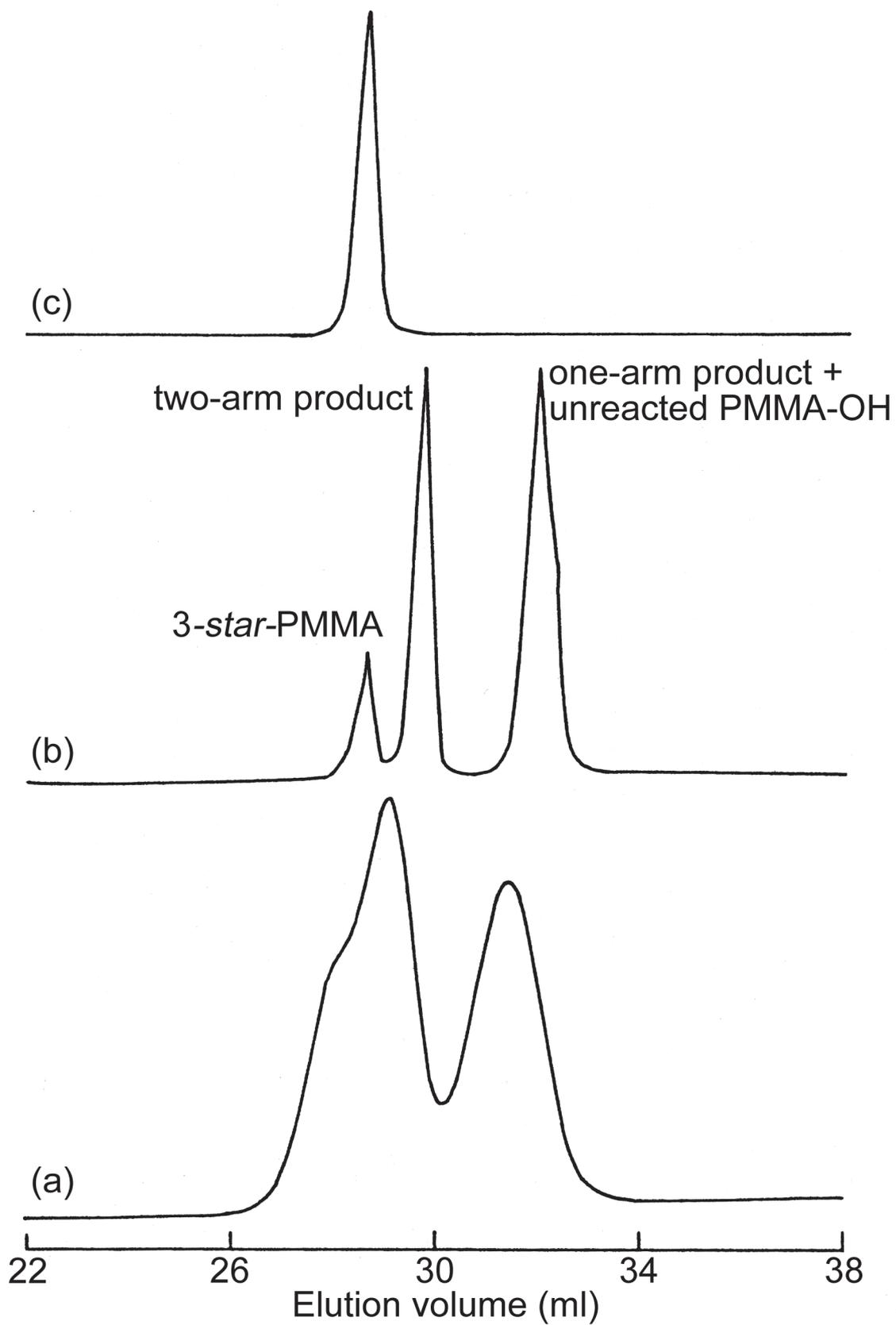


Figure 3-2 SEC curves of (a) the reaction mixture of non-uniform *st*-PMMA-OH (*st*#2 in Table 3-1) and 1,3,5-BTC, (b) the reaction mixture of uniform *st*-PMMA-OH ($DP=26$) and 1,3,5-BTC, and (c) uniform 3-*star-st*-PMMA isolated from (b).

Figure 3-2(b)に $DP = 26$ の均一 st -PMMA-OHを用いた場合の反応混合物のSEC曲線を示した。比較のために分布を有する st -PMMA-OH (Table 3-1の st -#2) を用いて同様の反応を行った場合のSEC曲線を(a)に併せて示した。溶出体積の小さい順に、3- $star$ - st -PMMA、2本鎖のブロックPMMA、1本鎖の生成物からなり、均一ポリマーを用いた場合のSEC曲線は各成分がほぼベースラインまで分離されていることがわかる。1本鎖の生成物のピークには高溶出体積側に肩がみられるが、これは未反応のPMMA-OHおよび原料に少量含まれる未官能化PMMAによるものと思われる。3- $star$ - st -PMMAはSECによる分取で単離でき、(c)に示すように均一3- $star$ - st -PMMAを与えた。分子量分布のあるポリマーを用いた場合には(a)のように3- $star$ - st -PMMAと2本鎖ブロックPMMAのピークが大きく重なり合っているため、SECによる3- $star$ -ポリマーの分取・精製は困難である。

3・3・2 均一立体規則性3- $star$ -PMMAの溶液物性

ベンゼンやクロロホルムのような良溶媒中では it -PMMAは st -PMMAよりも流体力学的体積の大きいことが報告されている[18]。均一PMMAを用いて流体力学的体積に与える立体規則性の影響も検討され、THF中40 °Cでは $DP = 50$ の均一 it -PMMAは同じ重合度の均一 st -PMMAよりも流体力学的体積が大きいことがSEC測定で明らかにされている[19]。

得られた3- $star$ -PMMAと2本鎖のブロックPMMAと1本鎖の副生成物、均一PMMA-OH、均一直鎖PMMAのTHF中40 °Cでの固有粘度 $[\eta]$ をSEC-DVを用いて測定した。3- $star$ - it -PMMAおよび3- $star$ - st -PMMAの $[\eta]$ を分子量に対して両対数プロットした結果をFigure 3-3と3-4に示す。 $[\eta]$ の値は3回の測定の平均値を用いた。通常、星型ポリマーなどの分岐ポリマーは溶液中で同じ分子量の鎖状ポリマーよりもコンパクトな形態をとることが知られており[20]、SECなどの方法ではその分子量を決定することは困難である。本研究で用いた3- $star$ - it -PMMAおよび3- $star$ - st -PMMAはプレポリマーに均一PMMA-OHを用いており、核となるユニットの化学構造も明確で、それぞれの分子量から容易かつ正確に星型ポリマーの分子量が特定できることも特筆すべき点である。

3- $star$ - st -PMMAの $[\eta]$ の値は、相当する3- $star$ - it -PMMAの値よりも小さい。これは流体力学的体積が小さいことを示しており、前述の直鎖均一PMMAの結果と同じ傾向を示した。

直鎖均一PMMAならびに1本鎖のPMMAの $[\eta]$ の値を用いてMark-Houwink-桜田の式 ($[\eta]=KM^a$) の式が成立していると仮定した場合の係数および指数は、 st -体の

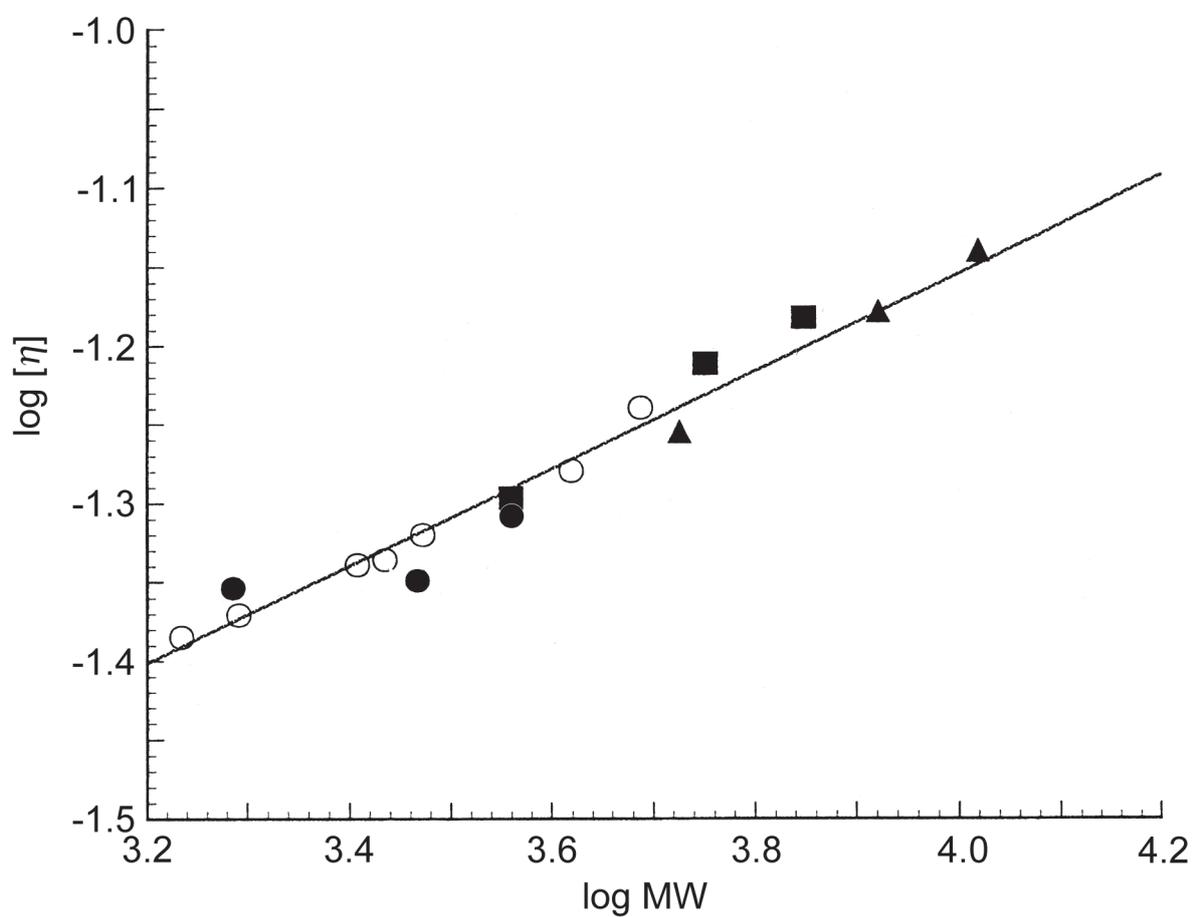


Figure 3-3 $\log [\eta] - \log (\text{MW})$ relationships for uniform 3-*star-st*-PMMA and linear uniform *st*-PMMA.

○: linear PMMA, ●: 1-arm product, ■: 2-arm product, ▲: 3-*star-st*-PMMA.

Solid line represents Mark-Houwink-Sakurada's equation,

$[\eta] = 4.2 \times 10^{-3} (\text{MW})^{0.308}$, determined from values of uniform linear *st*-PMMA.

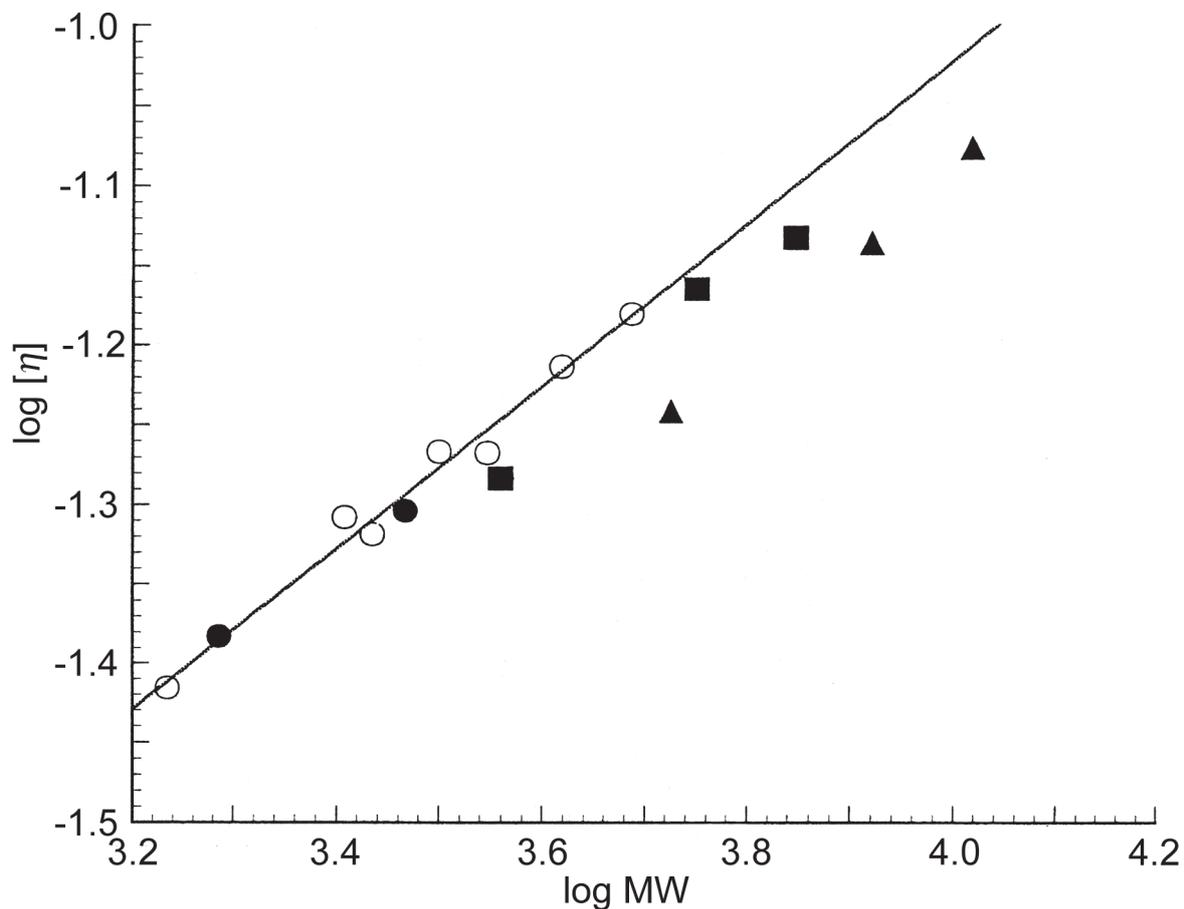


Figure 3-4 $\log [\eta] - \log (\text{MW})$ relationships for uniform 3-*star-it*-PMMA and linear uniform *it*-PMMA.

○: linear PMMA, ●: 1-arm product, ■: 2-arm product, ▲: 3-*star-st*-PMMA.

Solid line represents Mark-Houwink-Sakurada's equation,

$[\eta] = 8.7 \times 10^{-4} (\text{MW})^{0.509}$, determined from values of uniform linear *it*-PMMA.

場合、 $K = 4.2 \times 10^{-3}$ 、 $a = 0.308$ 、*it*-体の場合、 $K = 8.7 \times 10^{-4}$ 、 $a = 0.509$ であった。

3-*star-st*-PMMAの $[\eta]$ はこの分子量領域では直鎖PMMAの $[\eta]$ とほとんど変わらない (Figure 3-3) が、3-*star-it*-PMMAの場合には直鎖PMMAに比べて著しく $[\eta]$ の値が低下し、分岐の効果が明瞭に認められた (Figure 3-4)。

ZimmとKilbは同一分子量の分岐ポリマーと直鎖状ポリマーの $[\eta]$ の比、

$g_\eta = [\eta]_{\text{branched}} / [\eta]_{\text{linear}}$ が次式で示されることを報告している[21]。

$$g_\eta = (2/f)^{3/2} [0.390(f-1) + 0.196] / 0.586$$

ここで f は分岐の数を示す。この式では、ポリマーは均一で長いフレキシブルな非摂動状態の分岐を持つものとされている。 $f = 3$ に相当する g_η の値は0.907となる。

3-*star-it*-PMMAならびに3-*star-st*-PMMAの g_η の値をTable 3-4に示した。

前述のように3-*star-st*-PMMAはほぼ直鎖*st*-PMMAと同様の粘度挙動を示し、 g_η 値は1に近い。一方、3-*star-it*-PMMAでは、分岐の重合度の増加にともなわずかに g_η 値は増大し、 $DP = 33$ で $g_\eta = 0.89$ とほぼ計算値に近い値を示した。Mark-Houwink-桜田の式の指数 a は通常、0.5~1程度の値になり、ポリマーが溶液中でGauss鎖とみなせる場合には0.5となることが知られている[22]。 a 値は分子量にも依存し、溶媒や測定温度にもよるが、分子量が数万以下の比較的低分子量の領域では、高分子量領域と比べて a 値が小さくなることが報告されている[23、24]が、*it*-PMMAの a 値は0.509とGauss鎖に近い値を示していることから、比較的低分子量の星型ポリマーであるにも関わらず、理論値との良い一致を示したのであろう。一方、*st*-PMMA鎖はこの条件下ではGauss鎖として扱うことができない。山川らによる「らせんみみず鎖モデル」を用いた*it*-とアタクチック(*at*-)PMMAの溶液中での分子形態の検討によると、*it*-PMMAは*at*-PMMAよりも分子鎖が比較的伸びた形態をとるといわれている[25]。本研究での*st*-PMMAが*it*-PMMAに比べて分子鎖が収縮した形態をとっているために分岐の効果が明瞭には観測されなかったものと思われる。

Table 3-4 g_η values of uniform regular 3-*star*-PMMA with *it*- and *st*- arms of different DP s.

DP of arm	g_η ^{a)}	
	<i>st</i> -	<i>it</i> -
16	0.97	0.84
26	1.00	0.87
33	1.00	0.89

^{a)} $g_\eta = [\eta]_{\text{branched}} / [\eta]_{\text{linear}}$. Theoretically expected value, 0.907.

3・3・3 立体規則性分枝を持つ「不規則性」3-*star*-PMMAの合成

序論でも述べたように、分子量分布を持つプレポリマーから星型ポリマーを合成した場合、プレポリマーの分子量分布が星型ポリマーの分子内で分枝の長さの分布として組み込まれてしまい、結果として分子量と分枝の長さとの対応が失われる。このような分枝の長さの「不規則性」が星型ポリマーの溶液物性に与える影響を検討するために、重合度の異なる2種類の分枝をもつ均一3本鎖星型PMMAを合成した。前節で用いた $DP = 26$ の「規則性」の均一3本鎖星型PMMA ($26 \times 3 = 78$ MMAユニットを1分子中に有する)と分子量を同一にするために、 $DP = 31$ の分岐を2本、 $DP = 16$ の分岐を1本有する星型ポリマーの合成を計画した。このようなポリマーを以後、3-*star*-[16,31,31]と表記する。

均一-*st*-PMMA-OHの16量体と31量体の1:2混合物をピリジン存在下THF中25 °Cで1,3,5-BTCと6日間反応させた。生成物には3-*star*-PMMAだけでも*star*-[16,16,16]、*star*-[16,16,31]、*star*-[16,31,31]、*star*-[31,31,31]の4種が存在しうるため、SECによる分別はほぼ不可能である。そこでSFCによる分離を試みたところFigure 3-5に示すようにMMAユニット数の違いによる分離が達成された。ピークの帰属は溶出順から図中に示したように決定し、目的物の*star*-[16,31,31]を分取した¹H NMRで構造を確認し、平均の DP を求めたところ、予想される26に一致した。

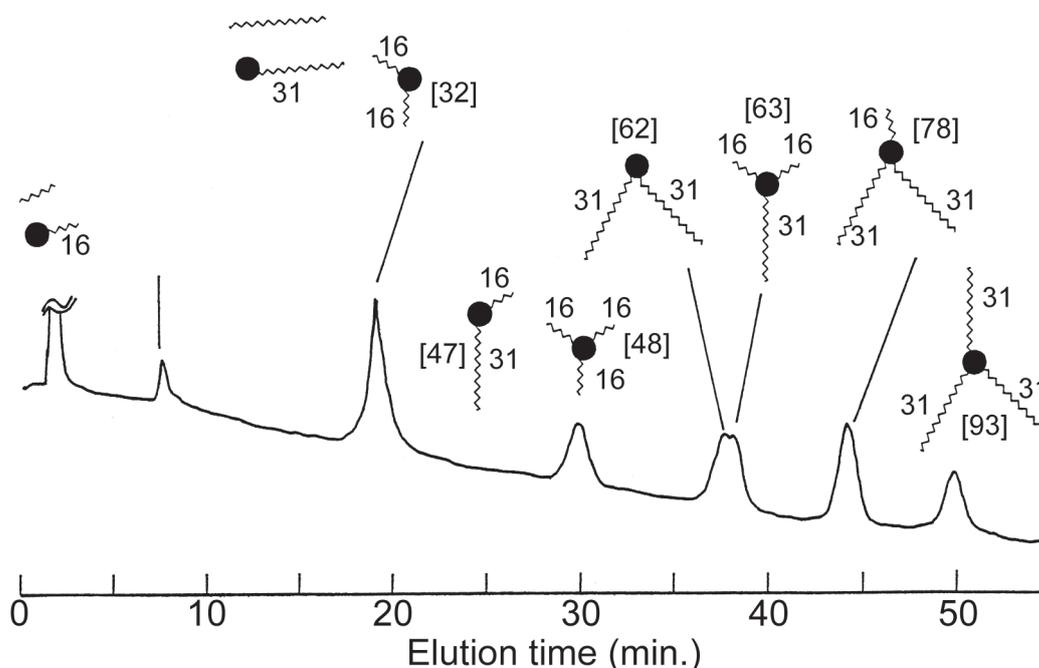


Figure 3-5 SFC curve of the reaction mixture of uniform *st*-PMMA-OHs with DP of 16 and 31 in 1 : 2 ratio with 1,3,5-BTC. Figures in brackets represent total number of MMA unit, and figures without brackets the DP of arm. Closed circle (●) represents the aromatic core group.

THF中40 °CでSEC-DVを用いて得られた $star-[16,31,31]$ と $star-[26,26,26]$ の固有粘度 $[\eta]$ を測定した。結果をFigure 3-6に示す。 $star-[16,31,31]$ の $[\eta]$ は 6.83 ± 0.07 ($\times 10^{-2} \text{ dL g}^{-1}$) と $star-[26,26,26]$ の値 (6.55 ± 0.07 ($\times 10^{-2} \text{ dL g}^{-1}$)) よりも4%程度大きい。一方、溶出体積は $star-[26,26,26]$ より $star-[16,31,31]$ の方が明らかに小さい。これらの結果はともに $star-[16,31,31]$ の溶液中での広がりが $star-[26,26,26]$ よりも大きいことを示唆している。観測された粘度の差異は微小なものであるが、均一ポリマーを用いることでSECの溶出体積に明確な差異を見出すことができた。このような微小な差を構造の差異と関連付けて議論することは、分子量が完全に同一の試料を提供できる本手法を用いて初めて可能になったものである。

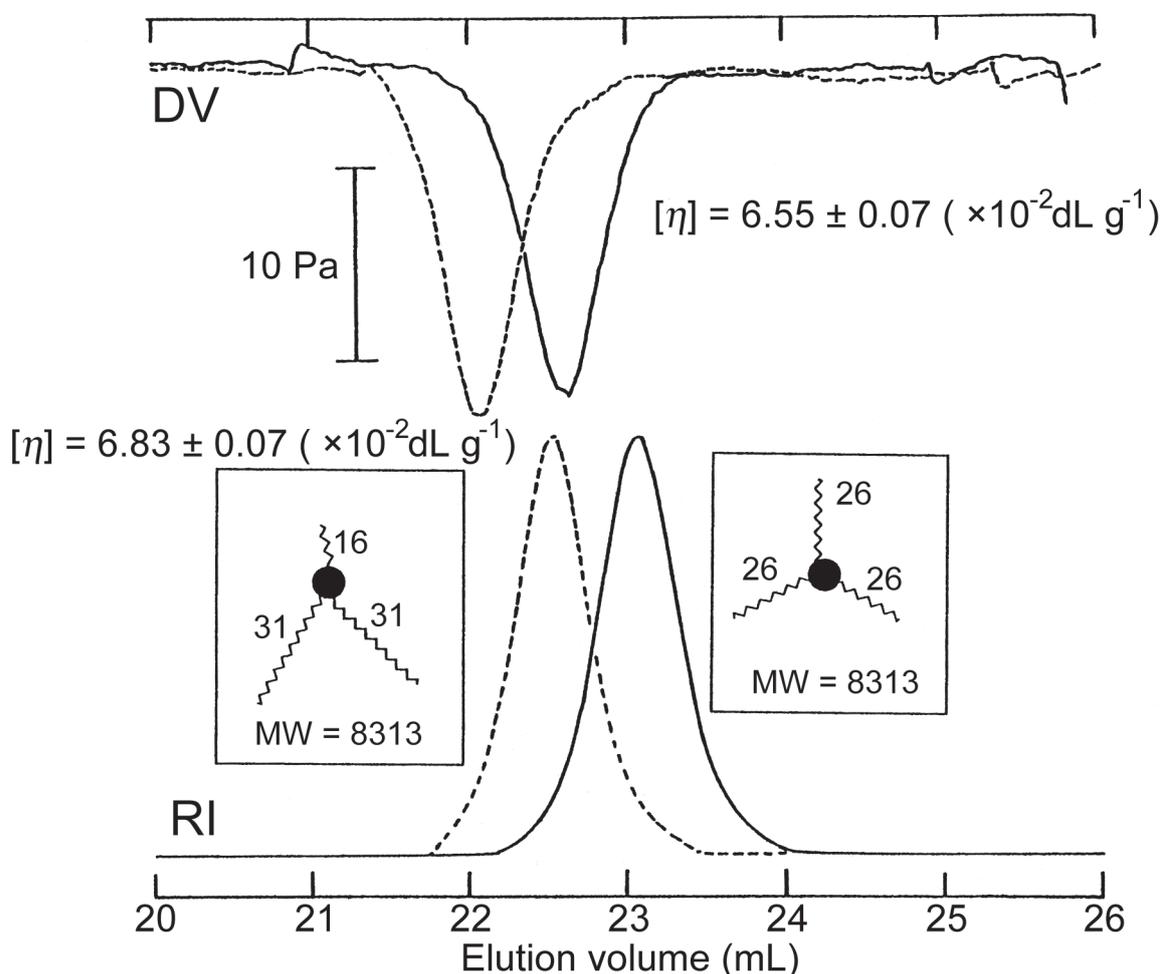


Figure 3-6 SEC curves, detected with RI and differential viscometric (DV) detectors measured in THF at 40 °C, of regular (solid line) and irregular (broken line) 3-*star-st*-PMMA, whose *MW*s in total and *DP*s in each branches are indicated in the figure. The differences in elution volumes in RI- and DV-detected chromatograms are due to the time lag existing between the detectors.

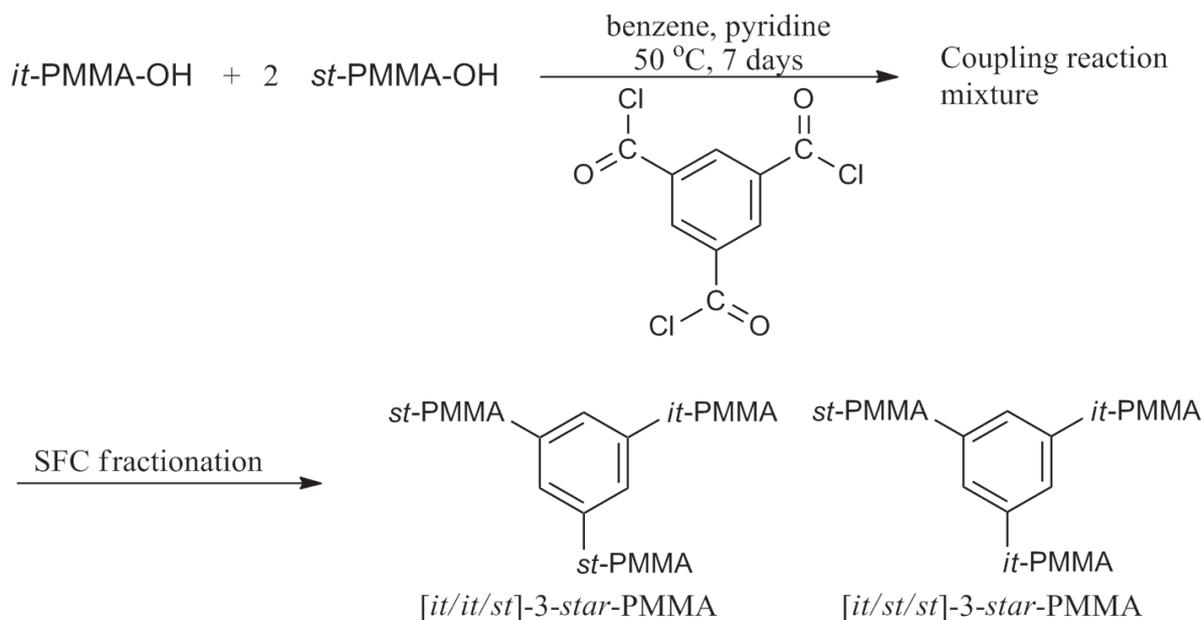
3・3・4 三本鎖ステレオスターPMMAの合成とそのステレオ コンプレックス形成

第2章で一分子中に *it*-PMMAブロックと *st*-PMMAブロックを有する均一ステレオブロックPMMAがアセトン中で分子間のみならず分子内でもステレオコンプレックスを形成することを示した。*it*-PMMA分枝と *st*-PMMA分枝を有する星型ポリマー、「ステレオスターPMMA^{注)}」は、分子内でのステレオコンプレックス生成が期待される。本章で扱う3本鎖ステレオスターPMMAでは、一分子中の *it*-PMMA鎖と *st*-PMMA鎖の数が1:2または2:1となり、立体規則性の組成の異なるステレオスターPMMAが存在する。PMMAのステレオコンプレックスの組成に関しては、これまで様々な議論がなされており、結晶中では *it*-PMMA: *st*-PMMA比が1:2のモデルが妥当とされているが、溶液中での組成についてはなお確定していない。均一ステレオスターPMMAでは分子レベルで組成が明確に規定されており、このような問題の理解に有用と思われる。

3・3・4・1 ステレオスターPMMAの合成と単離

ステレオスターPMMAは、前節の3-*star*-PMMAの合成法に倣い、*it*-PMMA-OHおよび *st*-PMMA-OHからScheme 3-2にしたがって合成した。この反応ではScheme 3-2に示す3-*star*-PMMAの他にも [*it/it/it*]-3-*star*-PMMA、 [*st/st/st*]-3-*star*-PMMAが生成するので、4種類の3-*star*-PMMAが含まれる。この他にも3種類の二本鎖PMMAと2種類の一本鎖PMMAと未反応のPMMA-OHが含まれている。Figure 3-7には、 $DP = 32$ の *it*-および *st*-PMMA-OHを用いた反応混合物のSFCクロマトグラムを示した。上述の成分すべてが分離されており、SFCを用いると分子量（分岐の数）だけではなく、枝の立体規則性によっても生成物を分離可能であることを示している。図中に示した各ピークの帰属は、分子量から考えられる溶出順と *it*-および *st*-PMMA-OHの仕込み比 ($st- / it- = 2 / 1$) から計算したピーク強度で推定し、各フラクションを分取・精製したのち¹H NMRで確認を行った。

注) 非鎖状ポリマーの命名法規則[17]で三本鎖の星型PMMAは3-*star*-PMMAと表記される。ここでは分岐鎖の立体規則性を示すため、 [*it/it/st*] という表記を用いる。すなわち、 *it*-PMMA分岐を2本、 *st*-PMMA分岐を1本有する三本鎖星型PMMAは、 [*it/it/st*]-3-*star*-PMMAと表記される。このような一分子中に *it*-分岐鎖と *st*-分岐鎖を有する星型ポリマーを表記する述語はいまだ定められていないが、本節では表題に示すようにステレオブロックポリマーとの類推で、構造の特徴が想像しやすい「ステレオスターポリマー」という語を用いる。



Scheme 3-2 Preparation of stereostar PMMAs

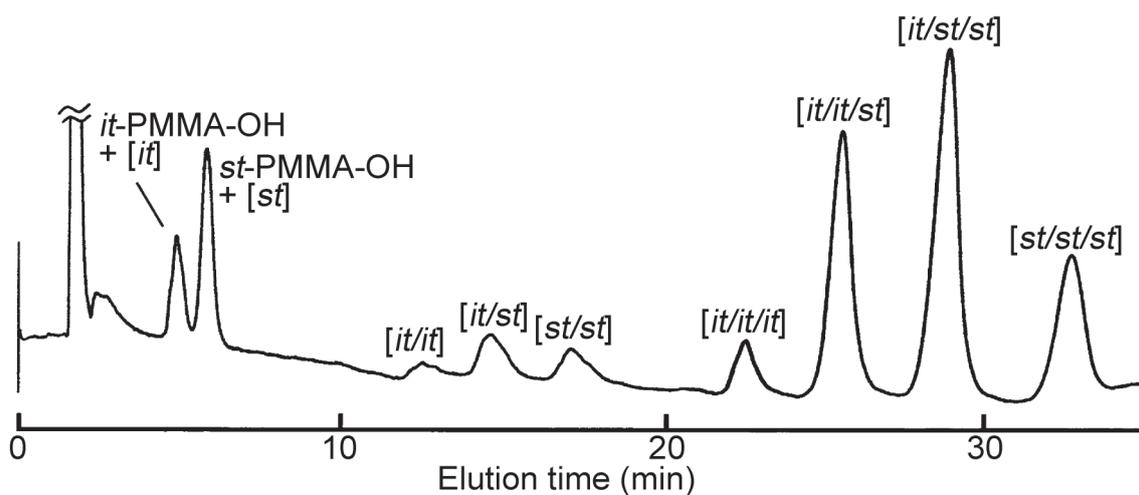


Figure 3-7 SFC curve of the reaction mixture of uniform *it*- and *st*-PMMA-OHs ($DP = 32$) with 1,3,5-BTC.

SFC conditions; Eluents: CO_2 : $7.0\ \text{mL min}^{-1}$, CH_3OH : $3.0\ \text{mL min}^{-1}$; Column temperature; initial temperature: $90\ ^\circ\text{C}$, rate of cooling: $1.0\ ^\circ\text{C min}^{-1}$, Detector: UV(220 nm).

Figure 3-8にSFCで単離・精製した4種類の均一3-*star*-PMMAのNMRスペクトルを示す。最上段のものは-CH₂-シグナルのAB-型四重線の分裂から、*it*-PMMA分岐からなる3-*star*-PMMA、同様に最下段のスペクトルは-CH₂-シグナルがほぼ単一線であることから*st*-PMMA分岐からなる3-*star*-PMMAであることがわかる。中段の2つは*it*-分岐と*st*-分岐をともに有するステレオスターPMMAであり、-CH₂-、 α -CH₃ならびに-OCH₃領域にみられる立体規則性で分裂したシグナル強度比から、組成を決定した。

これらの3-*star*-PMMAは分岐末端に開始剤 (*t*-C₄H₉Li または *t*-C₄H₉MgBr) に由来する *t*-C₄H₉-基を有する。Figure 3-8の右側に *t*-C₄H₉-基の部分拡大したスペクトルを示した。 *t*-C₄H₉-基のシグナルは結合したPMMA鎖の立体規則性を反映して2本に分裂しており、このことから各星型PMMAの分岐の種類と数を確認することができる。星型PMMAの *m* 2 連子と *r* 2 連子の含量を図中に示した。括弧内には *it*-および *st*-PMMAの2 連子の含量 (*it*-PMMA: $m = 0.975$, $r = 0.025$, *st*-PMMA: $m = 0.060$, $r = 0.940$) から求めた計算値を示した。例えば [*it*/*it*/*st*]-3-*star*-PMMAの場合 $m = (0.975 \times 2 + 0.060) / 3 = 0.67$, $r = (0.025 \times 2 + 0.940) / 3 = 0.33$ と求められる。実測値は計算値との間にはわずかながらずれがある。これはSFC分取の際に直前の溶出ピークのテーリング成分が混入したためと思われる。再度の分取で純度の向上は可能ではあるが、このままでもこの先の実験には十分な純度であること、な

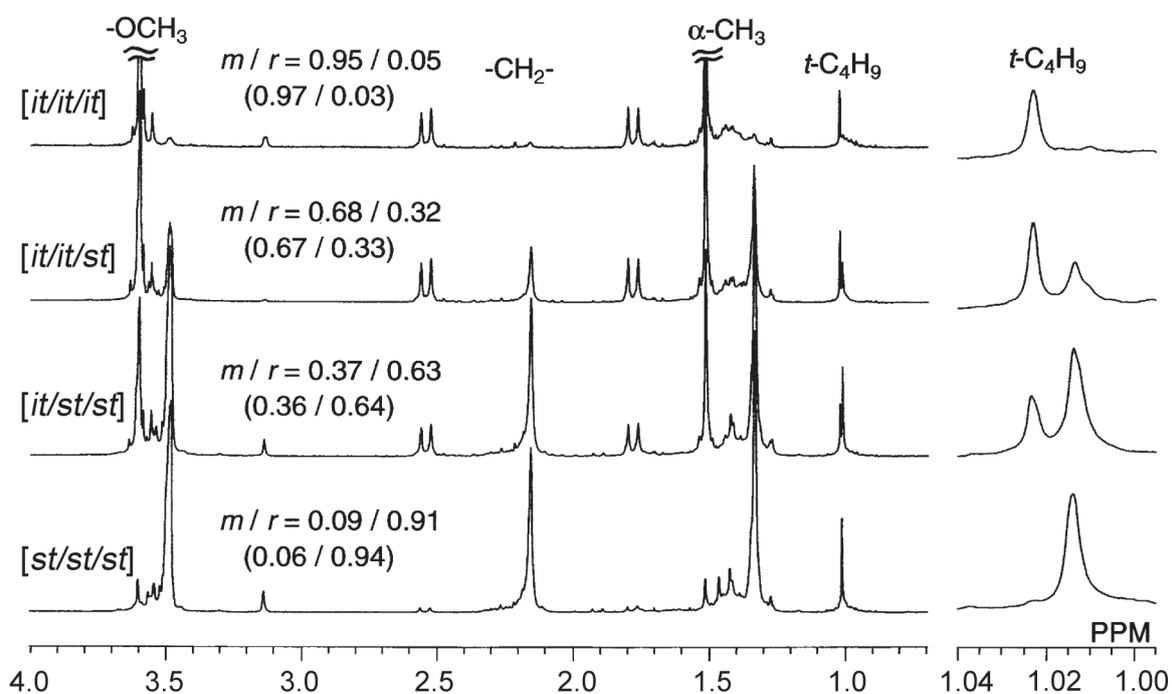


Figure 3-8 400 MHz ¹H NMR spectra of uniform stereostar PMMAs with an arm *DP* of 32 measured in benzene-*d*₆ at 75 °C. The expanded spectra of terminal *t*-C₄H₉ group signals are shown on the right side.

らびに、原料と生成物の立体規則性の比較から評価した不純物の量は3%程度であった。SFCの分取時のサンプル量のロスが比較的大きいことを考え、この試料で実験を行った。

同様にして $DP = 37$ および 42 の均一-PMMA-OHを用いてステレオスターPMMAを合成した。各DPにおける4種類の3-*star*-PMMA、 $[it/it/it]$ 、 $[it/it/st]$ 、 $[it/st/st]$ 、 $[st/st/st]$ の生成比をSFC溶出曲線のピーク強度比より求めた。仕込み比から計算した値とともにTable 3-5に示した。 DP が 42 の場合、実測値と計算値はほぼ一致した。この重合度では it -PMMA-OHと st -PMMA-OHにはほとんど反応性に差がないことを示している。しかし、重合度が小さくなると($DP = 32$)、 $[it/st/st]$ と $[st/st/st]$ の生成量が計算値よりも少なくなった。重合度の小さい領域では st -PMMA-OHよりも it -PMMA-OHの方が反応性が高いことが示唆される。 1H ならびに ^{13}C NMRにおけるスピン-格子緩和時間($^1H-T_1$ 、 $^{13}C-T_1$) [26]およびガラス転移温度の差[27]が示すように st -PMMA鎖と it -PMMA鎖とでは it -PMMA鎖の方が主鎖の運動性が高く、その差は重合度の増大にともなって減少する。Table 3-5にみられる反応性の差も、この主鎖の運動性の差に起因するものであると思われる。

Table 3-5 DP dependence of the product distribution in the preparation of stereoregular uniform 3-*star*-PMMA

DP	$st- / it-^a)$		Relative product ratio ^{b)}			
			$[it/it/it]$	$[it/it/st]$	$[it/st/st]$	$[st/st/st]$
32	1.74	Obsd	1.0	5.0	7.5	3.4
		(Calcd)	(1.0)	(5.2)	(9.1)	(5.3)
37	1.97	Obsd	1.0	5.6	10.4	6.5
		(Calcd)	(1.0)	(5.9)	(11.6)	(7.6)
42	2.01	Obsd	1.0	6.0	12.1	8.9
		(Calcd)	(1.0)	(6.0)	(12.2)	(8.2)

^{a)} Feed ratio of it -PMMA-OH(end functionality =0.86) and st -PMMA-OH (end functionality = 0.86).

^{b)} Estimated from peak areas in SFC chromatograms.

3・3・4・2 ステレオコンプレックス形成

ステレオコンプレックス形成溶媒であるアセトン中で立体規則性のPMMA鎖の比が異なる2種類の均一ステレオスターPMMA、 $[it/it/st]-3-star$ -PMMAならびに $[it/st/st]-3-star$ -PMMA、のコンプレックス形成をSECを用いて検討した。Figure 3-9に2種類の $DP = 32$ のステレオスターPMMAの $0 \sim 30^\circ\text{C}$ でのSEC曲線を示した。 $[it/it/st]-3-star$ -PMMAは 0°C では2つの大きなピーク (B, C) と高分子量側に小さいピーク (A) を示した。温度の上昇に伴ってピークAとCの強度は減少し、 20°C でほぼ消失した。 20°C 以上でも観測されるピークBはステレオスターPMMAの分子量(10,117)に相当し、コンプレックスを形成していない成分と思われる。高分子量側にみられたピークAは分子間でのコンプレックス形成に伴う2量体によるものである。星型ポリマーの場合も、第2章で述べたステレオブロックPMMAの場合と同様に、分子内でステレオコンプレックスを形成した場合、その流体力学的体積の減少が予想される。コンプレックスを形成していない成分 (ピークB) よりも低分子量側にみられたピークは流体力学的体積がより小さいことから、 $[it/it/st]-3-star$ -

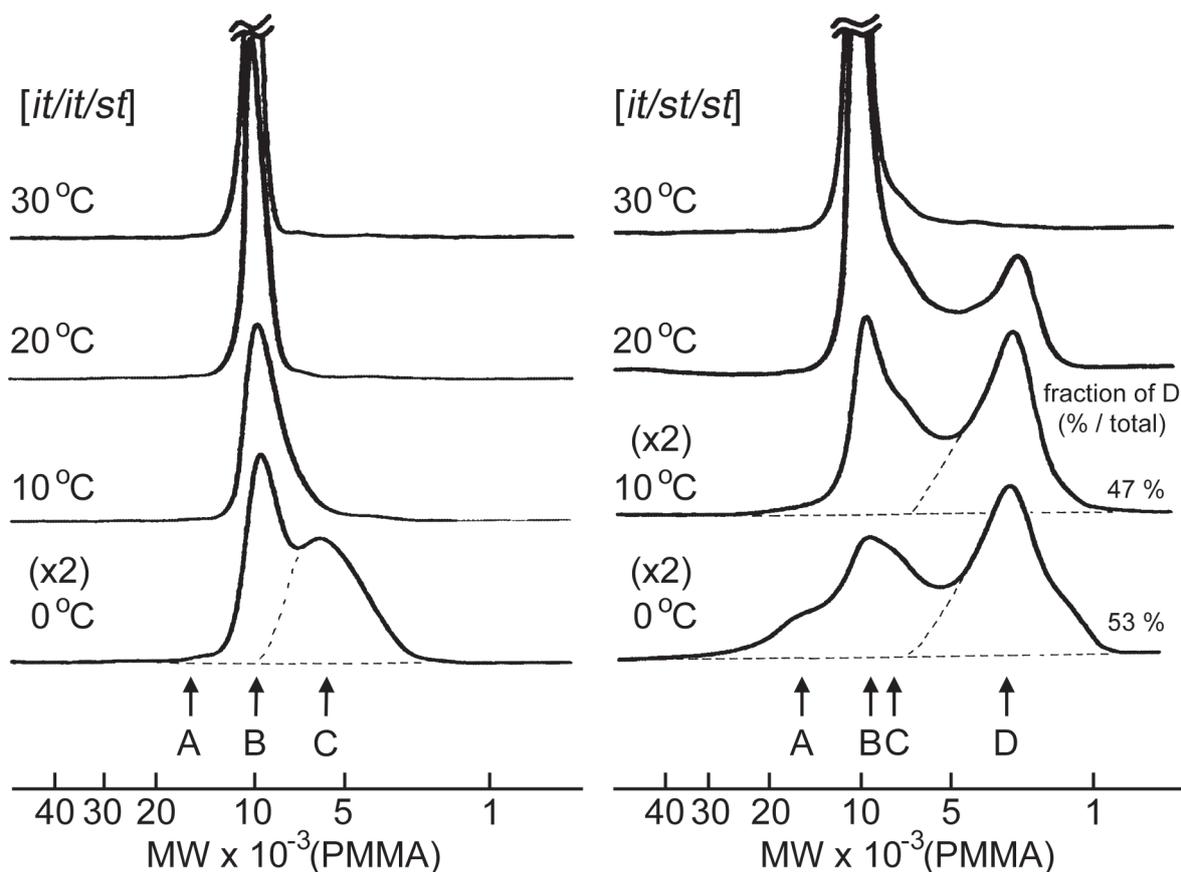


Figure 3-9 SEC curves of uniform stereostar PMMAs with an arm DP of 32 measured in acetone at various temperatures. Left: $[it/it/st]-3-star$ -PMMA; right: $[it/st/st]-3-star$ -PMMA. Sample concentration: 1.0 g L^{-1}

PMMA分子の中の*it*-PMMA分枝鎖と*st*-PMMA分枝鎖が分子内で会合したコンプレックスによるものと思われる。

一方、 $[it/st/st]-3-star$ -PMMAの0 °CでのSEC曲線では2つのピーク (B, D) と2つの小さなピーク (A, C) が見られる。温度の上昇にともなってピークBのみが、その強度を上昇させ、高温でも消失しないことと、溶出位置が単体のステレオスターの分子量に相当することから、 $[it/it/st]$ の場合と同様にピークBはコンプレックスを形成していない成分によるものである。最も高分子量側に見られ、10 °Cでほぼ消失するピークAも $[it/it/st]$ の場合と同様に分子間ステレオコンプレックスによる2量体のピークと帰属できる。ピークCとDはともにコンプレックスを形成していない成分 (ピークB) よりも小さい流体力学的体積を有していることより、いずれも分子内コンプレックスによるものと思われる。 $[it/it/st]-3-star$ -PMMAでは分子内コンプレックスのピーク(ピークC)は10 °Cでほぼ消失するが、 $[it/st/st]-3-star$ -PMMAの分子内コンプレックスによるピークCおよびDはともに20 °Cでも観測された。このことは $[it/st/st]-3-star$ -PMMA の分子内コンプレックスが $[it/it/st]-3-star$ -PMMAの分子内コンプレックスに比べてより安定な構造をとっていることを示している。また、ピークDに相当する成分の見かけの分子量は $[it/it/st]$ の分子内コンプレックスのものよりも明らかに小さく、よりコンパクトな形態をとっていることを示唆している。また、ピークDの成分よりも流体力学的体積の大きい成分がわずかならが存在している (ピークCに相当) ことから、 $[it/st/st]-3-star$ -PMMAの分子内ステレオコンプレックスは少なくとも流体力学的体積の異なる2つの成分からなることがわかる。

複数の分子内コンプレックスが生成する可能性として、3本の枝ポリマーのうち2本 (*it*-PMMA鎖と*st*-PMMA鎖) がコンプレックス形成に関与したものと、3本すべてが関与したものが共存することが考えられる。2本のPMMA鎖が分子内コンプレックスを形成した場合に、その流体力学的体積がどの程度減少するかについての知見を得ることを目的に $DP = 35$ の*it*-PMMA鎖と*st*-PMMA鎖を*m*-フェニレン基で結合した均一ステレオブロックPMMAを合成・単離した (手法は第2章の方法に従った)。Figure 3-10に0 °CでのステレオブロックPMMA、2種類のステレオスターPMMA ($DP = 32$) のSEC曲線を示した。ステレオブロックPMMAのSEC曲線には、コンプレックスを形成していない成分と分子内ステレオコンプレックスに基づく2つのピークがみられた。なお、第2章で述べたヘキサメチレン鎖を連結単位とするステレオブロックPMMAの場合に観測された分子間コンプレックスに相当する高分子量成分はほとんどみられなかった。コンプレックス形成に伴う流体力学的体積の減少の程度を、分子内コンプレックスとコンプレックスを形成していない成分とのみかけの分子量の比、 M_{intra} / M_{non} で評価した。このステレオブロック

PMMAの場合、 $M_{\text{intra}} / M_{\text{non}} = 0.62$ となる。同程度の分子内コンプレックスのピークCを示した。 $[it/it/st]-3\text{-star-PMMA}$ の $M_{\text{intra}} / M_{\text{non}}$ は0.63で上述の値とほぼ一致した。このことから、 $[it/it/st]-3\text{-star-PMMA}$ は、一本の it -PMMA鎖と st -PMMA鎖がコンプレックスを形成し、残り一本の it -PMMA鎖はコンプレックス形成にはほとんど関与していないものと考えられる。一方、 $[it/st/st]-3\text{-star-PMMA}$ の場合に見られる2つの分子内コンプレックスのうち、主として生成したこのステレオスターPMMAに特徴的な流体力学的体積の小さい分子内コンプレックス（ピークD）は、 $M_{\text{intra}} / M_{\text{non}} = 0.31$ と前述の場合よりも明らかに小さい値を示した。ごく少量生成している、より流体力学的体積の大きい分子内コンプレックス（ピークC）の $M_{\text{intra}} / M_{\text{non}}$ は約0.6であり、ステレオブロックの場合とほぼ同じ値を示した。これらの結果は $[it/st/st]-3\text{-star-PMMA}$ の形成する二種類の分子内コンプレックスのうち、流体力学的体積の大きい方（Type-I）は it -PMMA鎖と st -PMMA鎖が一本ずつ関与する1:1のコンプレックスで、もう一方（Type-II）はこれより収縮した構造のものであることが示唆される。ステレオコンプレックスのモノマー単位比が結晶構造で提案されている1:2であるとする、 $[it/st/st]-3\text{-star-PMMA}$ の場合、1分子中で2本の st -PMMA鎖と it -PMMA鎖1本が関与した構造であることが考えられる。一つの可能性は、3本の鎖が相互に絡み合った「三つ編み」状コンプレックス（Type-II (a)）で、もう一つの可能性は1本ずつの it -PMMA鎖と st -PMMA鎖がモノマー単位比1:2でコンプレックスを生成し、コンプレックス形成に関与していない残りの it -

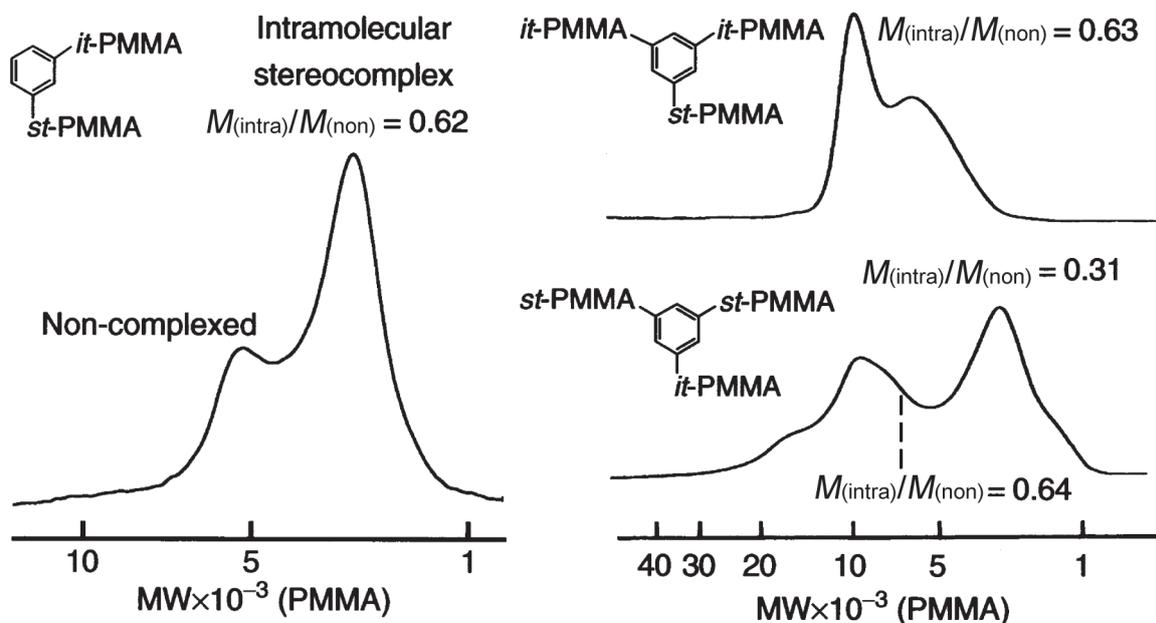


Figure 3-10 SEC curves of uniform stereoblock PMMA with a block DP of 35 (left) and uniform stereostar PMMAs with an arm DP of 32 (right) measured in acetone at 0°C . Sample concentration: 1.0 g L^{-1} .

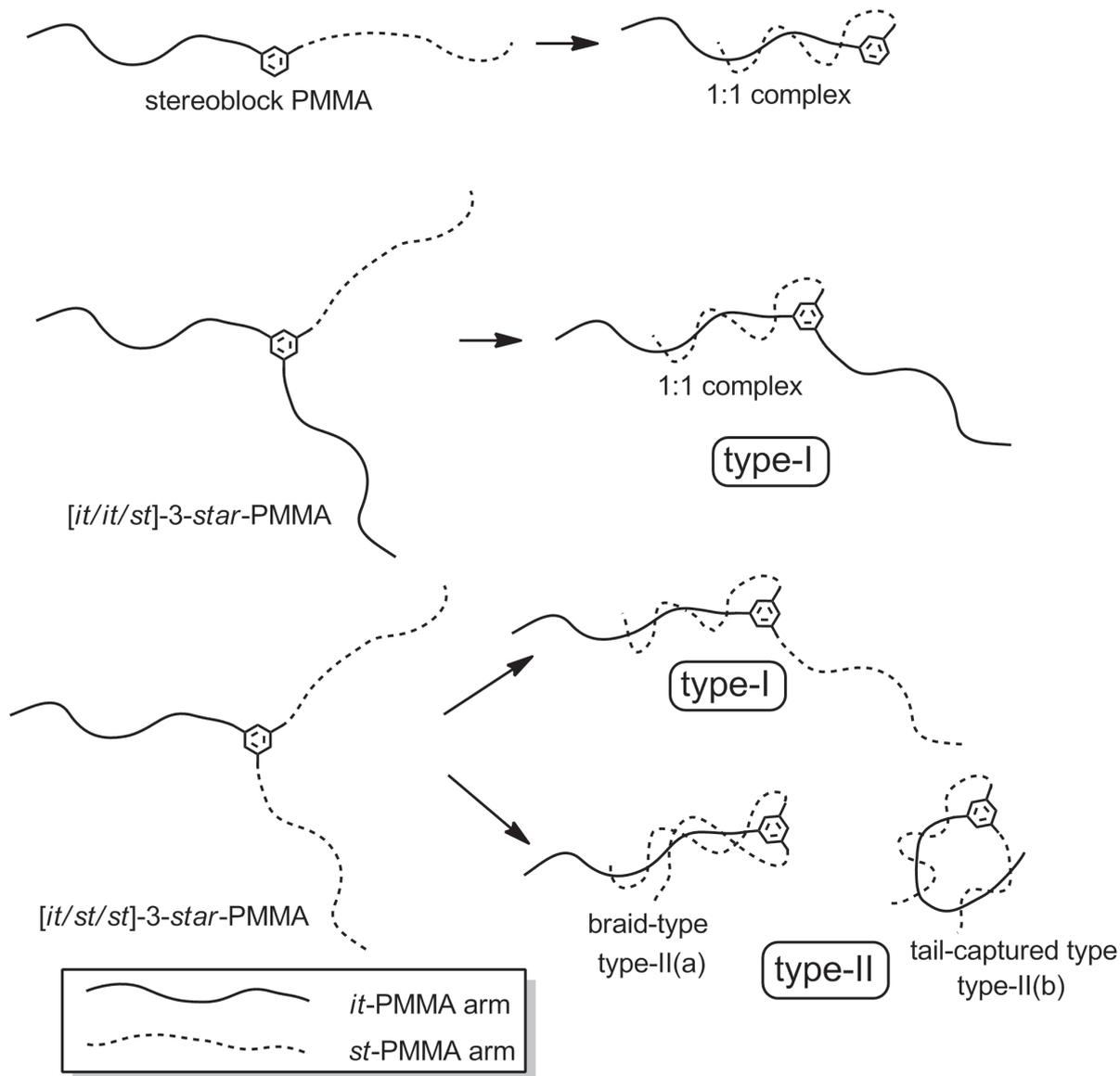


Figure 3-11 Schematic representation of intramolecular stereocomplexes of stereoblock and stereostar PMMAs.

PMMA鎖部分に、2本目の st -PMMA鎖が絡みつくような“tail-captured”型のコンパクトな環状構造 (Type-II (b)) である。これらの模式図をFigure 3-11に示した。また、 $[it/st/st]$ -3- $star$ -PMMAのType-Iのモノマー比1:1のコンプレックスでは、 it -PMMA鎖の半分と、一本の st -PMMA分岐がコンプレックスに関与していないため、これらの部分が分子間コンプレックスを生成するが、 $[it/it/st]$ -3- $star$ -PMMAの場合、残存するのはともに it -PMMA鎖であり、残存分岐間での分子間コンプレックスの形成は起こらない。Figure 3-9の0 °Cにおけるこれら2種のステレオスターPMMAの分子間コンプレックスの生成量の差はこのモデルと矛盾しない。

Figure 3-12には、 $[it/it/st]$ ならびに $[it/st/st]$ -3- $star$ -PMMAのアセトン- d_6 中0、15、40 °Cでの 1H NMRスペクトルを示した。試料濃度はSEC測定と同じ1.0 g L⁻¹で

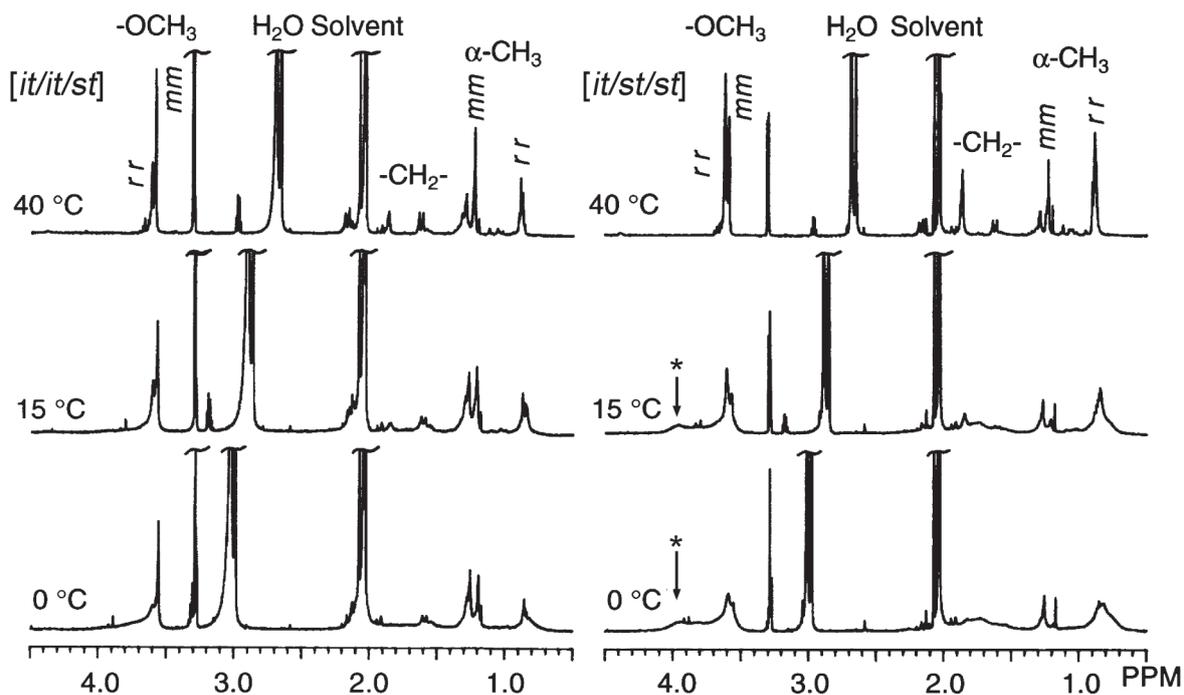


Figure 3-12 500 MHz ^1H NMR spectra of stereostar PMMAs with an arm DP of 32 measured in acetone- d_6 at various temperatures. Left: $[it/it/st]$ -3-*star*-PMMA; right: $[it/st/st]$ -3-*star*-PMMA. Sample concentration: 1.0 g L $^{-1}$.

あり、この条件では大半の分子は一分子で溶解しているものと考えられる。40 °Cでのスペクトルはいずれも分枝の *it*-ならびに *st*-PMMA鎖の単純な重ね合わせであり、PMMAセグメントがほとんど会合していないことを示している。30 °CでのSEC測定の結果 (Figure 3-9) と矛盾しない。測定温度を下げると、すべての吸収が化学シフトの大きな移動を伴わず広幅化した。 $[it/it/st]$ -3-*star*-PMMAよりも $[it/st/st]$ -3-*star*-PMMAでその傾向は顕著であった。ステレオコンプレックス形成条件 (0 °C) では、OCH $_3$ の吸収領域の低磁場側にピークが出現している。 $[it/it/st]$ -3-*star*-PMMAでは3.7 ppm付近に幅の広い吸収が、 $[it/st/st]$ -3-*star*-PMMAではそれに加えてより低磁場側の3.95 ppmにも別のピーク (図中の*印のピーク) が観測された。コンプレックスを形成したPMMAセグメントのOCH $_3$ 基に基づく吸収と考えられる。3.95 ppmにみられる吸収は15 °Cでも観測されており、 $[it/it/st]$ -3-*star*-PMMAのスペクトルでは観測されない。SECの結果 (Figure 3-9) と合わせて考えれば、 $[it/st/st]$ -3-*star*-PMMA のスペクトルで3.95 ppmにみられる吸収が、SECのピークDに相当するコンプレックス、 $[it/it/st]$ -3-*star*-PMMAのスペクトルにみられる3.7 ppm付近の幅の広い吸収がピークCに相当する。主として生成するコンプレックスの構造の差異を反映したシグナルであると考えられる。

より分岐の重合度の大きい ($DP = 42$) $[it/st/st]$ -3-*star*-PMMAを合成・単離し、SEC測定を行った。結果をFigure 3-13に示す。全体的な傾向は $DP = 32$ の $[it/st/st]$ -

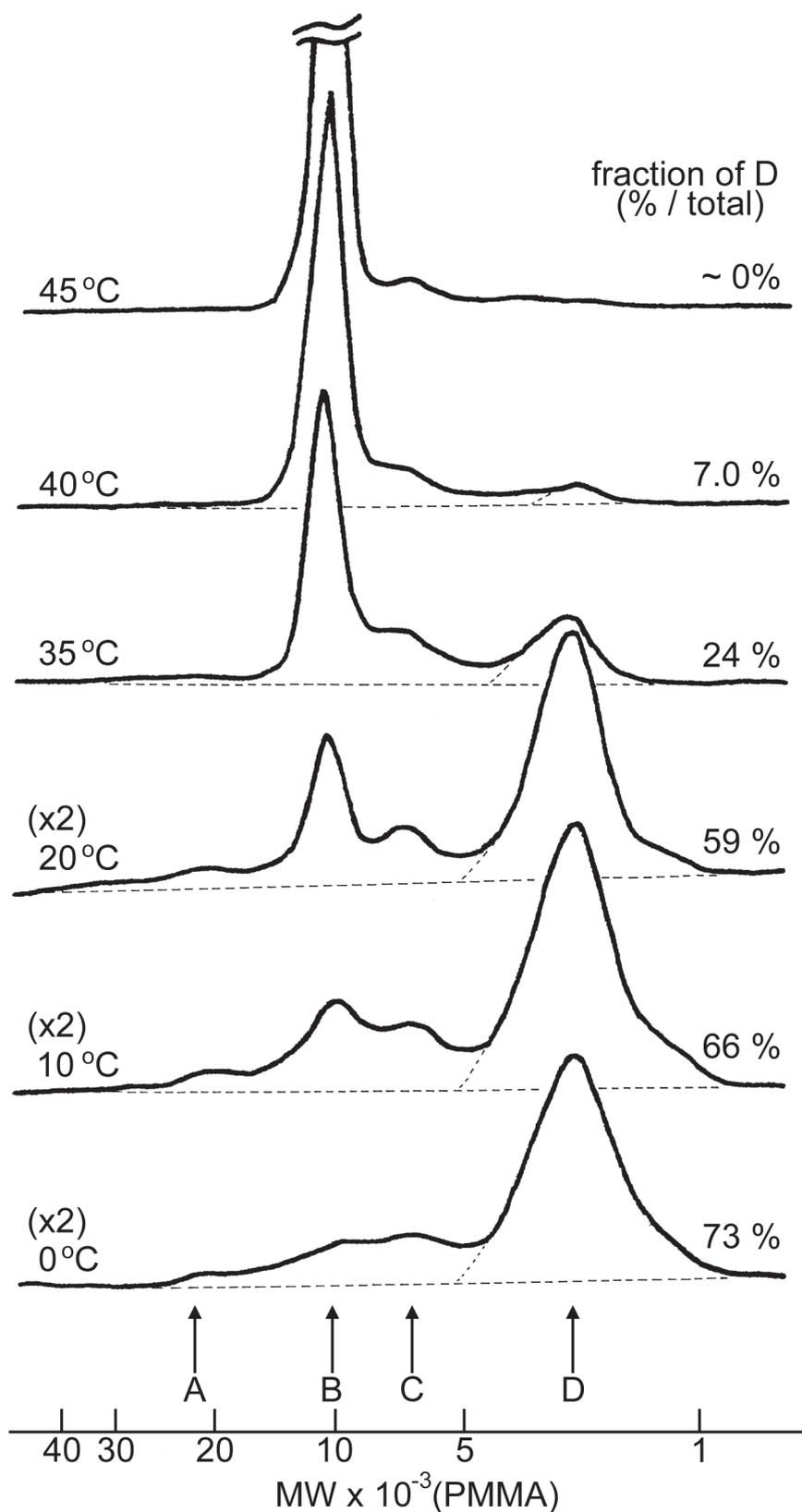


Figure 3-13 SEC curves of uniform $[it/st/st]$ -3-*star*-PMMA with an arm DP of 42 measured in acetone at various temperatures.

Sample concentration: 1.0 g L⁻¹.

3-*star*-PMMA (Figure 3-9) と同様であるが、コンプレックスの安定性は明らかに向上しており、45 °Cにおいても、ごくわずかではあるがコンプレックス由来のピークが見られる。0 °CではType-IIの分子内コンプレックスが主生成物となり生成量は73%に達した ($DP = 32$ の場合は53%)。Type-IIのコンプレックスの含量は温度の上昇にともなって単調に減少したが、Type-Iのコンプレックスは0~40 °Cでほぼ一定量存在していた。Type-Iのみが生成すると考えられる[*it*/*it*/*st*]-3-*star*-PMMAのコンプレックス生成量の温度変化を[*it*/*st*/*st*]-3-*star*-PMMAの結果と合わせてFigure 3-14に示す。[*it*/*it*/*st*]-3-*star*-PMMAの結果からType-Iも温度の上昇に伴って解離していることがわかる。したがって、[*it*/*st*/*st*]-3-*star*-PMMAでType-Iコンプレックスが一定量を保つのは、Type-IIのコンプレックスが段階的に解離していき、Type-Iのコンプレックスを生成するためと思われる。

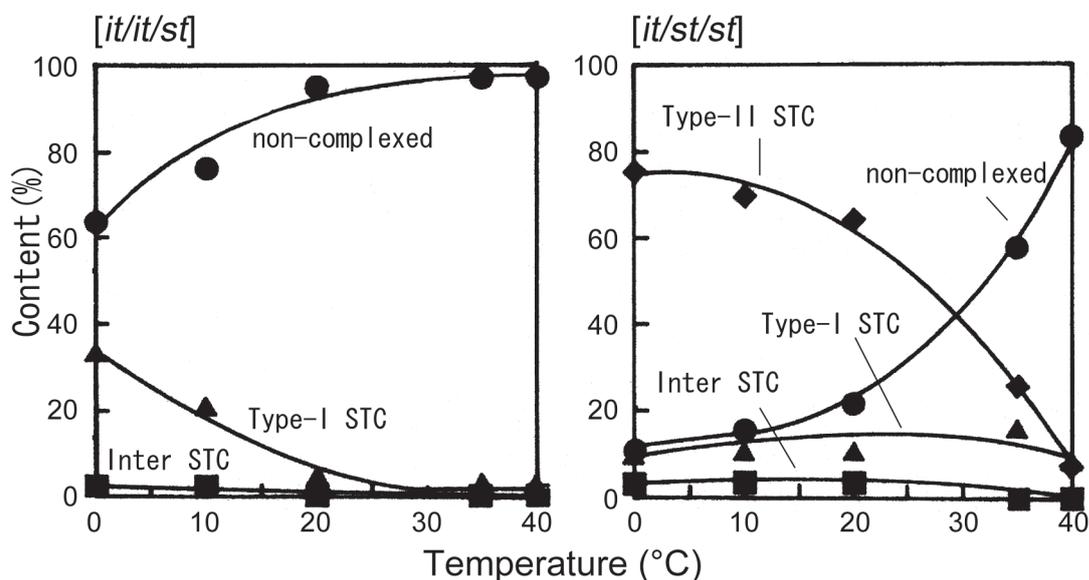


Figure 3-14 Temperature dependence of the content of intra- and intermolecular stereocomplexes of [*it*/*it*/*st*] and [*it*/*st*/*st*]-3-*star*-PMMA with an arm DP of 42 determined by SEC.

3・4 結論

均一 it -ならびに st -PMMA-OHを三官能性のカップリング剤でカップリングし、生成物からSFCで立体規則性の分枝を有する均一 3 - $star$ -PMMAを単離することに成功した。THF中40 °Cでの固有粘度 $[\eta]$ をSEC-DVで評価したところ、 st -分枝をもつ 3 - $star$ -PMMAは、ほぼ直鎖 st -PMMAと同様の挙動を示した。一方、 it -分枝を持つ 3 - $star$ -PMMAは直鎖ポリマーとは明らかに異なった挙動を示し、分枝の重合度が30程度と比較的低重合度のものであるにも関わらず、星型ポリマーに特徴的な挙動を示した。プレポリマーの均一性を利用することで、2種類の重合度の異なる分枝をもつ「不規則性」均一 3 - $star$ -PMMAの合成・単離にも成功した。SEC-DVを用いて、同一の分子量を有する規則性均一 3 - $star$ -PMMAとの $[\eta]$ および流体力学的体積の比較を行ったところ、微小ではあるが明確な差異が観測された。均一ポリマーを試料に用いたことで、初めてこのような観測が可能になったものと思われる。

一分子内に it -PMMA分枝と st -PMMA分枝を持つ「均一ステレオスターPMMA」の合成・単離にも成功した。2種類のステレオスターPMMA、 $[it/it/st]$ - 3 - $star$ -PMMAおよび $[it/st/st]$ - 3 - $star$ -PMMAは、ステレオブロックPMMA同様にアセトン中で分子内ステレオコンプレックスを形成することが明らかになった。また、 $[it/st/st]$ - 3 - $star$ -PMMAの分子内コンプレックスは it -PMMA分枝と st -PMMA分枝一本ずつで形成するものと、3本の分枝が関与しているものの少なくとも2種類があることが明らかになった。星型ポリマーの分子をコンプレックス生成の反応場としてもちいることで、PMMAのステレオコンプレックスの化学量論比 (it -： st - = 1：1と1：2のコンプレックスの共存) とその安定性などに関する知見が得られた。これらの結果は、溶液中でのPMMAのステレオコンプレックスを分子レベルで理解する上での重要な知見であると思われる。

参考文献

- [1] M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **57**, 471 (1962).
- [2] S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.*, **30**, 89 (1979).
- [3] P. Rempp, J. E. Herz, *Model Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (J. I. Kroschwitz ed.), John Wiley and Sons, New York, Supplement Vol., p492 (1989).
- [4] R. P. Quirk, Y. Lee, J. Kim, *J. Plast. Eng.*, **53**, 1(1999).
- [5] L. V. Vinogradova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 351 (2010).
- [6] A. Hirao, M. Hayashi, Y. Tokuda, N. Haraguchi, T. Higashihara, S. W. Ryu, *Polym. J.*, **34**, 633 (2002).
- [7] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1068 (2006).
- [8] 青島貞人、金岡鐘局、高分子, **57**, 633 (2008).
- [9] H. Gao, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 317 (2009).
- [10] D. J. Worsfold, J. -G. Zilliox, P. Rempp, *Canad. J. Chem.*, **47**, 3379 (1969)
- [11] P. Rempp, E. Franta, J. E. Herz, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 145 (1988)
- [12] K. Hatada, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Fukuoka, O. Nakagawa, T. Nishiura, *J. Macromol. Sci., Pure appl. Chem.*, **A39**, 801 (2002).
- [13] T. Orofino, F. Wegner, *J. Phys. Chem.*, **67**, 566 (1963).
- [14] N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci.*, **37**, 857 (1999).
- [15] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.*, **101**, 3747 (2001).
- [16] J. Roovers, L-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **26**, 4324 (1993).
- [17] IUPAC, "Source-based nomenclature for non-linear macromolecules and macromolecular assemblies", *Pure Appl. Chem.* **69**, 2511 (1997).
- [18] J. M. Cowie, "Solution of Stereoregular Polymers" in *Light Scattering from Polymer Solutions*, M. B. Huglin Ed., Academic Press, London, 1972, p605
- [19] K. Ute, N. Miyatake, Y. Osugi, and K. Hatada, *Polym. J.*, **25**, 1153-1160 (1993).
- [20] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
- [21] B. H. Zimm and R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, **37**, 19 (1959).
- [22] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, New York, p612, (1953).
- [23] U. Bianchi, A. Peterlin, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 1759 (1968).
- [24] H. L. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 165 (1987).
- [25] M. Kamijo, N. Sawatari, T. Konishi, T. Yoshizaki H. Yamakawa, *Macromoleculaes*, **27**, 5697 (1994).
- [26] K. Hatada, T. Kitayama, Y. Okamoto, K. Ohta, Y. Umemura, H. Yuki, *Makromol. Chem.*, **179**, 485 (1978).
- [27] K. Hatada, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A30**, 645 (1993).

第4章 均一PMMAマクロモノマーの合成とその重合

4・1 序論

前2章では末端に水酸基を持つ均一PMMAを用いたステレオブロックポリマーおよび星型ポリマーの合成について述べた。同じように末端に官能基を有するポリマーのうち重合性の官能基を持つものは「マクロモノマー」と呼ばれ、Milkovichがその概念を発表して[1,2]以来、精力的に研究がおこなわれている[3-8]。ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステル、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサンや、生分解性ポリエステルなどのマクロモノマーが報告されており、用いられる重合官能基も多岐にわたり、スチレン型、メタクリル酸エステル型、オキサゾリン型、ノルボルネン型、ブタジエン型や重縮合のモノマーとして用いられるグリコール型などが合成されている。

マクロモノマーと低分子量のモノマーとの共重合ではグラフト共重合体や星型ポリマーなどが得られる、枝の構造の制御はもちろんのこと、仕込み比を制御することで枝の数を制御したグラフト共重合体の合成も比較的容易なため、工業的にも有用である。

また、このような合成原料的な側面だけでなく、マクロモノマーの重合では、その分子としての大きさや、マクロモノマーを構成する高分子鎖の性質から、低分子量のモノマーとは異なる反応性や選択性を期待できるため重合反応化学的にも興味を持たれている。例えば、マクロモノマーのラジカル重合では再結合停止が、成長ラジカルのかさ高さのために抑制されることが報告されている[9, 10]。マクロモノマーの立体規則性の差異が生長速度定数にあたる影響についても報告されている[11]。乳化重合などの不均一系の重合反応にマクロモノマーを応用した例も多数報告されている[12, 13]。

マクロモノマーの単独重合で得られるポリマクロモノマーは、主鎖の繰り返し単位一つごとに側鎖を持ついわゆる「くし型ポリマー」を与えるが、これは直鎖状ポリマーとは著しく異なる物性を示すことが知られている。例えば、ポリマクロモノマーの固有粘度 $[\eta]$ はMark-Houwink-桜田の式 ($[\eta] = KM^a$) に従わない[14, 15]。その一例として、Figure 4-1にメタクリロイル型の it -ならびに st -PMMAマクロモノマーの立体特異性重合で得られた主鎖、側鎖ともに it -および st -なポリマクロモノマーの固有粘度 $[\eta]$ をSEC-差圧粘度計(DV)で解析した結果を示した[16]。低分子量領域ではポリマクロモノマーの固有粘度 $[\eta]$ はMark-Houwink-桜田の式を示す直線と同様に上昇し、20,000前後(主鎖の重合度で8前後に相当)で一定の値を示

したのち、再び分子量の増加に伴って上昇するという特徴的なパターンを示す。これは主鎖の重合度の増加に伴って分岐点が増加していくため、分子の形態が重合度の増大に伴って一点から放射状に分岐が伸びた「星型」から長い主鎖から分岐が均等に伸びた「くし型」へと段階的に変化していくためと考えられる。

このように、マクロモノマーから得られるポリマクロモノマーやグラフト共重合体の物性には全体の分子量だけではなく、分岐の数、長さ、立体規則性等、非常に多くのパラメータが関与していることは容易に想像できる。ここで問題となるのが、低分子量のモノマーとは異なり「マクロモノマー」には、通常、分子量分布が存在するということである。第1章でも述べたが、多かれ少なかれ、これまでマクロモノマーの「単独重合」と呼ばれているものは本質的には同族体混合物の「共重合」であり、重合度（これは枝の数に相当する）とポリマクロモノマーの分子量との間の相関関係はあいまいになる。マクロモノマー自体が、低分子量のモノマーと同様に、分子量分布をもたない「均一な」ものであれば、得られたポリマクロモノマーの分子量と枝の数の比例関係は保持されるので、形態の変化を重合度の関数として明瞭に観測することができる。

本章では、SFCによる均一PMMAマクロモノマーの単離と、そのラジカル単独重合ならびにアニオン単独重合を試みた。また、狭義の意味でのマクロモノマーのアニオン共重合と、生成物の単離の可能性について検討した。

4・2 実験

4・2・1 試薬

ベンゼンは、市販品を常法によって精製した後、金属ナトリウム上に蒸留して乾燥したものに、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ を加えてさらに乾燥したものを使用直前に真空蒸留して用いた。

メタクリル酸塩化物は、市販のメタクリル酸と塩化チオニルから合成したものを常圧で2回蒸留 (b. p. 95.0 - 96.0 °C) したものをモレキュラーシーブス 4 A上0 °Cで2時間乾燥し、使用直前に真空蒸留して用いた。

シンジオタクチック (*st*-) ならびにイソタクチック (*it*-) PMMA-OHは第2章と同様の手法で合成したものをを用いた。

1, 1' -ジフェニルエチレン (DPE) は、市販品を減圧蒸留 (b. p. 65 °C / 0.4 mmHg) して用いた。

2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をエタノールから再結晶

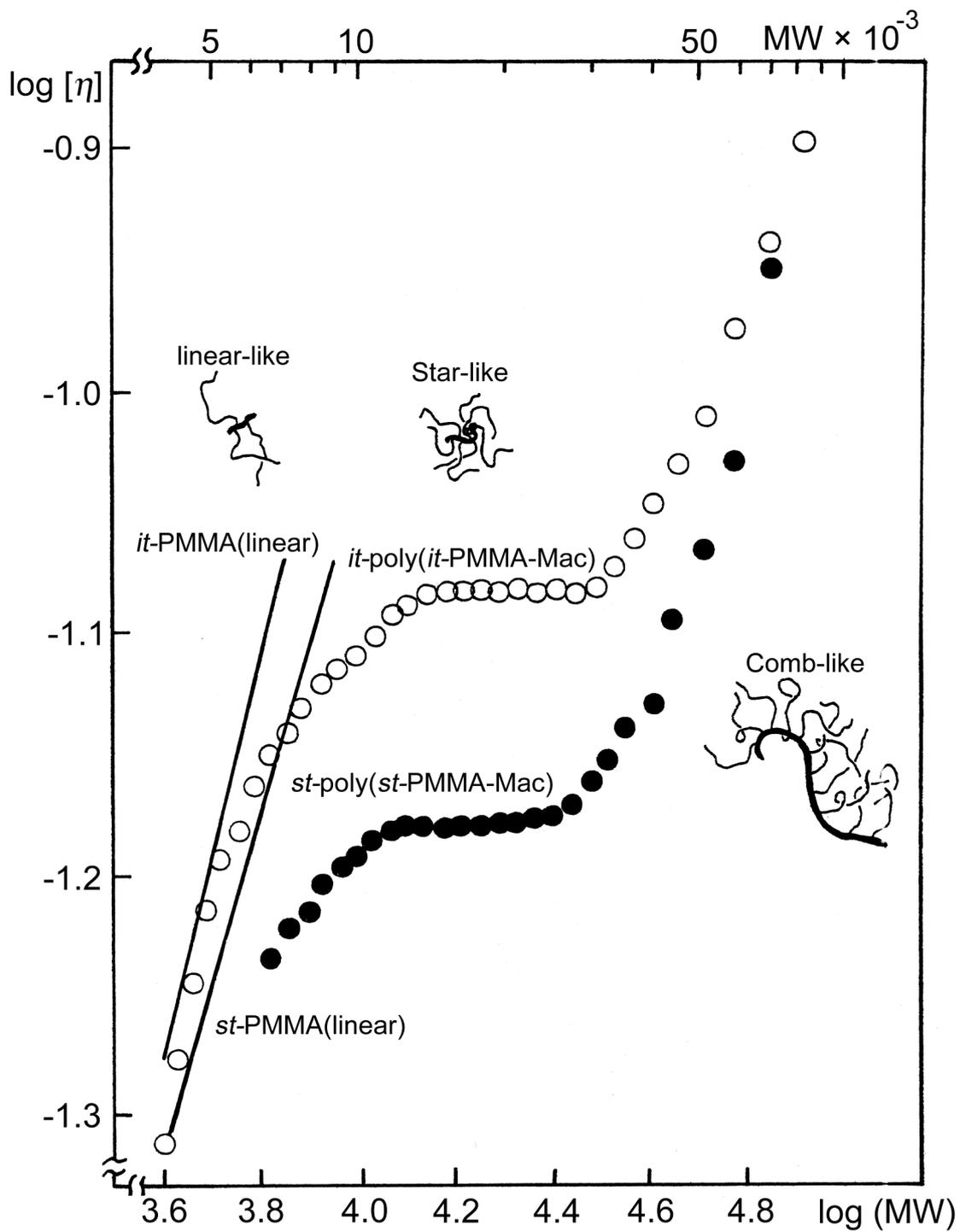


Figure 4-1 $\log [\eta]$ - $\log MW$ relationship obtained by SEC-DV in THF at 40 °C [16].

したものをベンゼン溶液として用いた。

4・2・2 マクロモノマーの合成

乾燥窒素を満たした三口フラスコ中室温で、PMMA-OHをトルエン溶液（10 wt / v %）とし、末端官能基の10等量のピリジン存在下、3等量のメタクリル酸塩化物を加えたのち、4時間反応させた。反応混合物を10倍量のヘキサン中に投じてマクロモノマーを沈殿させ、ガラスフィルターで回収した。ヘキサン、1N HCl、純水、ヘキサンで洗浄したのち、室温で真空乾燥した。

4・2・3 SFC分別

マクロモノマーの重合度分別はHewlett-Packard製5890型カラムオーブンを備えた日本分光製JASCO SUPER-200型超臨界流体クロマトグラフに野村化学（株）製 Develosil 100-5 シリカゲルカラム（10 mm *o. d.* × 250 mm）を一本装着したものをを用いて行った。分離条件をTable 4-1に示す。

ポリマクロモノマーのSFCによる分析も、重合度分別に用いたものと同じ装置を用いた。ただし、分離条件は以下に示すもので行った。

Flow rate (CO₂) : 7.0 mL min⁻¹, Flow rate (CH₃OH) : 1.5 (0 min) ~ 3.5 (80 min) , Initial temp: 85 °C, Cooling rate: 0.6 °C min⁻¹, Sample amount: 5.0 mg.

Table 4-1 SFC separation conditions of PMMA-Macs ^{a)}

Polymer	<i>it</i> -PMMA-Mac	<i>st</i> -PMMA-Mac
CO ₂ flow rate (mL min ⁻¹)	8.6	9.0
CH ₃ OH flow rate (mL min ⁻¹)	1.5	1.9
Initial column temp. ^{b)} (°C)	85	85
<i>DP</i> range effective separation (mer)	13 - 50	22 - 50

^{a)} Sample amount injected was 20mg,

^{b)} Cooling rate of column temperature, 1.0 °C min⁻¹.

4・2・4 均一マクロモノマーのラジカル重合

均一マクロモノマーのベンゼン溶液を乾燥窒素雰囲気下、フレーミングした内径5 mmのガラス試料管に移して凍結乾燥を行った。乾燥したマクロモノマーにAIBNのベンゼン溶液を加えて、室温で溶解させたのち、60 °Cで48時間重合を行った。重合反応を氷浴で停止させた後、ベンゼンを凍結乾燥して生成物を回収した。

4・2・5 均一マクロモノマーのアニオン重合ならびに共重合

均一マクロモノマーのベンゼン溶液を乾燥窒素雰囲気下、フレーミングした内径5mmのガラス試料管中で凍結乾燥を行った。乾燥したマクロモノマーをベンゼン溶液とし、CaH₂で乾燥した。CaH₂を細孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ別した後、別の内径5mmのガラス試料管中に移して再度凍結乾燥を行った。重合溶媒のTHFを加え、ドライアイス-メタノールで-78 °Cに冷却し、所定量の開始剤溶液を加えて重合反応を開始させた。開始剤溶液は乾燥窒素雰囲気下、内径5mmのガラス試料管中0 °Cで、DPEのTHF溶液 (0.1 mol L⁻¹) に*t*-C₄H₉Liを加え、3時間反応させて調製した ([DPE] / [*t*-C₄H₉Li] = 1.2)。重合は4日間行い、1N HCl / CH₃OHで反応を停止させた。THFを減圧留去したのち、反応混合物をベンゼンに溶解させ、メンブランフィルター (細孔径0.45 μm) で無機塩を除いた後、凍結乾燥して回収した。

4・3 結果と考察

4・3・1 均一PMMAマクロモノマーの単離

it-ならびに*st*-PMMAマクロモノマー (PMMA-Mac) は対応するPMMA-OHとピリジン存在下トルエン中でメタクリル酸塩化物と反応させて合成した (Scheme 4-1)。結果をTable 4-2に示す。得られたPMMA-MacからSFCによる重合度分別で均一ポリマーを単離した。分離条件をTable 4-2に示す。SFCクロマトグラムをFigure 4-2 (*it*-PMMA-Mac) および4-3 (*st*-PMMA-Mac)に示す。*it*-PMMA-MacはPMMA-OHの場合と同様の良好な分離を示したが、*st*-PMMA-Macの場合には大半のピークに肩が生じたため、分取して得られた31量体のピークを再度SFCでA,B, Cの3成分に分画し、それぞれの成分について¹H NMRを測定した (Figure 4-4)。3成分とも、重合度、末端基導入率とも測定誤差範囲で一致しており、明確な差異はみられず、均一ポリマーとみなしてよいということがわかる。ピークに肩を生じる原因は明確にはなっていないが、停止末端付近の立体の乱れなどが可能性としてはあげられる。

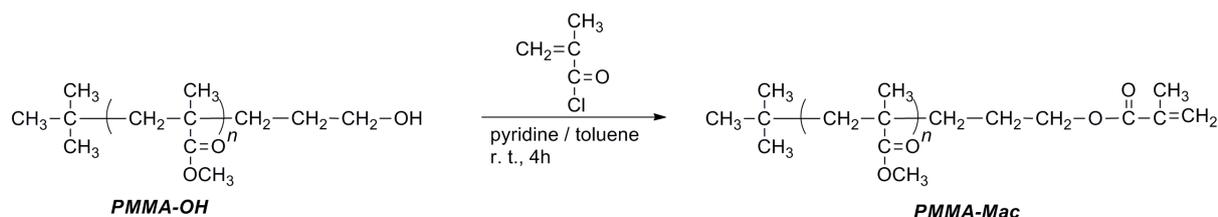


Table 4-2 Characteristics of *it*- and *st*-PMMA-Mac

M_n ^{a)}	M_w / M_n ^{a)}	F_h ^{b)}	Tacticity (%) ^{c)}		
			<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
4010	1.07	0.97	1	11	88
2540	1.13	0.89	96	3	1

^{a)} Determined by SEC. ^{b)} Determined by ¹H NMR.

4・3・2 均一PMMAマクロモノマーのラジカル重合と溶液物性

均一-*st*-PMMA-Mac ($DP = 32$, 41.07 mg, メタクリロイル基 11.76 μmol) のラジカル単独重合をAIBN (0.20 mg, 1.22 μmol) を開始剤に用いて、ベンゼン (0.40 mL) 中60 °Cで48時間行った。Figure 4-5に重合混合物のSECクロマトグラムを示す。1量体から5量体までのピークが分離していることがわかる。各フラクションをSECで分取し、SEC-DVで分析した結果をFigure 4-6に示す。RI検出器の強度を規格化して表示すると、DV検出器の応答が重合度の増大に伴って増加していることがわかる。これらのシグナル強度比から $[\eta]$ を求め、分子量 (MW) に対して両対数プロットしたものをFigure 4-7に示す。側鎖の長さには分布がないので、分子量と枝の数には正確に比例関係にある。Figure 4-7の実線は直鎖状PMMAのモデルとして*st*-PMMA-Macの24量体、27量体、29量体のSEC-DVの分析結果から求めたMark-Houwink-桜田の式を示す ($[\eta]_{\text{linear}} = 1.04 \times 10^{-3} M^{0.467}$)。均一オリゴ (マクロモノマー) の3量体からこの直線からのズレが見られる。均一オリゴ (マクロモノマー) の希薄溶液中での形態は重合度の増加 (すなわち分岐数の増加) に伴って変化することを示している。つまり、2量体はほぼ直鎖状ポリマーとみなしてもよいが、3量体以上では直鎖状ポリマーよりも収縮した形態をとると考えられる。

分岐ポリマーの溶液物性については多くの研究がなされている[17-28]。たとえば、ZimmとKilbは三官能性の分岐点を多数有する分岐ポリマーの収縮因子 g_n が

$$g_n = [\eta]_{\text{branch}} / [\eta]_{\text{linear}} = [(1 + m/7)^{1/2} + 4m/(9\pi)]^{-1/4} \quad (\text{Eq 4-1})$$

(m は三官能性分岐点の数)

で表されることを報告した[17]。ポリマクロモノマーの場合、主鎖の両末端の繰り

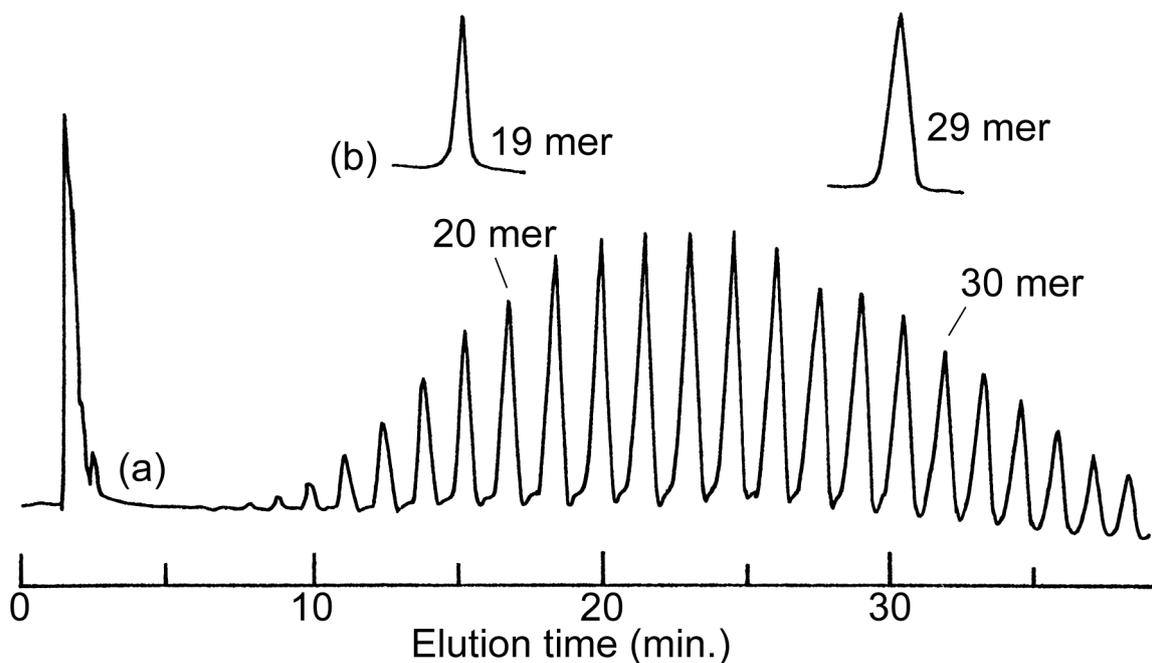


Figure 4-2 SFC traces of *it*-PMMA macromonomer (a), the *it*-(MMA)₁₉-Mac and *it*-(MMA)₂₉-Mac isolated therefrom (b).

(flow rate CO₂ 8.6 mL min⁻¹, CH₃OH 1.5 mL min⁻¹, initial column temperature 85 °C, cooling rate 1 °C min⁻¹.)

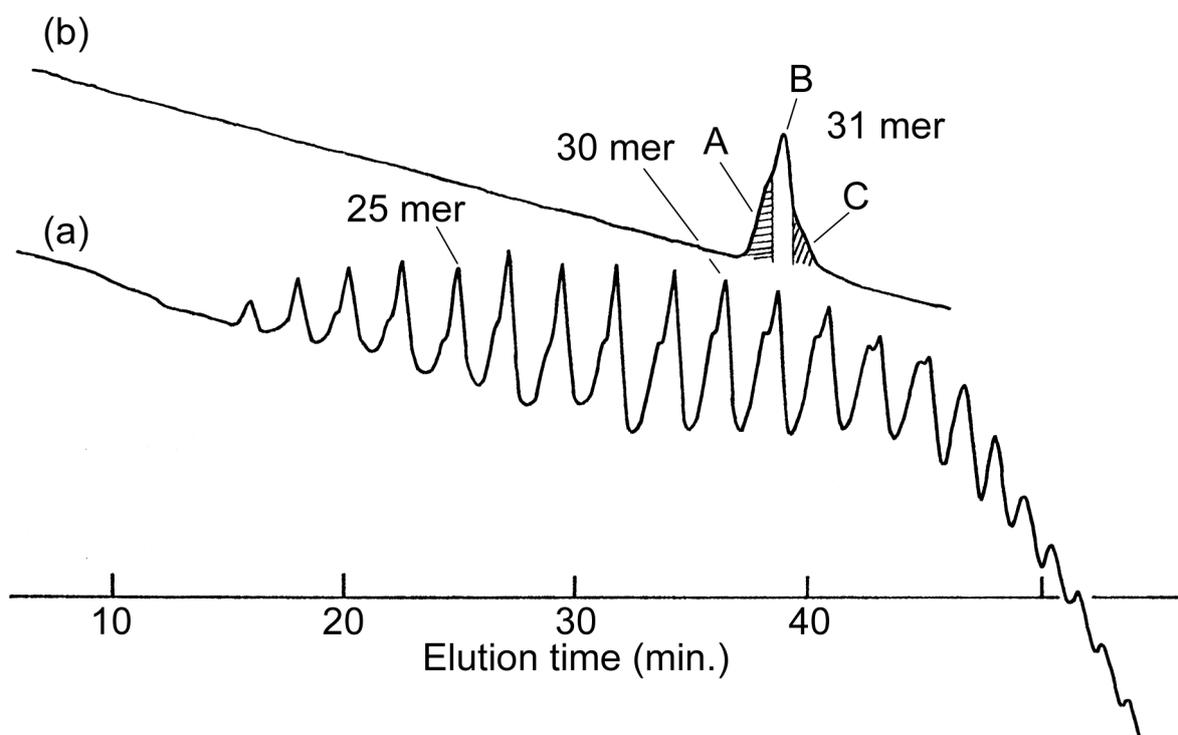


Figure 4-3 SFC traces of *st*-PMMA macromonomer (a), the *st*-(MMA)₃₁-Mac isolated therefrom (b).

(flow rate CO₂ 9.0 mL min⁻¹, CH₃OH 1.9 mL min⁻¹, initial column temperature 85 °C, cooling rate 1 °C min⁻¹)

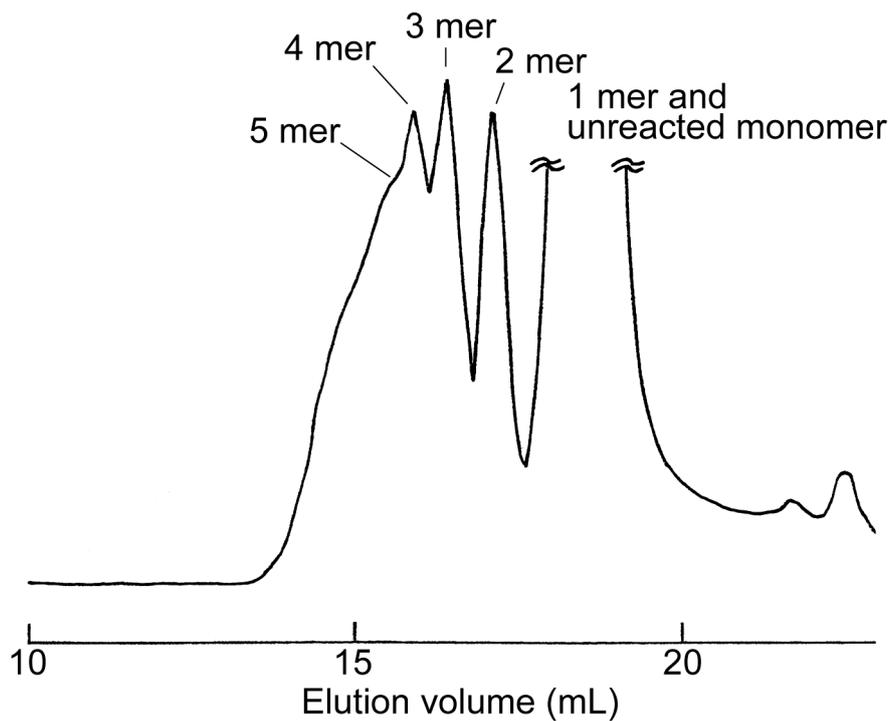


Figure 4-5 SEC curve of the polymerization mixture of the *st*-(MMA)₃₂-Mac.

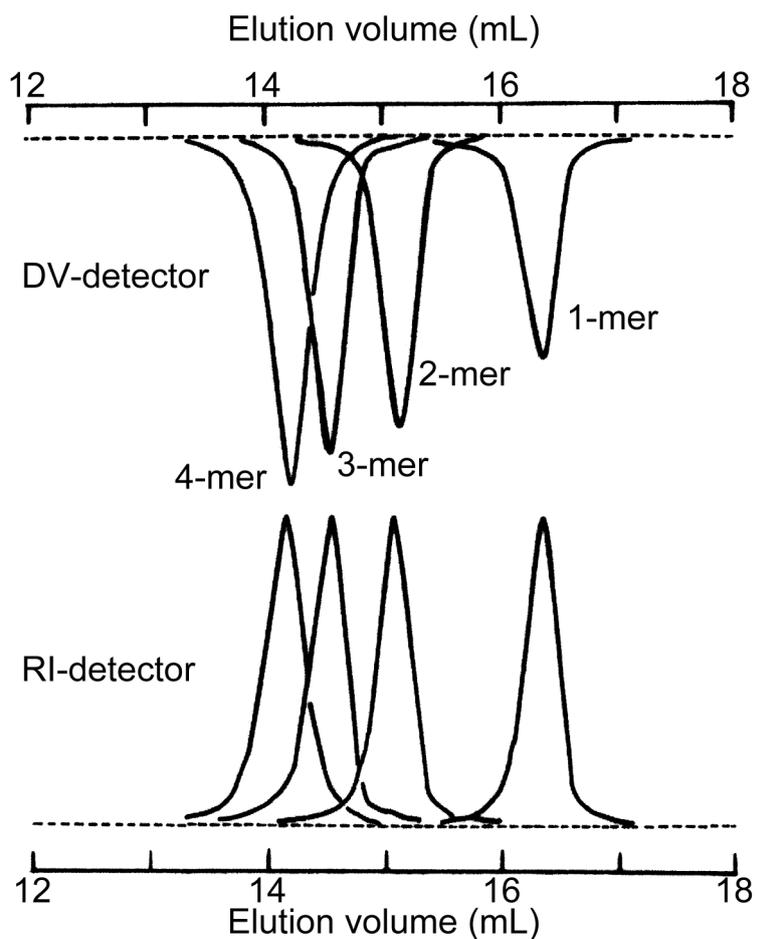


Figure 4-6 SEC curves of the 1-mer to 4-mer of uniform macromonomers measured by reflective index (RI) and differential viscometry (DV) detectors.

返し単位に基づく分岐点は主鎖の延長とみなせるので、 $m = DP - 2$ である。

ZimmとStochmayerは P 本の腕を持つ星型ポリマーの g_η についても検討しており、以下の式で表されることを報告している[18]。

$$g_\eta = [\eta]_{\text{star}} / [\eta]_{\text{linear}} = (3P - 2)^{-1/2} / P \quad (\text{Eq 4-2})$$

上記の2つの式とMark-Houwink-桜田の式から求めた、くし型ポリマーと星型ポリマーに対する $\log [\eta]$ - $\log MW$ の関係をそれぞれ破線と点線でFigure 4-7に示した。均一マクロモノマーの3量体の星型ポリマーの式から予想される値に近く、4量体は星型とくし型の間の値をとっている。これらの結果はポリマクロモノマーの溶液中での形態が、主鎖の重合度の増大に伴って、星型からくし型へと段階的に変化する過程のごく初期をとらえたものと考えられる。

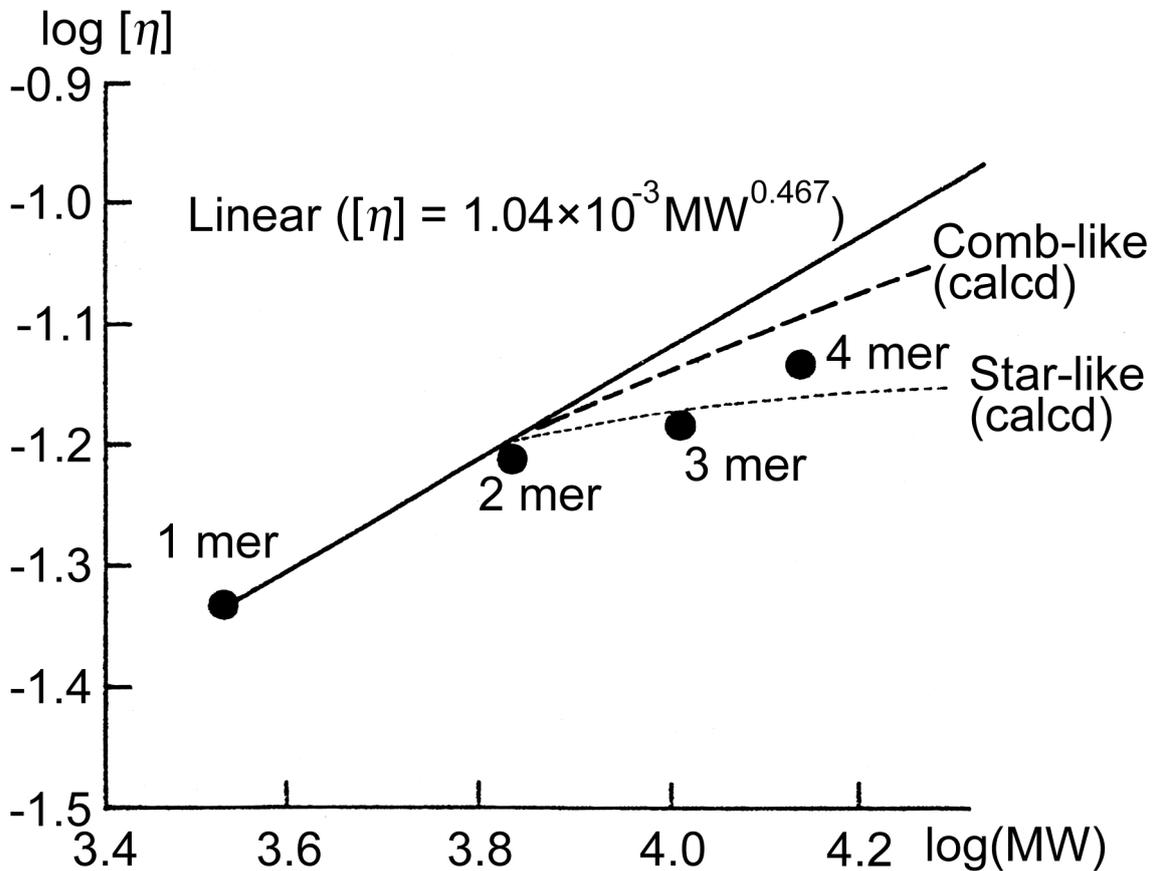


Figure 4-7 $\log [\eta]$ - $\log MW$ plot for linear and comblike PMMA: comblike PMMA (obsd, ●), linear PMMA (calcd, solid line), comblike PMMA (calcd from Eq 4-1, dashed line), star PMMA (calcd from Eq 4-2, dotted line).

4・3・3 均一PMMAマクロモノマーのアニオン重合

マクロモノマーのラジカル重合では、緒言で述べたように再結合停止が抑制されることは予想されることであるが、それでも一次ラジカル停止、不均化停止、連載移動反応などの可能性があり、末端構造まで含めて均一かどうかには疑問が残る。より構造の均一なくし型ポリマーの合成を目指して、均一ポリマクロモノマーのアニオン重合を試みた。均一-*it*-PMMA-Macの28量体 (5.37mg, メタクリロイル基16 μmol) の3, 3-ジメチル-1, 1-ジフェニルブチルリチウム (6.7 μmol) によるアニオン重合をTHF (0.30 mL)中 -78°C で4日間行った ($[\text{M}]_0 / [\text{I}]_0 = 2.4$)。重合混合物のSECクロマトグラムをFigure 4-8に示す。5量体付近までの分離が見られる、このクロマトグラムから計算した2量体以上の収率は67.4%であった。重合混合物の ^1H NMRにはメタクリロイル基の二重結合がみられず、重合開始剤の付加は定量的に起こったことを示している。重合混合物を主鎖の重合度別にSFCで分離した。Figure 4-9に示すように、開始剤の断片が付加しただけの1量体から9量体 (分子量27094) までが完全に分離している。このように均一マクロモノマーのアニオン重合とSFC分別を組み合わせることで、末端基の構造ならびに主鎖および側鎖の重合度も含めて構造の均一なくし型ポリマーが得られることが明らかになった。

4・3・4 均一PMMAマクロモノマーのアニオン共重合

はじめにも述べたように、分子量に分布のある通常のマクロモノマーの重合は厳密には多成分の共重合であり、共重合生成物の各々を単離することは不可能に近い。均一マクロモノマーを共重合に用いると、重合度の組み合わせさえ適切であれば、異なる重合度の均一マクロモノマー間の「共重合」生成物を単離できる可能性がある。重合度の異なる2種類の均一マクロモノマーの重合で、生成物がすべて異なる分子量をもつためには、各々の重合度の最大公約数が1、すなわち「互いに素」であればよい。一例として、*it*-PMMA-Macの25量体と31量体の共重合マクロモノマー4量体までについて、可能な生成物中のMMA単位の数の組み合わせを図に示すと、Figure 4-10のようになる。この図からも明らかのように、MMA単位の数、言い換えれば分子量がわかれば、含まれる枝の種類と数は特定できる。

THF (0.45mL) 中 -78°C で4日間、3, 3-ジメチル-1, 1-ジフェニルブチルリチウム (10 μmol) を開始剤として*it*-PMMA-Macの25量体 (メタクリロイル基12 μmol) と31量体 (メタクリロイル基12 μmol) を1 : 1でアニオン共重合させた。重合混合物のSECクロマトグラムをFigure 4-11に示す。単独重合の場合と同様に、2量体以上の収率を求めたところ66.4%であった。SFCによる重合混合物の重合度分別の結果の4量体付近までの領域をFigure 4-12に示す。各成分がほぼ完全に分離さ

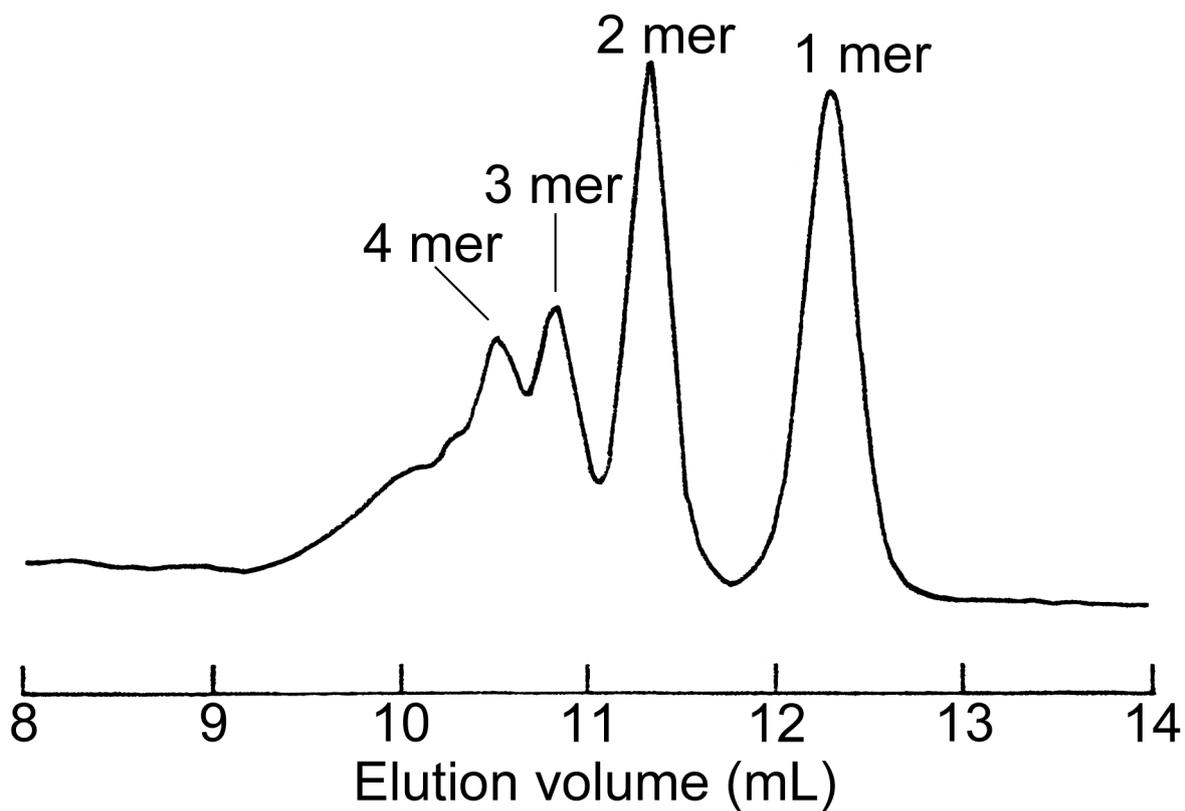


Figure 4-8 SEC curve of the polymerization mixture of *it*-(MMA)₂₈-Mac. (polymerization conditions: solvent, THF; initiator, 3,3-dimethyl-1,1-diphenylbutyllithium; [monomer] / [initiator]= 2.4; temperature, -78 °C; time, 4 days).

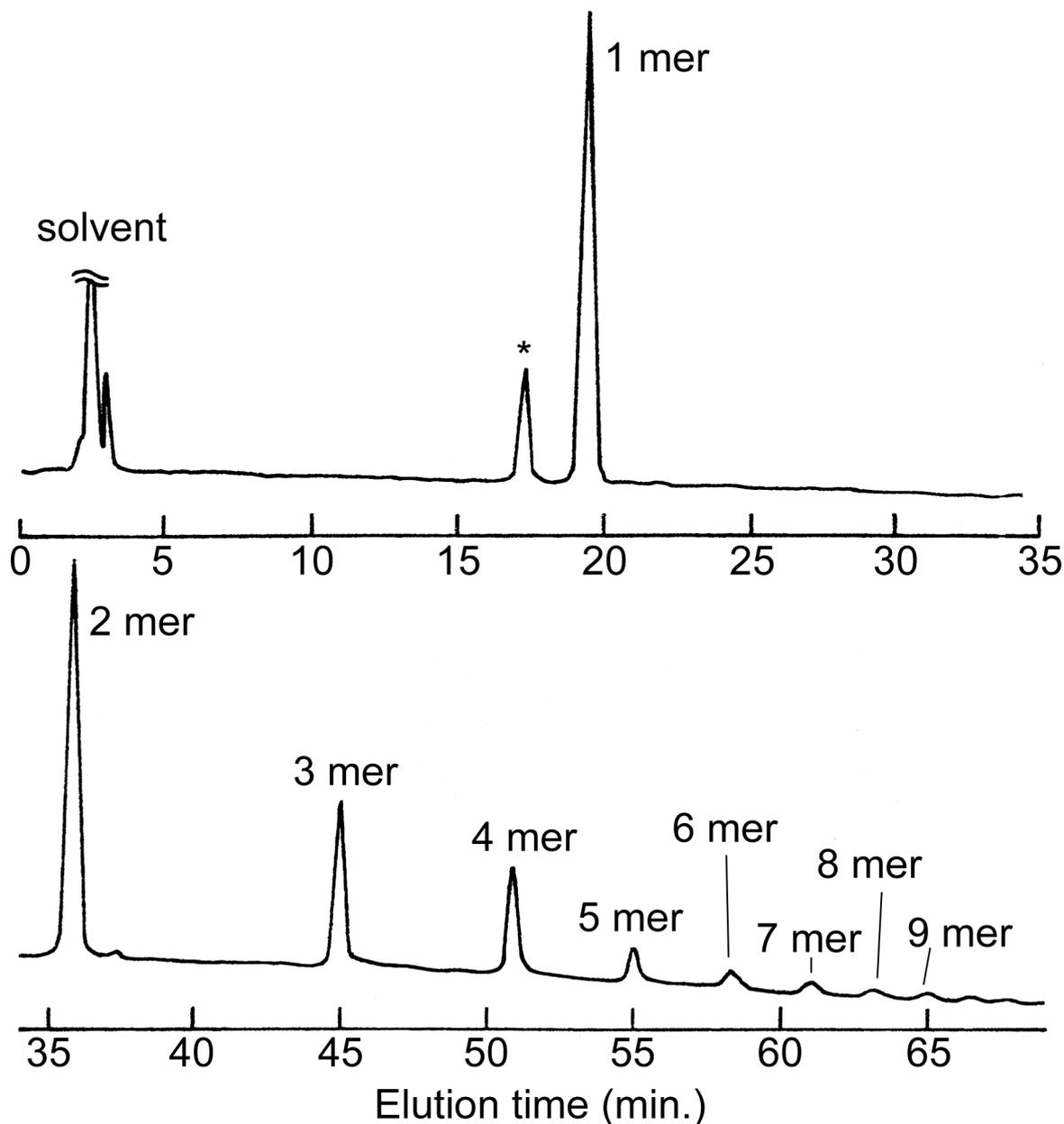


Figure 4-9 SFC trace of the polymerization mixture of *it*-(MMA)₂₈-Mac (polymerization conditions: solvent, THF; initiator, 3,3-dimethyl-1,1-diphenylbutyllithium; [monomer] / [initiator]= 2.4; temperature, -78 °C; time, 4 days). (SFC conditions: CO₂ flow rate, 7.0 mL min⁻¹; CH₃OH flow rate, 1.5 to 3.0 mL min⁻¹ with increment of 0.025 mL min⁻¹; initial column temp., 85 °C; rate of cooling 1 °C min⁻¹).

* Unfunctionalized *it*-(MMA)₂₈

れていることがわかる。各ピークの上に付した#のあとの数字は、その成分に含まれるMMA単位の総数を示す。2量体、ならびに3量体の部分に含まれる共重合体の各成分の生成比は、 $\#50:\#56:\#62 = 1:2.16:1.01$ 、 $\#75:\#81:\#87:\#93 = 1:2.99:3.06:1.00$ であり、単純にit-PMMA-Macの25量体と31量体の仕込み比から計算される1:2:1、1:3:3:1にほぼ一致した。この結果はit-PMMA-Macの25量体と31量体の間には反応性の差がないこと、また、各段階の生長アニオンの反応性にも分子量依存性がみられないことを示唆している。

この手法は、これまで述べてきた均一ポリマーそのものの特性を調べる研究とは異なり、均一ポリマーのもつ分子量の均一性に着目したもので、質量分析法などとの組み合わせによって、末端官能性高分子の反応性の重合度依存性の厳密な解析に活用できるものと期待される。

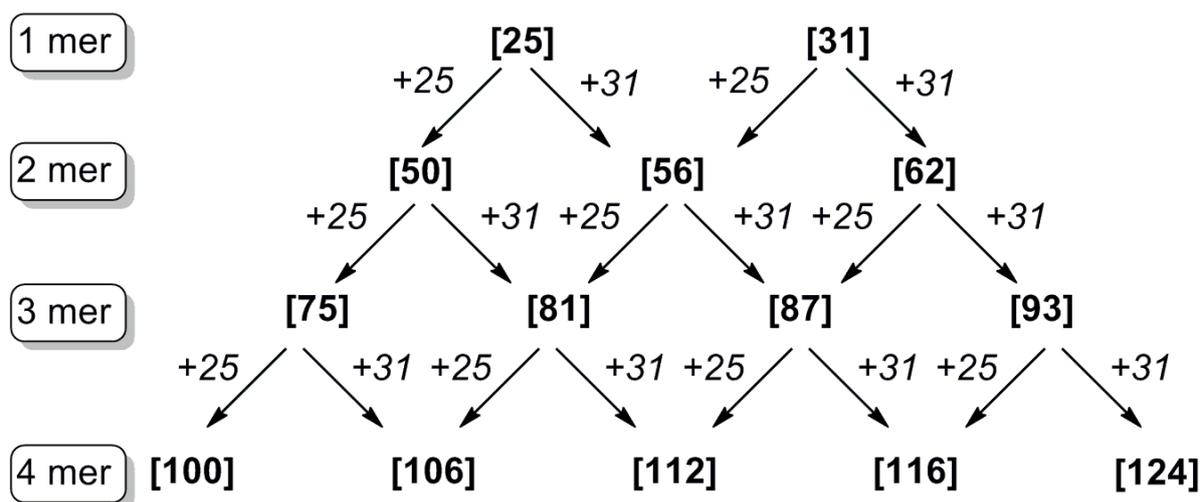


Figure 4-10 Possible combination of the total number of MMA units in the products of copolymerization of *it*-(MMA)₂₅-Mac and *it*-(MMA)₃₁-Mac. Figures in square brackets represent the total numbers of MMA units in the branches of copolymer homologues and arrows with figure “+*n*” means addition of *it*-(MMA)_{*n*}-Mac.

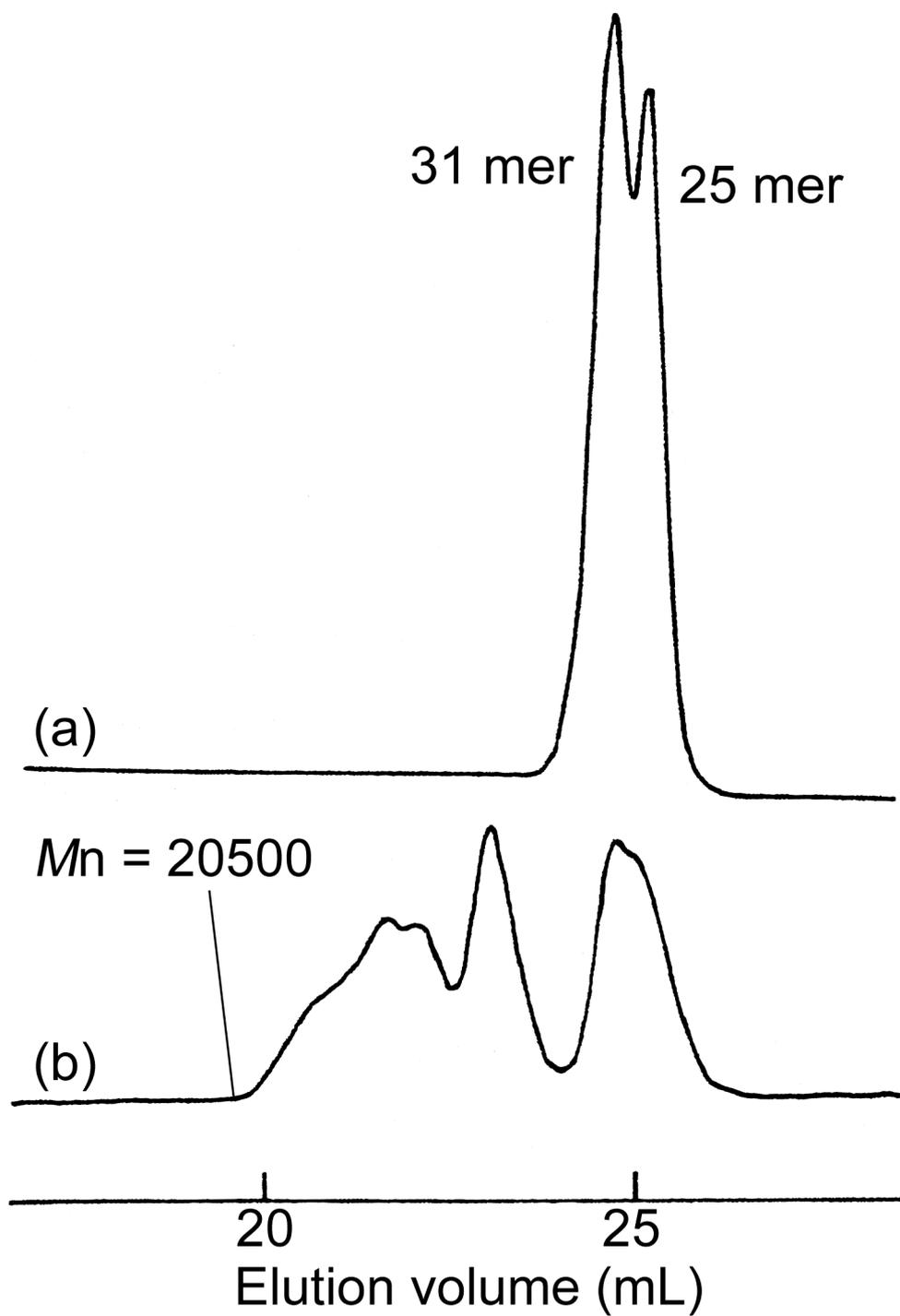


Figure 4-11 SEC curves of the copolymerization mixture of *it*-(MMA)₂₅-Mac and *it*-(MMA)₃₁-Mac (polymerization conditions: solvent, THF; initiator, 3,3-dimethyl-1,1-diphenylbutyllithium; [monomer] / [initiator]= 2.4; temperature, -78 °C; time, 4 days).

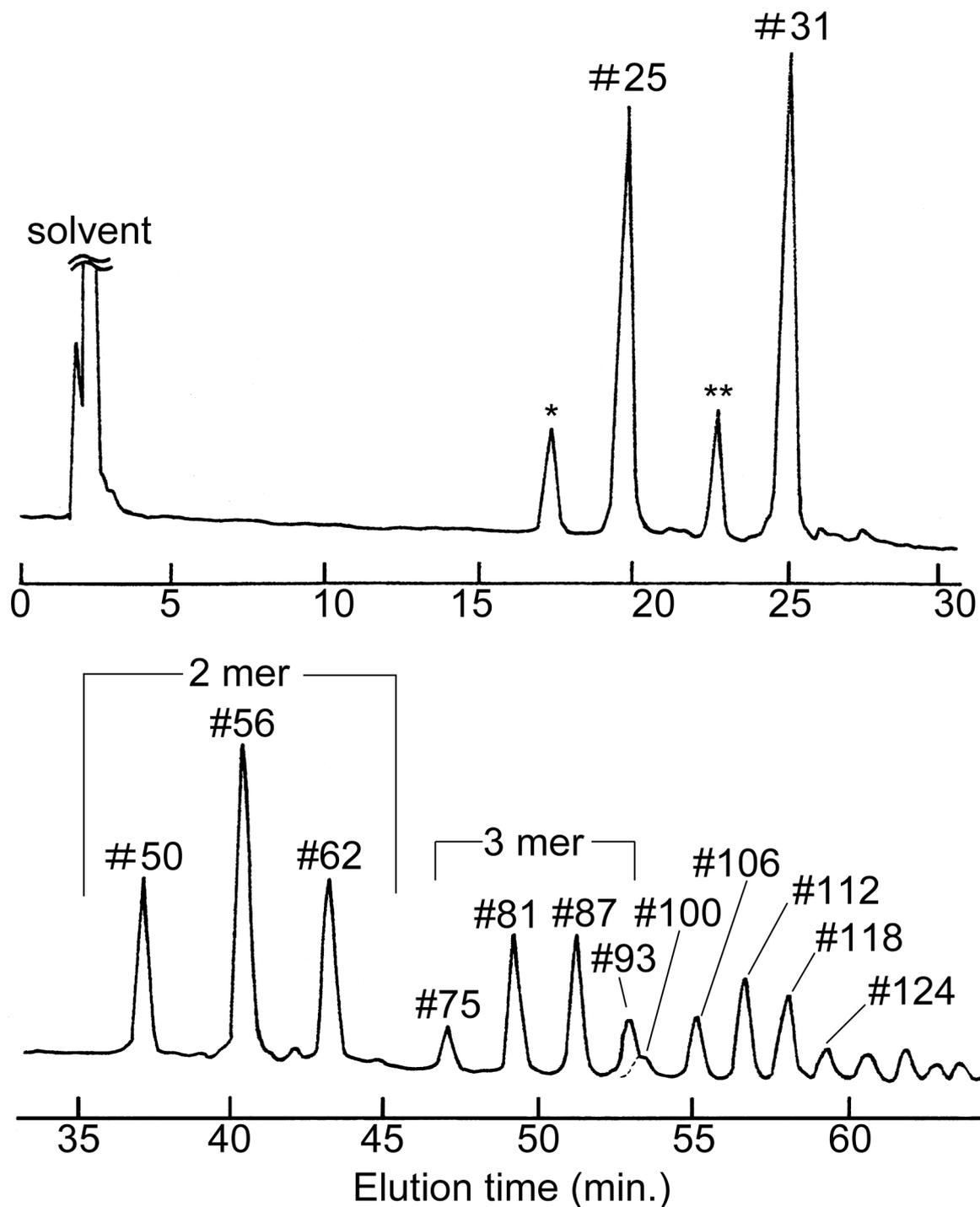


Figure 4-12 SFC curves of the copolymerization mixture of *it*-(MMA)₂₅-Mac and *it*-(MMA)₃₁-Mac (polymerization conditions: solvent, THF; initiator, 3,3-dimethyl-1,1-diphenylbutyllithium; [monomer] / [initiator]= 2.4; temperature, -78 °C; time, 4 days). (SFC conditions: CO₂ flow rate, 7.0 mL min⁻¹; CH₃OH flow rate, 1.5 to 3.0 mL min⁻¹ with increment of 0.025 mL min⁻¹; initial column temp., 85 °C; rate of cooling 1 °C min⁻¹).

4・4 結論

SFCを用いた重合度分別により、均一PMMAマクロモノマーを調製することに成功した。均一PMMAマクロモノマーのラジカル重合を行い、得られたポリマクロモノマーを主鎖の重合度別に単離し、SEC-DVを用いて固有粘度 $[\eta]$ と分子量との相関関係を調べた。ポリマクロモノマーの3量体の $[\eta]$ は星型ポリマーに対する理論値とよい一致を示すことが分かった。4量体では星型ポリマーと、くし型ポリマーの中間程度の値をとり、主鎖の重合度の変化に伴って星型からくし型へと溶液中での形態が変化していく過程を観測することに成功した。

均一マクロモノマーには、分子量分布が存在しないため、狭義の意味でのマクロモノマーの共重合が可能である。「互いに素」な重合度を有する均一マクロモノマーのアニオン共重合を試み、重合度の差に基づいて共重合生成物をSFCで分離することに成功した。

参考文献

- [1] R. Milkovich, M. T. Chiang, *US Patent 3786116*, (1974).
- [2] R. Milkovich, *Polym. Prepr. Polym. Chem. Div., Am Chem. Soc.*, **21**, 40 (1980).
- [3] K. Ito, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 581 (1998).
- [4] K. Ito, S. Kawaguchi, *Adv. Polym. Sci.*, **142**, 129 (1999)
- [5] Y. Kawakami, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 203 (1994).
- [6] G. F. Meijs, E. Rizzard, *J. Macromol. Sci. Rev.*, **C30**, 305 (1990).
- [7] Y. Yamashita (ed), *Chemistry and industry of macromonomers*, Hüthig &Wepf Verlag, Basel (1993).
- [8] M. K. Mishra (ed), *Macromolecular design: concept and practice*, Polymer Frontiers International, New York, (1994).
- [9] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules*, **23**, 5201 (1990).
- [10] E. Masuda, S. Kishiro, T. Kitayama, K. Hatada, *Polym. J.*, **23**, 847 (1991).
- [11] O. Nakawgawa, T. Kitayama, K. Hatada, *Polym. Bull.*, **48**, 445 (2002).
- [12] K. E. J. Barrett (ed), *Dispersion polymerization in organic media*, Wiley, London, (1975).
- [13] S. Kawaguchi, K. Ito, *Adv. Polym. Sci.*, 175 299 (2005).
- [14] Y. Tsukahara, S. Kohjiya, K. Tsutsumi, Y. Okamoto, *Macromolecules*, **27**, 1662 (1994)
- [15] K. Ito, Y. Tomi, S. Kawaguchi, *Macromolecules* , **25**, 1534 (1992)
- [16] K. Hatada, T. Kitayama, O. Nakagawa, T. Nishiura, *Macromolecular Engineering*, Edited by M. K. Mishra *et al.*, Plenum Press, New York, pp171, (1995)
- [17] B. H. Zimm, R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, **37**, 19(1959)
- [18] B. H. Zimm, W. H. Stochmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949)
- [19] W. H. Stochmayer, M. Fixman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **57**, 334 (1953)
- [20] H. Benoit, *J. Polym. Sci.* **11**, 507 (1953)
- [21] M. Kurata, M. Fukatsu, *J. Chem. Phys.* **41**, 2934 (1964)
- [22] E. F. Casassa, G. C. Berry, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 881 (1971)
- [23] G. C. Berry, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 687 (1971)
- [24] I. Noda, T. Horikawa, T. Kato, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Macromolecules* **3**, 729 (1972)
- [25] N. Hadjichristidis, J. Roovers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys Ed.* **12**,2521 (1974)
- [26] B. J. Bauer, N. Hadjichristidis, J. L. Fetters, J. Roovers, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2410 (1980)
- [27] W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **48**, 1 (1983)
- [28] J. Roovers, N. Hadjichristidis, J. L. Fetters, *Macromolecules*, **16**, 214 (1983)

発表論文

(第2章)

K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, K. Ute, S. Hirotsu,
“Preparation of uniform stereoblock poly(methyl methacrylate)”,
Polym. J., **28**, 185 (1996).

T. Nishiura, T. Kitayama, K. Hatada,
“Intra- and intermolecular stereocomplex formation of uniform stereoblock
poly(methyl methacrylate)”,
Polym. J., **28**, 1021 (1996).

(第3章)

K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, M. Tsubota,
“Preparation and solution properties of uniform three-arm star poly (methyl
methacrylate)”,
Polym. Bull., **36**, 399 (1996).

T. Kitayama, T. Nishiura, M. Tsubota, H. Nakanishi, K. Hatada,
“Uniform regular and irregular three-arm star poly(methyl methacrylate)s”,
Polym. J., **31**, 1001 (1999).

T. Nishiura, Y. Abe, T. Kitayama,
”Uniform poly(methyl methacrylate) stereostars: synthesis, separation and
stereocomplex formation”,
Polym. J., **42**, 868 (2010).

(第4章)

K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, S. Hirotsu,
“Preparation of a uniform poly(methyl methacrylate) macromonomer and its
polymerization”,
Macromol. Rapid Commun., **18**, 37 (1997).

畑田耕一、北山辰樹、右手浩一、西浦崇文、
“立体規則性均一構造高分子の構築”
高分子論文集, **54** (10) 、661 (1997)

参考論文

T. Kitayama, T. Nishiura, K. Hatada, "PMMA-*block*-polyisobutylene-*block*-PMMA prepared with α,ω -dilithiated polyisobutylene and its characterization", *Polym. Bull.*, **26**, 513 (1991).

T. Kitayama, T. Iijima, T. Nishiura, K. Hatada, "Highly efficient block copolymerization of methyl and t-butyl methacrylates by an incomplete and slow initiation system" *Polym. Bull.*, **28**, 327 (1992).

T. Kitayama, E. Masuda, M. Yamaguchi, T. Nishiura, K. Hatada, "Syndiotactic-specific polymerization of methacrylates by tertiary phosphine-triethylaluminum" *Polym. J.*, **24**, 817 (1992).

T. Nishiura, T. Kitayama, K. Hatada, "Preparation of stereoregular block copolymer comprising isotactic PMMA and polyisobutylene blocks and its characterization" *Polym. Bull.*, **27**, 615 (1992).

O. Nakagawa, N. Fujimoto, T. Nishiura, T. Kitayama, K. Hatada, "Preparation of highly syndiotactic block copolymers of methyl methacrylate and lauryl methacrylate and their characterization" *Polym. Bull.*, **29**, 579 (1992).

K. Hatada, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura, "Stability and degradation of polymethacrylates with controlled structure" *J. Macromol., Sci., Pure & Appl. Chem.*, **A30**, 645 (1993).

畑田耕一、西浦崇文
メタクリル酸エステルの立体特異性重合の開始剤
化学工業, **44**, 546 (1993).

畑田耕一、西浦崇文
合成高分子の立体化学2 - 立体規則性ポリマーの合成とその物性
高分子, **41**, 836 (1992).

T. Kitayama, O. Nakagawa, S. Kishiro, T. Nishiura, K. Hatada,
“Control of main-chain stereostructure of graft polymers via stereospecific anionic copolymerization of syndiotactic poly(methyl methacrylate) macromonomer having methacryloyl function with methacrylate monomers”
Polym. J., **25**, 707 (1993).

J. Bartus, W. J. Simonsick, Jr., C. Garner, T. Nishiura, T. Kitayama, K. Hatada, O. Vogl,
“Oriental lacquer. III. Composition of the urushiol fraction of the sap of *Rhus verniciflua*”
Polym. J., **26**, 67 (1994).

K. Hatada, T. Kitayama, T. Nishiura, A. Nishimoto, W. J. Simonsick, Jr., O. Vogl,
“Structural analysis of the component of Chinese lacquer “Kuro-urushi””
Macromol. Chem. and Phys., **195**, 1865 (1994).

M. Gyor, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura, K. Hatada,
“Comb-like triblock copolymers by Wurtz-Grignard coupling of syndiotactic PMMA anions to poly[(*p*-bromomethyl)styrene-*b*-polyisobutylene-*b*-poly[(*p*-bromomethyl)styrene]”
Polym. Bull., **32**, 155 (1994).

K. Hatada, K. Ute, T. Kitayama, T. Nishiura, N. Miyatake,
“Preparation and properties of isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate)s, uniform with respect to molecular weight”
Macromol. Symp., **85**, 325 (1994).

K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura,
“Polymers of α - and β -substituted acrylates with controlled structures”
Macromol. Symp., **89**, 465 (1995).

K. Hatada, T. Kitayama, O. Nakagawa, T. Nishiura,
“Stereospecific polymerization and copolymerization of stereoregular PMMA macromonomers”
Macromolecular Engineering: Recent Advances (Ed. M. K. Mishra) [Proceedings of the International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Poughkeepsie, N. Y., June 24-28], pp171 (1995).

K. Hatada, T. Kitayama, T. Nishiura, M. Tawada, T. Harazono, T. Sugaya,
“Synthesis and properties of stereoregular polymethacrylates with azobenzene moiety
as a photoreactive side-chain mesogenic group”
J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem., **A34**, 1183 (1997).

K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, K. Ute,
“Toward uniform polymer architecture through stereospecific living polymerization
and chromatographic separation technique”
Macromol. Symp., **118**, 135 (1997).

K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura,
“Uniform polyolefin and polymethacrylate”
Macromol. Symp., **129**, 89 (1998).

K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura,
“Preparation of uniform stereoregular polymer, stereoblock polymer, and copolymer of
methacrylate and their stereocomplex formation”
Macromol. Symp., **132**, 221 (1998).

K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura
“Structurally controlled polymers with ultimate precision. Synthesis,
characterization, and properties”
Macromol. Symp., **143**, 111 (1998).

T. Nishiura, T. Kitayama, K. Hatada,
“Carbon-13 NMR spectra of stereoregular copolymers of methyl and butyl
methacrylates”
Intl. J. Polym. Anal. & Charact., **5**, 401 (2000).

A. D. Jenkins, K. Hatada, T. Kitayama, T. Nishiura,
“Revised patterns of reactivity scheme. VII. Revised patterns scheme and its
relationship to carbon-13 NMR spectra”
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **38**, 4336 (2000).

K. Hatada, T. Kitayama, T. Nishiura, W. Shibuya,
“Relation between reactivities of vinyl monomers and their NMR spectra”
Curr. Org. Chem., **6**, 121 (2002).

K. Hatada, T. Kitayama, T. Nishiura, W. Shibuya,
“Relation between the reactivities of vinyl monomers in ionic polymerizations and their ^1H NMR spectra”
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **40**, 2134 (2002).

K. Hatada, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Fukuoka, O. Nakagawa, T. Nishiura
“Preparation of star-shaped polymer with stereoregular poly(methyl methacrylate) arms”
J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem., **A39**, 801 (2002).

K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura
“Uniform polymer in synthetic polymer chemistry”
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **42**, 416 (2004).

K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura,
“Synthetic uniform polymers and their use for understanding fundamental problems in polymer chemistry”
Macromol. Rapid Commun., **25**, 1447 (2004).

T. Nishiura, Y. Abe, T. Kitayama,
“Syndiotactic-specific polymerization of methyl methacrylate with *tert*-butyllithium/trialkylaluminum in dichloromethane”
Polym. Bull., **66**, 917 (2011).

謝辞

本研究は大阪大学基礎工学部畑田研究室ならびに北山研究室で行われたものです。直接ご指導いただいた畑田耕一名誉教授、北山辰樹教授ならびに右手浩一教授(徳島大学)に感謝いたします。本研究のアイデアをだせたのも、それを実現させることができたのも、畑田・北山研究室という場で得られた考え方と技術があつてこそであつたと思っています。

寺脇義男氏、奥田寛氏、越田眞三氏、矢野富美子氏は、NMR の測定等でご指導いただいたばかりではなく、長い間公私にわたつてつねに励まし続けてくださいました。

ありがとうございました。

非常にご多忙中にも関わらず本論文の査読をしていただき、有益なご助言、ご指導を賜りました大阪大学理学研究科 佐藤尚弘教授、大阪大学基礎工学研究科 戸部義人教授、直田 健教授に心より感謝いたします。

北山研究室の北浦健大助教、高坂 泰弘助教、本村博子氏をはじめ現在および過去に在籍されたメンバーの皆様の協力がなければ、この論文が完成することはありませんでした。特に、アニオン重合の実験技術の最初の手ほどきをしてくださった飯島孝弘氏、福岡徹也氏ならびに超臨界流体クロマトグラフィーについての指導をしてくださった宮武信雄博士に感謝いたします。

廣谷守時氏、坪田真由美氏、中西裕信氏、安部善紀氏、吉野一寛氏、尾形慎太郎氏、久世泰士氏、天野浩治氏には共同研究者として、本研究に多大なご尽力をいただきました。ここに感謝の気持ちを記します。

最後に、つねに暖かくみまもりつづけてくれた両親と友人たちに、心から感謝いたします。

平成25年 7月

西 浦 崇 文