

平成21年6月20日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550128
 研究課題名（和文） 縮合系ハイパーブランチポリマーの分子量と分子量分布の制御
 研究課題名（英文） Control over molecular weight and molecular weight distribution of hyperbranched condensation polymers
 研究代表者
 横澤 勉 (YOKOZAWA TSUTOMU)
 神奈川大学・工学部・教授
 研究者番号：80182690

研究成果の概要：

従来、ハイパーブランチポリマーの分子量と分子量は本質的に制御されていなかった。本研究では縮合系 AB_2 モノマーを開始剤からリビング重合と同様に連鎖重合させて、分子量が制御された分子量分布の狭いハイパーブランチポリマーを合成する手法を確立した。この重合法によって種々のハイパーブランチポリアミド、およびこれらのポリマーと線状ポリマーとのブロック共重合体が精密に合成できるようになった。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2008年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：高分子合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ポリアミド、多分岐高分子、重縮合、リビング重合、ブロック共重合

1. 研究開始当初の背景

これまでハイパーブランチポリマーの分子量制御はモノマーをゆっくりコア基質に滴下する (J. S. Moore et al., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3212; H. Frey et al., *Macromolecules*, **2001**, 34, 7692)、または反応性の高い開始剤 (コア基質) をもちいる (E. Fossum et al., *Macromolecules*, **2003**, 36, 333) などが検討されている。しかしながら本質的に AB_2 モノマーが自己縮合するのでコア基質の量を減らして高分子量体を合成する場合は分子量分布が広がる。

一方、我々は縮合重合における自己縮合を

抑制し、開始剤および高分子末端にモノマーが選択的に縮合するリビング重合系を開発してきた。最近ではメタ置換アミノ安息香酸エステルから分子量分布の狭いポリ(*m*-ベンズアミド)の合成に成功した (T. Yokozawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10172)。このモノマーの自己縮合が抑制されているのはアミドアニオンの強い電供与能力が誘起効果によってエステル部位に伝達されエステル部位が不活性化されているためと説明できる。そこでもうひとつエステル部位を有する AB_2 モノマー **1a** においても同様な置換基効果によって自己縮合が抑制され、開始剤

から連鎖重合が進行して分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドが得られると期待した。本質的に自己縮合が抑制されているモノマーであればモノマーをゆっくり滴下する必要もなく、また開始剤（コア基質）の量を減らしても分子量分布の狭いハイパーブランチポリマーがコア基質の量に従って分子量制御ができるはずである。すなわち、本法はこれまで検討されてきた分子量分布の狭いハイパーブランチポリマーの合成法を単に改良したものではなく、ハイパーブランチポリマー合成のリビング重合法を確立しようとするまだ誰も検討していない非常に独創的な試みである。

予備的な実験としてモノマー **1a** の重合を塩基存在下検討した結果、開始剤がすべて消費しないという問題点は残ったが、分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドが開始剤量によって分子量制御して合成することができた ($M_w/M_n = 1.13-1.22$ 、多分岐度 = 0.6) (図 1)。この結果からポリエステル、ポリエーテル、ポリ(エーテルケトン)、ポリ(エーテルスルホン) などのハイパーブランチポリマーを与える AB_2 モノマーでも求核部位にアニオンを発生させれば同様に自己縮合が抑制されて連鎖重合が進行すると期待される

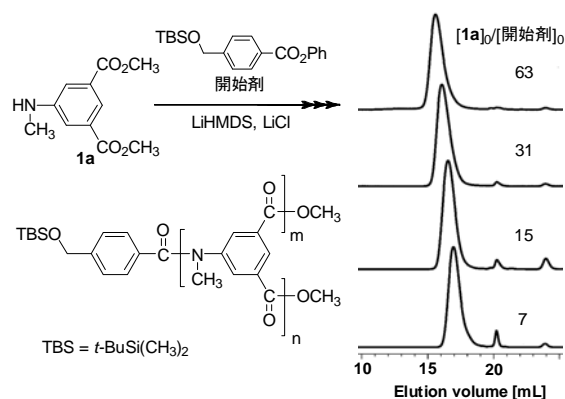


図 1 モノマー **1a** の予備的重合結果

2. 研究の目的

本研究では縮合系 AB_2 モノマーを開始剤からリビング重合と同様に連鎖重合させて、分子量が制御された分子量分布の狭いハイパーブランチポリマーを合成する手法を確立することを目的とした。具体的な検討事項を以下に挙げる。

(1) 連鎖重合機構の確認：予備的な実験で得られた分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドが連鎖重合機構で進行して生成しているのかをまず明らかにする。具体的にはリビング重合と同様にモノマーの転化率に比例して分子量が増加するか、開始剤に対するモノマー仕込み比を増加させたときも

比例的に分子量は増加するか、すべてのポリマー末端に開始剤部位が結合しているか、等を検討する。

(2) 種々のハイパーブランチポリアミドの合成：性質の異なるアルキル基をハイパーブランチポリアミドの窒素原子上にそれぞれ導入すると線状ポリマーよりそのアルキル基の性質が強く反映されることが期待できる。例えば親水性基を導入したポリマーは芳香族ポリアミドでありながら水溶性となるであろう。また保護基を脱離すれば耐熱性に優れたNHアミド結合を持つハイパーブランチポリアミドが合成できる。NHアミド結合を持つ線状ポリアミドは分子間力が強く、溶解性に乏しい。しかしながらハイパーブランチポリアミドでは線状アミドのような直線状の多点水素結合ができないため高い溶解性が期待できる。このようにハイパーブランチポリアミド内に分子間で水素結合していないNHアミド結合が多く存在していることは、水素結合場として他の水素結合可能な分子の包接や反応場としても興味を持たれる。

(3) ポリエステルやポリエーテルなどの種々のハイパーブランチポリマーの合成：これまでハイパーブランチポリマーが合成されてきた種々の AB_2 モノマーに対して求核部位にアニオンを発生させると自己縮合が起きずに連鎖重合が進行して分子量分布の狭いハイパーブランチポリマーが生成するかを明らかにする。これによってハイパーブランチポリマーの分子量と分子量分布の制御法として一般性を確立する。

(4) ハイパーブランチポリマーを用いる高分子アーキテクチャーの合成：リビング重合によってブロック共重合体、グラフト共重合体、星型ポリマーなどの高分子アーキテクチャーが容易に合成できるようになった。本重合法はハイパーブランチポリマー合成のリビング重合法とも呼べる合成法であるので、線状ポリマーを与える連鎖縮合重合を行った後に、 AB_2 モノマーを加えるだけで縮合系線状高分子とハイパーブランチポリマーのブロック共重合体が容易に合成できると期待される。また一般的なリビング重合で得られたコイルポリマー末端を AB_2 モノマーの開始部位に変換して AB_2 モノマーの重合を行えば、線状コイルポリマーと縮合系ハイパーブランチポリマーとのブロック共重合体も合成できる。このようにこれまでリビング重合で行なわれてきた種々の高分子アーキテクチャー合成法を本重合法に活用すれば、ハイパーブランチポリマーを含む新しいアーキテクチャー群を作り出すことができ

る。

3. 研究の方法

(1) 分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミド合成法の確立～開始剤の検討～：研究目的で述べたようにモノマー **1a** の重合によって分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドが合成できたが、開始剤がすべて消費しないという問題点が残った。開始剤が残ると開始剤に対するモノマーの仕込み比に対応した分子量より大きいポリマーが生成するので、設計どおりの分子量のポリマーが合成できない。そこで高反応性の開始剤や多官能性開始剤を用いてすべて反応する開始剤を探索した。

(2) ハイパーブランチポリアミド合成における連鎖重合機構の確認：開始剤が消費する **1a** の重合系において①モノマーの転化率と分子量の関係、②開始剤に対するモノマーの仕込み比と分子量の関係、③MALDI-TOF 質量分析装置による高分子末端構造の同定を行い、本重合が連鎖重合機構で進行しているのかを明らかにした。

(3) 種々のアミノアルキル基を有するハイパーブランチポリアミドの合成：モノマー **1a** のメチル基の代わりに長鎖アルキル基、親水性基であるオキシエチレン鎖、そして保護基であるアルコキシベンジル基を導入して重合を検討した。**1a** と同様に重合が進行すればそれぞれのハイパーブランチポリアミドの溶解性や熱的性質を **1a** から得られたポリマーと比較検討する。さらにアルコキシベンジル基を持つハイパーブランチポリアミドは酸によって脱保護し、NHアミド結合を持つハイパーブランチポリアミドの合成を検討した。

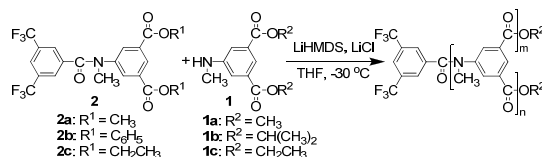
(4) ハイパーブランチポリエステルおよびポリエーテルの合成：目的とするポリマーに対応する AB_2 モノマーの連鎖縮重合を検討した。

(5) 分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドと芳香族ポリアミドのブロック共重合体の one pot 合成：我々が既に達成している分子量分布の狭い線状ポリ(*p*-ベンズアミド) およびポリ(*m*-ベンズアミド) 合成法に引き続いて本課題で検討するハイパーブランチポリマーアミド合成法を行い、one pot で線状ポリマーとハイパーブランチポリマーのブロック共重合体を合成することを検討した。

4. 研究成果

(1) 分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミド合成法の確立～開始剤の検討～：まず、

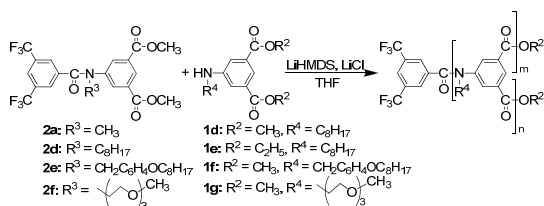
単官能性開始剤存在下 **1a** の重合を行なった結果、分子量分布の狭いポリマーが得られたが、開始剤の転化率は 30% であった。次に開始剤を完全消費させるために、多官能性の **2a** にして **1a** の重合を検討した。その結果、**2a** の転化率は 86% になり、単官能性の開始剤より開始効率が向上した。しかしながら、未反応の開始剤はまだ残存していた。そこで反応性の高いフェニルエステルを有する **2b** を開始剤として用いて **1a** の重合を行なったところ、開始剤は全て消費し、分子量分布の狭いポリマーが得られた。しかし得られたポリマーの分子量は理論分子量より高かった。これは開始剤の一部が塩基 (LiHMDS) と反応したためと考え、開始剤を **2a** とし、モノマーは **1a** よりエステル部位の反応性を低下させたイソプロピルエステルモノマー **1b** を用いた。その結果、開始剤は完全に消費し、分子量分布の狭いポリマーが理論分子量とほぼ同じ分子量で得られた。しかしながら、仕込み比 $[1b]_0/[2a]_0$ が 46 より大きいと分子量分布の広いポリマーが生成した。これは、開始剤量が少ないと成長末端への反応が遅くなり一部自己縮合が起こるためと考えた。そこで、モノマーをイソプロピルエステルよりも反応性の高いエチルエステル **1c** とし、開始剤を **2c** にして重合を検討した結果、 $[1c]_0/[2c]_0$ が 200 まで分子量制御できた。



(2) ハイパーブランチポリアミド合成における連鎖重合機構の確認：さらに **1c** と **2c** の重合で得られたポリマーの末端構造を MALDI-TOF 質量スペクトルにより解析すると、同一の繰り返し単位を有したピークが 1 種類のみ観測された。このピークは開始剤の結合したポリマー (連鎖縮重合体) に Na⁺ が付加した分子量と一致した。さらに重合途中のサンプリングで得られたポリマーも同様に開始剤の結合したポリマーであることを MALDI-TOF 質量スペクトルによって確認した。

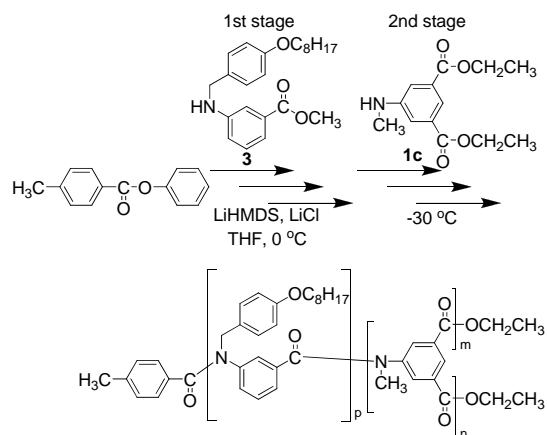
(3) 種々のアミノアルキル基を有するハイパーブランチポリアミドの合成：まずアミノ基にオクチル基を導入したモノマー **1d** を重合した結果、開始剤 **2d** が完全に消費しなかった。そこで、モノマーをエチルエステルに変えた **1e** の重合を検討したところ、開始剤が完全に消費し、開始剤に対するモノマーの

仕込み比 ([1e]/[2d]) 46 まで分子量制御出来ることが明らかになった。得られたポリマーは、*N*-オクチル基を有するリニアポリアミドが溶解しないアセトニトリルや DMSO にも溶解した。また、分岐度を算出すると 0.42 であり、*N*-メチル基を有するポリマーの分岐度 (DB=0.50) に比べ低くなった。次にオクチルオキシベンジル基を有するモノマー **1f** の重合を検討した。その結果、開始剤に対するモノマーの仕込み比 ([1f]/[2e]) 43 まで分子量と分子量分布が制御できた。さらに、得られたポリマーの *N*-オクチルオキシベンジル基をトリフルオロ酢酸で除去し、沈殿精製することで、*N*-無置換ハイパーブランチポリアミドが得られた。次に開始剤 **2f** を用い、トリエチレングリコール鎖を有するモノマー **1g** の重合条件を検討した結果、LiCl を添加し重合温度 -10 °C で重合するのが最適であったが、少し分子量分布が広がった。そこで、開始剤の *N*-トリエチレングリコール鎖を *N*-メチル基に変えると分子量分布を狭くすることができた。得られたポリマーは水に溶解し加熱すると白濁する挙動を示した。



(4) ハイパーブランチポリエステルおよびポリエーテルの合成：目的とするポリマーに対応する AB₂ モノマーの重合を検討したが、分子量分布の狭いポリマーは得られなかった。

(5) 分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドと芳香族ポリアミドのブロック共重合体の one pot 合成：開始剤として単官能開始剤を用い、2.2 当量の LiHMDS と 10 当量の LiCl 存在下 0 °C で AB モノマー **3** の重合を行い、**3** の消費を確認した後に -30 °C にして **1c** を加えた。その結果、GPC 溶出曲線は第 1 段階から第 2 段階にかけて狭い分子量分布を維持したまま高分子量側にシフトし、理論分子量どおりのリニアハイパーブランチジブロック共重合体を得ることに成功した。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Y. Ohta, S. Fujii, A. Yokoyama, T. Furuyama, M. Uchiyama, T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Hyperbranched Polyamides by Condensation Polymerization of AB₂ Monomer through Changed Substituent Effects; *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. (査読有)
- ② T. Masukawa, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Polybenzamide-*b*-Polystyrene by Combination of Chain-Growth Condensation Polymerization and RAFT Polymerization; *Macromol. Rapid Commun.*, in press. (有)
- ③ Y. Yamazaki, N. Ajioka, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Miktoarm Star Copolymers of Aromatic Polyether and Polystyrene by Chain-Growth Condensation Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization; *Macromolecules*, **42**, 606-611 (2009). (有)
- ④ A. Yokoyama, T. Masukawa, Y. Yamazaki, T. Yokozawa: Successive Chain-Growth Condensation Polymerization for the Synthesis of Well-Defined Rod-Rod Diblock Copolymers of Aromatic Polyamide and Aromatic Polyether; *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 24-28 (2009). (有)
- ⑤ 大石智之, 横山明弘, 横澤 勉: 精密高分子合成 4. 縮合系高分子; 色材協会誌, **82**, 36-42 (2009). (有)
- ⑥ T. Ohishi, R. Sugi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis via Chain-Growth Condensation Polymerization and Gelating Properties of a Variety of Block Copolymers

- of *m*- and *p*-Substituted Aromatic Polyamides; *Macromolecules*, **41**, 9683-9691 (2008). (有)
- ⑦ N. Ajioka, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Rod-Coil Diblock Copolymer of Aromatic Polyether and Polyacrylonitrile by Chain-Growth Condensation Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization; *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 665-671 (2008). (有)
- ⑧ T. Yokozawa, N. Ajioka, A. Yokoyama: Reaction Control in Condensation Polymerization; *Adv. Polym. Sci.*, **217**, 1-77 (2008). (有)
- ⑨ N. Ajioka, Y. Suzuki, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Polystyrene-*b*-Polyether Using an Orthogonal Initiator for Atom Transfer Radical Polymerization and Chain-Growth Condensation Polymerization; *Macromolecules*, **40**, 5294-5300 (2007). (有)
- ⑩ S. Kim, Y. Kakuda, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Controlled Rod-Coil Block Copolymers by Macroinitiator Method: Chain-Growth Polycondensation for Aromatic Polyamide from Polystyrene Macroinitiator; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3129-3133 (2007). (有)
- ⑪ 味岡直己, 横山明弘, 横澤 勉: 縮合系高分子アーキテクチャーとその自己組織化; 高分子論文集, **64**, 907-921 (2007). (有)
- ⑫ A. Yokoyama, T. Yokozawa: Converting Step-Growth to Chain-Growth Condensation Polymerization; *Macromolecules*, **40**, 4093-4101 (2007). (有)

[学会発表] (計7件)

- ① 太田佳宏, 上條祐介, 横山明弘, 横澤 勉, 「AB₂モノマーの連鎖縮合重合による分子量と分子量分布の制御されたハイパーブランチポリアミドの合成」, 第57回高分子討論会, 1G19 (大阪, 2008).
- ② T. Yokozawa, “Control over Molecular Weight and Polydispersity of Hyperbranched Polyamides”, Polycondensation 2008, IL03 (Tokyo, 2008).
- ③ Y. Ohta, Y. Kamijyo, A. Yokoyama, T. Yokozawa, “Synthesis of a Variety of Hyperbranched Polyamides with Low Polydispersity by Chain-Growth Condensation Polymerization of AB₂ Monomers”, Polycondensation 2008, P27

(Tokyo, 2008).

- ④ Y. Ohta, A. Yokoyama, T. Yokozawa, “Synthesis of Well-Defined Hyperbranched Polyamides By Chain-Growth Condensation Polymerization of AB₂ Monomer”, The 3rd Joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry (III ISMSC) (Las Vegas, 2008).
- ⑤ 上條祐介, 太田佳宏, 横山明弘, 横澤 勉, 「種々の AB₂モノマーの連鎖縮合重合による分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドの合成」, 第57回高分子学会年次大会, 1F-17 (横浜, 2008).
- ⑥ 太田佳宏, 横山明弘, 横澤 勉, 「AB₂モノマーの連鎖縮合重合によるハイパーブランチポリアミドの分子量と分子量分布の制御」, 第56回高分子討論会, 1C16 (名古屋, 2007).
- ⑦ 太田佳宏, 横山明弘, 横澤 勉, 「多官能性開始剤からの AB₂モノマーの連鎖縮合重合による分子量分布の狭いハイパーブランチポリアミドの合成」, 第56回高分子学会年次大会, 2Pa033 (京都, 2007).

[図書] (計1件)

- ① T. Yokozawa: Polycondensation In *Macromolecular Engineering*; K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, Eds.; Volume 1, Chapter 8; Wiley-VCH, p. 295-349 (2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 横澤 勉 (YOKOZAWA TSUTOMU)
 神奈川大学・工学部・教授
 研究者番号: 80182690
 (2) 研究分担者
 横山明弘 (YOKOYAMA AKIHIRO)
 神奈川大学・工学部・准教授
 研究者番号: 50343637
 (3) 連携研究者