

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究(c)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550117

研究課題名（和文） 棒状高分子鎖からなる高密度ブラシ状高分子の合成と分子鎖形態

研究課題名（英文） Preparation and Molecular Conformation of High Density Brush Polymers Consisting of Rodlike Chains

研究代表者 川口 正剛 (KAWAGUCHI SEIGOU)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00204694

研究成果の概要：

分岐高分子の特性解析および分子形態に関する研究は専ら、柔軟な高分子鎖からなるものに限られてきた。しかしながら、近年高機能性材料として用いられる高分子の多くは半屈曲性の高分子であるので、半屈曲性分岐高分子の希薄溶液物性の詳細な研究が望まれている。本研究では、代表的な半屈曲性高分子であるポリヘキシルイソシアナート(PHIC)に着目し、PHIC マクロモノマーの新規合成法の確立、低分子量モノマーとの(共)重合反応性の評価、さらに PHIC マクロモノマーの単独重合で得られる高密度ブラシ状高分子の分子形態学に関する希薄溶液論的特性化について詳細な研究を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：マクロモノマー，ロッドブラシ，希薄溶液物性，光散乱，小角 x - 線散乱，剛直性パラメーター，末端停止法，ポリヘキシルイソシアナート

1. 研究開始当初の背景

著者らはこれまで高分子の片末端に重合性の官能基を有するマクロモノマーを用いた高分子設計や得られる分岐高分子の溶液物性について、様々な興味深い基礎的知見を見いだしてきた。マクロモノマー法は枝成分となるマクロモノマーが前もって特性化されてため、幹成分となるモノマーとの共

重合により幹/枝組成を制御可能であるという点で、構造、組成の明確な、いわゆる "tailor-made" なグラフトポリマーを合成する際のビルディングブロックとして有用である。また、マクロモノマー自身の高分子性に基づく自己組織化構造に由来する種々の多相系高分子の設計が可能である。

しかしながら、これまでマクロモノマーの重合反応性や得られる分岐高分子の形態に関する研究は専ら、柔軟な高分子鎖からなるポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリジメチルシロキサンおよびポリエチレンオキシドマクロモノマーなどに限られてきた。一方、近年高機能性材料として用いられる高分子の多くは半屈曲性の高分子であるので、半屈曲性分岐高分子の希薄溶液物性の詳細な研究が強く望まれている。

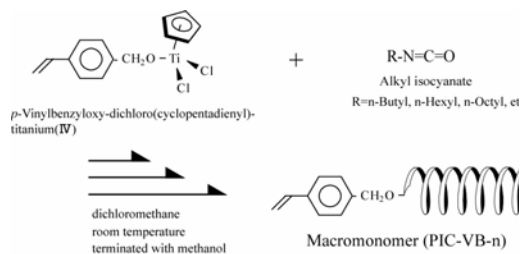
著者らは最近、代表的な半屈曲性高分子であるポリヘキシルイソシアナート(PHIC)マクロモノマーに着目し、新規マクロモノマーの合成、(共)重合反応性、得られる分岐高分子の溶液論的性質に興味を持ち研究を行ってきた。その結果、棒状マクロモノマーの重合性は媒体によって大きく変化すること、得られる分岐高分子は、溶液中で剛直な半屈曲性高分子として振舞うことが見いだされており、本質的な理解に興味もたれる。

2. 研究の目的

本研究では、これら知見の更なる本質的な理解を目指して、主鎖がポリスチレンおよびポリメタクリレートさらには主鎖と側鎖の間に柔軟スペーサーを取り入れた様々な高密度ロッドブラシを合成し、その分子鎖形態について、静的光散乱、極限粘度、動的光散乱、SAXS および AFM 測定を行うことによって側鎖重合度や主鎖重合度および柔軟スペーサーの効果について徹底的に纏め上げることを目的とした。

3. 研究の方法

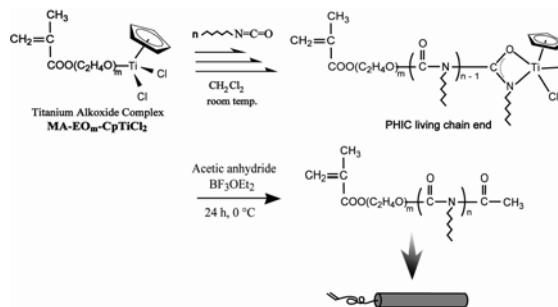
(1) ビニルベンジル基末端棒状マクロモノマーの合成



上記反応スキームに示すように、ビニルベンジル基を有する有機チタン触媒(IV)を開始剤に用いたヘキシルイソシアナートモノマーの配位リビング重合法によって、種々の重合度(n=1 から 200 程度)の分子量分布の狭

いポリイソシアナートマクロモノマーを合成し、詳細な特性化を行う。この重合度範囲内では、このマクロモノマーは棒状高分子として見なしても良いことが明らかとなっている。

(2) メタクリレート末端棒状マクロモノマー

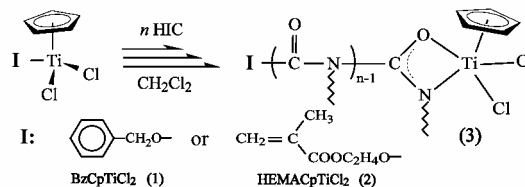


の合成

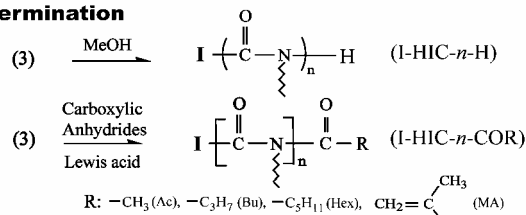
上記反応スキームに示すように、様々な重合度の柔軟オキシエチレン鎖を有するメタクリレート基を有する有機チタン触媒(IV)を開始剤に用いたヘキシルイソシアナートモノマーの配位リビング重合法によって、種々の重合度(n=1 から 200 程度)の分子量分布の狭いポリイソシアナートマクロモノマーを合成し、詳細な特性化を行う。

(3) 末端停止法によるヘテロテレレリックマ

Living Coordination Polymerization of HIC



Termination



クロモノマーの合成

上記反応スキームに示すように、HIC の配位リビング重合後、停止法によるヘテロテレレリック PHIC マクロモノマーを合成するために、種々の条件下で停止反応を行い、本重合系における最適条件を見出す。

(4) メタクリレート末端マクロモノマーとメチルメタクリレートとのラジカル共重合

反応性

上記(2), (3)で合成したメタクリレート末端棒状マクロモノマーとメチルメタクリレートとのラジカル共重合を行い、マクロモノマーの共重合反応性について評価する。また、共重合反応性に及ぼす柔軟オキシエチレン鎖の効果についても評価を行う。

(5) 高密度ロッドブラシの合成

(1)~(3)で合成した種々の棒状マクロモノマーについて、以下のスキームに示すようにマクロモノマーの単独重合を行い、高密度ブラシ高分子の合成を行う。合成したポリマクロモノマーをトルエン-アセトニトリル系にて分子量分別を行い、分子量分布の狭い櫛形高分子を得る。この分別手法は当研究室で見出したもので、安定かつ非常に高い分別効率で行うことができることがわかってきている。



(6) 高密度ロッドブラシの希薄溶液中における分子鎖形態

(5)で合成した規則的櫛形高分子は主鎖の一つおきの炭素原子毎に棒状高分子側鎖をグラフトした非常に高密度分岐高分子である。分別沈殿を繰り返し分子量分布の狭い櫛形高分子の分子鎖形態について光散乱、極限粘度、SAXS および AFM の測定によって明らかにする。得られた実験値は、シリンダーミミズ鎖モデルを基本とした準2定数理論に基づき解析を行い、櫛形高分子の形態学的分子パラメータを評価する。

4. 研究成果

(1) PHIC マクロモノマーの合成

開始剤であるチタニウムアルコキシド錯体は、ベンゼン中、対応するアルコールあるいはナトリウムアルコキシドとトリクロロシクロペンタジエニルチタニウム(CpTiCl_3)との反応により合成した。 ^1H NMR スペクトルから二重結合に起因するピークとシクロペンタジエニルに起因するピークが観察され、合成を確認した。収率は 90~95%であった。PHIC マクロモノマーは、得られたチタニウ

ムアルコキシド錯体を開始剤に用いて、ジクロロメタン中、*n*-ヘキシルイソシアナート(HIC)を所定時間配位リビング重合させ、冷メタノール/THF(= 20/80 v/v)を加え停止することによって合成した。得られたマクロモノマーはメタノールで2回再沈殿を行い、沈殿物を真空乾燥し、ベンゼンから凍結乾燥することによって精製した。SEC 測定および ^1H NMR 測定から分子量分布が狭く、末端純度の高い PHIC マクロモノマーが合成されていることがわかった。

(2) 末端停止法によるヘテロテレケリックマクロモノマーの合成

停止法によって PHIC リビング末端に官能基を導入することを試みた。種々のルイス酸、停止剤として酸無水物、酸クロリドについて実験条件を精査することによって、ルイス酸として BF_3 、停止剤として無水酢酸を用いることによって収率および末端官能基の導入率の高いヘテロテレケリック PHIC を合成することに成功した。また、両末端封鎖されたテレケリック PHIC の熱安定性が増加することが見出された。

(3) メタクリレート末端マクロモノマーのラジカル共重合反応性

柔軟鎖である種々のオキシエチレン鎖長を有する新規メタクリレート末端 PHIC マクロモノマーを合成し、メチルメタクリレート(MMA)とのラジカル共重合性について評価した。マクロモノマーの見かけの相対反応性($1/r_1$)はおよそ 50%程度まで減少し、重合官能基と剛直鎖の間の柔軟鎖の効果は無視できることがわかった。重合性低下の原因はスチレンに比べ、メタクリレート基は重合場の影響を非常に受けやすいためであると結論された。

(4) 高密度ロッドブラシの合成

上記(1), (2)で合成した様々な重合度および重合官能基を有する PHIC マクロモノマーを用いてベンゼン中、マクロモノマー、開始剤濃度、重合温度を変化させてロッドブラシの合成を行った。得られたロッドブラシは分子量分別を行った。

(5) 高密度ロッドブラシの希薄溶液中における分子鎖形態

(4)で得られたロッドブラシの分子鎖形態は、光散乱および SAXS 測定を行うことによって回転半径の分子量依存性を評価することによって行った。

ロッドブラシの断面の回転半径 $\langle R_c^2 \rangle_o^{1/2}$
 ロッドブラシの断面の回転半径 $\langle R_c^2 \rangle_o^{1/2}$
 を SAXS profile の cross-section Guinier
 プロットから求め、濃度をゼロ外挿して求め、
 側鎖重合度 N_s に対して両対数プロットした
 ものを Figure 1(a) に示した。 $N_s < 10$ では $\langle R_c^2 \rangle_o^{1/2}$
 は N_s の増加と共に緩やかに増加するが、
 それ以上では傾きが増加し、ある一定の傾き
 なることが分かる。 $N_s > 20$ の実験データを最
 小自乗すると(1)式の関係式が得られた。

$$\left\langle R_c^2 \right\rangle_o^{1/2} \propto N_s^{0.87} \quad (1)$$

この指数の値は、棒から予想される指数
 (1.0)より小さく、flexible ブラシで報告さ
 れている値(0.6 程度)より大きい。主鎖と側
 鎖が異った剛直性パラメーターを有するミ
 ミズ櫛モデルにおいては、断面の回転半径は
 (2)式で与えられる。

$$\left\langle R_c^2 \right\rangle = \frac{N_M}{L_T^2} \left\{ L_s^2 \left[\frac{L_s}{6\lambda_s} - \frac{1}{4\lambda_s^2} + \frac{1}{4\lambda_s^3 L_s} - \frac{1}{8\lambda_s^4 L_s^2} (1 - \exp(-2\lambda_s L_s)) \right] \right. \\ \left. + L_s (L_T - L_s) \left[\frac{L_s}{2\lambda_s} - \frac{1}{2\lambda_s^2} + \frac{1}{4\lambda_s^3 L_s} (1 - \exp(-2\lambda_s L_s)) \right] \right\} \quad (2)$$

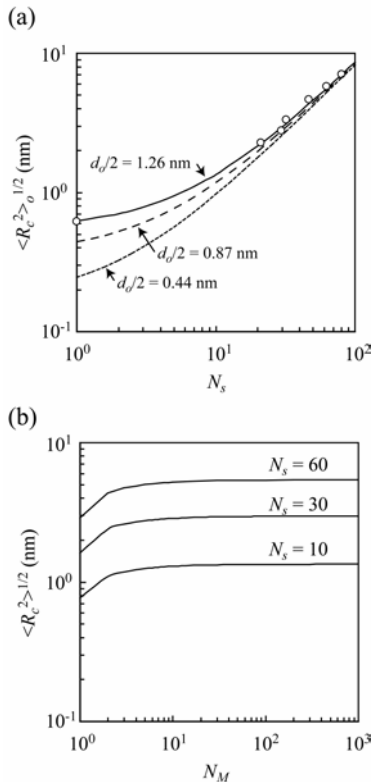


Figure 1. (a) N_s -dependence of the measured $\langle R_c^2 \rangle_o^{1/2}$ for poly(VB-HIC- N_s) and poly(VB-BIC-1) in THF at 25 °C. The solid line is calculated by eqs.2-4 with $d_o/2 = 1.26$ nm and $l_M = 0.22$ nm. The broken and dotted lines are ones with $d_o/2 = 0.87$ nm and 0.44 nm, respectively. (b) N_M -dependence of $\langle R_c^2 \rangle_o^{1/2}$ calculated from eqs.2-4 with $d_o = 2.52$ nm and $l_M = 0.22$ nm.

ここで、 N_M は主鎖重合度、 λ_s^{-1} は側鎖の剛直

性パラメーター、 L_T は側鎖も含めた全長で(3)
 式で与えられる。

$$L_T = N_M L_s + (N_M - 1) l_M \quad (3)$$

l_M は主鎖方向の単位モノマー当たりの長さ
 であり、 L_s は側鎖の全長で(4)式で定義する。

$$L_s = L_{PHIC} + \frac{d_o}{2} \quad (4)$$

L_{PHIC} は、PHIC 鎖の全長、 d_o は主鎖の直径
 である。(2)、(3)式から計算される $\langle R_c^2 \rangle_o$ の主
 鎖重合度 N_M 依存性を Figure 1(b) に示し、さら
 に Figure 1(a) で実験値と比較した。 $N_s > 20$
 以上では、実験値はミミズ櫛モデルによって
 ほぼ定量的に記述されることが分かった。

ロッドブラシの回転半径 $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$

Figure 2 に様々な側鎖重合度のロッドブ
 ラシの $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ を主鎖重合度 N_M に対して両
 対数プロットしたものを示す。比較のために
 線状ポリスチレン(PSt)のデータも示した。こ
 の図より、ロッドブラシの $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ は同じ重
 合度の PSt に比べて数倍大きく、主鎖が剛直
 になっていることが明らかである。ロッドブ
 ラシの $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ を Figure 3 に示すように側鎖
 のはみ出し効果を考慮にいれた円筒ミミズ
 鎖モデルで解析を試みた。主鎖方向の全長 L_M
 は(5)式で与えられる。

$$L_M = \frac{M_w}{M_L} + \delta \quad (5)$$

ここで、 M_L は単位長さ当たりの分子量、 δ は
 側鎖のはみ出し効果であり、側鎖棒 2 本分に
 相当する量である。円筒ミミズ鎖モデルの回
 転半径は(6)式で与えられる。

$$\langle Rg^2 \rangle = \langle Rg^2 \rangle_M + \langle R_c^2 \rangle \quad (6)$$

ここで、 $\langle Rg^2 \rangle_M$ および $\langle R_c^2 \rangle$ はそれぞれ円筒
 の長軸および断面の回転半径である。また、
 主鎖の全長 L_M 、剛直性パラメーター λ_M^{-1} の非
 摂動ミミズ鎖モデルに対する Bonoit-Doty 式
 は、(7)式で与えられる。

$$\langle Rg^2 \rangle_M = \frac{L_M}{6\lambda_M} - \frac{1}{4\lambda_M^2} + \frac{1}{4\lambda_M^3 L_M} - \frac{1}{8\lambda_M^4 L_M^2} [1 - \exp(-2\lambda_M L_M)] \quad (7)$$

(7)式は、ある条件下では(8)式のように展開す
 ることができる。

$$\left(\frac{M}{\langle Rg^2 \rangle_M} \right)^{1/2} = (6\lambda_M M_L)^{1/2} \left(1 + \frac{3M_L}{2} \left(\frac{1}{2\lambda_M} - \frac{\delta}{3} \right) \frac{1}{M} \right) \quad (8)$$

(8)式を用いて主鎖方向の剛直性パラメー
 ター λ_M^{-1} および M_L の値を決定し、Figure 2 に
 実線で示した。すべてのロッドブラシの
 $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ は、実験分子量範囲内で矛盾無く記

述されることが分かった。

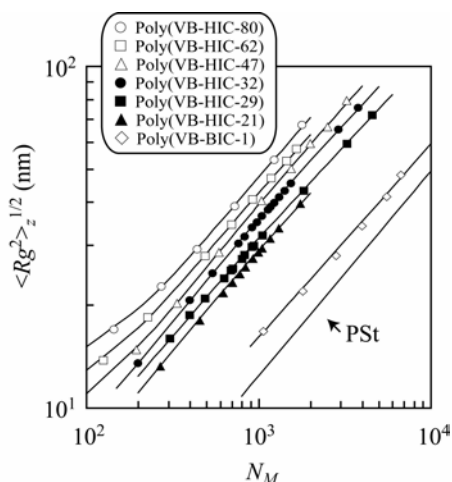


Figure 2. N_M -dependence of the measured $\langle Rg^2 \rangle_z^{1/2}$ for poly(VB-HIC- N_s) and poly(VB-BIC-1) in THF at 25 °C. The solid lines are the theoretical values for the perturbed wormlike cylinder model.

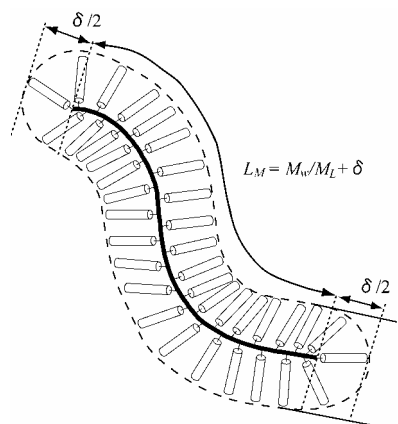


Figure 3. Schematic cartoon of the end effects of side chains (δ) near the ends on the main chain contour length of the rod brush.

Flexible ブラシと Rod ブラシ

Figure 4 に THF 中の側鎖全長に対する主鎖の剛直性パラメーター λ_M^{-1} の両対数プロットを示す。比較のために、ポリスチレン側鎖を有する Flexible ブラシの実験値も示した。このグラフから、棒状鎖からなる円筒ブラシポリマーの主鎖の剛直性パラメーター λ_M^{-1} は、側鎖全長の 1 乗で増加すること、同じ長さの柔軟な側鎖からなるブラシポリマーよりも、大きくなることが分かった。棒状分子 1 本の占める大きな排除体積効果によるものであると考えられる。また、主鎖が PMMA のロッドブラシは主鎖がポリスチレンのブラシよりも同じ長さの棒状側鎖がついている場合、より剛直になることが分かった。さらに、主鎖と剛直鎖間の柔軟鎖の導入は側鎖棒間

の有効排除体積効果を増加し、オキシエチレン鎖が 4 程度までは増加することが見出された。

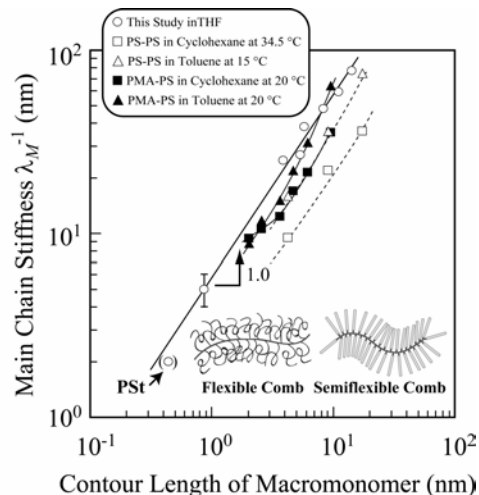


Figure 4. Side chain contour-dependence of the main chain stiffness parameter λ_M^{-1} . The reference values for the flexible polystyrene polymacromonomer in cyclohexane and toluene and linear PSt are shown for comparison.

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 9 件)

- (1) L.T.N. Lien, M. Kikuchi, A. Narumi, K. Nagai, S. Kawaguchi, "Synthesis of Oligo(oxyethylene) Methacrylate-ended Poly(*n*-hexyl isocyanate) Rodlike Macromonomers and Their Radical Copolymerization Behavior with Methyl Methacrylate", *Polym. J.*, **40**, 1113-1120(2008). (査読有)
- (2) L.T.N. Lien, M. Kikuchi, A. Narumi, K. Nagai, S. Kawaguchi, "Preparation of α -, ω -End-Functionalized Poly(*n*-hexyl isocyanate) Heterotelechelic", *Polym. J.*, **40**, 1105-1112(2008). (査読有)
- (3) M. Kikuchi, L.T.N. Lein, A. Narumi, Y. Jinbo, Y. Izumi, K. Nagai, S. Kawaguchi, "Conformational Properties of Cylindrical Rod Brushes Consisting of a Polystyrene Main Chain and Poly(*n*-hexyl isocyanate) Side Chains", *Macromolecules*, **41**, 6564-6572(2008). (査読有)

- (4) M. Kikuchi, T. Mihara, Y. Jinbo, Y. Izumi, K. Nagai, S. Kawaguchi, "Characterization of Rodlike Poly(n-hexyl isocyanate) Macromonomers and Their Polymacromonomers by Light Scattering, SAXS, Intrinsic Viscosity, and Scanning Force Microscopy", *Polym. J.*, **39**, 330-341(2007). (査読有)
- (5) S. Kawaguchi, T. Mihara, M. Kikuchi, Le Thi Ngoc Lien, Katsutoshi Nagai, "Synthesis of Methacrylate-ended Poly(n-hexyl isocyanate) Rod-like Macromonomers and Their Radical Copolymerization Behavior", *Macromolecules*, **40**, 950-958(2007). (査読有)

〔学会発表〕(計 23 件)

- (1) 馬場ひとみ, "棒状ポリイソシアナートを鋳型としたメタクリレート基のラジカル重合挙動 - 理想アタクチックPMMAの合成 - ", 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月29日, パシフィコ横浜
- (2) 菊地守也, "棒状マクロモノマーからなる分岐高分子の分子形態", 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月29日, パシフィコ横浜
- (3) 門間伸吾, "4-ペンチルスチリル基を待ったに有する棒状マクロモノマーの合成と分岐高分子の溶液性状", 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月29日, パシフィコ横浜
- (4) レティンゴ レエン, "オリゴ(オキシエチレン)メタクリレート末端ポリ(n-ヘキシルイソシアナート)マクロモノマーの合成と重合", 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月29日, パシフィコ横浜
- (5) 菊地守也, "棒状マクロモノマーからなる分岐高分子の分子形態I - 側鎖長依存性 - ", 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月29日, 国立京都国際会館
- (6) 菊地守也, "棒状マクロモノマーからなる分岐高分子の分子形態II - 星型からブラシへのクロスオーバー - ", 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月29日, 国立京都国際会館
- (7) Le Thi Ngoc Lien, "メタクリレート末端ポリ(n-ヘキシルイソシアナート)マクロモノマーの合成と共重合反応性",

- 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月29日, 国立京都国際会館
- (8) 赤羽徹也, "棒状ポリイソシアナートを鋳型としたメタクリレート基のラジカル重合挙動", 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月29日, 国立京都国際会館

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 川口正剛 他, 技術情報協会, "ミクロ/ナノカプセルの新規調整と次世代製品開発技術", 2008, 126-137

〔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

川口 正剛(KAWAGUCHI SEIGOU)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00204694

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者