

機関番号：14401
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21750125
 研究課題名（和文） 立体特異性変換によるアクリレート系ブロックコポリマーの多重立体規則性制御
 研究課題名（英文） Multiple control of stereoregularity of acrylic block copolymers through stereospecificity transformation
 研究代表者 北浦 健大
 (KITAURA TAKEHIRO)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
 研究者番号：80452407

研究成果の概要（和文）：メタクリル酸エステルステレオブロックポリマーおよびコポリマーの新しい精密合成法を確立した。これを利用して合成した、アクリル酸ブチルブロックを中央に有し、その両端にイソタクチックおよびシンジオタクチックポリメタクリル酸メチルの2つのブロックを有する立体規則性トリブロック共重合体は、新規な熱可塑性エラストマーとして利用し得ることを見出した。合成した立体規則性ジブロック共重合体のステレオコンプレックス形成についても検討したところ、特異な線状の超分子会合体を形成していることが示された。

研究成果の概要（英文）：Synthetic methodology of structurally defined stereoblock (co)polymethacrylates was established. The stereoblock copolymer of butyl acrylate block, isotactic and syndiotactic methyl methacrylate blocks showed property of thermoplastic elastomer. Investigation of stereocomplexation of stereoblock copolymers in solution revealed that linear like supramolecular association was formed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
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：立体特異性重合、リビング重合、アニオン重合、ブロックポリマー、ステレオコンプレックス

1. 研究開始当初の背景

最近の重合技術の進歩により、異なる立体規則性セグメントからなるステレオブロックポリマーの合成例が増加しつつある。異なる立体特異性を示すリビング重合を2種類組み合わせる手法が主流となっているが、2種類の重合触媒を混在させるため対応する単独重合に比べ立体規則性が低下し、加えて分

子量分布の広幅化が避けたい点が問題となっている。また、立体規則性セグメントを三つ以上有するステレオマルチブロックポリマーの合成例も限られており、それらのほとんどはポリマー鎖中に2種類の短い立体規則性シーケンスがランダムに分布したものであった。

著者はメタクリル酸メチル（MMA）の重

合において、 α -リチオイソ酪酸イソプロピル(Li-*i*PrIB、開始剤)とリチウムトリメチルシラノレート(Me_3SiOLi 、添加剤)を組み合わせたアニオン重合開始剤系が *it*-特異性リビング重合に有効であることを報告した。

他方、ブチルリチウムを開始剤とするメタクリレートのアニオン重合において、かさ高いアルミニウムフェノキシドである $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ を添加剤とすることにより重合温度に応じてシンジオタクチック(*st*)およびヘテロタクチック(*ht*)特異性リビング重合が進行することが知られている。著者は既に、先述の *it*-特異性重合系が $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ の添加により定量的に立体特異性変換され、ステレオブロックポリマーを与えることを見出している。さらにこの手法により、メタクリル酸アリル(AMA)の *it*, *ht*, *st*-セグメントからなるステレオトリブロックポリマーを合成している。このステレオトリブロックポリマーは高立体規則性シーケンスが明確に配列した構造をもつ分子量分布の狭いポリマーであり、このような3種類の立体規則性セグメントからなるステレオブロックポリマーの合成は前例がない。

他方、上述のアルミニウムフェノキシドの類縁体、 $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ を用いた MMA とアクリル酸ブチル(nBA)のアニオン共重合では nBA が最初に選択的に重合したのち MMA が重合するため PnBA-*block*-PMMA が一段階で合成されることが知られていた。2官能性アニオン開始剤を用いることにより、一段階でトリブロックコポリマー、PMMA-*block*-PnBA-*block*-PMMA が得られ、これはアクリレート系熱可塑性エラストマーとして製品化された。バルク状態で PMMA をハードセグメント[ガラス転移温度(T_g) ~ 100 °C]、PnBA をソフトセグメント(T_g ~ -50 °C)としたマイクロ相分離構造が形成され、ゴム弾性を示す。これはポリスチレン、ポリジエンからなる従来型熱可塑性エラストマーに比べ透明性、耐候性などに優れるが、機械的特性、耐熱性に関しては更なる向上が望まれていた。

2. 研究の目的

精密なリビング重合法によって得られたブロックコポリマーが、相分離挙動など高分子特性研究の進展に多いに寄与したことはいうまでもない。ステレオブロックポリマーにおいても各立体規則性セグメントの立体規則性度、鎖長、セグメントの順序が精密に制御されたステレオ(マルチ)ブロックポリマーおよびコポリマーの合成法の確立により、高分子特性研究と機能性材料創製に寄与すると期待される。

最近の重合技術、とりわけ立体特異性リビングラジカル重合系の実現によりステレオ

ブロックポリマーの報告例が増えている。それらは従来技術的に困難であったステレオブロックポリマーの合成を比較的容易にした画期的手法であるといえるが、立体規則性、分子量分布などの制御の程度は未だ立体特異性イオン重合や遷移金属錯体触媒による重合を超えるものではない。たとえば本研究の対象のひとつであるステレオコンプレックス形成などは高立体規則性が本質的に不可欠な現象であり、本研究は立体特性リビングアニオン重合による高度な一次構造制御と機能発現が結びつく例となる。

3. 研究の方法

メタクリル酸エステルステレオブロックポリマーおよびコポリマーの合成法の確立、ならびに立体特異性変換のメカニズムについて検討を行う。立体規則性の組み合わせの異なるステレオブロックポリマーの合成を行い、官能基含有モノマーを含む(メタ)アクリレートブロックコポリマーのブロックごとの立体規則性制御を実現する。

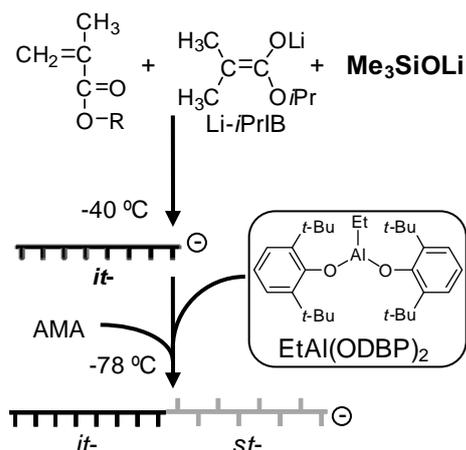
ステレオブロックコポリマーの溶液中でのステレオコンプレックス形成挙動について検討する。PMMA ステレオコンプレックスについては比較的多くの研究例があるが、基本的に溶媒不溶であるため、溶液中での構造についての知見は少ない。PMMA とそれ以外メタクリル酸エステルのコンプレックスについては十分検討されていないが、本研究の合成法を利用して溶媒可溶性系を設計することができ、コンプレックスの構造に関する新たな知見が得られるものと期待される。

アクリル酸エステル含有ブロックコポリマーの立体規則性制御法を確立し、*it*-PMMA-*block*-PnBA-*block*-*st*-PMMA の合成を行い、これについて熱的特性、熱可塑性エラストマーとしての材料特性評価を行う。*it*-PMMA と *st*-PMMA はステレオコンプレックスと言われる強固な高分子錯体を形成することが知られており、このブロックコポリマー中の *it*, *st*-PMMA セグメントのステレオコンプレックス形成が物理架橋として作用すると期待される。またステレオコンプレックスも *it*, *st*-PMMA それぞれよりも高融点、高い機械的強度をもつことが知られており、機能性に優れたアクリレート系熱可塑性エラストマーとなりうる。

4. 研究成果

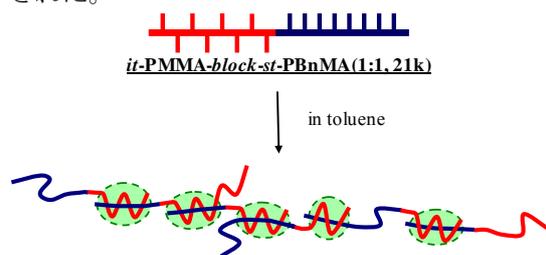
Li-*i*PrIB / Me_3SiOLi 開始剤系によりメタクリル酸一級エステルのイソタクチック特異性重合を行ったのちに上述のアルミニウム化合物を添加して活性種の立体特異性を変換し、さらにモノマーを添加することで、分子量分布が狭く立体規則性の高いステレ

オブロックポリメタクリル酸エステルの合成を行った。



この方法により、MMA、メタクリル酸ベンジル (BnMA)、メタクリル酸ヒドロキシエチル (HEMA, 相当するトリメチルシリル保護モノマーの重合により) のステレオブロックポリマーならびにステレオブロックコポリマーの合成が可能であった。各ブロックの立体規則性3連子分率80%以上で分子量分布1.3程度の比較的分布の狭いポリマーが得られ、汎用性の高いステレオブロック (コ) ポリマー合成法となりうることを示された。

合成したメタクリル酸ベンジルとメタクリル酸メチルのステレオブロック共重合体の溶液中でのステレオコンプレックス形成挙動について検討した。このブロックポリマーはトルエンに溶解またはゲル化し、PMMAステレオコンプレックスでは不可能な溶液中の構造について調べることが可能である。光散乱、NMRを用いた構造解析により、ステレオコンプレックス形成に基づく特異な線状の超分子会合体を形成していることが示された。

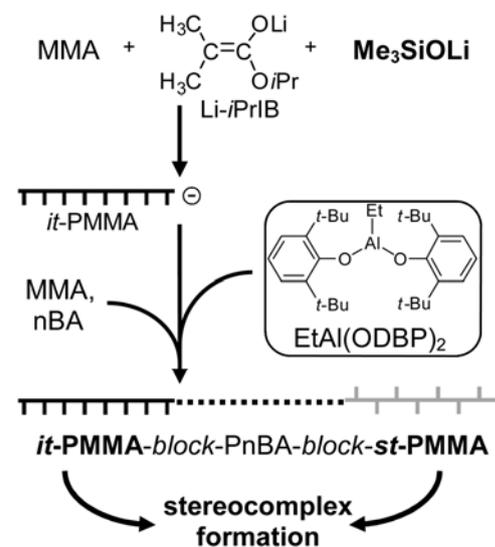


また、PMMAステレオコンプレックスの形成比 $it\text{-PMMA}:st\text{-PMMA}=1:2$ と異なり、 $it\text{-PMMA}:st\text{-PBnMA}=1:1$ という形成比が観測され、同じメタクリル酸エステル同士のコンプレックスでも本質的に構造が異なる可能性が示唆された。

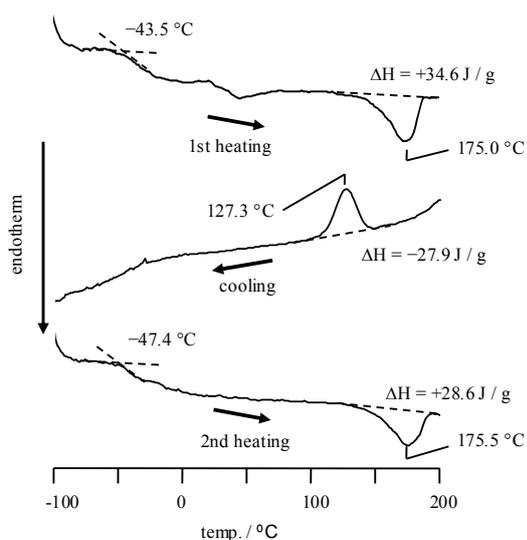
同様の手法で得られた HEMA のステレオブロックポリマーの溶解性についても検討した。通常の HEMA ポリマーは水に溶けにくいものであるが、イソタクチックポリマーは低温で水に溶解する。ステレオブロック poly(HEMA) も st -ブロックの重合度の小さい

ものは、低温の水に可溶であった。

これらメタクリル酸エステルのステレオブロック (コ) ポリマーの合成法を拡張し、アクリル酸エステルブロックを含むステレオブロック PMMA の合成を行った。上述のアルミニウム化合物の立体特異性変換と同時にモノマー選択共重合を行うことにより、アクリル酸ブチルブロックを中央に有し、その両端にイソタクチックおよびシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル (it -PMMA および st -PMMA) の2つのブロックを有する立体規則性トリブロック共重合体の合成に成功した。



それぞれの立体規則性ブロックの立体規則性は3連子レベルでおおよそ90%と十分に高く、また分子量分布も1.2~1.3程度と比較的狭いものであった。このポリマーのキャストフィルムは透明で、室温でゴム弾性を示した。



DSC thermograms of it -PMMA-block-poly(n BA)-block- st -PMMA ($M_n = 30300$, $M_w / M_n = 1.19$, it -PMMA block; $mm = 96.0\%$, st -PMMA block; $rr = 86.1\%$, PMMA = 41.8 w/w%, heating / cooling rate; $10^\circ\text{C} / \text{min}$).

DSCにより立体規則性 PMMA ブロックのステレオコンプレックス(SC)形成挙動を観測したところ、メルト状態から 10°C/分程度の比較的速い冷却でも SC 形成が効率よく起こることが分かった。この速いコンプレックス形成は立体規則性には見られない現象であるが、SC 形成がこのポリマーが熱可塑性エラストマーとして機能する上で物理架橋として作用すると考えており、望ましい特性である。

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)

[学会発表] (計 10 件)

- ① T. Kitaura, T. Kitayama, Stereoblock and triblock (co)polymers of (meth)acrylates, Pacificchem2010, 2010.12.19 Honolulu (USA)
- ② T. Kitaura, M. Yamazaki, T. Kitayama, Stereoblock polymethacrylates synthesis, stereocomplex formation and properties, 8th Hellenic polymer symposium, 2010.10.28, Crete (Greece)
- ③ 山崎 真輝, 北浦 健大, 北山 辰樹, 田中 紘平, 佐藤 尚弘, ステレオブロック共重合体のステレオコンプレックス形成による超分子ポリマー形成ーブロック長とその比が会合状態に及ぼす影響, 第 59 回高分子討論会, 2010.9.15, 北海道大学
- ④ 北浦 健大, アクリレートポリマーの立体規則性制御ならびにシーケンス制御, 09 東海高分子研究会 2009.12.12, 名古屋工業大学
- ⑤ T. Kitaura, M. Kashioka, M. Yamazaki T. Kitayama, Synthesis of Stereoblock Acrylics via Stereospecificity Transformation in Stereospecific Living Anionic Polymerization, 1st FAPS Polymer Congress, 2009.10.21, Nagoya Congress Hall
- ⑥ 山崎 真輝, 北浦 健大, 北山 辰樹, 田中 紘平, 佐藤 尚弘, ステレオブロック共重合体の立体規則性認識による超分子会合体形成, 第 58 回高分子討論会, 2009.9.18, 熊本大学
- ⑦ 北浦 健大, 樫岡 雅大, 北山 辰樹, アクリレートセグメントを含むステレオブロックコポリマーの合成と特性, 第 58 回高分子討論会, 2009.9.17, 熊本大学
- ⑧ T. Kitaura, M. Kashioka, M. Yamazaki, T. Kitayama, Synthesis of Stereoblock Polymethacrylates via Stereospecificity Transformation, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization,

2009.7.26, Krakow (Poland)

- ⑨ 樫岡 雅大, 北浦 健大, 北山 辰樹, イソタクチック PMMA リビングアニオンによるモノマー選択的共重合, 第 55 回高分子研究発表会 (神戸), 2009.7.17, 兵庫県民会館
- ⑩ 北浦 健大, 山崎 真輝, 樫岡 雅大, 北山 辰樹, メタクリル酸エステルステレオブロック共重合体の合成とステレオコンプレックス形成挙動, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009.5.28, 神戸国際会議場

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①

名称: アクリル系ブロック共重合体
発明者: 北山辰樹, 北浦健大, 浜田健一
権利者: 大阪大学, ㈱クラレ
種類: 特許権
番号: 特願2009-162830
出願年月日: 平成 21 年 7 月 9 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北浦 健大 (KITAURA TAKEHIRO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 80452407

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし