

芳香族系高分子アーキテクチャーの合成と性質

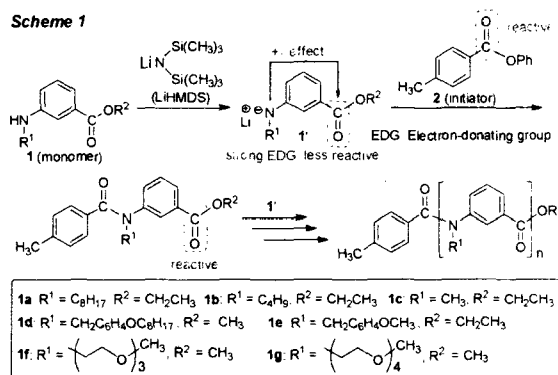
神奈川県 工学部 太田佳宏・大石智之・横山明弘・横澤 勉

Tel 045-481-5661 Fax 045-413-9770 e-mail yokozt01@kanagawa-u.ac.jp

本稿ではメタ置換芳香族モノマーや AB₂ モノマーの連鎖縮合重合による分子量分布の狭い芳香族ポリアミド類の合成、およびその重合法を利用したブロック共重合体やスターポリマーの合成とそれらの性質について述べる。まず側鎖にオリゴエチレングリコール鎖を持つ *m*-アミノ安息香酸エステルが連鎖縮合重合し、制御された水溶性メタ置換芳香族ポリアミドが得られることを見出した。このポリアミドは加熱すると相分離をする下限臨界溶液温度 (LCST) を持つことを明らかにした。次にメタ置換芳香族ポリアミドを含むブロック共重合体が種々の有機溶媒をゲル化させることを見出した。さらに AB₂ モノマーの連鎖縮合重合により、これまで合成できなかった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やそれを含むブロック共重合体も合成できた。

【緒言】 高分子合成技術の進歩によりブロック共重合体やスターポリマーなどの高分子アーキテクチャーを設計どおりに作り、機能を調べ、その結果をもとに新たな分子をデザインする研究が行われるようになってきた。そのため種々の高分子アーキテクチャーの 1 次構造 (分子量や分子量分布) を制御して合成できるリビング重合が必要不可欠になっている。しかし、リビング重合の多くはビニル系モノマーの付加重合や環状モノマーの開環重合であるため、高分子アーキテクチャーを構成する各セグメントの主鎖は柔軟な構造をもつ高分子がほとんどであった。一方、芳香族のポリアミドやポリエステルといった縮合系高分子は分子間で強い相互作用が働くため、これらを高分子アーキテクチャーの構成成分とすれば、柔軟な構造をもつ高分子とは異なる機能の発現が期待できる。しかし、縮合系高分子の合成に用いられる重縮合は逐次重合様式で進行するため、ポリマーの 1 次構造を制御することができない。もし縮合系高分子の 1 次構造を制御して高分子アーキテクチャーに導入できれば、縮合系高分子を含む従来のアーキテクチャーが持つ特性だけでなく、精密に制御された 1 次構造に由来する新たな機能の発現も期待できる。これまでに我々は共鳴効果が活用できるパラ置換芳香族モノマーの連鎖縮合重合を利用して 1 次構造の制御された縮合系ポリマーを含む種々のアーキテクチャーを合成してきた [1]。その際、生成したポリマーの低溶解性が問題になることがあった。一方、*N*-アルキルメタ置換芳香族モノマー **1a-e** も連鎖縮合重合が進行し、パラ置換ポリアミドより溶解性の高いメタ置換ポリアミドが得られた (Scheme 1) [2]。しかし、水溶性側鎖を持つメタ置換芳香族ポリアミドやこのメタ置換モノマーの連鎖縮合重合を利用した種々のアーキテクチャーの合成は報告していない。

Scheme 1



本稿ではメタ置換モノマーや AB₂ モノマーの連鎖縮合重合を用いて、親水性ポリアミド、*N*-

無置換のポリアミドを含むブロック共重合体やスターポリマー、そしてハイパーブランチポリアミドを合成したことと、得られたポリマーの性質について述べる。

【実験・結果と考察】

1. オリゴエチレングリコール側鎖を有するメタ置換ポリアミドの合成とその溶液特性

まず長さの異なるオリゴエチレングリコール鎖をそれぞれ導入したモノマー **1f** と **1g** の重合 (Scheme 1) を検討した結果、リチウムカチオンへの配位能力が高いテトラメチレンジアミン (TMEDA) を添加すると、開始剤に対するモノマーの仕込み比 ($[1]_0/[2]_0$) が 30 までポリマーの分子量と分子量分布が制御できた (poly**1f**: $M_n \leq 8900$, $M_w/M_n \leq 1.19$; poly**1g**: $M_n \leq 8900$, $M_w/M_n \leq 1.15$)。得られた poly**1f** と poly**1g** は水に可溶であり、その水溶液は可逆的な曇点を示したことから感熱応答性ポリマーであることを見出した (Figure 1)。そこで同一重合度の poly**1f** と poly**1g** の相分離挙動を比較したところ、オリゴエチレングリコール鎖の長い poly**1g** の方が高い曇点を示した。次に重合度の異なる poly**1f** と poly**1g** の相分離挙動をそれぞれ比較した (Figure 2A, 2B)。その結

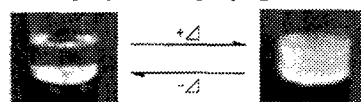


Figure 1. Thermoresponsive cloud point of 0.5 wt% aqueous solution of poly**1f** ($n = 10$).

果、poly**1f** の場合は重合度の違いによる相分離挙動の差がほとんどなかった (Figure 2A, (a)-(c)) のに対し、poly**1g** の場合は重合度の低いポリマー (Figure 2B, (c)) の方が重合度の高いポリマー (Figure 2B, (a), (b)) より高温側で相分離が観測された。さらに、poly**1f** と poly**1g** の分子量分布が相分離挙動に及ぼす影響を調べた結果、poly**1f** はほとんど影響を受けなかった (Figure 2A, (a)-(d))、poly**1g** は分子量分布が広いと幅広い温度範囲にわたり 2 段階の透過率の減少が観測された (Figure 2B, (d)) [3]。次に同程度の重合度を持つ poly**1f** と poly**1g** のランダム共重合体 (poly**1f-ran-poly1g**) およびブロック共重合体 (poly**1f-b-poly1g**) をそれぞれ合成し、相分離挙動を比較した。その結果、poly**1f-ran-poly1g** の場合は poly**1f** と poly**1g** が相分離を起こす温度 (Figure 3a, 3b) の間で相分離を示した (Figure 3c) のに対し、poly**1f-b-poly1g** の場合はそれらよりも低温側で 1 度透過率の減少が見られ、さらに 2 段階目の透過率の減少が poly**1f** と poly**1g** の相分離温度の間の温度で観測された (Figure 3d)。すなわち、ポリアミド共重合体中のモノマー単位の配列の違いによって、相分離挙動が変化することを明らかにした。

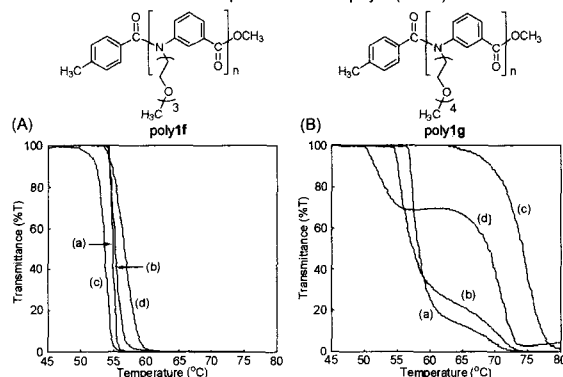


Figure 2. Transmittance vs temperature curves (500 nm, 0.5 °C/min) obtained for 0.5 wt% aqueous solution of (A) poly**1f** (curve (a), $M_n = 8900$, $M_w/M_n = 1.19$; curve (b), $M_n = 5990$, $M_w/M_n = 1.12$; curve (c), $M_n = 3330$, $M_w/M_n = 1.16$; curve (d), $M_n = 4280$, $M_w/M_n = 1.25$) and (B) poly**1g** (curve (a), $M_n = 8900$, $M_w/M_n = 1.15$; curve (b), $M_n = 7280$, $M_w/M_n = 1.12$; curve (c), $M_n = 3860$, $M_w/M_n = 1.14$; curve (d), $M_n = 4900$, $M_w/M_n = 1.23$).

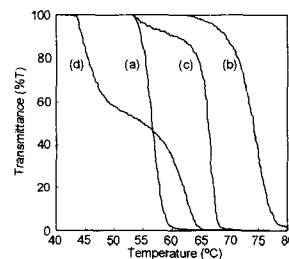


Figure 3. Transmittance vs temperature curves (500 nm, 0.5 °C/min) obtained for 0.5 wt% aqueous solution of (a) poly**1f** ($M_n = 3330$, $M_w/M_n = 1.16$), (b) poly**1g** ($M_n = 3860$, $M_w/M_n = 1.14$), (c) poly**1f-ran-poly1g** ($M_n = 5950$, $M_w/M_n = 1.13$), and (d) poly**1f-b-poly1g** ($M_n = 7660$, $M_w/M_n = 1.15$).

2. 側鎖と置換位置の異なる芳香族ポリアミドジブロック共重合体の合成とゲル化

メタ置換芳香族ポリアミドを含むブロック共重合体は、ホモポリマーやランダム共重合体とは異なる性質を示すことがわかったので、次に側鎖や置換位置を変えてポリアミドジブロック共重

合体を合成することにした。これまで置換様式だけが異なる 2 種類のモノマーの重合による縮合系ブロック共重合体の合成はあまり報告されていない。

まず側鎖の異なるメタ置換モノマーの重合を行った結果、目的の重合度を有するメタ置換芳香族ポリアミドジブロック共重合体 (poly(*meta*-1a)-*b*-poly(*meta*-1d)) が分子量分布狭く合成できた。また、メタ置換モノマーとパラ置換モノマーを用いて置換位置の異なるジブロック共重合体の合成を検討したところ、

二段階目にパラ置換芳香族モノマーを用いると目的のジブロック共重合体 (poly(*meta*-1a)-*b*-poly(*para*-1d)) が得られた。さらに開始剤 **2** に対するモノマーの仕込み比を種々

変えることで、各セグメントの重合度が異なるブロック共重合体も合成できた。次に得られたジブロック共重合体にトリフルオロ酢酸 (TFA) を作用させてオクチルオキシベンジル (OOB) 基を除去し、*N*-H ポリアミドセグメントを有するブロック共重合

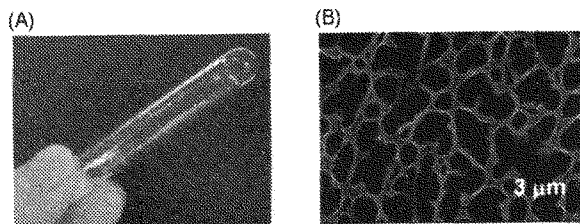


Figure 4. (A) Gelation of CH₂Cl₂ with 5 wt% poly(*meta*-1a)-*b*-poly(*para*-benzamide) and (B) SEM image of the gel.

体を得た。ここで、(poly(*meta*-1a)-*b*-poly(*para*-benzamide)) および *N*-H ポリアミドセグメントの重合度が大きい (poly(*meta*-1a)-*b*-poly(*meta*-benzamide)) が、塩化メチレンをゲル化させることを見出した (Figure 4A)。ゲル化能力のあるブロック共重合体の塩化メチレン溶液を乾燥して走査型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果、密な三次元のネットワーク構造を形成していることがわかった (Figure 4B) [4]。さらに poly(*meta*-1a)-*b*-poly(*p*-benzamide) は、塩化メチレンだけでなくトルエン、THF、DMF もゲル化させることができ、ジメチルアセトアミド (DMAc) や *N*-メチルピロリドン (NMP) などの非プロトン性極性有機溶媒中では、熱可逆的なゾル-ゲル転移を示すことを明らかにした。

3. アームファースト法によるコア架橋型メタ置換星型ポリアミドの合成

次にメタ置換ポリアミドやブロック共重合体を 1 分子中に多数導入することでホモポリマーやブロック共重合体とは異なる性質を示すことを期待してスターポリマーの合成を行った。

まず、開始剤にビニル安息香酸フェニルを用いて **1a** の重合を行い、末端にスチレン骨格を有するマクロモノマ

ー **4** を合成し、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (MBAA) と 60 °C で共重合させて (4/MBAA = 1/3)、コア架橋型星型ポリマーを合成した (Scheme 2)。*N*-オクチル基をもつマクロモノマー **4a** を用いた場合、100 本以上のアームを有する星型ポリアミドが得られた (Table 1, Entry 1)。また、側鎖に OOB 基を導入した **4d**、

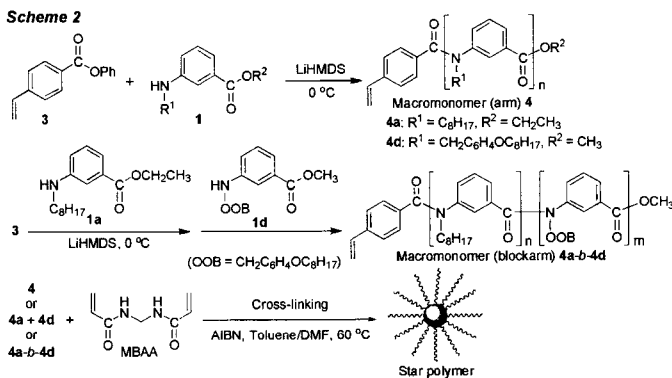


Table 1. Synthesis of star poly(*m*-benzamide)s

Entry	Arm	$M_w \times 10^3$		f^c
		GPC ^{a)}	MALLS ^{b)}	
1	4a	89.4	258.2	>100
2	4d	70.1	220.3	>54
3	4a-b-4d	94.7	284.3	>49
4	4a and 4d (1:1)	61.1	163.9	>49

a) Determined by GPC based on PSt (eluent: DMF).

b) Determined by GPC-MALLS (eluent: DMF).

c) The number of arm per molecule.

4a と 4d のブロック共重合体、4a と 4d の 2 種を混合したものをマクロモノマーとしてそれぞれ MBAA と反応させた場合、いずれも約 50 本のアームをもつ星型ポリアミドが得られた (Entry 2-4)。次に OOB 基を有する星型ポリアミドをそれぞれ TFA で処理したところ、いずれも脱保護反応は定量的に進行し、アームにポリ(*meta*-ベンズアミド) を有する種々の星型ポリアミドが得られた。ここで、ポリ(*N*-オクチル-*meta*-ベンズアミド) とポリ(*meta*-ベンズアミド) の 2 成分をブロックアームまたはミクトアームとして有する星型ポリアミドは、室温における $^1\text{H NMR}$ スペクトル (測定溶媒 $\text{DMSO-}d_6$) において *N*-オクチル部位のシグナルが小さく検出された (Figure 5A, 6A) のに対し、加熱して $^1\text{H NMR}$ を測定するとシグナルの積分値が理論値どおり観測されることがわかった (Figure 5B, 6B)。これは、星型ポリマー中の semi-rigid なポリ(*N*-オクチル-*meta*-ベンズア

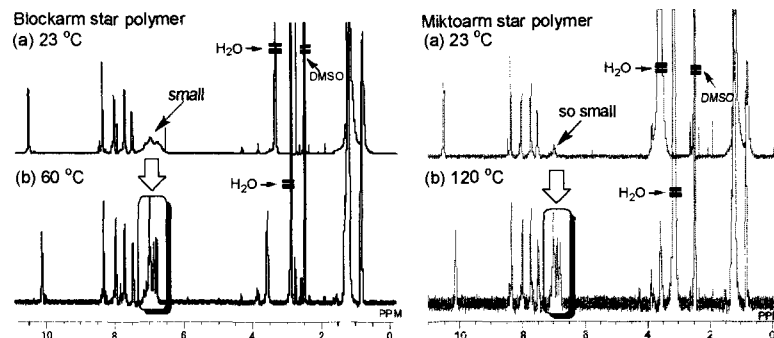
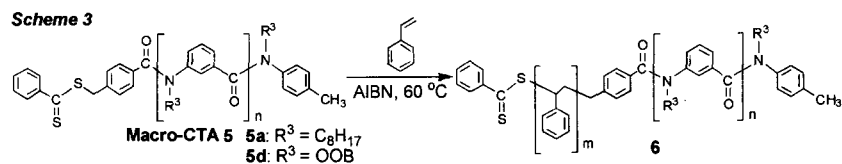


Figure 5. $^1\text{H NMR}$ spectra of blockarm star polymer at (a) 23 °C and (b) 60 °C in $\text{DMSO-}d_6$. Figure 6. $^1\text{H NMR}$ spectra of Miktoarm star polymer at (a) 23 °C and (b) 120 °C in $\text{DMSO-}d_6$.

ミド) が熱によってコイルポリマーのように柔軟に形態を変えたためと考えられる [5]。剛直と思われている縮合系高分子がスターポリマーにしたことでこのような性質を観測できたことは興味深い。

4. 汎用性ポリマーと芳香族ポリアミドとのブロック共重合体の合成

ここまでブロック共重合体の構成成分はポリアミドだったが、連鎖縮重合によって合成される



ポリマーは分子量と分子量分布が制御できるだけでなく末端構造が明確なため、適当な構造の開始部位を持たせることで汎用ポリマーと縮合系ポリマーとのブロック共重合体も合成できると考えた。汎用ポリマーに縮合系高分子を導入することで熱安定性が向上することを期待して、芳香族ポリアミドマクロ連鎖移動剤 (マクロ CTA) 5 を用いた可逆付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 重合によってポリスチレンと芳香族ポリアミドとのブロック共重合体の合成を行った (Scheme 3)。まず、*tert*-ブチルジメチルシリル (TBS) 基を有する開始剤存在下 1a の重合を行った後、4 工程で末端にジチオエステル部位を導入した マクロ-CTA 5a を合成した。次に [スチレン]₀: [5a]₀: [AIBN]₀ = 200:1:0.2 の仕込み比

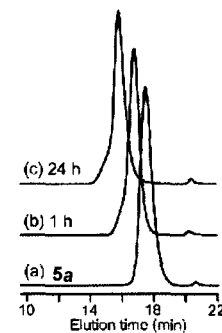
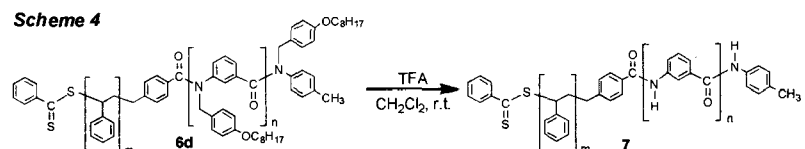


Figure 7. GPC profiles of (a) polyamide-CTA 5a, and products obtained by RAFT polymerization of St with 5a and AIBN at 60 °C for (b) 1 h and (c) 24 h.

で 60 °C にてスチレンを重合した結果、GPC 溶出曲線は単峰性を維持したまま時間



の経過とともに高分子量側に移動し、目的とするポリスチレンと芳香族ポリアミドからなるブロック共重合体 **6a** が得られた (Figure 7) [6]。マクロ-CTA **5a** からスチレンの RAFT 重合が進行することがわかったので、次にポリ(*m*-ベンズアミド) セグメントを有するブロック共重合体を得るために、OOB 基が導入された種々の分子量を持つマクロ-CTA **5d** を用いて [スチレン]₀/[**5d**]₀/[AIBN]₀ = 200/1/0.2

の仕込み比、反応温度 60 °C でスチレンの重合をそれぞれ行なった (Scheme 3)。その結果、長さの異なるポリアミドとポリスチレンとの種々のブロック共重合体 **6d** が得られた (Table 2)。さらにブロック

Table 2. Synthesis of block copolymer **7** containing poly(*m*-benzamide) and polystyrene

Entry	6d					7				
	$M_n^a)$	DP ^{a)}		$M_w/M_n^b)$	$T_g^c)$	M_n			$M_w/M_n^b)$	$T_g^c)$
		PSt	PmBA			Calcd	GPC ^{b)}	MALLS ^{a)}		
1	8200	35.4	11.6	1.12	64	5450	6050	5800	1.32	— ^{d)}
2	12500	34.6	25.5	1.13	63	7020	9220	— ^{e)}	1.28	— ^{d)}
3	16800	31.7	38.3	1.14	61	8240	11200	— ^{e)}	1.36	— ^{d)}

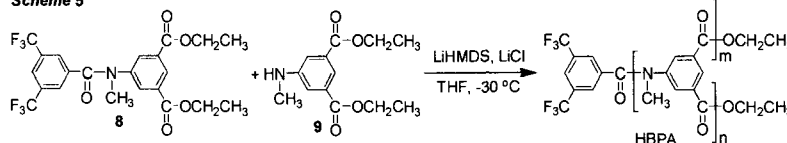
a) Determined by GPC-MALLS (eluent: THF). b) Determined by GPC based on PSt (eluent: THF). c) Determined by DSC using a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. d) Not detected. e) Not determined.

共重合体 **6d** に TFA を作用させたところ (Scheme 4)、脱保護反応は定量的に進行し、分子量分布の狭いポリスチレンとポリ(*m*-ベンズアミド) とのブロック共重合体 **7** が得られた。得られたブロックポリマー **7** と **6d** のガラス転移温度 (T_g) を測定した結果、**6d** の T_g が 60 °C 付近に観測されたのに対し、**7** は 200 °C まで T_g が観測されなかった (Table 2)。このことから、ポリ(*m*-ベンズアミド) セグメントを導入することで熱安定性が向上することを明らかにした。

5. 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 (HBPA) の合成とその熱特性

メタ置換モノマーの連鎖縮合重合を達成したことから、エステル部位をもう 1 つ持つ 5-アミノイソフタル酸骨

Scheme 5



格の AB₂ モノマーの重合においても発生したアミドアニオンの誘起効果によって 2 つのエステル部位が不活性化され、モノマー同士の自己縮合が抑制されて重合が連鎖縮合重合様式で進行すると考えた。これまで AB₂ モノマーの重合によって得られるハイパーブランチポリマーの分子量を低分子量から高分子量まで制御して合成した例はない。

種々条件を検討した結果、二官能性開始剤 **8** と塩化リチウムを用いてエチルエステルモノマー **9** の重合を行うことで (Scheme 5)、0.5 程度の分岐度 (DB) を持つ HBPA が開始剤に対するモノマーの仕込み比 ([**9**]₀/[**8**]₀) が 200 まで分子量と分子量分布を制御して合成できた (Figure 8)。さらにマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型分離装置 (MALDI-TOF MS) を用いて **9** の重合 ([**9**]₀/[**8**]₀) = 15) で得られたポリマーの末端構造を調べたところ、同一の繰り返し単位を有するピークが 1 種類のみ観測され、これらのピークは開始剤の結合したポリマー

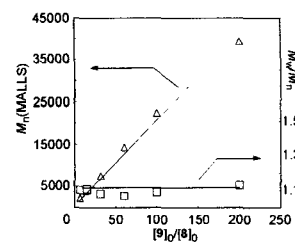


Figure 8. M_n and M_w/M_n values of HBPA as a function of the feed ratio of **9** to **8**.

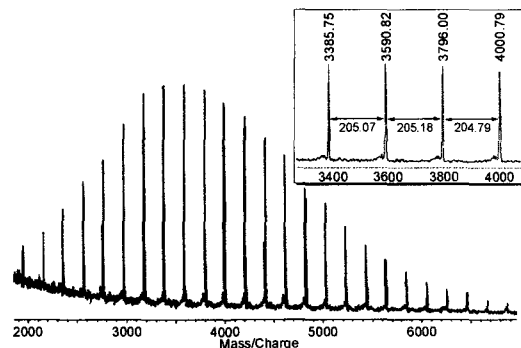


Figure 9. MALDI-TOF mass spectra of HBPA obtained by the polymerization of **9** with 1.1 equiv of LiHMDS, 5 equiv of LiCl and 6.7 mol% of **8**.

(連鎖縮合重合体)に Na^+ が付加した分子量と一致した (Figure 9)。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確認した。以上、 AB_2 モノマーの縮合重合においても開始剤から連鎖重合が進行し、HBPA の分子量と分子量分布が制御できることを明らかにした [7]。

次に得られた分子量分布の狭い HBPA のガラス転移温度 (T_g) を測定した (Figure 10)。その結果、HBPA のエステル部位がエチルエステルからメチルエステルに変わると T_g が約 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 上昇することがわかった。また、HBPA の T_g は分子量 2 万程度まで分子量に依存して増加することを明らかにした。

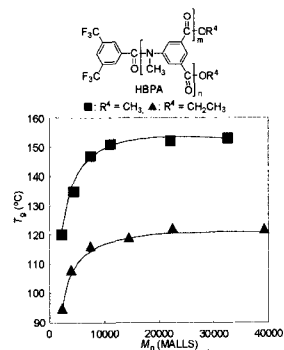
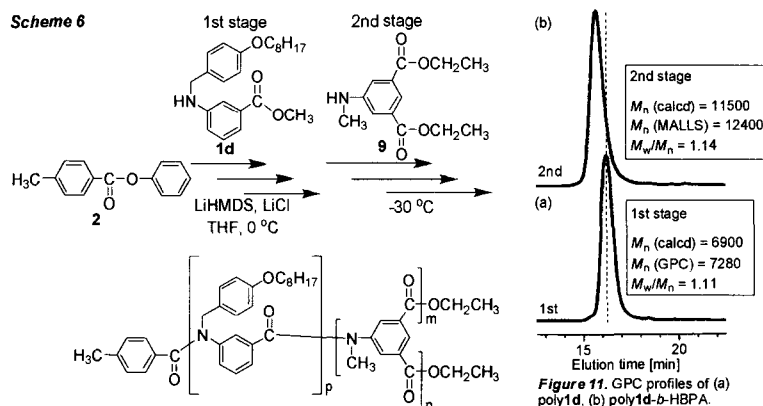


Figure 10. M_n vs T_g of HBPA: $R^4 = \text{CH}_3$ (■), $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ (▲).

6. 連鎖縮合重合によるリニア-ハイパーブランチポリアミドブロック共重合体の one-pot 合成

AB_2 モノマーの連鎖縮合重合を達成したことから、 AB モノマーの連鎖縮合重合と組み合わせることで分子量と分子量分布の制御されたリニア-ハイパーブランチ型ブロック共重合体を one-pot で合成できると考えた。これまで 1 つの開始部位から AB_2 モノマーを重合して 1 次構造が制御されたリニア-ハイパーブランチ型ブロック共重合体を得た例はない。

開始剤として **2** を用い、2.2 当量の LiHMDS と 10 当量の LiCl 存在下 $0\text{ }^\circ\text{C}$ で AB モノマー **1d** の重合を行い、**1d** の消費を確認した後に $-30\text{ }^\circ\text{C}$ にして **9** を加えた (Scheme 6)。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移動し、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られた (Figure 11) [7]。



【参考文献】

- [1] (a) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595; (b) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 147; (c) A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 4093.
- [2] (a) R. Sugi, A. Yokoyama, T. Furuyama, M. Uchiyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10172. (b) T. Ohishi, R. Sugi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 4990.
- [3] R. Sugi, T. Ohishi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 716.
- [4] T. Ohishi, R. Sugi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 9683.
- [5] T. Ohishi, T. Masukawa, S. Fujii, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules*, in press.
- [6] T. Masukawa, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 1413.
- [7] Y. Ohta, S. Fujii, A. Yokoyama, T. Furuyama, M. Uchiyama, T. Yokozawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5942.