

分子量と分子量分布を制御した芳香族縮合系高分子の合成

横山 明弘・鈴木 幸光・杉 龍司・岩下 健一・横澤 勉*
(神奈川県工学部応用化学科、科学技術振興事業団さきがけ21)

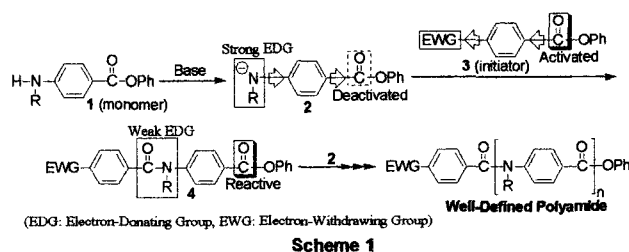
我々は縮合系高分子の新規合成法として連鎖重縮合法を開発し、分子量および分子量分布を制御したポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルならびにポリエーテルスルホンの合成法を確立した。

1. はじめに

ポリアミドやポリエステルなどの縮合系高分子は様々な分野で利用されている有用な材料である。それらは通常、逐次重合で進行する重縮合によって合成されており、分子量や分子量分布は制御されていない。しかし、高分子の特性を厳密に制御したり、あるいは精緻な分子アーキテクチャーの1つの構成要素として用いるためには、両末端の構造が制御され、目的とする分子量をもつ高分子を出来るだけ狭い分子量分布で合成する必要がある。我々は置換基効果を利用し、リビング重合のようにモノマーを成長末端に選択的に反応させることにより、分子量と分子量分布を制御した縮合系高分子の合成法(連鎖重縮合法)を開発してきた。本稿では、これまでわれわれが連鎖重縮合により合成したポリアミドとそのブロック共重合体、ポリエーテル、ポリエーテルスルホンならびにポリエステルについて述べる¹⁾。

2. 連鎖重縮合による芳香族ポリアミドの合成とその反応機構

連鎖重縮合により合成する芳香族ポリアミドとして、広範囲な分野で材料として使われているアラミドを目標とした。そこで、溶解性を増すために窒素原子にアルキル鎖を導入した4-(アルキルアミノ)安息香酸エステルをモノマーとし、スキーム1に示した反応機構による重合を考えた。すなわち、モノマー **1** は塩基によって脱プロトン化されアミニルアニオン **2** を与える。**2** は窒素原子上の負電荷による強力な電子供与により、パラ位のフェニルエステルの求電子性が不活性化されるため、モノマー同士の反応は抑制される。そこに高い求電子反応性を持つ開始剤 **3** が存在すると、**2** は **3** と反応して **4** を与える。**4** のアミド結合の電子供与性は弱いため、**4** のフェニルエステルは **2** のフェニルエステルによりも高い求電子活性を示す。その結果、**4** の



Synthesis of Condensation Polymers with Controlled Molecular Weights and Low Polydispersities.
Akihiro YOKOYAMA, Yukimitsu SUZUKI, Ryuji SUGI, Kenichi IWASHITA, and Tsutomu YOKOZAWA* (Department of Applied Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686 JAPAN, and PRESTO, JST), Tel 045-481-5661 (ext. 3846), Fax 045-413-9770, E-mail: yokozt01@kanagawa-u.ac.jp

フェニルエステルは **2** のアミルアニオンと反応してアミド結合を生成する。以上のような機構でモノマーが成長末端に順次反応することにより、分子量分布が狭く目的の分子量をもつポリアミドを合成することが出来ると考えた。そこで、**1** のアルキル鎖、アミルアニオンを発生させるための塩基、さらに開始剤や反応条件を検討した結果、モノマーとして4-(オクチルアミノ)安息香酸フェニルエステル **1a**、開始剤として4-ニトロ安息香酸フェニルエステル **3a** を用いた重合において数平均分子量 (M_n) が 22,000、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.1 以下のポリアミドを合成することができた (スキーム 2)²⁾。本重合が連鎖重合で進行していることを確認するために、モノマー **1a** と開始剤 **3a** の仕込み比 ($[1a]_0/[3a]_0$) を変えて重合を行った結果、生成ポリマーの分子量は理論分子量どおり仕込み比に比例して増加し、分子量分布は常に狭かった (図 1)。また、モノマーの転化率と分子量および分子量分布の関係を調べたところ、分子量分布が狭いま分子量はモノマーの転化率に比例して直線的に増加していた (図 2)。これらの結果はこれまで報告されたリビング重合とまったく同一の重合挙動であり、**1a** の重縮合が連鎖重合で進行していることが明らかになった。

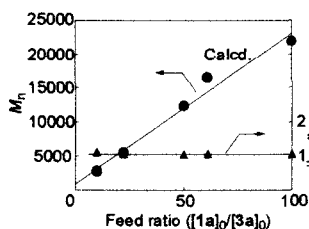
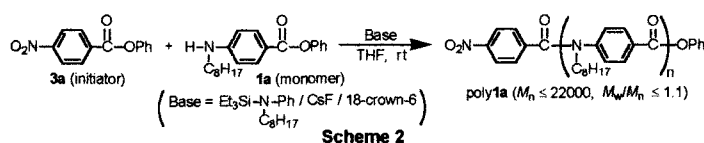


Figure 1. M_n and M_w/M_n values of poly**1a** as a function of the feed ratio of **1a** to **3a**.

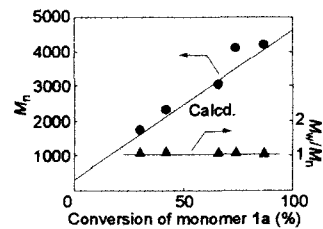
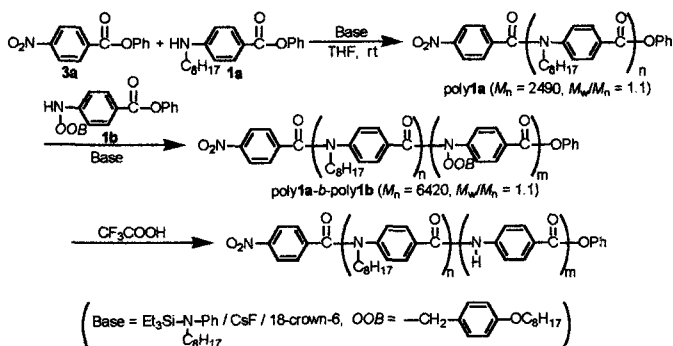


Figure 2. M_n and M_w/M_n values of poly**1a** as a function of monomer conversion.

3. ブロック共重合体の合成

この連鎖重縮合はリビング重合と同じ挙動を示すので、モノマー消費後、反応系中に第二のモノマーと塩基を加えることにより、ワンポットでブロック共重合体を合成することが出来る。また通常のリビング重合と違い、ポリマーの成長末端が安定な構造のため、反応活性な構造のままポリマーを単離することが出来る。そのため、単離後に成長末端のフェニルエステルに求核種を反応させてブロック共重合体を合成することも可能である。そこで、まずワンポットでのブロック共重合体の合成を試みた。ブロック共重合体としては、アミド結合間の水素結合による自己集積現象を期待して、アルキル鎖を持たないポリアミドと *N*-アルキルポリアミドからなるブロック共重合体を目標とした。この場合、4-アミノ安息香酸フェニルエステルをモノマーとして用いると、生成したアミドの NH がさらに脱プロトン化されるため、重合が進行しなくなる。そこで酸により脱離可能なオクチルオキシベンジル基 (OOB) を窒素原子に導入したモノマー **1b** を用い、スキーム 3 に示す方法で合成を行った³⁾。まずモノマー **1a** を重合し、その消費後に **1b** および塩基を反応系中に加えることにより、分子量分布の狭い poly**1a-b-poly1b** を合成した。得られた共重合体をトリフルオロ酢酸で処理してオクチルオキシベンジル基を取り除くことにより、目的とするブロック共重合体を得られた。得られたブロック共重合体を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、アミド結合間の水素結合に由来すると思われる自己集積現象を観察すること

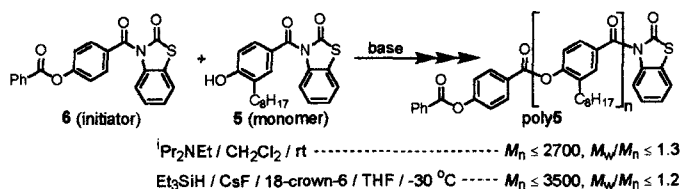
が出来た³⁾。この他にも、二官能性開始剤を用いた連鎖重縮合によるトリブロック共重合体の合成⁴⁾や三官能性開始剤を用いたスター型ポリアミド⁵⁾およびスター型ブロック共重合体の合成、ポリアミドの末端フェニルエステルとポリエチレングリコールとの反応によるロッド・コイル型ブロック共重合体の合成⁶⁾、ポリスチレン誘導体をマクロ開始剤に用いたグラフト共重合体の合成⁷⁾などを行った。



Scheme 3

4. 芳香族ポリエステル合成

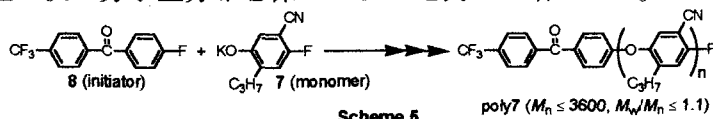
ポリアミドの連鎖重縮合において、モノマーのアミノ基をヒドロキシル基に変換すれば同様な反応機構で分子量分布の狭いポリエステルが合成できるはずである。しかし、モノマーのアシル基に結合している脱離基は、フェノールよりも脱離能を高くする必要がある。モデル反応により脱離基を検討したところ、ベンゾチアゾロンを用いた活性アミドがアシル基として適していることがわかった。そこで、アルキル鎖を持つ **5** をモノマーとしてデザインし、その連鎖重縮合を検討した (スキーム4)。室温における重合では、開始剤として **6**、塩基として三級アミンを用いた重合がもっとも分子量分布の狭いポリエステルを与えた。しかし開始剤のないポリマーの存在が重合後期に確認されたことから、モノマーがポリマー主鎖を攻撃してエステル交換反応を起こしていることが示唆された⁸⁾。そこで低温での重合を検討したところ、塩基として $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{CsF}/18\text{-crown-6}$ の組み合わせを用い、 -30°C で重合を行うことにより分子量ならびに分子量分布を制御したポリエステルを合成することが出来た⁹⁾。



Scheme 4

5. 芳香族ポリエーテルおよびポリエーテルスルホンの合成

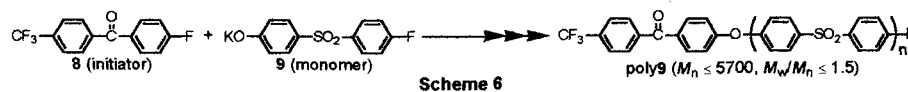
次に求電子部位がアシル基でないモノマーでの連鎖重縮合を目指し、芳香族ポリエーテルの合成を検討した。エーテル形成反応として芳香族求核置換反応を用い、先に述べたポリアミド合成と同様の置換基効果を利用した重合として、モノマー **7** の重合を開始剤 **8** 存在下で検討した (スキーム5)¹⁰⁾。その結果、モノマーと開始剤の仕込み比 ($[\mathbf{7}]_0/[\mathbf{8}]_0$) に比例してポリマーの分子量が増加し、分子量分布は 1.1 以下であった。また、モノマーの転化率に対してポリマーの分子量は狭い分子量分布を保ったまま比例して増加した。さらに、ポリマーの両末端に存在するフッ素原子の比率を¹⁹F



Scheme 5

NMR を用いて測定し、ポリマーの成長末端と開始剤が結合した開始末端の比率を求めたところ、転化率に依存せず 1:1 であった。したがってこの重合も連鎖重合で進行していることが明らかになった。粉末 X 線回折 (XRD) を測定したところ、開始剤から合成した分子量分布の狭い poly7 は、一般重縮合で合成した同じ骨格のポリマーに比べて結晶性が高いことがわかった¹⁰⁾。

これまで連鎖重縮合に用いたモノマーは、求核反応部位と求電子反応部位が同一の芳香環に存在していた。そこで求核反応部位と求電子反応部位がそれぞれ別々の芳香環に存在し、その二つの芳香環を共有結合でつないだ二芳香環モノマーを用いてポリエーテルスルホンの合成を検討した。モノマー 9 の重合を開始剤 8 存在下で行ったところ、重合は連鎖重合で進行し、分子量分布の狭いポリエーテルスルホンが得られた (スキーム 6)¹¹⁾。



5. 結論

我々は縮合系高分子の新規重合法として置換基効果を利用した連鎖重縮合を開発し、これまでにポリアミドとそのブロック共重合体、ポリエステル、ポリエーテルならびにポリエーテルスルホンを分子量および分子量分布を制御して合成した。この重合法はリビング重合と同じ挙動を示すため、モノマー添加によりブロック共重合体を合成することができる。また成長末端を反応活性な状態に保ったままポリマーの単離が可能のため、更なる化学的修飾が容易である。今後は脂肪族の縮合系ポリマーの連鎖重縮合法を開発するとともに、得られたポリマーを用いて高分子結晶や自己集積現象の観察、あるいは精緻な構造物の構築などを行っていく予定である。

参考文献

- 1) 総説：横澤勉, 高分子, **2000**, *49*, 849-854; 横澤勉, 有機合成化学協会誌, **2002**, *60*, 62-73.
- 2) Yokozawa, T.; Asai, T.; Sugi, R.; Ishigooka, S.; Hiraoka, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8313-8314; 横澤勉, 高分子加工, **2001**, *50*, 353-360.
- 3) Yokozawa, T.; Ogawa, M.; Sekino, A.; Sugi, R.; Yokoyama, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 15158-15159.
- 4) Sugi, R.; Hitaka, Y.; Sekino, A.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, in press.
- 5) Hitaka, Y.; Sugi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Polym. Prep. Jpn.*, **2002**, *51*, 210.
- 6) Izawa, Y.; Hiraoka, S.; Yokozawa, T. *Polym. Prep. Jpn.*, **2001**, *50*, 215; Sekino, A.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Polym. Prep. Jpn.*, **2002**, *51*, 210.
- 7) Iwasaki, M.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Polym. Prep. Jpn.*, **2002**, *51*, 1265.
- 8) Iwashita, K.; Hirabayashi, K.; Aiyama, K.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Polym. Prep. Jpn.*, **2001**, *50*, 1282.
- 9) Iwashita, K.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Polym. Prep. Jpn.*, **2002**, *51*, 1267.
- 10) Yokozawa, T.; Suzuki, Y.; Hiraoka, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9902-9903.
- 11) Yokozawa, T.; Taniguchi, T.; Suzuki, Y.; Yokoyama, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 3460-3464.