

精密重合によるメタクリレート系高分子の合成とその特性解析

音澤, 信行

<https://hdl.handle.net/2324/4474887>

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻
学位論文

精密重合によるメタクリレート系高分子
の合成とその特性解析

令和2年 8月

音澤 信行

目次

第1章 序論	
1-1.研究の背景	5
1-1-1.高分子の立体規則性重合	5
1-1-2.イオン性高分子における立体規則性重合	10
1-2.本研究の目的と本論文の構成	14
1-3.参考文献	15
第2章 種々の立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面特性評価	
2-1.緒言	19
2-2.実験	21
2-2-1.使用試薬の合成と精製	21
2-2-2.1-(2-Bromo-2-methyl)propionyloxy-5-hexene (BPH) の合成	23
2-2-3.1-(2-Bromo-2-methyl)propionyloxy triethoxysilane (BHE) の合成	23
2-2-4.BHE のシリコン基板表面への固定化	24
2-2-5.表面開始リビングアニオン重合に基づく <i>st</i> -PMMA ブラシの調製	25
2-2-6.Tert-butylmagnesium bromide の合成	26
2-2-7.表面開始リビングアニオン重合に基づく <i>it</i> -PMMA ブラシの調製	26
2-2-8. <i>st</i> -PMMA、 <i>it</i> -PMMA から成るステレオコンプレックスの調製	27
2-3 測定	28
2-4 結果及び考察	31
2-4-1.表面開始リビングアニオン重合に基づく <i>st</i> -PMMA ブラシの調製	31
2-4-2.表面開始リビングアニオン重合に基づく <i>it</i> -PMMA ブラシの調製	35
2-4-3.各種 PMMA ポリマーブラシの表面特性の評価	38
2-5 結論	42
2-6 参考文献	43
第3章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する PMMA の 合成	
3-1 緒言	45
3-2 実験	47
3-2-1.使用試薬の精製	47

3-2-2. PMMA のイオン液体中でのアニオン重合	48
3-3 測定	49
3-4 量子化学計算による精密アニオン重合の立体規則性発現機構の考察	50
3-5 結果及び考察	51
3-5-1. PMMA のイオン液体中でのアニオン重合とポリマーの構造解析	51
3-5-2. イオン液体と PMMA の相互作用の評価	54
3-5-3. 量子化学計算による精密アニオン重合の立体規則性発現機構の考察	58
3-6 結論	64
3-7 参考文献	65
第4章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する双性イオン型ポリマーの合成と特性評価	
4-1. 緒言	68
4-2. 実験	70
4-2-1. 使用試薬の精製	70
4-2-2. 双性イオンモノマーのイオン液体中でのアニオン重合	72
4-3. 測定	73
4-4. 結果及び考察	74
4-4-1. MAPS、MTAC のイオン液体中でのアニオン重合	74
4-4-2. poly-MAPS の立体規則性が水との相互作用へ及ぼす影響の評価	82
4-5. 結論	89
4-6. 参考文献	90
第5章 総括	93
謝辞	95

第一章

序論

1-1.研究背景

1-1-1.高分子の立体規則性重合

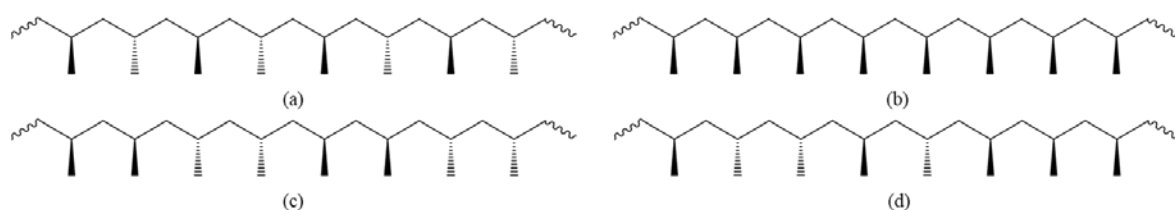
高分子は多数の原子が連なった巨大分子であり、国際純正応用化学連合 (IUPAC) の高分子命名法委員会では高分子を“分子量の大きい分子で、分子量の小さい分子から実質的または概念的に得られる単位の多数回の繰り返しで構成された構造を持つもの”と定義されている。炭化水素化合物では、一重結合の内部回転に関して複数の立体配座 (コンフォメーション) を取ることができ、更には多数の結合から構成される高分子では、膨大な数の分子形態を取り得る。この多様な分子形態に起因して高分子鎖は無秩序な凝集状態や、分子間や分子内の相互作用によって秩序だった凝集状態を取る事が可能であり、その点に高分子らしさの本質が存在する。¹⁾

高分子の性質は、モノマーの化学構造のみならずモノマーが反応して結合を生成した時の結合様式やその数 (重合度) によっても左右され、これらの化学結合に起因して決定する構造を一次構造と呼ぶ。一次構造には、複数のモノマーから構成される共重合体の場合、モノマーの組み合わせやその並び方 (シーケンス) が多数存在し、また一種のモノマーから構成される単独重合体であっても、頭-尾結合、頭-頭結合といったモノマーの結合様式、シス-トランスの幾何異性体、不斉炭素に起因する鏡像異性体 (*dd, dl* など)、更には鏡像異性体の規則性を示す立体規則性、といった様々な要素が存在する。このように1本の高分子鎖には非常に多様な一次構造が存在し、その一次構造がより大きなスケールで構造を構築する。溶液中などで一本の高分子鎖が取る空間形態を二次構造と呼び、ポリペプチドやタンパク質などにみられる α -ヘリックス構造や β -シート構造が例として挙げられる。さらに、高分子鎖同士が集合して形成する構造を三次構造と呼び、ラメラ層や海島構造などといったマイクロ層分離構造の形成が例として挙げられる。

このような一次構造の僅かな違いが高次構造に及ぼす影響に関しては、新規構造を

有するモノマーの合成、重合反応の制御など過去より多くの研究がなされている。その中の一つである精密重合化学は近年目覚ましい進歩を遂げている。分子量、立体規則性、末端基構造を制御する事で同一の単量体から異なる物性を有する高分子が得られている。

精密重合とは、厳密な定義をされた用語では無いものの、一般に化学構造、立体構造、重合度などの一次構造が精密に制御された高分子を生成する重合反応と認知をされており 1990 年代初頭から関心が高まり始めている。²⁾ 精密重合の起源としては、1956 年の Szwarc によるスチレンのアニオンリビング重合の発見が挙げられるが、³⁾ その後もカチオン重合、ラジカル重合、配位重合等でもリビング重合の反応系が見出されるようになり、様々な重合方法において分子量の制御が可能となってきた。また、立体規則性高分子は 1947 年に Schildkrecht らによって発見されているが、⁴⁻⁷⁾ 立体規則性の制御が本格的に行われるようになったのは、Ziegler らが開発した触媒系を用いて Natta らが立体規則性ポリプロピレンの重合を報告してからと言える。⁸⁾ ここで、立体規則性高分子とは、側鎖のコンホメーションが規則的に配列した高分子の事を示す。ビニル系高分子に関しては、モノマーの主鎖炭素に異なる側鎖が結合している場合、その炭素は不斉炭素となり鏡像異性を有する。不斉炭素の 2 連子に対して側鎖が同方向を向く (*dd* または *ll*) *meso* (*m*) 体、側鎖が異なる方向を向く (*dl* または *ld*) *rasemo* (*r*) 体が存在する。その単位が積算して生成するポリマー鎖としては四つの形態が存在する。(Scheme.1-1)



Scheme.1-1. 高分子のタクシシティ

(a):*Isotactic* (b):*Syndiotactic* (c):*Heterotactic* (d):*Atactic*

側鎖が不規則に配列しているものをアタクチック (*at-*)、交互に (*rrrr...*) 配列するものをシンジオタクチック (*st-*)、同方向 (*mmmm...*) に配列するものをアイソタクチック (*it-*) 二連子毎に方向が入れ替わる (*mrmr...*) ものをヘテロタクチック (*ht-*) と各々を呼ぶ。例えば、本研究で題材としているポリメチルメタクリレート (PMMA) は立体規則性が物性に大きく影響する事が知られている。例えば、ガラス転移温度 (T_g) は *isotactic* (*it-*) PMMA では 50°C 、*syndiotactic* (*st-*) PMMA では 120°C であり、一般的に認識されている *atactic* (*at-*) PMMA の 105°C とは異なる物性を示す。²⁾

メタクリル酸誘導体、アクリル酸誘導体、ビニルエステル類などのエステル基を有するモノマーについて、モノマー側鎖の嵩高さがポリマーの立体規則性に与える影響を調べた例は多い。例えば、MMA のような側鎖の小さなモノマーは *syndiotactic* が優勢することが知られている。⁹⁾ 一方で、側鎖を嵩高くすると *isotactic* 性が増加する。特にトリフェニル基を側鎖に有するモノマーでは *mm* 比率が 60% 程度となる。¹⁰⁾ この現象は重合温度が低い時、より顕著になる。¹¹⁾ また、側鎖にキラリティーを有するモノマーにおいても *isotactic* 性が高いポリマーを与えることが報告されている。¹²⁻¹⁴⁾

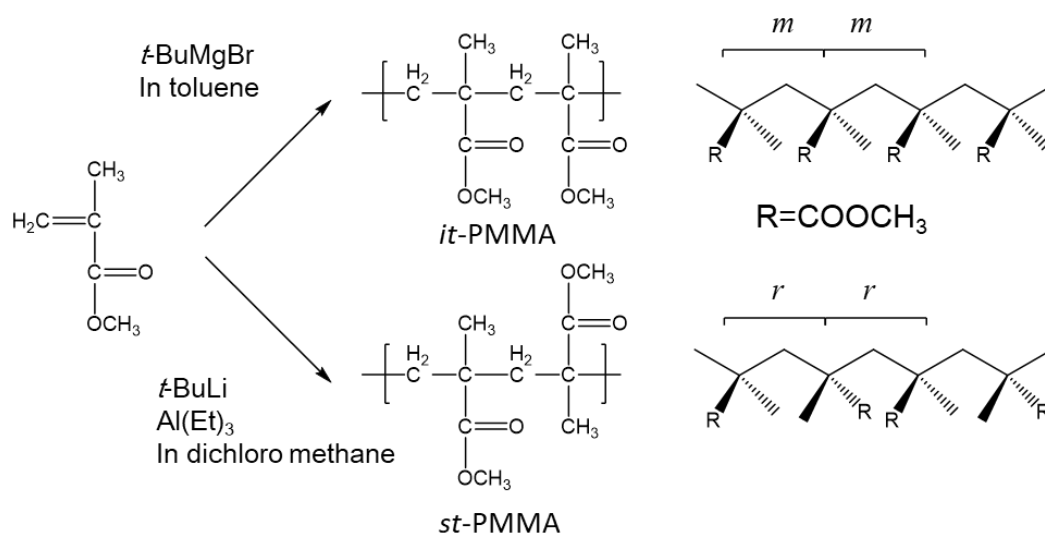
しかしながら、特殊な構造を持つモノマーの合成を必要とせず、汎用モノマーで立体規則性を発現するための研究が数多く行われている。例えば、水素結合を形成しやすいメタクリル酸においては、2-propanol、2-methylcyclohexanol などの嵩高いアルコール類を溶媒に用いることで *syndiotactic* 性の高いポリマーが得られている。^{15,16)} このような相互作用は、プロトン性部位を持たないモノマーでは効果が得られにくいとされてきたが、中野らは嵩高いフルオロアルコールを溶媒に用いて、酢酸ビニルを原料に *syndiotactic* 性の高い PVA を合成して融点を向上させることに成功している。^{17,18)} さらには、重合の制御を行うためにルイス酸を反応系に添加し、反応速度の加速や立

体規則性の制御などが試みられてきた。例えば、MMA の重合において系中に MgBr_2 を添加する事で isotactic 性が向上する。¹⁹⁾ しかしながら、これらの手法においては、MMA の場合、制御の度合いは最大でも *mm* 連子確率で 20 %程度に留まり、²⁰⁾ 分子量の制御もなされてはいない。

精密重合の方式の中では重合操作の簡便さや基質適用範囲の広さからリビングラジカル重合が発展しており、分子量分布に関して、高い制御性を示す例が数多く報告されている。制御ラジカル重合の端緒は大津らにより報告されたイニフータ重合である。²¹⁾ この後にヨウ素移動重合、ニトロキシド媒介重合、²²⁾ 澤本ら、Matyjaszewski らによる遷移金属触媒を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP)、^{23,24)} 可逆的付加開裂連鎖重合 (RAFT) ²⁵⁾ など様々な手法が報告されてきた。これらの重合手法では、活性の高いラジカル成長末端がドーマント種と平衡を保ち系中のラジカル濃度を低く保つことで連鎖移動や停止反応を抑制することで重合がリビング的に進行し、分子量分散が狭いポリマーを与える。重合を効率よく進行させるためには活性末端の活性—不活性の制御が重要であるが、この制御性の高い ATRP 法が広く用いられ、ポリマーブラシの調製法としても多く用いられている。²⁶⁾

しかしながら、制御ラジカル重合法は、立体規則性制御が困難であり、また制御度合いもイオン重合や配位重合と比較して低い場合が多い。アニオン重合は、ポリイソプレン、PMMA 等の立体規則性の制御手法として認知されており、関連する報告も数多くなされている。MMA の立体規則性重合は北山らのグループにより特に詳細に報告されており、^{27,28)} アルキルアルミニウム存在下、三級のカルボアニオンを発生する *tert*-BuLi を開始剤として無極性溶媒中で重合する事で、90%程度の *rr* 連子を持つ高度に syndiotactic に制御された PMMA の合成が報告されている。^{29,30)} この重合では、添加したアルキルアルミニウムが、MMA のカルボニル末端に配位する事で、アニオ

ン種のカルボニル基への攻撃による副反応を抑制する効果がある。さらに、この配位したアルミニウムが成長末端とモノマー間に働く立体障害を緩和する事で *rr* 連子に立体規則性が制御される。また、トルエンなどの極性の低い溶媒中で Grignard 試薬を開始剤に用いたりリビングアニオン重合により 95%以上のアイソタクチック構造を有する PMMA の合成が達成されている。^{31,32)} この重合系では、開始剤の *tert*-Butyl magnesium bromide (*t*-BuMgBr) が Wurtz-type coupling 反応により多量化して系内に MgBr₂ カップリング体が生成する。このカップリング体の末端部位、及び Mg 原子がポリマー成長末端付近の PMMA 数量体分のカルボニル部位と配位する事で *mm* 連子に立体規則性が制御されたポリマーが生成する。³³⁾

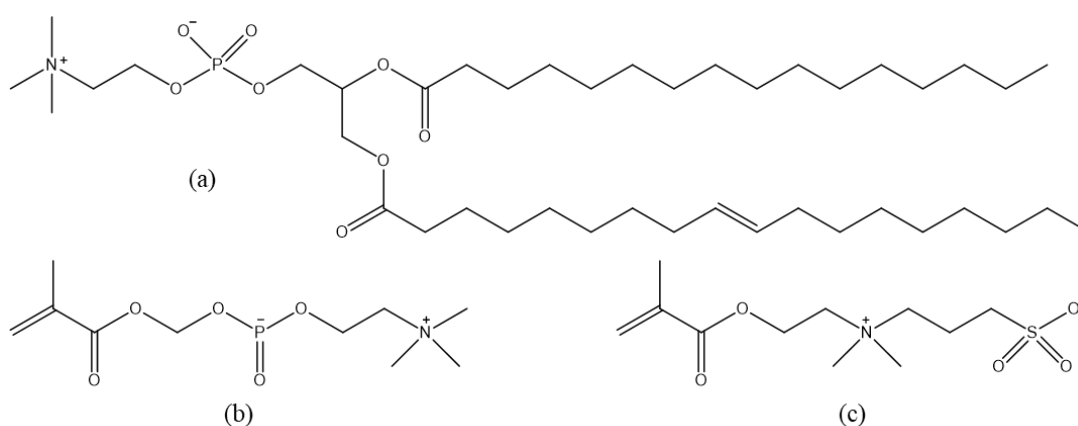


Grignard 試薬はシュレンク平衡を伴うため、これを開始剤に用いた isotactic PMMA の合成は、重合条件によっては開始剤が複数存在し、制御性が低下するなどの問題点が存在する。前述の isotactic PMMA の合成においては、アルキルアルミニウムがドーマント種を作ることと、立体的な嵩高さを付与することに貢献している。このようなLewis酸、溶媒として振る舞う媒体の探索が必要不可欠である。

1-1-2.イオン性高分子における立体規則性重合

水に溶解する高分子を水溶性高分子と呼ぶ。例えば、デンプン質、寒天などの炭水化物、にかわ、コラーゲンに代表される天然のタンパク質のような天然物から、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド (PEO) のような合成高分子までその種類は多岐に渡る。これらの高分子に共通する特徴として、主鎖骨格などの疎水性部位と水酸基、カルボキシル基、アミノ基を始めとする極性、またはイオン性の官能基を同時に有している事である。

水溶性高分子の一種である双性イオン型高分子とは、モノマー中に正・負両電荷を有する “ベタイン” 構造をしているモノマーからなる高分子である (Scheme.1-2)。同一モノマーまたは異なるモノマーの側鎖に正と負の両方の電荷を有する双性イオン型高分子は、ポリアミノ酸、タンパク質、DNA、細胞膜表面のように天然高分子中に数多く存在するため、古くから多くの注目と関心を集めてきた。³⁴⁻³⁸⁾ 双性イオン型構造を有する合成高分子である、生体内の細胞膜 (脂質二重膜) 中に多く存在する Phosphatidylcholine (Lecithin) (Scheme.1-2) を模倣して設計されたものである。それゆえ、双性イオン型高分子は構造・機能を模倣したバイオマテリアルの一種であると考えられる。



Scheme.1-3. Example of Zwitterionic compound.

(a): Phosphatidylcholine (b): 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)

(c): 3-(N-2-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl)ammonatopropanesulfonate (MAPS)

双性イオン型高分子は、非イオン性ポリマーや高分子電解質とは異なる特性を示す。双性イオン型高分子は、正および負に帯電した官能基を含むため、正味の電荷は中性であるが、実態は、PEOなどの非イオン性ポリマーとは完全に異なる。ほとんどの双性イオン型高分子電解質は理論予測³⁹⁾と一致して、一般に室温では脱イオン水には溶解しない。これは、異符号の電荷間に静電的な引力が強く働いているためである。一方、外部条件(塩の添加, pH, 温度)を変化させると静電的な相互作用が弱められ、水に溶解できるようになる。さらに、双性イオン型高分子電解質鎖は、通常の高分子電解質鎖(電荷間には斥力)とは異なり、塩濃度(Cs)の増加とともにより大きくなる。このような性質は、通常の高分子電解質の性質との対比から逆高分子電解質効果と呼ばれており、生体適合性、セルフクリーニングや防汚機能等、優れた特性を示し、産業上にも活用されることが期待されている。とくに固体基板表面上に固定化された両性高分子電解質ブラシに関する研究が近年活発化している。⁴⁰⁾

双性イオン型高分子として、Lecithinの化学構造を模した設計の合成高分子である2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)は、⁴¹⁾生体非付着のポリマーとして医療機器や細胞培養用途に用いられている。⁴²⁾しかし、合成工程が煩雑であり且つ有毒な有機リン化合物を合成中に用いるなどいくつかの問題点を抱えており、これに代わる合成高分子が検討されている。その中の一つとして3-(N-2-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl)ammonatopropanesulfonate (MAPS)が挙げられる。poly MAPS (PMAPS)は、室温では水溶性を示さないが、高温で溶解するUpper Critical Solution Temperature (UCST)を示すポリマーとして知られており、⁴³⁾非イオン性水溶性高分子であるPEOやpoly-N-Isopropylacrylamide (NIPAM) (PNIPAM)が高温で凝集するLower Critical Solution Temperature (LCST)を示すポリマーである

事と対照的である。この性質は、温度を感知して薬剤を放出するドラッグデリバリーシステム等への応用が期待されている。

このような水溶性高分子に関して、ポリマーの立体規則性が物性に与える影響を調査した報告は、疎水性の高分子と比較して例が少ない。PNIPAM に関しては、金属錯体を重合系に添加した RAFT 重合により、ポリマー中の m 体の比率を制御し、 m 体の比率が LCST 性に与える影響を調査した報告がなされており、 m 体比率の増加により LCST 温度が低下する事が見出されている。⁴⁴⁾

ただし、電解質モノマーの重合制御は容易ではない。1990 年台後半に制御ラジカル重合、およびリビングカチオン重合が表面開始重合に適用されるようになり、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルをはじめ様々な化学構造を有するポリマーブラシが調製されているが、イオン性官能基を有する電解質モノマーのリビング重合は達成されていなかった。例えば、2001 年に可逆的付加開裂型連鎖(RAFT)重合による電解質モノマーの重合が試みられているが、高分子量体の重合制御には至っていない。

^{34,45,46)} 1995 年に見出された原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)^{47,48)} は汎用性の高い制御ラジカル重合であったが、反応系に水が存在すると触媒となる銅錯体の機能が低下する問題を抱えていた。つまり、イオン性官能基を有する電解質モノマーや生成ポリマーが水など極性の高い溶媒にしか溶解しないため、重合触媒の活性維持と反応溶液の均一性を両立させることが困難だったのである。この中で Armes らは、(2-Methacryloyloxy)ethyl-trimethyl-ammonium chloride (MTAC) を水/イソプロパノール混合溶媒中で ATRP 法を用いて重合する事により、高分子量且つ低分散である poly MTAC (PMTAC) が得られることを報告しており、この研究は、アルコールにより副反応が抑制されている事を示唆している。一方で、PMTAC はイソプロパノールに対する溶解性が低く、重合中に沈殿しないようにイソ

プロパノール適切な量の水を添加してこの問題を回避している。双性イオン型モノマーである MAPS も同様の問題を抱えている。MAPS は、水、及びメタノールに可溶であるが、スルホベタイングループ間の強い双極子間相互作用のため、PMAPS はこれらの溶媒に溶解せず、分子量分散の広いポリマーが生成してしまう。このため、小林らは、水/アルコール混合溶媒に換えて、イミダゾリウム塩から構成されるイオン液体と 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) の混合溶媒を用いてこの問題を解決している。

⁴⁹⁾ TFE は、双性イオン型モノマーおよびポリマーの良溶媒として機能し、またイミダゾリウム塩も室温のイオン液体であり、良溶媒として使用する事ができる。しかしながら、このような ATRP、逆 ATRP、⁵⁰⁾ および電子移動 (AGET) ATRP、⁵¹⁾ 等の重合において、イオン液体は非イオン性モノマーの重合にはしばしば使用されるものの、重合制御目的の添加剤としてのイオン液体にはほとんど注意が払われていない。さらに、これら制御ラジカル重合は分子量に関しては高い制御性を与えるが、立体選択性を制御する事は難しい。また、これまでに、イオン性モノマーの重合において立体選択性を制御したとの報告は、未だになされていない。

1-2.本研究の目的と本論文の構成

これら先行研究から、アニオン重合においては、イオン性モノマーの重合やポリマーブラシなど特殊な重合場での適用が困難である、といった課題が見えている。

本研究においては、構造が制御されたアニオン重合法を用いて、親水性を有するメタクリレート系ポリマー、及びポリマーブラシを調整し、その反応機構、ポリマー構造、及び特性を解明することを通じて、アニオン重合の立体規則性制御の適用範囲を広げ、且つその価値を検証する事を目的に研究を推進した。

第一章では、本研究の背景、目的及び構成について記述した。

第二章では、種々の立体規則性を有するポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシを合成し、その表面特性を評価した。

第三章では、イオン液体中で立体規則性を有する PMMA、を合成し、その構造、立体規則性を評価し、反応機構を考察した。

第四章では、イオン液体中で立体規則性を有する双性イオン型ポリマーを合成し、その構造、立体規則性及び水との相互作用を評価した。

第五章では、各章における結論を述べ、本研究を総括した。

1-3.参考文献

- 1) 川口春馬、朝倉哲郎、伊藤紳三郎、上田充、高原淳、田代孝二、中壽賀章、畑中研一 基礎高分子科学 東京化学同人 2006年
- 2) 遠藤剛、澤本光男、上垣外正己、佐藤浩太郎、青島貞人、金岡鐘局、平尾明、杉山賢次 高分子の合成（上） 講談社 2010年
- 3) M. Szwarc, *Nature*, **1956**, *178*, 1169.
- 4) C. E. Schildknecht et al. *Ind. Eng. Chem.*, **1947**, *39*, 180.
- 5) C. E. Schildknecht et al. *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, *40*, 2104.
- 6) C. E. Schildknecht et al. *Ind. Eng. Chem.*, **1949**, *41*, 1998.
- 7) C. E. Schildknecht et al. *Ind. Eng. Chem.*, **1949**, *41*, 2891.
- 8) J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York (1979)
- 9) F. A. Bovey, *J. Polym. Sci.*, **1960**, *46*, 59.
- 10) T. Nakano, A. Matsuda, *Chem. Rev*, **2001**, *101*, 4013.
- 11) T. Nakano, A. Matsuda, Y. Okamoto, *Polym. J.*, **1996**, *28*, 556.
- 12) J. Suenaga, D. M. Sutherlin, J. K. Stille, *Macromolecules*, **1984**, *17*, 2913.
- 13) N. A. Porter, R. Breyer, E. Swann, J. Nally, J. Pradhan, T. Allen, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7002.
- 14) N. A. Porter, T. R. Allen, R. A. Breyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7676.
- 15) J. B. Lando, J. Semen, B. Farmer, *Macromolecules*, **1970**, *3*, 524.
- 16) J. B. Lando, M. Litt, N. G. Kumar, T. M. Shimko, *J. Polym. Sci.: Symp.*, **1974**, *44*, 203
- 17) S. Habaue, Y. Okamoto, *Chem. Rec.*, **2001**, *1*, 46.
- 18) Y. Okamoto, K. Yamada, T. Nakano (K. Matyjaszewski ed.), *Controlled/Living Polymerization, Progress in ATRP, NMP, and RAFT* (ACS Symp. Ser., Vol.768), American

- Chemical Society, Washington, D. C. (2000) 57.
- 19) A. Matsumoto, S. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *74*, 290.
- 20) Y. Isobe, T. Nakano, Y. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 1463.
- 21) T. Otsu, M. Yoshida, *Macromol. Chem-Rapid.*, **1982**, *3*, 127.
- 22) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3661.
- 23) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721.
- 24) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614.
- 25) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.*, **2005**, *58*, 379.
- 26) R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H. A. Klok, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5437.
- 27) H. Yuki, K. Hatada, *Adv. Polym. Sci.*, **1979**, *31*, 1.
- 28) T. E. Hogen-Esch, J. Smid, eds., *Recent Advance in Anionic Polymerization*, Elsevier, New York (1986) 5.
- 29) T. Kitayama, T. Shinozaki, E. Matsuda, M. Yamamoto, K. Hatada, *Polym. Bull.*, **1988**, *20*, 505.
- 30) T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Macromol. Chem. Supplement*, **1989**, *15*, 167.
- 31) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, T. Kitayama, Y. Okamoto, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 977.
- 32) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **1986**, *18*, 1037.
- 33) K. Hatada, T. Kitayama, *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 11.
- 34) W. Feng, S. Zhu, K. Ishihara, J. L. Brash, *Langmuir*, **2005**, *21*, 5980.
- 35) Z. Zhang, T. Chao, S. Chen, S. Jiang, *Langmuir*, **2006**, *22*, 10072.
- 36) M. C. Sin, S. H. Chen, Y. Chang, *Polym. J.*, **2004**, *46*, 436.

- 37) Y. Higaki, M. Kobayashi, D. Murakami, A. Takahara, *Polym. J.*, **2016**, *48*, 325.
- 38) J. Baggerman, M. M. J. Smulders, H. Zuilhof, *Langmuir*, **2019**, *35*, 1072.
- 39) P. G. Higgs, J. F. Joanny, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 1543.
- 40) J. B. Schlenoff, *Langmuir*, **2014**, *30*, 9625.
- 41) K. Ishihara, T. Ueda, N. Nakabayashi, *Polym. J.*, **1990**, *5*, 355.
- 42) Y. Higaki, M. Kobayashi, A. Takahara, *Langmuir*, **2020**, *36*, 9015.
- 43) D. N. Schlz, D. G. Peiffer, P. K. Agarwal, J. Larabee, J. J. Kaladas, L. Soni, B. Handwerker, R. T. Garner, *Polymer*, **1986**, *27*, 1734.
- 44) K. Nishi, T. Hiroi, K. Hashimoto, K. Fujii, Y. S. Han, T. H. Kim, Y. Katsumoto, M. Shibayama, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 6225.
- 45) M. S. Donovan, B. S. Sumerlin, A. B. Lowe, C. L. Mc Cormic, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8663.
- 46) G. Q. Zhai, W. H. Yu, E. T. Kang, K. G. Neoh, C. C. Huang, D. J. Liaw, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 1673.
- 47) W. Yang, S. F. Chen, G. Cheng, H. Vaisocherowa, H. Xue, W. Li, J. L. Zhang, S. Y. Jiang, *Langmuir*, **2008**, *24*, 9211.
- 48) N. Cheng, A. A. Brown, O. Azzaroni, W. T. S. Huck, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6317.
- 49) M. Kobayashi, M. Terada, Y. Terayama, M. Kikuchi, A. Takahara, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8409.
- 50) H. Y. Ma, X. H. Wan, X. F. Chen, Q. F. Zhou, *Polymer*, **2003**, *44*, 5311.
- 51) Z. Q. Hu, X. R. Shen, H. Y. Qiu, G. Q. Lai, J. R. Wu, W. Q. Li, *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 2313.

第二章

立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

2-1. 緒言

ポリマーブラシは次世代の機能性素材として注目されている。ポリマーブラシは分子鎖の片側の末端が基材につながれているため、基材にポリマーが持つ機能を永続的に与えることが可能となる。¹⁾ これまでに、様々な種類のポリマーブラシが、表面開始リビング重合法を使用して作成されてきた。その中でも、 0.1 chains/nm^2 より高いグラフト密度にて定義される高密度ポリマーブラシは、高分子鎖間の斥力相互作用に起因して高い浸透圧が働くため、基材に対して垂直に分子鎖が伸びる性質がある。²⁾ このような特異的な構造を形成する事で、通常の塗布膜とは異なる機能や物性を示す。さらに、ポリマーブラシは、片末端を基材につながれており良溶媒であっても溶出しなため、溶媒中の高分子界面の理解を深めることも可能であり、学術的にも価値の高い材料であると言える。³⁻⁵⁾

また、高度に制御された立体規則性を持つポリマーは、*atactic* ポリマーと比較して特異的な構造と物性を示す。平井らは、表面開始リビングアニオン重合を使用した高密度 *syndiotactic* PMMA (*st*-PMMA) ブラシの調製を報告し、*st*-PMMA ブラシが、トルエンなどの有機溶媒中でらせん構造を形成し、らせん状のナノキャビティ内にフラーレン (C60 および C70) を内包する事を明らかにした。⁶⁾ 一方、*isotactic* PMMA (*it*-PMMA) ブラシは、3-(Methacroyloxy) propyltrimethoxysilane にて官能基化した基板を表面開始剤として、リビングアニオン重合にて合成された例があるものの、⁷⁾ このプロセスでは、開始剤も重合反応に関与するため、高密度のポリマーブラシを合成できないという問題があり、高密度且つ *isotactic* に制御された PMMA ポリマーブラシに関する報告はなされていない。この問題を克服するために、Grignard 交換反応の使用することが考えられる。表面開始剤に Grignard 交換反応を用いて、基板表面から重合を開始することで高いグラフト密度からなる *isotactic* に制御されたポリマーブラ

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

シの合成が期待できる。

また、バルクの PMMA の界面物性については、田中らによって詳細に研究されている。⁸⁻¹⁰⁾ 具体的には、水接触角の時間依存性の観測や SFG 測定などから、PMMA と空気が触れている時は、その界面にはメチル基やメチレン鎖といった疎水性の成分が界面に存在していることが明らかにされている。この時に、水と PMMA が触れると、水と PMMA の界面においては、PMMA 中の親水性を示すカルボニル基が界面に濃縮する現象、即ち表面再編成が起こることを報告している。

一方で、立体規則性を有し、且つポリマーブラシの様に片末端が固定された特異的な分子鎖の形態を有するポリマーの界面の特性については詳細には調べられていない。本研究では、合成例の報告が無い高密度且つ isotactic に制御された PMMA ポリマーブラシを合成し、その構造解析を行うと共に、立体規則性の違いによる表面濡れ性のへの影響を評価することを目的に実験を行った。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

2-2. 実験

2-2-1. 使用試薬の合成と精製

1) Methyl methacrylate (MMA)

市販品 (Tokyo Chemical Inc. 99%) を中性アルミナカラムに通じて重合禁止剤を除去し、CaH₂ 存在下で減圧蒸留した。蒸留後に trap to trap 法を用いて蒸留し、蒸留後すぐに重合に供した。

2) Triethylamine (TEA)

市販品 (Wako Pure Chemicals Industry,) を CaH₂ 存在下で蒸留し、すぐに用いた。

以下の試薬は購入したものをそのまま用いた。

5-Hexen-1-ol (Tokyo Chemical Inc. 97%)

Triethoxysilane (Tokyo Chemical Inc. 97%)

Triethyl aluminium (Tokyo Chemical Inc. 1.04M Toluene solution)

α -Bromoisobutyryl bromide (Tokyo Chemical Inc. 98%)

Ethanol (Wako Pure Chemicals Industry, 99.5%)

Methanol (Wako Pure Chemicals Industry, 99%)

Magnesium sulfate (Wako Pure Chemicals Industry,)

sec-Butyl lithium (*sec*-BuLi, Kanto Chemical, 1.65M *n*-pentane solution)

tert-Butyl lithium (*tert*-BuLi, Kanto Chemical, 1.65M *n*-pentane solution)

Ammonia solution (NH₃ aq., Wako Pure Chemicals Industry, 28%)

Chloroform (Wako Pure Chemicals Industry, 99.5%)

n-Hexane (Wako Pure Chemicals Industry, 99.5%)

Dichloromethane dehydrated (Wako Pure Chemicals Industry,)

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート
(PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (Kartstedt catalyst,

Sigma-Aldrich Co. LLC. 2.0% xylene solution)

Toluene dehydrated (Kanto Chemical Inc. 99.5%)

Magnesium for Grignard Reaction (Wako Pure Chemicals Industry,)

tert-Butyl bromide (Tokyo Chemical Inc. 98%)

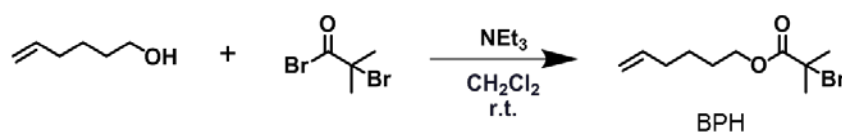
第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

2.2.2. 1-(2-Bromo-2-methyl)propionyloxy-5-hexene (BPH) の合成

Ar 置換した 200mL ニロフラスコに、スターラーチップおよび 5-Hexen-1-ol (26.1 mL, 217 mmol)、Dichloromethane dehydrated (86 mL)、Triethylamine (36.2 mL, 261 mmol) を収め、273 K にて攪拌した。系中に α -Bromoisobutyryl bromide (32.3 mL, 261 mmol) および Dichloromethane dehydrated (60 mL) の混合溶液を系内温度が 283K を超えないように時間を掛けて滴下し、273 K で 3 時間、室温で 15 時間攪拌を続けた。得られた溶液をろ過し生じた Triethylamine 塩を除去した。次いで、1N-HCl aq. (500 mL)、NaHCO₃ aq. (500 mL) およびイオン交換水 (500 mL)、を用いて洗浄した。得られた有機層を回収し、MgSO₄ を用いて脱水後、ろ過し、減圧下で Dichloromethane を留去した。減圧蒸留により精製することで BPH (46.8 g, 188 mmol, 83%) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.49 and 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.92 (s, 6H, CCH₃), 2.10 (q, 2H, CH₂=CHCH₂), 4.17 (t, 2H, CH₂O), 5.02-5.04 (m, 2H, CH₂=CH), 5.80 (m, 1H, CH₂=CH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ 25.0, 27.8, and 33.2 (CH₂), 30.8 (CCH₃), 55.9 (CBr), 65.9 (CH₂O), 114.9 (CH₂=CH), 138.2 (CH₂=CH), 171.7 (C=O).



Scheme 2-1. Synthesis scheme of BPH

2.2.3. 1-(2-Bromo-2-methyl)propionyloxy triethoxysilane (BHE) の合成

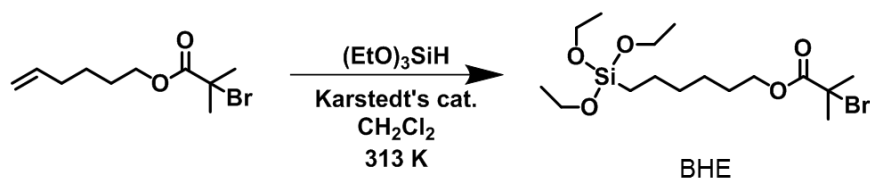
乾燥した 100 ml ナスフラスコに、BPH (10.0 g, 40.1 mmol)、Triethoxysilane (17.5 ml, 129 mmol)、Karstedtcat. (0.170 mL) を加え、313 K で 12 時間攪拌した。¹H-NMR 測定より、ビニル基由来のシグナルが観測されたため Karstedtcat. (0.170 mL) を追加し

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

た。6 時間後、 $^1\text{H-NMR}$ 測定よりビニル基由来のシグナルが観測されなかったため、反応を終了した。Dichloromethane および未反応の Triethoxysilane を減圧留去し、減圧蒸留により精製することで BHE (14.1 g, 34.1 mmol, 85%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.63 (t, 2H, SiCH_2), 1.22 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}$), 1.32-1.50 and 1.60-1.75 (br, 8H, CH_2), 1.93 (s, 6H, CCH_3), 3.83 (q, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}$), 4.16 (t, 2H, CH_2O).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 10.3 (SiCH_2), 18.3 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 22.6, 25.4, 28.2, and 32.6 (CH_2), 30.8 (CCH_3), 55.9 (CBr), 58.3 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 66.1 (CH_2O), 171.7 ($\text{C}=\text{O}$)



Scheme 2-2. Synthesis scheme of BHE

2-2-4. BHE のシリコン基板表面への固定化

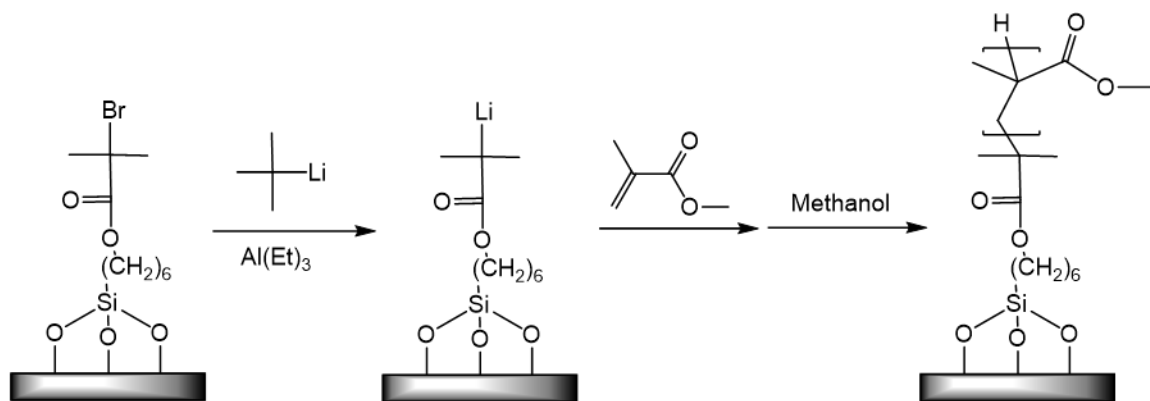
片面鏡面シリコン基板 (厚さ 0.5mm、結晶方位 (111)、SUMCO CORPORATION 製) を用い、Pirania solution ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 7 : 3$) にて 383K で 1 時間洗浄し、基板表面に SiOH 基を導入した。洗浄後純水でシリコン基板を洗浄した。

BHE (0.20 g) とエタノール (17.8 g) をマイクロチューブ (マルエム社製) 中で混合し、BHE 溶液を調整した。次いで、洗浄直後のシリコン基板をシャーレに収め、BHE 溶液 (18g)、およびアンモニア水 (2.0 g)、を加え 6 時間静置した。反応後、エタノールで基板を洗浄し、減圧乾燥後デシケータに保存した。また、BHE 固定化後の基板の表面組成を評価するために XPS 測定を実施した。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

2-2-5. 表面開始リビングアニオン重合に基づく *st*-PMMA ブラシの調製

Ar 置換したシュレンク管に BHE を固定したシリコン基板、Dichloromethane を収め、系を 195 K に冷却した。Ar 雰囲気下で添加剤として Triethyl aluminium (0.45 mL、0.50 mmol) および *tert*-BuLi (0.063 mL、0.10 mmol) を系中に滴下し、1 時間反応を行う事で BHE の Br を Li に交換した。次いで MMA (4 mL、35.56 mmol) を系中へ加え、12 時間反応を行った。系中に Methanol を加える事で反応を停止した。次いで反応溶液を Hexane に再沈殿する事によりフリーポリマーを得た。重合後のシリコン基板は Chloroform を用いたソックスレー抽出器を用いて洗浄した。フリーポリマーの分子量、分子量分布を GPC により、立体規則性を NMR により、また、重合後の基板の化学組成の評価を XPS 測定によりそれぞれ評価した。また、シリコン基板上のポリマーブラシの分子量、分子量分布、及び立体規則性は既報よりフリーポリマーと同一である事が証明されている。



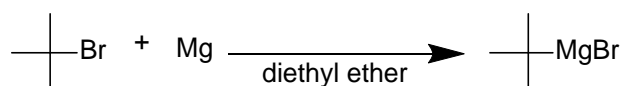
Scheme 2-3. Surface initiated living anionic polymerization of *st*-PMMA on Si substrate.

2-2-6. *tert*-Butyl magnesium bromide の合成

100 mL 三口ナスフラスコに Magnesium (3.3 g、135 mmol) およびスターラーチップを納め、ヒートガンを用いて減圧下で加熱した。次いで、Diethyl ether dehydrated (54 mL) を加え攪拌した。*tert*-Butyl Bromide (12.3 g、90 mmol) を Diethyl ether dehydrated

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

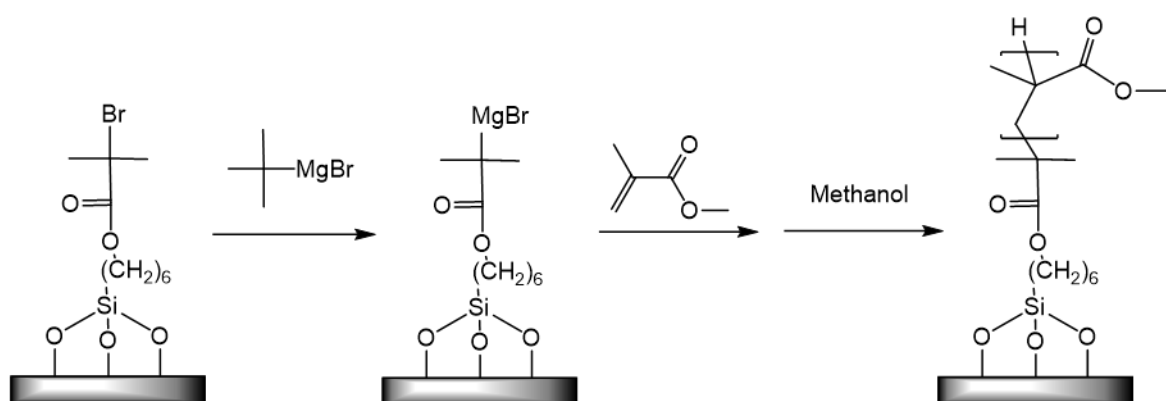
(27 mL) に溶解し、溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下後、発熱が無い事を確認しさらに 3 時間攪拌した。その後、上積みを回収する事により残留した Magnesium を分離し、得られた Grignard 開始剤を Ar 雰囲気下で冷蔵保存した。



Scheme 2-4 Preparation of Grignard reagent.

2-2-7. 表面開始リビングアニオン重合に基づく *it*-PMMA ブラシの調製

Ar 置換をしたシュレンク管に、BHE を固定したシリコン基板、次いで Toluene dehydrated を収め、系を 195 K に冷却した。Ar 雰囲気下で Grignard 試薬として調製した *tert*-Butyl magnesium bromide を加え、Grignard 交換反応に基づいて BHE の Br を MgBr に交換した。次いで、MMA (4 mL, 35.56 mmol) を系中へ加え、24 時間反応を行った。系中に Methanol を加える事で反応を停止した。次いで、反応溶液を Hexane に再沈殿する事によりフリーポリマーを得た。重合後のシリコン基板は、Chloroform を用いたソックスレー抽出器を用いて洗浄した。フリーポリマーの分子量、分子量分布を GPC により、立体規則性を ¹H-NMR により、また、重合後の基板の化学組成の評価を XPS 測定によりそれぞれ評価した。



Scheme 2-5. Surface initiated living anionic polymerization of *st*-PMMA on Si substrate.

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

2-2-8. *st*-PMMA ポリマーブラシと *it*-PMMA から成るステレオコンプレックスの調製

既報に基づいて、¹¹⁾ Acetonitrile/水 (= 9/1, v/v) 混合溶液を溶媒として、*it*-PMMA (3mg mL⁻¹) 溶液を 20 mL 調製した。シリコン基板上に調製した *st*-PMMA ブラシを *it*-PMMA 溶液に浸漬する事によりステレオコンプレックスを調製した。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

2-3. 測定

Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) 測定 :

得られたフリーポリマーの立体規則性を評価するため ¹H-NMR を行った。¹H-NMR 測定は、AL-300 (JEOL co., Ltd.) を用いて行った。測定周波数は 300 MHz、サンプルは、Chloroform-*d* 中で測定し、内部標準物質として Tetramethylsilane を用いて、Chemical shift は 0 ppm を基準とした。測定モードは NON にて行った。

Gel Permeation Chromatography (GPC) 測定

得られたフリーポリマーの立体規則性を評価するために、GPC 測定を行った。装置は、HLC-8120GPC (東ソー(株)製) を用い、送液速度は 0.5 mL/min でカラムオーブンを 40 °C に設定して測定を行った。THF を展開溶媒として、分析カラムに TSK gel super AW 4000 および TSK gel super AW 3000、AW-L (東ソー(株)製) を直列に接続し、カラムオーブんに CO-2065 plus(日本分光(株)製)、RI 検出器に RI-2031 plus(日本分光(株)製)、ポンプに PU-2087 plus(日本分光(株)製)を用いた。7種の PMMA 標準サンプル (M_n = 622500、330000、106100、52550、20810、4900、1000) を外部標準として相対分子量を算出した。

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 測定

BHE 固定化シリコン基板、及び PMMA ブラシの表面化学組成を評価するために、XPS 測定を行った。測定は、APEX (アルバック・ファイ (株) 製) を用いて行った。X 線源に単色化 Al K α 線を使用し、加速電圧 14 kV (200 W)、X 線照射角 45°、測定室内の圧力 10⁻⁸ - 10⁻⁹ Torr にて測定を行った。全範囲測定はステップ 0.5 eV、積算 32 回で行い、高分解能測定はステップ 0.1 eV、積算 128 回で行った。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

Differential Scanning Calorimetry (DSC 測定)

ポリマーの Glass transition temperature を評価するために DSC 測定を行った。測定は EXSTAR DSC6220 (SHI Nano Technology Inc.) を用いた。5 mg の試料をアルミニウムパンに詰め、N₂ 下で昇温速度 10K/min に設定して測定した。測定温度範囲は 273 K~523 K とした。

Spectroscopic Ellipsometry 測定

開始剤固定化基板、及びポリマーブラシの膜厚を分光エリプソメトリーにより評価した。光源には 150 W の Ha ランプを用い、入射角 70° にて測定を行った。シリコン基板表面の酸化被膜の屈折率は 4.14、PMAA 薄膜の屈折率は 1.49、消光係数は 0.045 とし測定を行った。

Static contact angle 測定

ポリマーブラシ表面、及びフリーポリマーを塗布した基板の静的、表面張力を評価するため接触角測定を行った。測定は、DMo-501 (協和界面科学(株)製) を用いた。プローブとしてイオン交換水、*n*-Hexadecane を用い、滴下量 2.0 μ L にて測定した。また、測定間隔を 1 μ sec とし、60 秒間測定することで対水接触角の時間依存性を評価した。

Dynamic contact angle 測定

ポリマーブラシ表面、及びフリーポリマーを塗布した基板動的表面張力を評価するため転落角、転落速度接測定を行った。測定は、DMo-501 (協和界面科学(株)製) を用

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

いた。プローブとしてイオン交換水を用いた。転落角測定は、イオン交換水の滴下量 $20\ \mu\text{L}$ とし、基板ステージを $1^\circ/\text{sec}$ の速度で傾け、イメージングモニターにて計測した液滴の先端部の移動量が $55\ \text{pixel}$ となった時の基板ステージの水平面に対する角度を転落角とした。また、転落速度測定はイオン交換水の滴下量 $20\ \mu\text{L}$ とし、基板ステージを水平面に対して 50° に傾けた状態で $20\ \mu\text{L}$ の液滴を着滴させた後、液滴の移動速度をイメージングモニターにて計測し、評価した。

2-4. 結果及び考察

2-4-1. 表面開始リビングアニオン重合に基づく *st*-PMMA ブラシの調製

本研究では、基板表面の開始剤前駆体として BHE を用いている。表面開始リビングアニオン重合では、基板表面の電荷や付着した不純物等の影響を受け、開始反応が阻害されることを防ぐために、基板と基板に固定化した活性種との距離が重要である。Kirらは、活性部位と基板表面のスペーサーの長さを変え、DPE 誘導体から表面開始アニオン重合を行っており、スペーサーを長くした場合、即ち活性部位と基板表面の距離が長くなることで分子量分布が狭くなっている事を報告しており、¹²⁾ この事は基板からの距離を長くにとって基板界面の影響を受けにくくすることで、活性種が高効率で重合を制御している事を示している。一方で、スペーサーが長くなるにつれて活性種同士で立体障害が生じてグラフト密度が低下している。本研究では、これらの知見を踏まえてスペーサーとして炭素数6のメチレンスペーサーにエステル結合を介して三級ハロゲン化アルキル基が活性種である BHE を選択している。

BHE の合成方法、基板への固定化条件などは先行研究によって最適化されている。合成された化合物の確認のために ¹H-NMR を、また、BHE の基板への固定化を確認するために XPS 測定を行った。¹H-NMR スペクトルをそれぞれ Figure 2-1 に XPS スペクトルを Figure 2-2 に示す。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

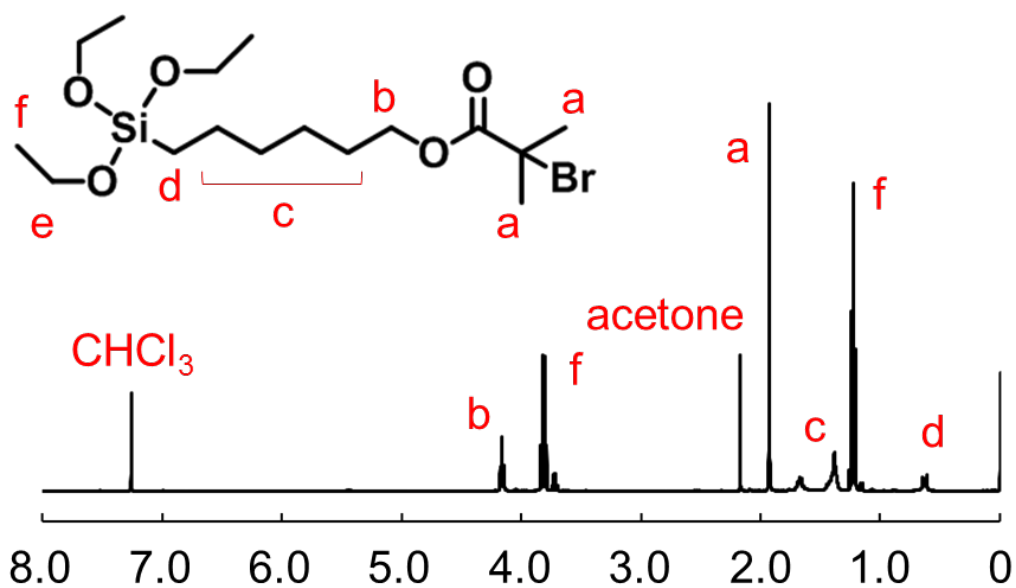


Figure 2-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BHE.

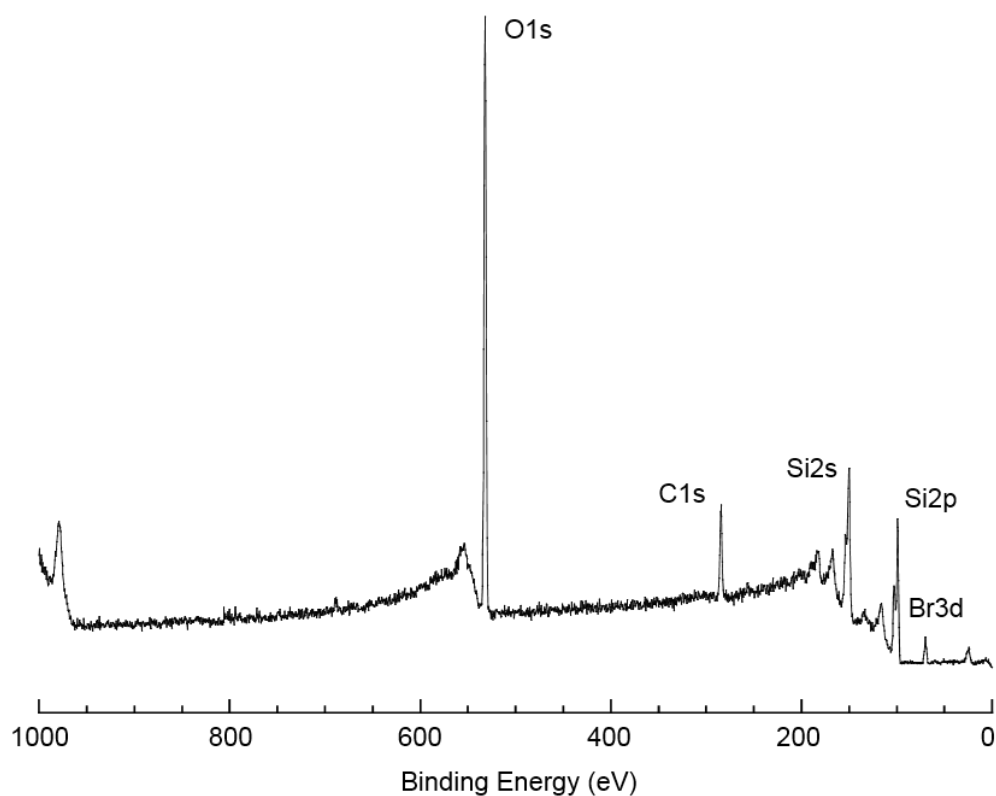


Figure 2-2. XPS spectra of BHE immobilized Si substrate.

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

既報に基づき、Dichloromethane 中の BHE 基板に Triethyl aluminium を加えた後に開始剤として *tert*-BuLi を系内に加え、開始剤前駆体の Br を Li に交換し、次いで MMA を系内に加えて重合反応を行った。強い Lewis 酸である Triethyl aluminium は、MMA のカルボニル位に配位して重合時の立体規則性の制御に寄与するだけでなく、基板表面の不純物の影響を抑制していると考えられる。得られたポリマーブラシの XPS スペクトルを Figure 2-3 に、フリーポリマーの NMR スペクトルを Figure 2-4 に示す。

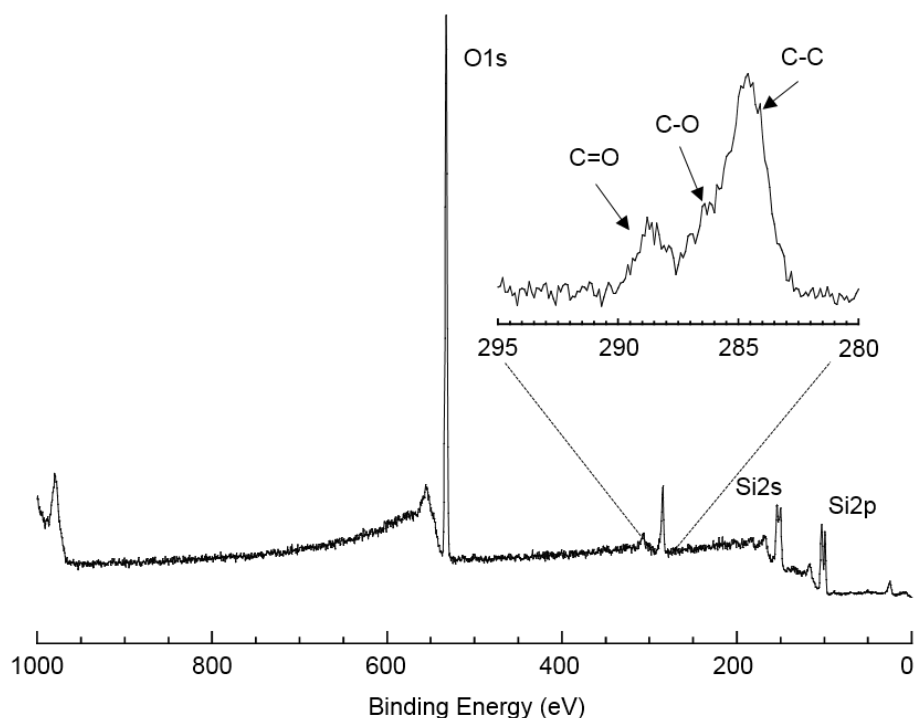


Figure 2-3. XPS spectra of *st*-PMMA polymer brush.

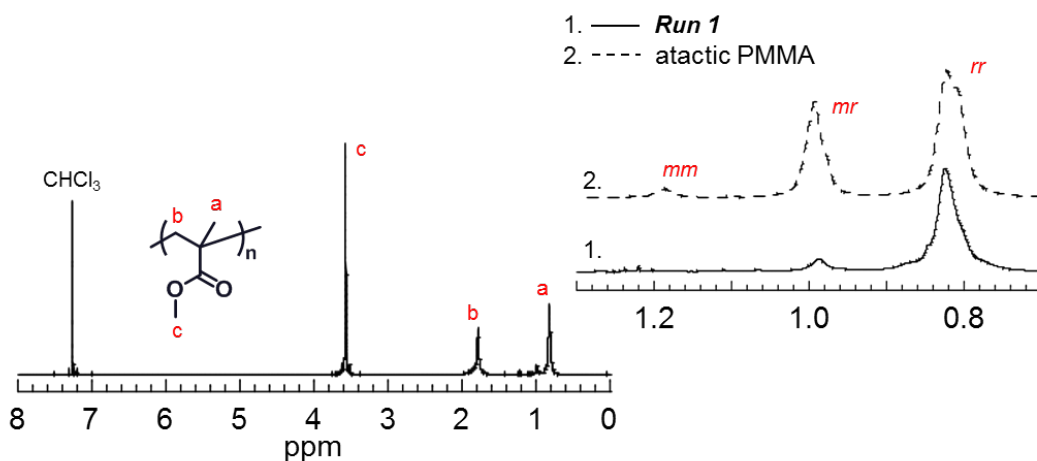


Figure 2-4. ¹H-NMR spectra of free *st*-PMMA polymer.

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

ポリマーブラシ表面の XPS スペクトルから算出した C1s/O1s 比が PMMA の理論元素組成比と一致していることから、基板表面より PMMA がグラフト重合している事を確認した。また、重合中に生成したフリーポリマー（基板から重合を開始せず、系中に過剰量投入された *tert*-BuLi により重合開始したポリマー）の NMR スペクトルから *rr* 連子比率が 90%程度と高度に syndiotactic に制御された PMMA が得られている事を確認した。また、ポリマーブラシのグラフト密度を分光エリプソメトリーより算出した。グラフト密度の計算式は以下の通りである。

$$\sigma = \frac{h\rho N_A}{M_n}$$

σ はグラフト密度 (chains / nm²)、 M_n は数平均分子量、 N_A はアボガドロ数、 h は分光エリプソメトリー測定に基づき評価した膜厚 (nm)、 ρ は乾燥状態における高分子の密度 (g / cm³) である。ポリマーブラシのコンフォメーションに依存せず、膜厚より評価できる。¹³⁾ Table 2-1 に分子量、立体規則性と併せた結果を示す。

Table 2-1. Summary of primary structure and graft density of *st*-PMMA polymer brush.

Sample	M_n	PDI	Tacticity			Thickness [nm]	Graft density [Chains/nm ²]
			<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>		
<i>st</i> -PMMA ₇₂₀ brush	72,000	2.75	0	12	88	40.0	0.40
<i>st</i> -PMMA ₄₀₀ brush	40,000	1.08	0	11	89	20.5	0.37
<i>st</i> -PMMA ₃₃₀ brush	33,000	1.06	0	14	86	21.9	0.48

この結果から、グラフト密度 0.1 chains/nm² 以上の立体規則性が制御された高密度ポリマーブラシが得られている事を確認した。また、重合度に関係なくグラフト密度がほぼ一定のポリマーブラシが得られている。

2-4-2. 表面開始リビングアニオン重合に基づく *it*-PMMA ブラシの調製

it-PMMA の場合も、*st*-PMMA の重合と同様に、基板表面の開始剤前駆体として BHE を用いた。*st*-PMMA 合成の際は、重合開始剤に *tert*-BuLi を用い、さらに溶媒が極性を有する Dichloromethane を用いている。極性溶媒を用いる場合、対イオンとカルバニオンの距離が溶媒和により遠ざけられ、カルバニオンの反応性が高まる事に起因する副反応が懸念されるが、本重合系では反応性が低い Grignard 試薬であり、また溶媒が低極性の Toluene である事から対イオンとカルバニオンの距離が近くなり、副反応は抑制される。一方で重合速度が低く、分子量と分散度の両立が課題である。得られたポリマーブラシの XPS スペクトルを Figure 2-5 に、GPC チャートを Figure 2-6 に、フリーポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Figure 2-7 に示す。

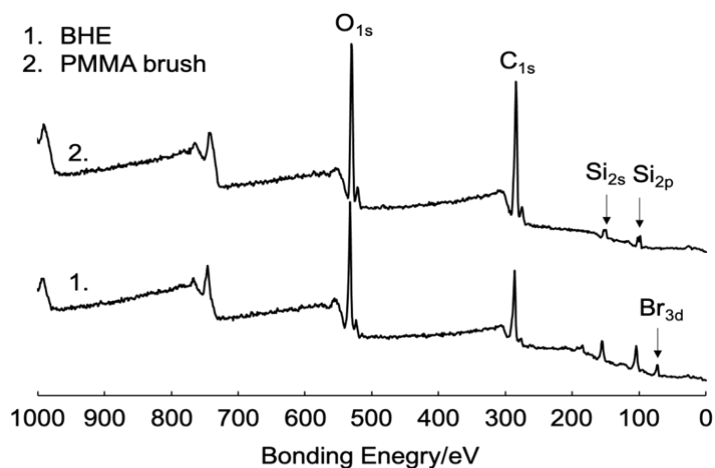


Figure 2-5. XPS spectra of 1, BHE immobilized Si substrate 2, PMMA polymer brush.

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

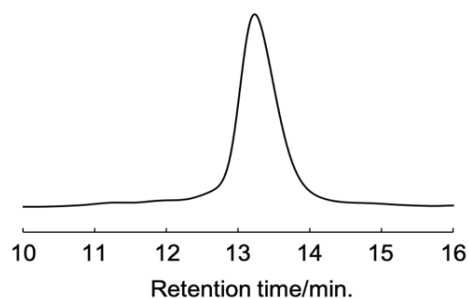


Figure 2-6. GPC profile of free *it*-PMMA polymer.

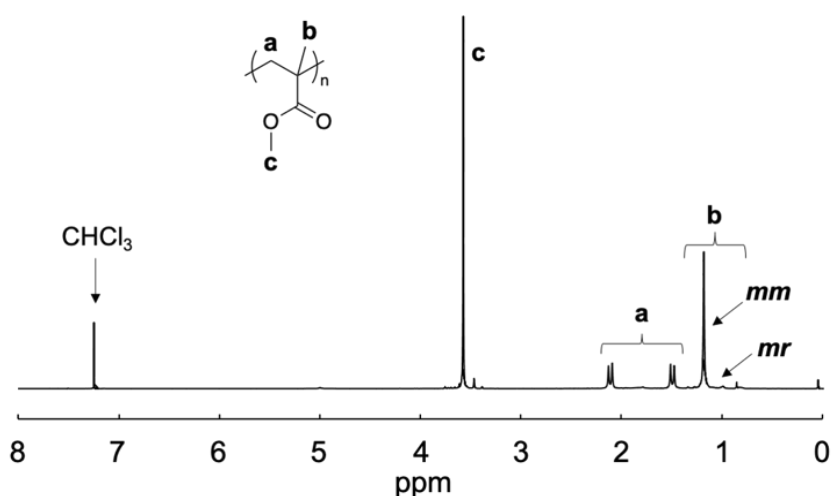


Figure 2-7. ¹H-NMR spectra of free *it*-PMMA polymer.

ポリマーブラシ表面の XPS 解析により PMMA と元素組成が一致していることから、基板表面より PMMA がグラフト重合している事を確認した。また、重合中に生成するフリーポリマー（基板との交換反応をしなかった余剰の Grignard 試薬により重合反応を起こすポリマー）の NMR、GPC 測定によりポリマーの分子量、及び立体規則性を解析した。¹H-NMR における PMMA の α -Methyl 基の解析より *mm* 連子比率が 97% と非常に高い立体規則性を有する *isotactic* ポリマーである事を見出した。GPC 解析より分子量分散(PDI)は 1.2 程度であり、立体規則性、分子量分散共に精密に制御された *it*-PMMA である事を確認した。また、*st*-PMMA と同様にグラフト密度を測定した。Table 2-2 に分子量、立体規則性と併せた結果を示す。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

Table 2-2. Summary of Primary Structure and graft density of *it*-PMMA Polymer brush.

Sample	M_n (g/mol)	PDI	tacticity			Graft density
			<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>	
<i>it</i> -PMMA ₇₇	7,700	1.34	98	2	0	*
<i>it</i> -PMMA ₂₀₀	20,000	1.37	94	2	4	0.51
<i>it</i> -PMMA ₂₇₀	27,000	1.24	99	0	1	0.28
<i>It</i> -PMMA ₂₉₀	29,000	1.23	97	2	1	0.15

結果から、グラフト密度 0.1 chains / nm² 以上の高密度かつ高度に立体規則性が制御されたポリマーブラシが得られている事を確認した。一方で重合度を向上させるとグラフト密度が減少する傾向が見られる。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

2-4-3. 各種 PMMA ポリマーブラシの表面特性の評価

得られたポリマーブラシの静的接触角測定を行った。結果を Table 2-3 に示す。

Table 2-3. Static contact angle of PMMA polymer brush.

Entry No	Polymer	Mn	Mw	Mw/Mn	tacticity			Contact Angle [deg]	
					<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>	Water	<i>n</i> -HD
1	At-PMMA	21000	39000	1.86	31	45	24	81	15
2	St-PMMA	32000	34500	1.08	8	4	88	76	11
3	It-PMMA	24000	29000	1.21	95	2	3	99	28
4	Stereo Complex	Stereo Complex						84	16

*atactic-PMMA sample is prepared by spin-coating of free-polymer.

it-PMMA ブラシは、*st*-PMMA ブラシと比較して高い水、及び油（ノルマルヘキサデカン (*n*-HD)) の接触角を示す。その値は、水接触角 99°、*n*-HD 接触角 28° と他の構造の PMMA に対しても高い（水：80~85°、*n*-HD：15°）。*it*-PMMA は、10 モノマーユニットから構成されるらせんを形成し、また二本のポリマー鎖から構成される二重らせん構造を取ることが知られている。¹⁴⁾ Figure 2-8、Figure 2-9 に *it*-PMMA の二本鎖の構造を分子モデルにて描画した図を示す。

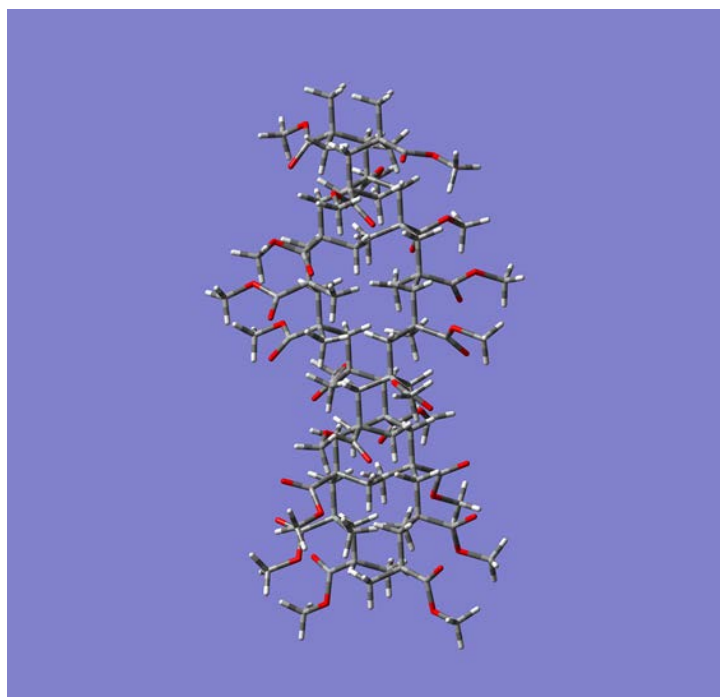


Figure 2-8. Side view of *it*-PMMA polymer.

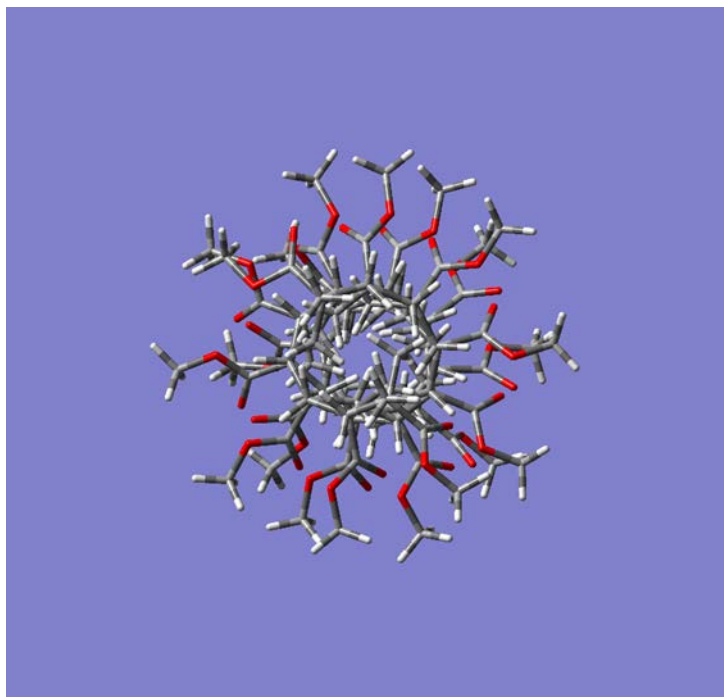


Figure 2-9. Top view of *it*-PMMA polymer.

特に上から見た時に顕著であるが、タイトな構造の二重らせんの外側に PMMA のメチルエステルのメチル基が配向している事が判る。このメチル基の疎水性により特に高い n -HD 接触角を示すものと考えられる。一方で、*st*-PMMA ブラシは他の構造と比較して水、油とも低い接触角を示す。この理由としては、*st*-PMMA ブラシが 1 nm 程度の空孔を有するような粗な構造を取るために、親水性基や疎水性基が均等に表層に露出しているためと考えられる。

また、得られたポリマーブラシの動的接触角測定を行った。Table 2-4 に水の転落角測定の結果を、Figure 2-10 に水の転落速度、Figure 2-11 に水接触角の時間依存性を示す。

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

Table 2-4. Water sliding angle of PMMA polymer brush.

Sample	Sliding Angle	Advancing Contact Angle	Advancing Contact Angle
<i>st</i> -PMMA ₃₇₀	21	79	54
<i>it</i> -PMMA ₂₀₀	57	88	46
<i>it</i> -PMMA ₆₀ / <i>st</i> -PMMA ₃₇₀	32	94	52

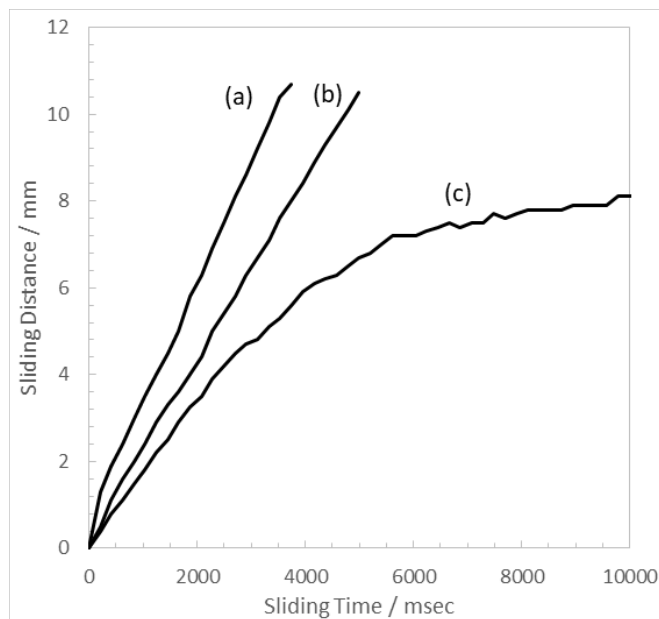


Figure 2-10. Water sliding velocity of PMMA polymer brush.

(a). *st*-PMMA polymer brush, (b). *it*-PMMA polymer brush, (c). Stereo complex of *it*-PMMA and *st*-PMMA polymer brush.

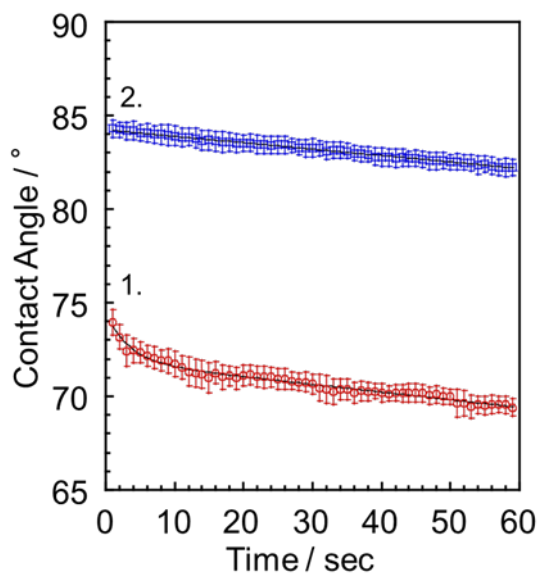


Figure 2-11. Time dependence of water contact angle of PMMA polymer brush.

1. *st*-PMMA polymer brush, 2. Stereo complex of *it*-PMMA and *st*-PMMA polymer brush.

第二章 立体規則性アニオン重合によるポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシの合成と表面濡れ性の評価

Table 2-4 から判るように、ステレオコンプレックスを形成したポリマーブラシは *st*-PMMA ブラシと比較して水の転落角（基板を徐々に傾けた際に水滴が動き出す角度）が高いものの、Figure 2-10 に示されているように転落速度（一定の角度の下での水滴の転落速度）においては高い値を示した。また、Figure 2-11 の接触角の時間依存性のグラフからは、*st*-PMMA ブラシでは接触角の指数関数的な減少が見られるのに対して、PMMA ステレオコンプレックスにおいては指数関数的な減少は見られない。PMMA ステレオコンプレックスは、結晶化し 180°C 程度の融点を有する事が判っている。¹⁰⁾ 水接触角の時間依存性の結果は、ステレオコンプレックス形成により、表面再編成が抑制されていることを示している。) 即ち、水界面での分子鎖運動性が抑制されていることを示唆している。また、*st*-PMMA ブラシにおいて水転落角が低い事は、*st*-PMMA ブラシでは結晶化による分子鎖運動性の抑制がなされていないために、ポリマーブラシ全体が熱振動し、水滴が動き出しやすくなっているのではないかと考えられる。一方で、Figure 2-10 に示されているように、水の転落速度のプロファイルからは、水滴が転落している途中で水滴が止まる現象が観測されている。この現象は、*st*-PMMA ブラシではポリマーブラシ全体が熱振動しているために、その振動が動き出した後の水滴の滑落を阻害していると推定している。また、*it*-PMMA ポリマーブラシは、50°C 程度の融点を有するため、ステレオコンプレックスと類似した動的接触角の挙動を示していると考えられる。

2-5. 結論

本研究では、合成例の報告の無い *it*-PMMA ポリマーブラシを始めとする各種立体規則性を有するポリマーブラシを合成し、その構造解析を行うと共に、立体規則性の違いによる表面濡れ性を評価した。表面開始リビングアニオン重合により、*syndiotactic*、*isotactic*、の PMMA ポリマーブラシ及び、ステレオコンプレックスを調整した。フリーポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定、GPC 測定より分子量が制御され且つ高い立体規則性を有するポリマーであり、且つ高いグラフト密度を有する濃厚ポリマーブラシである事を確認した。

また、各種 PMMA ポリマーブラシの静的、および動的接触角測定により表面特性を評価した。*it*-PMMA ブラシは、二重らせん構造を有し、その外側に PMMA のメチルエステルのメチル基が配向している事に起因する高い水、及び油の静的接触角を示した。また、水の動的接触角の測定から *it*-PMMA、PMMA ステレオコンプレックスは、結晶化に起因して *st*-PMMA ブラシと比較して表面の分子鎖運動性が抑制されている事が示唆された。

2-5. 参考文献

- 1). R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Ruhe, *Polymer Brushues Synthesis, Characterizaion, Applications*; WILLEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2004.
- 2). Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-induced living radical polymerization*; *Surface-Initiated Polymerization 1* **2006**, 197.
- 3). M. Chen, W. H. Briscoe, S. P. Armes, J. Klein, *Science*, **2009**, 323, 1698.
- 4). Y. Higaki, K. Hatae, T. Ishikawa, T. Takanohashi, J. Hayashi, A. Takahara, *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **2014**, 6, 20385.
- 5). M. Kobayashi, M. Terada, A. Takahara, *Soft Matter*, **2011**, 7, 5717.
- 6). M. Sato, T. Kato, T. Ohishi, R. Ishige, N. Ohta, K. L. White, T. Hirai, A. Takahara., *Macromolecules*, **2016**, 49, 2071.
- 7). E. Schomaker, A. J. Zwarteveen, G. Challa, M. Capka, *Polym. Commum.*, **1988**, 29, 158.
- 8). A. Horiuchi, H. Atarashi, Y. Fujii, K. Tanaka, *Macromolecules* **2012**, 45, 4638.
- 9). Y. Tateishi, N. Kai, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Nagamura, K. Tanaka, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 303.
- 10). A. Horiuchi, K. Tanaka, *RSC. Adv.*, **2013**, 3, 9446.
- 11). T. Kato, M. Sato, H. Shimamoto, K. Uno, K. Yokomachi, Y. Konishi, K. Kamitani, M. Nishibori, N. Ohta, R. Ishige, K. L. White, N. Otozawa, T. Hirai, A. Takahara, *Langmuir*, **2018**, 34, 3283.
- 12). O. Kir, W. H. Binder, *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49, 3078.
- 13). K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **2007**, 40, 9143.
- 14). J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Okoshi, H. Kusanagi, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 515.

第三章

イオン液体溶媒中でのアニオン重合による 立体規則性を有する PMMA の合成

3-1. 緒言

序論で述べた通り、立体規則性が制御されたポリマーは、特徴的な構造や物性を示す。メタクリレート誘導体は立体障害の存在によって、立体規則性が制御されたポリマーを生成する。ラジカル重合においては、重合に対する溶媒の影響が調査され、モノマーと溶媒の相互作用が起これり、立体規則性が制御されたポリマーが得られると結論付けられている。

室温付近の温度範囲で液体状態にあるイオン液体 (IL) には、有機塩で構成されているものも存在し、溶媒、電解質、および潤滑剤を含むさまざまな用途で広く利用されている。¹⁾ 無機のアニオンとカチオンから構成される無機塩は、イオン半径が小さいものが殆どあり、アニオン—カチオン間の相互作用が強いために融点が高くなる。一方でアニオン、カチオンのいずれかを有機化合物とするとイオン一つ当たりの分子を大きくするような分子設計が可能となり、イオン間の相互作用を小さくすることで融点を大きく低下させることができる。ラジカル重合においては、一般的な有機溶媒に対して溶解性が低いモノマーは、イオン液体を溶媒に用いることで重合に適用されている例があり、一次構造が制御されたポリマーも得られている。²⁻⁵⁾ しかしながら、これまでアニオン重合用の溶媒としてイオン液体はほとんど注目されていない。⁶⁻⁹⁾

これまでに、最も汎用的であるメタクリレートモノマーである MMA のアニオン重合にイオン液体を溶媒に用いた例は少ない。2007 年に Kubisa らは、Imidazolium 塩型のイオン液体を用いて、*n*-BuLi を開始剤とした MMA の重合を報告しているが、⁶⁾ Imidazolium 環への連鎖移動により極低分子量のポリマーしか得られていないと報告しており、立体規則性に関する言及などはなされていない。また、2008 年に渡辺らが同様に Imidazolium 塩型のイオン液体を用いて PMMA を合成しており、*mm* 連子の比率が 50% 程度のポリマーを得ているが、収率 1% と非常に低い。⁷⁾ 添加剤や特定の開

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による 立体規則性を有する PMMA の合成

始剤を使用せずに、立体規則性が十分に制御されたポリマーを得ることができれば、アニオン重合、材料分野の両面で非常に有用であると期待される。しかしながら、イオン液体はカチオンとアニオンで構成されるため、MMA などのモノマー中の負に帯電したカルボニル基やドーマント種と相互作用する可能性が予想される。Kubisa らの報告にあるような連鎖移動等の副反応を抑制するような溶媒、もしくは Lewis 酸等の探索が必要である。

重合反応の反応性を量子化学計算にて議論する報告は数多くなされているが、多くは中性反応であるラジカル重合を取り上げているものが殆どあり、アニオン重合の量子化学計算の例としては、Yakimansky らや Schmitt らにより 2000 年頃にスチレンやメタクリレート類を題材にした重合反応の議論がなされている。^{10,11)} しかしながら、活性中心の構造や NMR スペクトルとの対比を議論したものであり、反応性の議論には至っていない。近年の密度汎関数法 (DFT) の発展により、触媒反応等の大きな系を高精度に取り扱う事が可能となってきた。また、イオン反応は溶媒の極性の影響が大きくアニオン重合も例外ではない。溶媒効果の考慮はアニオン重合の反応性を議論する上で極めて重要な要素である。

本研究では、アニオン重合の溶媒として用いられた例が殆どないイオン液体を溶媒とした MMA のアニオン重合を試み、立体規則性、分子量の制御性を探索した。また、その反応制御性に関して量子化学計算を用いて考察した。

3-2. 実験

3-2-1. 使用試薬の精製

1) Methyl methacrylate (MMA)

市販品 (Tokyo Chemical Inc. 99%) を中性アルミナカラムに通じて重合禁止剤を除去し、CaH₂ 存在下で減圧蒸留した。蒸留後に trap to trap 法を用いて蒸留し、蒸留後すぐに重合に供した。

2) 1,1-Diphenyl ethylene (DPE)

市販品 (Tokyo Chemical Inc.) を trap to trap 法を用いて蒸留し、容器内を Ar 置換した後に冷蔵保管したものを重合に供した。

3) 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate (HMIB)

市販品 (Tokyo Chemical Inc.) をシュレンク管に収め、更に Molecular sieves 4A を添加し、減圧下 120°C にて 12 時間保持した後、管内を Ar にて置換したものを重合に供した。

4) 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride (HMIC)

市販品 (Tokyo Chemical Inc.) をシュレンク管に収め、更に Molecular sieves 4A を添加し、減圧下 120°C にて 12 時間保持した後、管内を Ar にて置換したものを重合に供した。

5) 1,1-Diphenyl-3-methylpentyllitium の調製

Ar 置換したシュレンク管中に精製した DPE (0.9 mL, 0.008 mol)、*sec*-BuLi (1.8 mL, 0.003 mol) 及び Pyridine dehydrated 2 mL を収め、3 時間室温にて攪拌したものを重合に供した。

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による 立体規則性を有する PMMA の合成

以下の試薬は購入したものをそのまま用いた。

Methanol (Wako Pure Chemicals Industry, 99%)

sec-Butyl lithium (*sec*-BuLi, Kanto Chemical, 1.65M *n*-pentane solution)

Molecular sieves 4A (Tokyo Chemical Inc.)

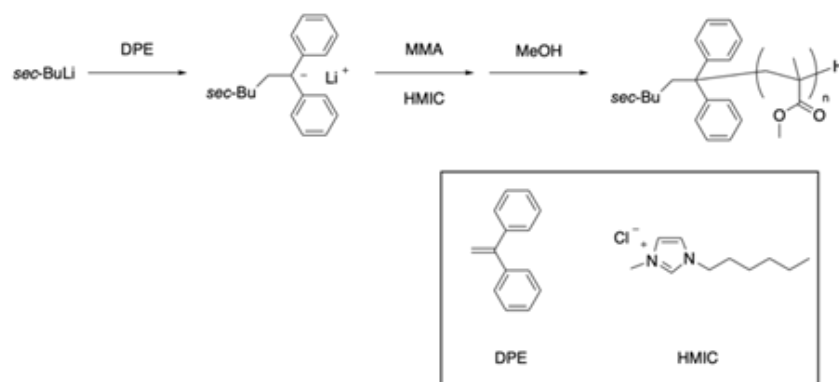
Pyridine dehydrated (Wako Pure Chemicals Industry, 99%)

Chloroform (Wako Pure Chemicals Industry, 99.5%)

n-Hexane (Wako Pure Chemicals Industry, 99.5%)

3-2-2. MMA のイオン液体中でのアニオン重合

Ar 置換をしたシュレンク管に、3-2-1.4)項に記載の手法にて脱水操作を行った 1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride (4 mL) を収め、次いで、3-2-1.5)項の手法にて調製した *sec*-BuLi (0.8 mL、1.7 mmol)、DPE (0.4 mL、3.4 mmol) の Pyridine 溶液を加えた。さらに、MMA (2 mL、17.78 mmol) を系中へ加え、80°Cにて 24 時間反応を行った。反応後、反応液を冷却し、系中に Methanol を加える事で反応を停止した。次いで、反応溶液を Methanol に再沈殿し、さらに Hexane に再沈殿する事によりポリマーを得た。ポリマーの分子量、分子量分布を GPC により、立体規則性を ¹H-NMR により、それぞれ評価した。



Scheme 3-1. Synthesis strategy of PMMA using an anionic polymerization in the presence of HMIC.

3-3. 測定

Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) 測定 :

得られたフリーポリマーの立体規則性を評価するため $^1\text{H-NMR}$ を行った。 $^1\text{H-NMR}$ 測定は、AL-300 (JEOL co., Ltd.) を用いて行った。測定周波数は 300 MHz、サンプルは、Chloroform-*d* 中で測定し、内部標準物質として Tetramethylsilane を用いて、Chemical shift は 0 ppm を基準とした。測定モードは NON にて行った。

Gel Permeation Chromatography (GPC) 測定

得られたフリーポリマーの立体規則性を評価するために、GPC 測定を行った。装置は、HLC-8120GPC (東ソー(株)製) を用い、送液速度は 0.5 mL/min でカラムオーブンを 40 °C に設定して測定を行った。THF を展開溶媒として、分析カラムに TSK gel super AW 4000 および TSK gel super AW 3000、AW-L (東ソー(株)製) を直列に接続し、カラムオーブんに CO-2065 plus(日本分光(株)製)、RI 検出器に RI-2031 plus(日本分光(株)製)、ポンプに PU-2087 plus(日本分光(株)製)を用いた。7 種の PMMA 標準サンプル ($M_n = 622500, 330000, 106100, 52550, 20810, 4900, 1000$) を外部標準として相対分子量を算出した。

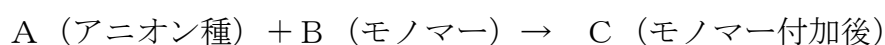
3-4. 量子化学計算による精密アニオン重合の立体規則性発現機構の考察

MMA のアニオン重合における反応性、及び MMA とイオン液体、アルキルアルミニウムとの間の相互作用を評価するために DFT 計算を行い、重合の活性化エネルギー、及び各化合物間の相互作用エネルギーを算出した。プログラムは Gaussian16 11 を用いた。初期座標を Gauss-View を用いて作成し、B3LYP/6-31+G(d)レベルの構造最適化と振動計算を行い、25 °C、1 atm における熱力学補正項を計算した。

次いで、最適化構造に対して M062X/6-311++G(2d,p)レベルの電子エネルギーを計算し、B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルの熱力学補正項と足し合わせることでエンタルピー H、及び Gibbs 自由エネルギー G を求めた。また、反応中間体である遷移状態の算出には、QST-2 法、もしくは Mod Redundant 法にて遷移状態の初期構造を得た後に、Berny 法にて最終的な遷移状態構造を得た。

溶媒和のモデルには、Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model (IEFPCM) 法を採用した。12,13 溶媒のモデルとして、比誘電率 ϵ が異なる、Vacuum ($\epsilon = 1$)、Toluene ($\epsilon = 2.4$)、Dichloromethane ($\epsilon = 8.9$)、Acetone ($\epsilon = 20.3$) の 4 種を選択した。

また、アニオン重合における重合反応性は、反応



の遷移状態の活性化エネルギーから算出する。活性化エネルギーは、各反応物の Gibbs 自由エネルギー G を用いて

$$\Delta G = G_A \text{ (単独)} + G_B \text{ (単独)} - G \text{ (遷移状態)}$$

より算出した。G を算出する際に用いる熱力学補正項は、振動計算結果の温度補正をする事でアレニウスプロットを作成して、その傾きより活性化エネルギーを算出した。物質 A-B 間の相互作用エネルギーは、各化合物のエンタルピー H を用いて、

$$\Delta H = HA \text{ (単独)} + HB \text{ (単独)} - HA-B \text{ 相互作用状態}$$

より算出した。

3-5. 結果及び考察

3-5-1. PMMA のイオン液体中でのアニオン重合とポリマーの構造解析

Imidazolium 環は、カルバニオンに対して安定であり、塩化物はアニオン重合の阻害剤として作用しないことが期待されるため、イオン液体として 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride (HMIC) を選択した。開始剤である *sec*-BuLi は、アニオン重合の開始剤として広く使用されているが、*sec*-BuLi の求核性は強く、カルバニオンが MMA のカルボニル基を攻撃し、副反応を引き起こす可能性がある。さらに、*sec*-BuLi は HMIC の Imidazolium 環と反応する可能性も考えられる。これらの副反応を抑制するために、*sec*-BuLi を別のシュレンク管内で 1,1-Diphenyl ethylene (DPE) と混合し、得られた 1,1-Diphenyl-3-methylpentyllitium を開始剤に用いた。一般的に、立体規則性を制御するためのアニオン重合は、 -78°C などの低温で行う。^{12,13)} しながら、このような低温では HMIC の粘度が高いため、均一な反応混合物を調製できないため、反応は室温、および 80°C で行った。反応条件および重合結果を Table 3-1 に示す。

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による
立体規則性を有する PMMA の合成

Table 3-1. Summary of PMMA Prepared by Anionic Polymerization in IL.

Entry no.	Solvent	Temperature/°C	Yield/%	M_n^a	M_w/M_n^a	Tacticity ^b		
						<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
1	HMIC	r.t	20	40,000	4.0	63	11	26
2	HMIC	r.t	24	50,000	3.5	71	21	8
3	HMIC	80	10	16,000	3.4	75	20	5
4	HMIC / Pyridine	r.t	18	10,000	2.1	9	44	47
5	HMIC / Pyridine	r.t	28	18,000	2.7	23	35	42

Figure 3-1、Figure 3-2 には、GPC チャートを、Figure 3-3 には、¹H-NMR スペクトルを示す。

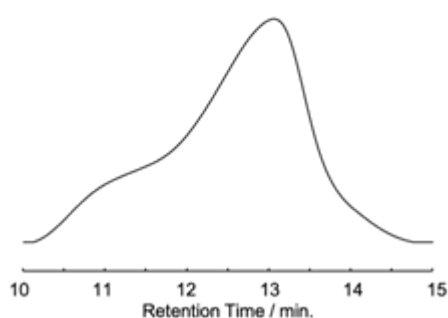


Figure 3-1. GPC profile of PMMA Prepared by Anionic Polymerization in IL.

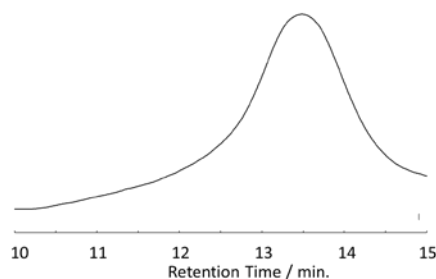


Figure 3-2. GPC profile of PMMA Prepared by Anionic Polymerization in IL and Pyridine.

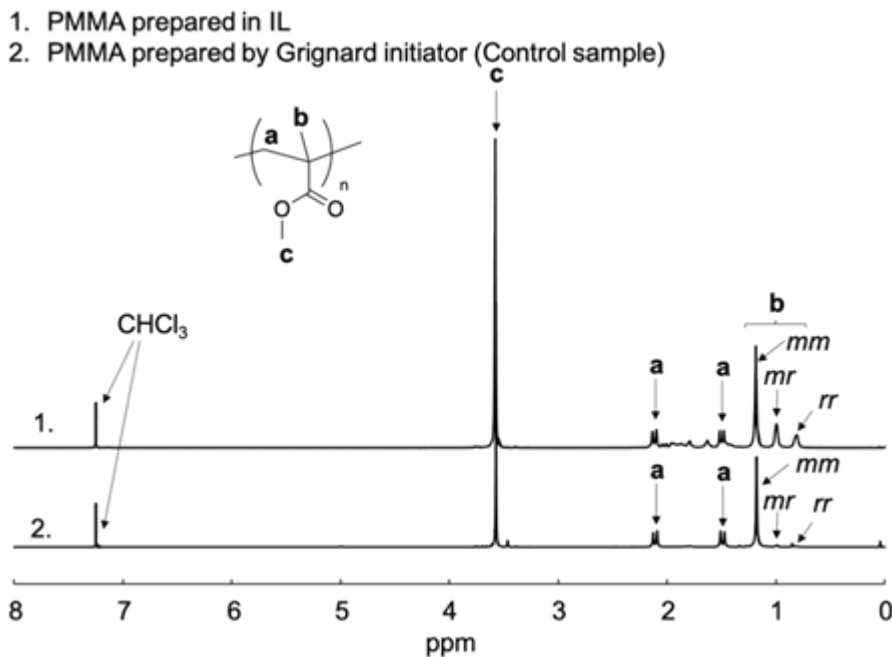


Figure 3-3. ¹H-NMR spectra of PMMA Prepared by Anionic Polymerization in IL.

GPC 曲線はブロードでバイモーダルなピークを示しており分子量分布の制御が十分でないことを示している。一方で、¹H-NMR スペクトルでは、Figure 3-3 で参照として示している Grignard 開始剤によって合成した PMMA と同様にピークを帰属でき、これは、イオン液体でのアニオン重合によって目的物である PMMA が得られたことを示している。一般に、狭い多分散性指数 (PDI) は、開始反応と伝播反応の反応速度のさが大きく影響する。即ち、狭い PDI でポリマーを調製するには、開始反応が成長反応よりもはるかに速いことが必要である。HMIC は高粘度であるため、MMA はすばやく分散できず、幅広い PDI を持つポリマーが生成していると考えられる。また、HMIC における MMA のアニオン重合はリビング性の低い重合であると推定される。本重合系では、連鎖移動反応や停止反応が併発している可能性があり、ポリマー収率が低い事からもその事が示唆されている。

PMMA の立体規則性は、¹H-NMR スペクトルの 1.2~0.8 ppm の範囲の α -Methyl 基の積分比より評価した。シグナルは、高磁場側から順に、*meso-meso* (*mm*)、

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による 立体規則性を有する PMMA の合成

meso-racemo (*mr*)、および *racemo-racemo* (*rr*) である。^{14,15)} Table 3-1 で示されている通り *mm* 連子の比率が支配的であり、また *it*-PMMA でのみ確認される、2.1 および 1.5 ppm の主鎖のメチレンに相当するシグナルが観測されることから、このポリマーが高い *isotactic* 性を有する事が確認された。¹⁶⁾ 従って、HMIC を溶媒として使用したアニオン重合は高温でも起こり、*isotactic* 優勢な PMMA を与えることが示された。

イオン液体が高粘度である事に起因すると考えられる広い PDI を改善するために、イオン液体と混和する溶媒である Pyridine にて系の粘度を下げて重合を行った。結果は Table 3-1 に記載の通り、Pyridine の使用により PDI が低下しており、開始反応の迅速な拡散により PDI が狭くなったと考えられる。しかしながら、HMIC のみの時には立体規則性が *mm* 連子の比率が支配的であったものが、非常にランダム性の高い結果となっている。この現象についてモノマー、イオン液体との相互作用の評価を行っており、次節にて詳細を述べる。

3-5-2. イオン液体と PMMA の相互作用の評価

前節で述べている通り、Pyridine : HMIC = 1 : 1 (vol.%) で、重合を行う事で、PDI の値は、HMIC のみを溶媒に用いた時の PDI の値よりも狭いことを示した。この結果は、PMMA の PDI を制御するための主要な要因が HMIC の粘度であることを支持している。一方で、Pyridine : HMIC = 1 : 1 を溶媒に用いた場合の立体規則性は *atactic* であり、これは HMIC と MMA の相互作用が PMMA の立体規則性を制御する上で重要であることを示唆している。一般に、イオン液体のイオン対相互作用エネルギーの範囲は 89~90 kcal / mol であり、アクリル酸とイミダゾリウム誘導体間の相互作用値は 90~100 kcal / mol である。¹⁷⁾ 即ち、アクリル誘導体とイオン液体の相互作用が高い。MMA のアニオン重合において、カチオン種は酸素に配位してドーマントを形成

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による
立体規則性を有する PMMA の合成

するが、これらの種がアクリル酸と同様の相互作用挙動を示す場合、塩素イオンと Imidazolium 環の間の解離、およびドーマンのカルボニル基と Imidazolium 環との会合が起こる可能性が考えられる。実際に、HMIC と MMA の相互作用を直接評価するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。Figure 3-4 に、MMA/HMIC、HMIC/Pyridine、および MMA/HMIC/Pyridine の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

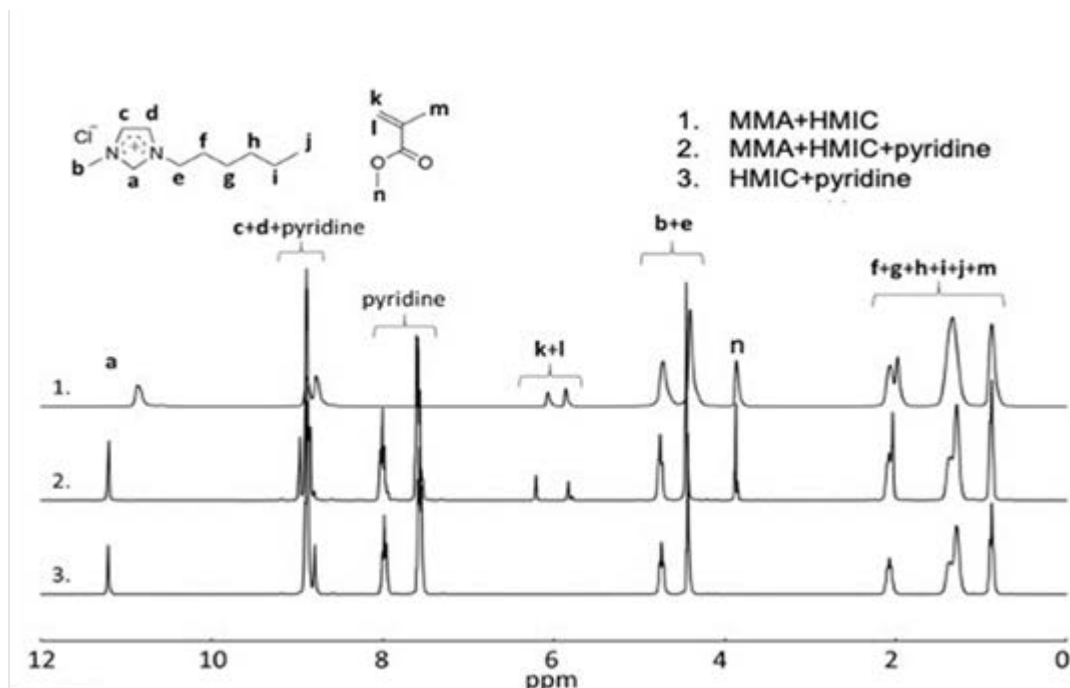


Figure 3-4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of MMA in HMIC, MMA in pyridine, and MMA in a mixture of HMIC and pyridine.

Imidazolium 環に相当するシグナルは、MMA/HMIC の混合物の場合は 10.8 ppm で観察されたが、HMIC/pyridine および MMA/HMIC/Pyridine の場合は、シグナルが低磁場にシフトした。また、MMA/HMIC と MMA/HMIC/Pyridine で比較した際の MMA のビニル基のシグナルにおいても明確なピークシフトが観測された。これらの結果は、2つの反応メカニズム可能性を示唆している。1つは、HMIC が静電相互作用を介して、MMA のカルボニル基だけでなく、ビニル基とも相互作用すること、もう1つは、HMIC がカルボニル基と相互作用し、ビニル基への電子吸引力が変化する

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による
立体規則性を有する PMMA の合成

事である。HMIC と MMA の相互作用を確認するために、フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光測定を行った。Figure 3-5 に、MMA / Pyridine、MMA / HMIC、MMA / HMIC / Pyridine の混合物の FT-IR スペクトルを示す。

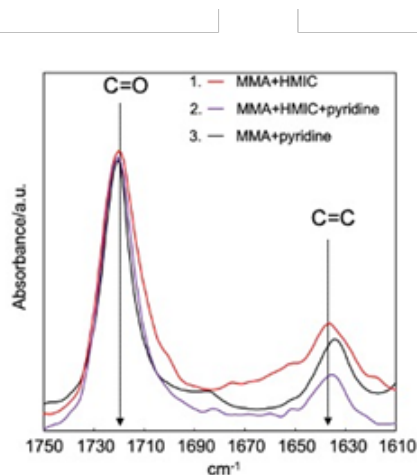


Figure 3-5. IR spectra of MMA in HMIC, MMA in pyridine, and MMA in a mixture of HMIC and pyridine.

1720 cm^{-1} 付近のピークは、MMA の C = O 伸縮振動に帰属される。MMA / HMIC においてこのカルボニル部位のピークは他のピークよりもブロードになっており、ピークもわずかに低波数側にシフトした。しかし、MMA / Pyridine と MMA / HMIC / Pyridine の間では、カルボニル部位のピークは、ほぼ同様であった。1635 cm^{-1} 付近のピークは、MMA の C = C 伸縮振動に帰属される。MMA / HMIC の C = C 伸縮振動ピークは、他の組み合わせよりも高波数側に観測された。IR スペクトルのピークシフトの傾向は、 $^1\text{H-NMR}$ の結果とよく一致しており、MMA と HMIC が明確に相互作用している事が示唆された。MMA と HMIC の相互作用比を、MMA / HMIC 混合物の IR スペクトルの 1635 cm^{-1} のメインピークと 1630 cm^{-1} のショルダーピークでの波形分離に基づいて概算したところ、MMA の約 77% が HMIC と相互作用したことが示唆された。

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による 立体規則性を有する PMMA の合成

過去にメタクリレート誘導体の立体障害が立体規則性に及ぼす影響が種々研究されており、立体障害の大きいモノマーのアニオン重合は *isotactic* ポリマーを与えると結論づけられている。¹⁸⁾ IR、¹H-NMR の結果、及び先行研究を考慮に入れると、最も可能性の高い反応機構として、HMIC が MMA と相互作用することで、MMA の見かけの立体障害が増加し、*isotactic* PMMA を与えているものと推察される。その反応機構を Figure 3-6 に示す。

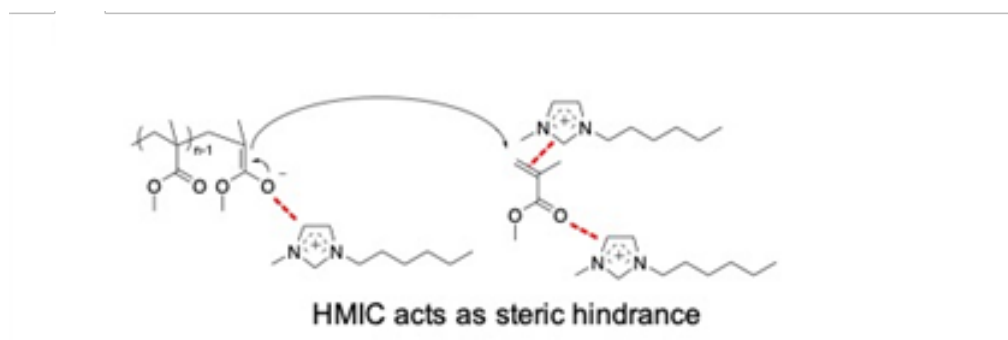


Figure 3-6. Schematic illustration of the most plausible reaction mechanism of anionic polymerization in HMIC.

本研究においては、Imidazolium 環に hexyl 基が結合した HMIC を溶媒に用いており、渡辺らの先行研究で用いられている⁷⁾ イオン液体 (Imidazolium 環に Butyl 基が結合) と比較してより嵩が高く立体選択性が向上しているものと考えられる。

3-5-3. 量子化学計算による精密アニオン重合の立体規則性発現機構の考察

本研究で、イオン性液体を溶媒に用いたアニオン重合により立体規則性を中程度に制御可能である事を見出している。また、助触媒等を用いた立体規則性リビングアニオン重合の検討は前述の通り報告例があるが、その反応機構について理論計算等を通じて考察した例は殆どなく、反応機構の考察は NMR 等のスペクトルから考察されるものである。本研究では、量子化学計算 (MO) を用いた反応機構の考察を行い、二及び三章で得られている結果の理論的背景を考察する事とした。

計算手法としては、B3LYP/6-31+G(d)にて構造を最適化し、M062X/6-311++G(2d,p)によりエネルギー一点計算を実施した。最適化された立体構造より立体障害等を把握すると共に、エネルギー差から反応性や選択性を見積もり、合成データとの比較・考察を実施した。アニオン重合が溶媒の効果を大きく受ける事は既知であり、その効果を適切に見積もるため IEFPCM 法を用い、誘電率を数水準で (比誘電率 $\epsilon = 1, 2.4, 8.9, 20.3$) 変化させて誘電率の違いによる構造やエネルギーを個別に算出し、且つ必要に応じて溶媒分子や触媒分子と相互作用させた構造を発生させて分子間の相互作用の導出を行っている。因みに、イオン液体の ϵ は 10~15 程度と知られており、高誘電率での情報が反映されるものと推定される。

MMA のアニオン重合を考察するに当たり、各イオン種間の相互作用エネルギーを算出した。Figure 3-7 にモノマー、イオン液体、アニオン活性種、リチウム塩等の相互作用のエネルギーを示す。相互作用エネルギーはお互いが結合 (又は相互作用) している構造のエンタルピーから相互作用していない独立した状態の構造のエンタルピーの合計を差し引いて算出した。

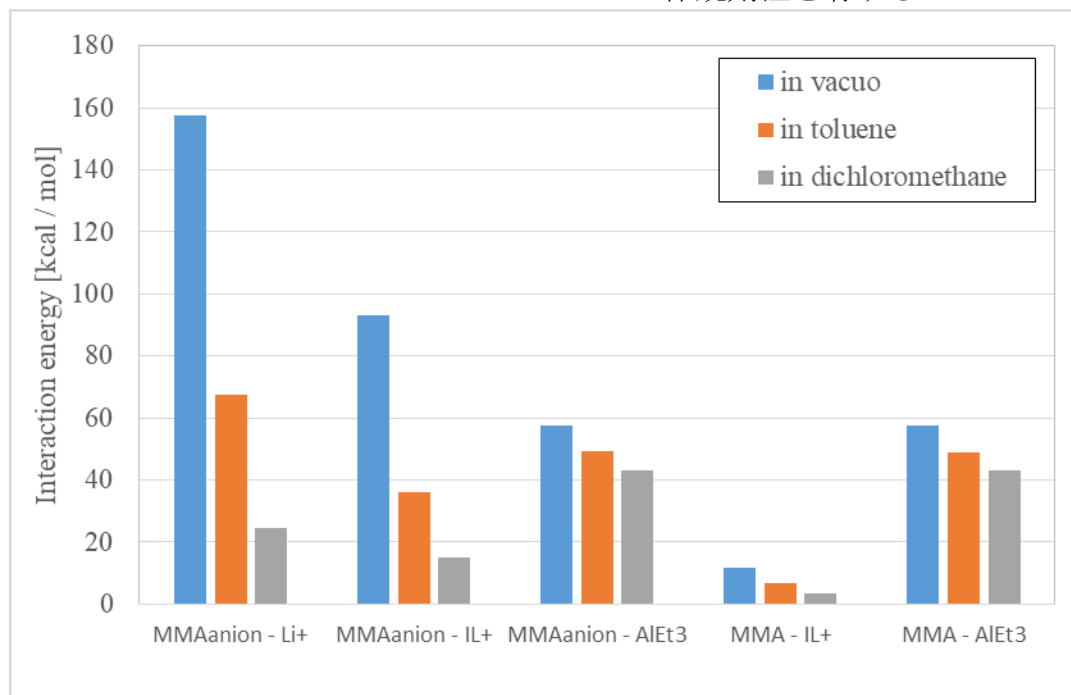


Figure 3-7. Interaction energy between two species.

MMA anion - Li⁺, MMA anion - IL⁺, MMA anion - AlEt₃, MMA - IL⁺, MMA - AlEt₃

結果をまとめると、

- ① イオン液体のカチオン、リチウムイオンとモノマー、モノマーアニオン種間の相互作用は誘電率に大きく依存し、イオン液体近傍の誘電率においては非常に弱い相互作用である (MMA - IL⁺ 3.3 kcal / mol, MMA anion - IL⁺ 15.1 kcal / mol, MMA anion - Li⁺ 24.7 kcal / mol)。
- ② Lewis 酸であるアルキルアルミニウム (AlEt₃) とモノマー及びアニオン活性種との相互作用は誘電率の依存性が小さく、総じて高い相互作用を示すが、(MMA - AlEt₃ 17.3 kcal / mol、MMA anion - AlEt₃ 43.2 kcal / mol)。特に MMA anion との相互作用が強い。

また、イオン性液体、アルキルアルミニウム等と MMA、活性種が相互作用している状態の分子模型を Figure 3-8、Figure 3-9 に示す。

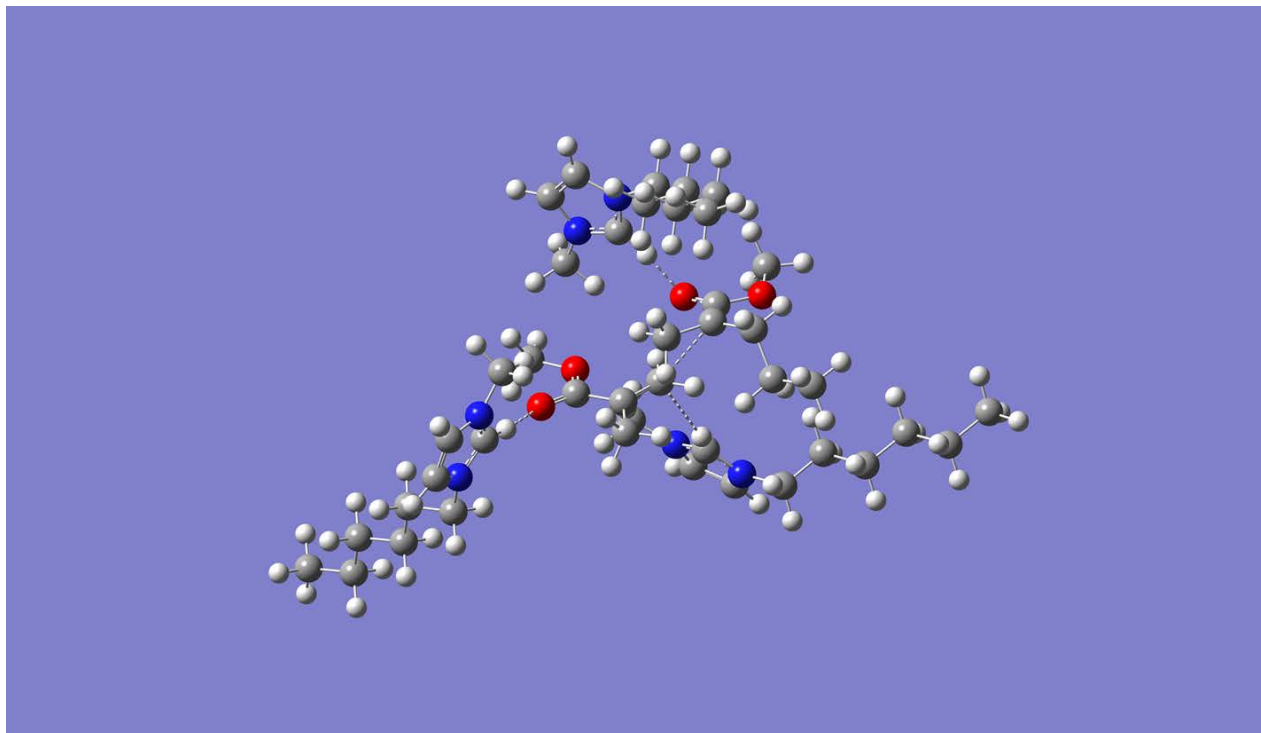


Figure 3-8. Molecular model of anionic polymerization of MMA in imidazolium cation.

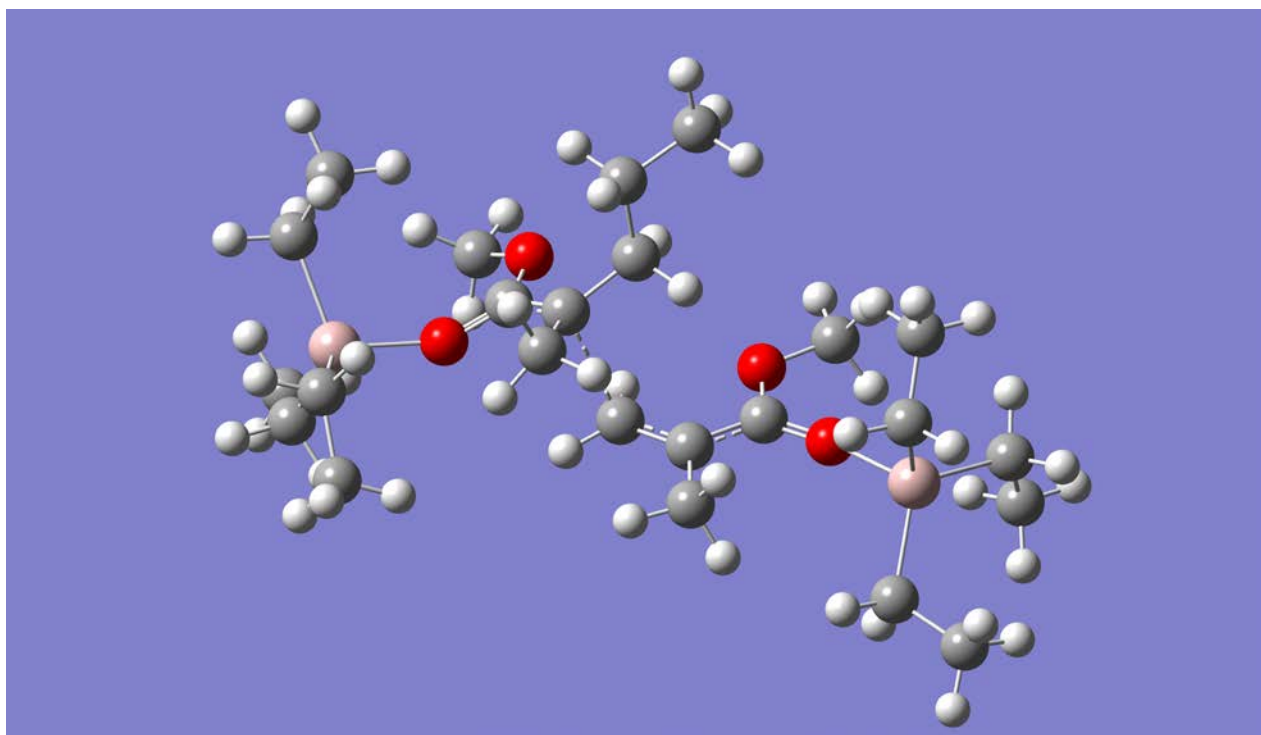


Figure 3-9. Molecular model of anionic polymerization of MMA with AlEt₃.

これらの結果と 2～3 章の実験事実から下記が考察として結論付けられる。

- ・イオン液体とアルキルアルミニウムは類似の相互作用、及び立体障害をもたらすた

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による 立体規則性を有する PMMA の合成

め、いずれも立体規則性の発現に寄与する。一方でその相互作用エネルギーには大きな差異があるため、立体規則性の度合いに差異が生じている。特にイオン液体とアニオン活性種、及び MMA との相互作用は、MMA anion - IL⁺ 15.1 kcal / mol、MMA - IL⁺ 3.3 kcal / mol、と大きな値ではないが、溶媒は存在するモル数が圧倒的に多い。従って活性種や MMA に対して高い頻度で結合と解離を繰り返している状態と考えられる。また、HMIC のような嵩が大きなイオン液体の場合、活性種及び MMA に配位した際には Figure. 3-8 に示されるように大きな立体障害をもたらすと推定され、*mm* 連子が優位な重合挙動を示すと考えられる。

・Li イオンやイオン液体由来のカチオンは高極性環境ではアニオン活性種との相互作用が弱くなる。PDI はアニオン活性種末端が対カチオンと強く結合しているほど狭分散になる傾向があり、イオン液体を溶媒に用いる系では分子量の制御が困難になる。一方でアルキルアルミニウム等の Lewis 酸触媒は広い誘電率の領域で強い相互作用を示すため、例えば塩化メチレンなどの極性の高い溶媒を用いても狭い PDI を達成している事実を支持している。

また、イオン液体と MMA、Pyridine 間の相互作用の強さは、ほぼ同等であり、いずれも弱い相互作用である (MMA - IL⁺ 3.3 kcal / mol, pyridine - IL⁺ 3.6 kcal / mol)。イオン性液体の粘度を下げる目的で Pyridine を溶媒に用いると Pyridine とイオン液体が相互作用し、立体規則性を低下させる実験事実を支持している。

更に、成長反応の活性化エネルギーを算出した。活性化エネルギーは Berny 法を用いて成長反応の遷移状態の構造・エネルギーを算出し、遷移状態と反応前の各構造のエネルギー合計との差し引きによって算出した。Figure 3-10 に結果を示す。

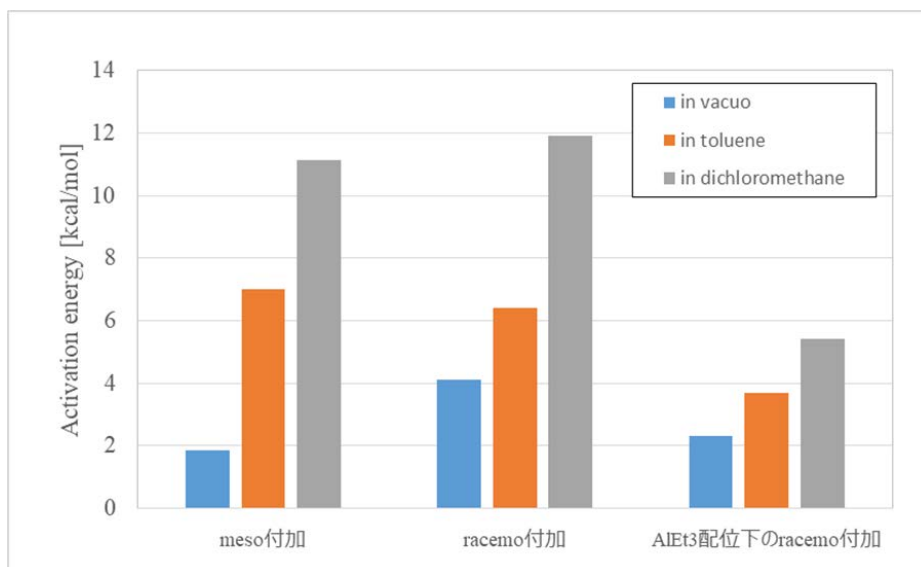


Figure 3-10. Activation energy of MMA polymerization.

ここから判る事として、

- ② 成長反応の活性化エネルギーは溶媒の誘電率が高くなると上昇する。
- ② *meso* 位と *racemo* 位への挿入反応の活性化エネルギーを比較すると誘電率が低い領域では活性化エネルギーの差異が大きく、誘電率が高い領域では優位な差が無い。
- ③ アルキルアルミニウムが配位した条件下でも成長反応は進行し、*racemo* 位への挿入反応の活性化エネルギーは無配位状態よりも低い。

イオン液体は高誘電率のため、成長反応の活性化エネルギーが高くなるため、他の副反応と比較して速度論的に不利であり、低収率に留まっていると推察される。また、②より *meso* 位挿入が優位、即ち *isotactic* ポリマーの方がより高度な立体規則性制御を達成可能であると推測されるが、③が示す様に Lewis 酸触媒が配位した状態でも成長反応が進行し、活性化エネルギーを低下させる効果も併せ持つことから、アルキルアルミニウム助触媒の存在下で *syndiotactic* 比率の高いポリマーが得られていると推察される。

また、カルボニル基へカルバニオンが攻撃する副反応の活性化エネルギーを計算すると Dichloromethane 中で 8.7 kcal/mol であり、同じ溶媒中での重合の活性化エネルギー

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による 立体規則性を有する PMMA の合成

ギー11.3 kcal / mol (*meso* 付加)、11.9kcal / mol (*racemo* 付加) と比較して活性化エネルギーが高い。この事は、重合反応速度がカルボニル基への副反応の反応速度と比較して温度依存性が高い事を示唆している。本研究では 80°C で重合しており先行研究と比較して重合温度が高い。この事が重合速度を相対的に向上させ、高い収率、及び高分子量に繋がっている可能性があると考えられる。

今後、より高度な立体規則性や分子量の制御性を目指すに当たっては、イオン性液体等に可溶であり且つモノマー、活性種と効率的に相互作用しうる Lewis 酸等の探索や、モノマー、活性種とより強い相互作用を有し、且つ嵩高いイオン液体などの探索が必要と考えられる。

3-6. 結論

結論として、高温における重合条件下において、*isotactic* 優位な PMMA が HMIC を溶媒として使用したアニオン重合によって得られた。HMIC は、溶剤と添加剤の 2 つの役割を果たし、且つ HMIC と MMA の相互作用が、*isotactic* 優位な立体規則性に制御している事を確認した。MMA のカルボニル基、及びビニル基が静電相互作用を介してイミダゾリウムカチオンと相互作用すると、見かけの立体障害が増加し、立体規則性が制御された PMMA を与えた。

また、MMA のアニオン重合の反応性を量子化学計算より見積もった。イオン液体と MMA の間には弱い相互作用エネルギーが生じているが、アルキルアルミニウムと MMA、もしくはアニオン種間との相互作用と比較して弱く、立体規則性が中程度に留まっている原因となっていると推察された。

3.7. 参考文献

- 1) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3667.
- 2) H. Yamaguchi, M. Kikuchi, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, O. Sakata, A. Takahara, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 1509.
- 3) M. Kobayashi, M. Terada, Y. Terayama, M. Kikuchi, A. Takahara, *Isr. J. Chem.*, **2012**, *52*, 364.
- 4) S. Puttick, D. J. Irvine, P. Licence, K. J. Thurecht, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2679.
- 5) T. Sarbu, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 3379.
- 6) T. Biedron, P. Kubisa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 4168.
- 7) H. Kokubo, M. Watanabe, *Polym. Adv. Technol.*, **2008**, *19*, 1441.
- 8) R. Vijayaraghavan, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 1758.
- 9) H. Mori, M. Iwata, S. Ito, T. Endo, *Polymer*, **2007**, *48*, 5867.
- 10) A. Yakimansky, G. Wang, K. Janssens, V. Kristof, M. Beylen, *Polymer*, **2003**, *44*, 6457.
- 11) B. Schmitt, H. Schlaad, A. Mueller, B. Mathiasch, S. Steiger, H. Weiss. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2887.
- 12) M. Sato, T. Kato, H. Shimamoto, K. Kamitani, N. Ohta, T. Hirai, A. Takahara, *ACS Macro Lett.*, **2018**, *7*, 148.
- 13) T. Hirai, M. Sato, T. Kato, H. Shimamoto, K. Uno, N. Oozawa, A. Takahara, *Polym. J.*, **2018**, *50*, 931.
- 14) T. Kawauchi, M. Kawauchi, T. Takeichi, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 1066.
- 15) P. Carriere, Y. Grohens, J. Spevacek, J. Schultz, *Langmuir*, **2000**, *16*, 5051.
- 16) K. Hatada, K. Ute, T. Kitayama, M. Yamamoto, T. Nishimura, M. Kashiya, *Polym. Bull.*, **1989**, *21*, 489.

第三章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による
立体規則性を有する PMMA の合成

17) R. Matsuno, Y. Kokubo, S. Kumagai, S. Takamatsu, K. Hashimoto, A. Takahara,

Macromolecules, **2020**, 53, 1629.

18) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, *Prog. Polym. Sci.*, **1988**, 13, 189.

第四章

イオン液体溶媒中でのアニオン重合に
よる立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

4-1. 緒言

アニオン重合は、分子量と分子量分散だけでなく、立体規則性も制御されたポリマーを合成するための強力なツールである。^{1,2)} 立体規則性が制御されたポリマーは、特異的なコンフォメーションを形成し、様々な特性をもたらす。³⁻⁷⁾ 様々な種類のビニルモノマーのアニオン重合が研究される中で、²⁾ 一般的に、アニオン重合は、Toluene、Dichloromethane などの非極性溶媒、または Tetrahydrofuran、N-N-Dimethylformamide などの非プロトン性極性溶媒中で均一な重合系にて反応が行われる。^{2,8)} したがって、溶媒のモノマー、及びポリマーの溶解度は、アニオン重合を実行するための重要な要素である。

双性イオンを有する (2-Methacryloyloxy)ethyl-trimethyl-ammonium chloride (MTAC) や 3-(N-2-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl)ammonato-propanesulfonate (MAPS) などを含むイオン性モノマーからなるポリマーは、極性溶媒中で制御ラジカル重合法に基づいて、水、又は水/アルコールなどのプロトン性溶媒で実施されている。⁹⁻¹¹⁾ 小林らは、表面開始ラジカル重合法に基づいて高密度 PMTAC および PMAPS ブラシを調製した例を報告している。^{9,12-14)} アニオン重合は、活性種であるアニオンがモノマーや溶媒の水素を引き抜くため、活性水素を持たない構造が必要となる。例えば、活性水素を有さないイオン性のモノマーとして前述の MTAC や MAPS が挙げられるが、これらイオン性モノマーは、非極性または極性の非プロトン性溶媒に対して溶解性が非常に乏しいため、アニオン重合による合成はまだ達成されていない。また、立体規則性が制御された PMTAC と PMAPS の合成も同様に達成されていない。

イオン液体 (IL) は、室温から 373 K の範囲の液体状態の有機塩の事を指す。¹⁵⁾ その中でも有機物の骨格を有する塩は、有機物への高い溶解性も併せ持つため、各種有機化学反応の溶媒として用いられており、特にラジカル重合の溶媒として多く用いら

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する 双性イオン型ポリマーの合成

れている。⁹⁾ 渡辺らは、1-Buthyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate などのイオン液体を用いてメタクリル酸メチル (MMA) のアニオン重合を行い、*mm* 連子の含有量が約 50% の PMMA を得ている。¹⁶⁾ 最近、我々は 1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride (HMIC) を溶媒として使用する MMA のアニオン重合を報告した。¹⁷⁾ この中で、イオン液体は、重合において溶媒と立体を制御する添加剤としての二つの役割を果たしている。また、イオン液体は、イオン性モノマーを含む多数のモノマーに対して優れた溶解性を示すため、PMTAC および PMAPS は、アニオン重合法に基づいて調製可能であると期待される。さらに、イオン液体が重合において溶媒と添加剤の 2 つの役割を果たしている場合、立体規則性が制御された PMTAC と PMAPS が得られると予想される。本研究では、MTAC と MAPS のアニオン重合におけるイオン液体の影響を調べると共に、得られたポリマーの物性を取得することを目的に実験を遂行した。

4-2. 実験

4-2-1. 使用試薬の合成と精製

1) 1,1-Diphenyl ethylene (DPE)

市販品 (Tokyo Chemical Inc.) を trap to trap 法を用いて蒸留し、容器内を Ar 置換した後に冷蔵保管したものを重合に供した。

2) 3-(N-2-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl)ammonatopropanesulfonate (MAPS)

市販品 (Tokyo Chemical Inc.,) を Methanol に溶解し、中性 Almina カラムを通じて重合禁止剤を除去した。次いで Acetone にて沈殿させたものをろ過し、減圧乾燥しデシケーター中で保管した。

3) (2-Methacryloyloxy) -ethyl trimethylammonium chloride (MTAC)

市販品 (Sigma-Aldrich Co. LLC., 50% water solution) を methanol に溶解し、中性 Almina カラムを通じて重合禁止剤を除去した。次いで溶媒を減圧留去した後、減圧乾燥し、デシケーター中で保管した。

4) 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride (HMIC)

市販品 (Tokyo Chemical Inc.) をシュレンク管に収め、更に Molecular sieves 4A を添加し、減圧下 120°C にて 12 時間保持した後、管内を Ar にて置換したものを重合に供した。

下記のイオン液体も同様に脱水処理をして用いた

1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate (HMIB)

1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate (EMIB)

1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride (HMIC)

1-Hexyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate (HMIS)

1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate (EMIS)

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

1-Hexyl-3-methylimidazolium Tricyanomethanide (HMICY)

1-Ethyl-3-methylimidazolium Tricyanomethanide (EMICY)

1-Ethyl-3-methylimidazolium Tricyanomethanide (BMICY)

5) 1,1-Diphenyl-3-methylpentyllitium の調製

Ar 置換したシュレンク管中に精製した DPE (0.9 mL, 0.008 mol) *sec*-BuLi (1.8 mL, 0.003 mol) 及び Pyridine dehydrated 2 mL を収め、3 時間室温にて攪拌したものを重合に供した。

以下の試薬は購入したものをそのまま用いた。

Triethyl Aluminium (Tokyo Chemical Inc., 1.04M Toluene solution)

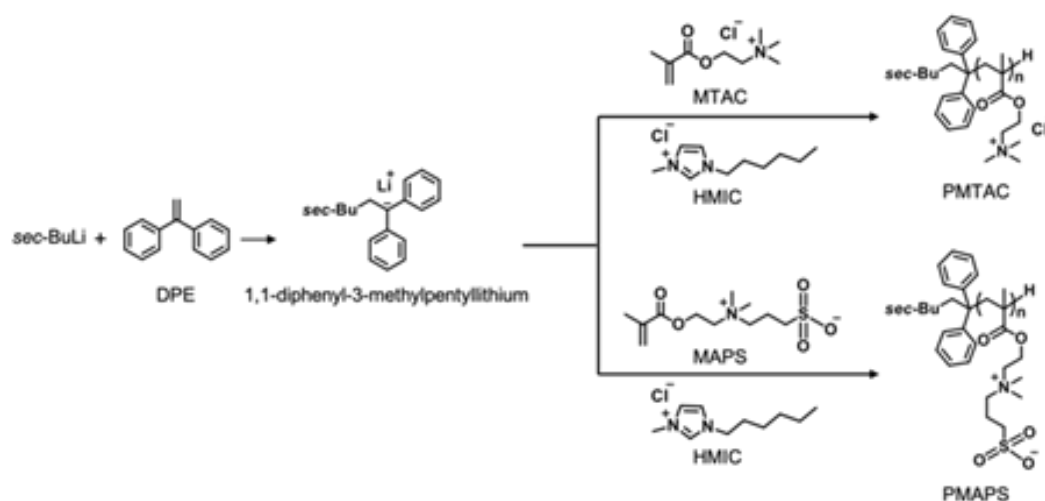
Methanol (Wako Pure Chemicals Industry, 99%)

sec-Butyl lithium (*sec*-BuLi, Kanto Chemical, 1.65M *n*-pentane solution)

tert-Butyl lithium (*tert*-BuLi, Kanto Chemical, 1.65M *n*-pentane solution)

4-2-2. 双性イオンモノマーのイオン液体中でのアニオン重合

Ar 置換をしたシュレンク管に、4-2-1.2), 4-2-1.3) 項に記載の手法にて精製操作を行ったモノマー (2 mmol) を収め、次いで、4-2-1.4) 項の手法にて脱水操作を行ったイオン液体 (5 mL) を添加し、攪拌して固形状のモノマーを溶解した。HMIC の場合は 80°Cにて 12 時間、他のイオン液体においては室温にて 12 時間攪拌した。このモノマー溶液に 4-2-1.5) の手法にて調製した 1,1-Diphenyl-3-methylpentyllithium 溶液 (0.4 mL) を加え、80°Cにて 24 時間反応を行った。反応後、反応液を冷却し、系中に Methanol を加える事で反応を停止した。次いで、反応溶液を Acetone に再沈殿し、さらに Acetone にてソクスレー抽出を行い、ポリマーを得た。ポリマーの分子量、分子量分布を GPC により、立体規則性を $^1\text{H-NMR}$ により、それぞれ評価した。



Scheme 4-1. Synthesis strategy of PMAPS and PMTAC using anionic polymerization in HMIC.

4-3. 測定

Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) 測定 :

得られたフリーポリマーの立体規則性を評価するため $^1\text{H-NMR}$ を行った。 $^1\text{H-NMR}$ 測定は、AL-300 (JEOL co., Ltd.) を用いて行った。測定周波数は 300 MHz、サンプルは、Deuterium oxide 中で測定し、測定モードは NON にて行った。また、PMAPS は室温で Deuterium oxide に溶解しないため 65°C、もしくは Lithium chloride を少量添加して PMAPS が溶解した状態で測定を行った。

Gel Permeation Chromatography (GPC) 測定

得られたポリマーの分子量、及び PDI を評価するために、GPC 測定を行った。装置は、HLC-8120GPC (Waters Inc.) を用い、送液速度は 0.8 mL/min でカラムオーブンを 40 °C に設定して測定を行った。200 mM NaCl aq. を展開溶媒として、分析カラムに G6000PWXL、G5000WXL、及び G3000WXL (Tosoh Bioscience Inc.) を直列に接続し、検出には多角度光散乱検出器 (MALS : Wyatt Technology (製) DAWN-HELEOS II、波長 $\lambda = 658$ nm の直線偏光レーザー) と RI 検出器 (Waters 2414) を併用した。

Differential scanning calorimetry (DSC 測定)

ポリマーの水和水の脱離挙動を評価するために DSC 測定を行った。測定は EXSTAR DSC6220 (SII Nano Technology Inc.) を用いた。10mg の試料をアルミニウムパンに詰め、 N_2 下で昇温速度 2K/min に設定して測定した。

また、異なる含水量 (W_c) の DSC サンプルは、蒸発法を使用して調製した。様々な含水率のサンプルを 50 °C のオーブンで乾燥時間を変化させ水を蒸発させてから、サンプルをアルミパンで密閉することによって準備した。密封されたサンプルを再秤量

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する 双性イオン型ポリマーの合成

して、湿潤ポリマー（吸収水および乾燥ポリマーを含む）の重量を得て、次いで DSC 測定を実施した。測定後、アルミニウムパンに穴を開け、サンプルを 105° C で 12 時間真空乾燥し、乾燥前後のサンプルの重量を記録して、乾燥ポリマーの重量を算出した。

Turbidity 測定

ポリマー水溶液の凝集挙動を評価するために濁度測定を行った。測定は、温度制御用の水循環装置を備えた UV-vis-NIR 分光光度計 UV-3600（島津製作所（株）製）を使用し、光路長 10mm の石英セルを用いて、波長 550 nm にて測定を行った。PMAPS の水溶液を 1wt% に調整し、測定前にシリンジフィルターユニット（孔径：0.2 μ m、mdi）で溶液をろ過した。各温度で 5 分間安定化した後、透過率を測定した。

4-4. 結果及び考察

4-4-1. 双性イオンモノマーのイオン液体中でのアニオン重合

イオン液体として、1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride (HMIC) を選択し、MTAC または MAPS をアルゴン雰囲気下で 80°C にて 12 時間攪拌して、モノマーを HMIC に完全に溶解させた。重合開始剤としては、*sec*-BuLi はアニオン重合の開始剤として広く利用されているものの、反応性の高いカルバニオンが、MTAC と MAPS のカルボニル基を攻撃して副反応を引き起こす可能性が考えられ、さらに HMIC の Imidazolium 環とも反応する可能性がある。そこで、反応性がより穏やかな 1,1-Diphenyl-3-methylpentyllitium を予め調整して重合に用いた。また、HMIC の粘度は室温で高いため、反応は 80° C にて 24 時間重合反応を行った。反応条件および重合結果を Table 4-1 に示す。

Table 4-1. Summary of Number Average Molecular Weight (M_n), Polydispersity Index (PDI), and Tacticity of PMTAC and PMAPS Prepared by Anionic Polymerization in HMIC.

Entry no.	Polymer	Temperature/° C	Yield/%	M_n^a	M_w/M_n^a	Tacticity ^c		
						<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
1	PMTAC	80	10	54,000	1.7	12	38	50
2	PMAPS	80	81	376,000 ^b	3.0 ^b	9	74	8
3	PMAPS	120	74	13,700	1.4	20	49	31

Figure 4-1、Figure 4-2 には、PMTAC の GPC 曲線と ¹H-NMR スペクトルを、Figure 4-3、Figure 4-4 には PMAPS の GPC 曲線と ¹H-NMR スペクトルをそれぞれ示した。

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

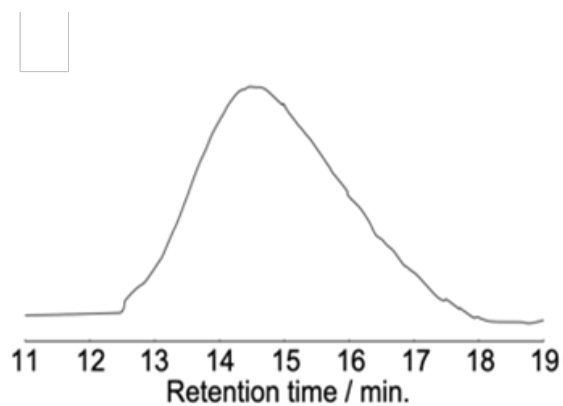


Figure 4-1. GPC profile of PMTAC Prepared by Anionic Polymerization in IL.

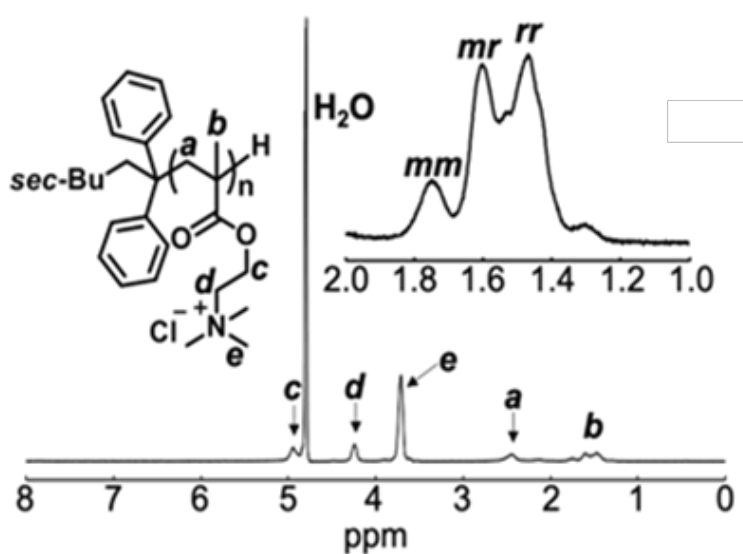


Figure 4-2. ¹H-NMR spectra of PMTAC Prepared by Anionic Polymerization in IL.

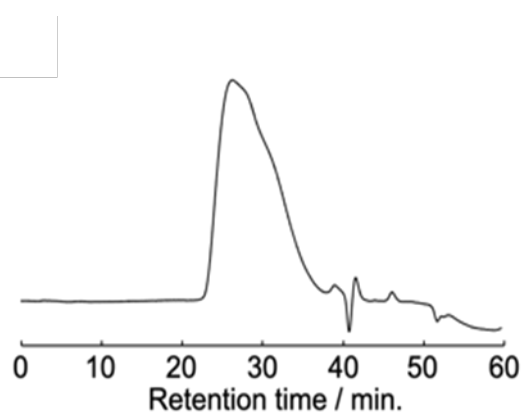


Figure 4-3. GPC profile of PMAPS Prepared by Anionic Polymerization in IL.

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

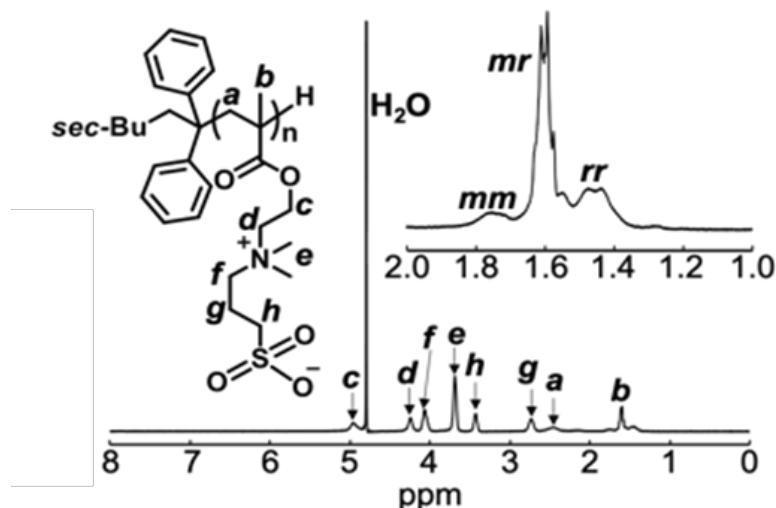


Figure 4-4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PMAPS Prepared by Anionic Polymerization in IL.

PMAPS、PMTAC の GPC 曲線はいずれもブロードではあるが単峰性を示し、特に PMAPS においては広いピークと肩のピークが確認された。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて PMTAC および PMAPS のすべてのシグナルがポリマー由来のピークとして帰属された。分子量と PDI については十分に制御ができなかったが、PMTAC と PMAPS がイオン液体中でのアニオン重合によって得られることは明らかであり、これはアニオン重合法を用いてイオン性モノマーが重合された最初の報告である。

一般に、メタクリレート誘導体の立体規則性は、ポリマー主鎖の α -Methyl 基に帰属される $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのシグナルを用いて解析される。シグナルは、低磁場から高磁場に向かって、*meso-meso* (*mm*)、*meso-racemo* (*mr*)、および *racemo-racemo* (*rr*) に帰属される。^{18,19)} PMTAC および PMAPS における *mm* 連子、*mr* 連子、*rr* 連子の比率を Table 4-1 に記載した。PMTAC は atactic であるが、PMAPS は *mr* 優勢の heterotactic に制御されていることが確認された。Figure 4-5 には、PMAPS の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示した。

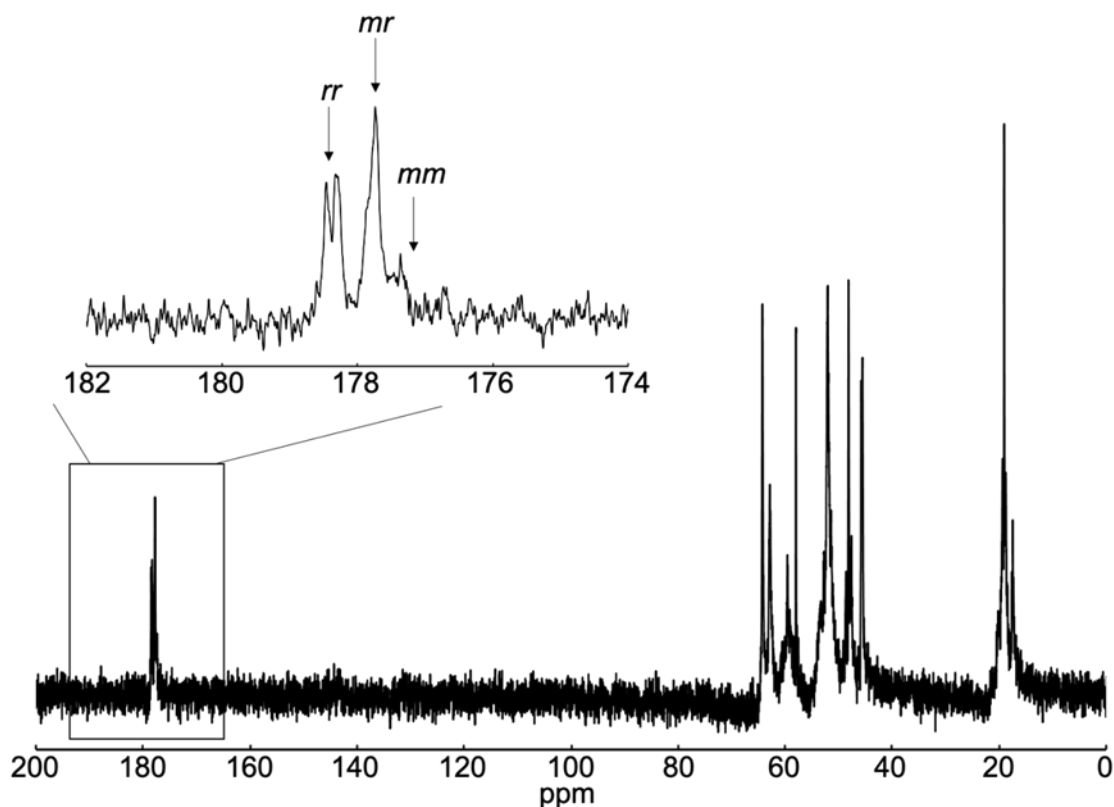


Figure.4-5 ^{13}C -NMR spectra of PMAPS Prepared by Anionic Polymerization in IL.

176 ppm 付近のシグナルは、PMAPS のカルボニル基の 4 級炭素に対応しており、シグナルは、低磁場から高磁場に向かって *rr*、*mr*、*mm* に帰属される。 ^{13}C -NMR スペクトルでも、*mr* 連子に由来するシグナルが優勢であった。この結果は ^1H -NMR の結果と一致しており、PMAPS が heterotactic に制御されていることを裏付けている。

PMAPS の立体規則性に対する反応温度の影響を評価するために、 120°C で 24 時間反応を行った結果が Table 4-1 に記載されている。 80°C で調製した PMAPS と比較して *mr* 連子の比率は低下したが、依然として *mr* 連子が支配的であった。

巨大な立体障害を持つ Lewis 酸などの添加剤がモノマーおよびポリマー鎖末端のカルボニル基と相互作用することで、メタクリレート誘導体の立体規則性の制御されることが知られており、¹⁾ また HMIC を用いた MMA のアニオン重合において HMIC

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する 双性イオン型ポリマーの合成

が溶剤および添加剤として機能することを明らかにしている。¹⁷⁾ この二つの役割は、PMMA を isotactic 優位とするが、この結果と先行研究を考慮に入れると、MAPS と HMIC の間で類似の相互作用がアニオン重合中に発生し、heterotactic 優勢な PMAPS が生成されると考えられる。その MAPS と HMIC 間の相互作用は、反応温度の上昇とともに減少し、結果 *mr* 連子の比率が低下したと考えられることができる。一方で、MTAC のアニオン重合において HMIC は、溶媒としてのみ機能する可能性が考えられる。これまでに、異なる濃度の塩溶液下での PMAPS と PMTAC の分子凝集状態が調査されており、同様の分子凝集状態が HMIC でも形成されることが予想される。HMIC 中では、MTAC は凝集しており、MAPS は分散している可能性が考えられる。HMIC 中での MTAC の特定の凝集状態は、MTAC 内のカルボニル基と HMIC 間の相互作用を阻害し、atactic な構造を与えている可能性があるのではないかと考えられる。

また、HMIC に MTAC や MAPS を溶解する際には元のイオン液体の粘度が高いだけでなく、モノマーを溶解するとさらに増粘する。HMIC を溶媒に用いた MMA 重合の検討より、反応系の粘度が PDI を狭くすることを難しくしていることが明らかとなっている。そのため、重合の反応性を制御する目的で粘度の低いイオン液体を探索した。イオン液体の物性は、National Institute of Standards and Technology (NIST) のデータベース IL Thermo にて公開されている。各種イオン液体の物性を調査すると低温度領域で液体であるイオン液体の多くは Imidazolium 骨格を有しており、そのアルキル鎖の長さやカウンターイオンの種類によって融点や粘度が影響を受けることが判る。IL Thermo より抜粋した結果を Figure 4-6 に示す。

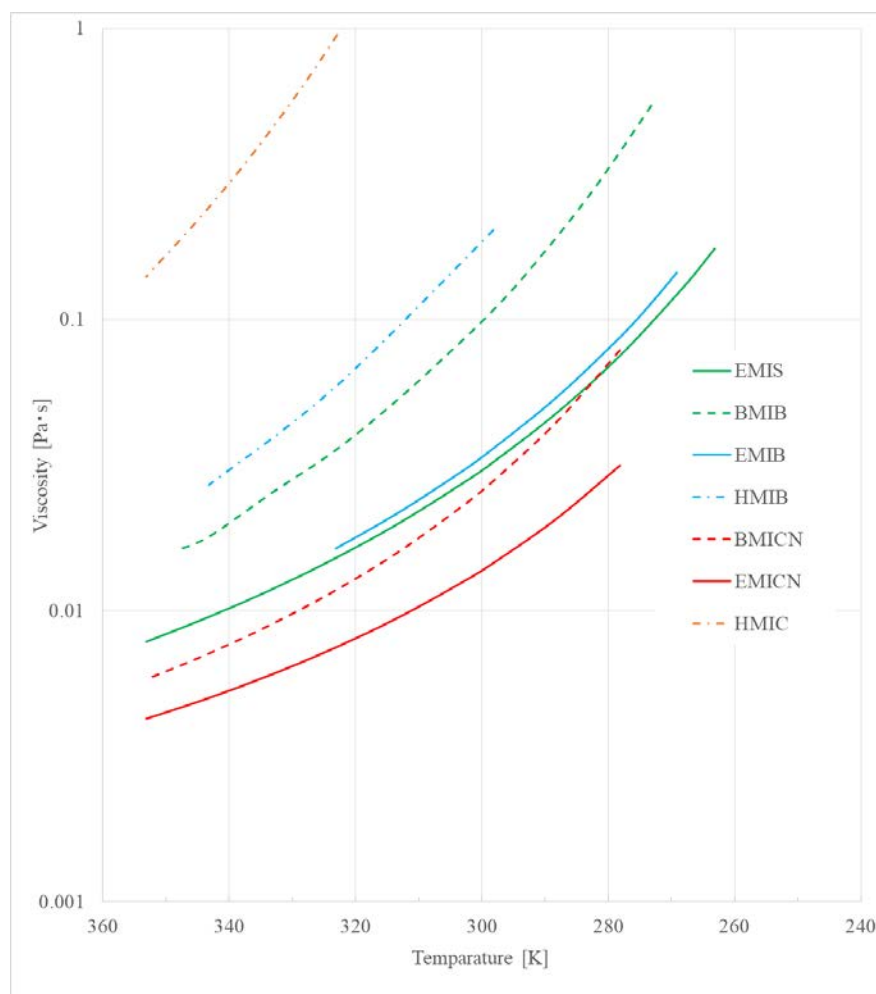


Figure 4-6. Viscosity of various ionic liquid

イオン液体のアルキル鎖が長くなると粘度は高くなる傾向がある。また、カウンターアニオンとして酸性度の強いもの、例えば Trifluoromethanesulfonate や Tricyanomethanide などを用いると、イオン対同士が解離する度合いが高くなり相互作用が弱くなるため、粘度が低くなる。また、フリーイオンが増えるためこれらがイオン性モノマーと相互作用しモノマーの溶解性も向上する傾向がある。Figure 4-7 に各種イオン液体と MTAC、MAPS を 10wt%溶解させた時の溶解性を示す。

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

		Ionic liquid					
		EMICN	BMICN	EMIS	BMIS	EMIB	HMIB
Monomer	MAPS	○	○	×	△	○	○
	MTAC	○	○	×	×	△	○

Figure 4-7. Solubility of twitter ionic monomer in ionic liquid.

Tricyanomethanide のカウンターイオンを有するイオン液体は粘度が低く、モノマーへの溶解性も高かったが、アニオン重合を -30°C にて行うと重合後の着色が激しく、また反応後の $^1\text{H-NMR}$ からはモノマーの分解を示唆するピークが観測された。粘度はやや高いものの MMA で重合が進行した実績のある HMIB と比較して粘度の低い EMIB での重合が有望と考えられる。また、ルイス酸を適用する事で Imidazolium 環カチオンとの副反応の抑制を目的に Triethyl aluminium を添加したが、激しい分解が起こり重合反応は観測されなかった。低粘度の系において Imidazolium カチオンとの副反応を抑制可能な適切な Lewis 酸等の選択が重要と考えられる。

4-4-2. PMAPS の立体規則性が水との相互作用へ及ぼす影響の評価

アニオン重合により合成された heterotactic 優勢な PMAPS の立体規則性が物性に与える影響を調べるために水溶液中の PMAPS 鎖の凝集状態を曇点測定により検証した。曇点測定の結果を Figure 4-8 に示す。UCST 性の測定手段としては光散乱等の手法が用いられるのが一般的であるが、本検討では簡便な手法である曇点測定を用いた溶液外観からの評価を行った。

因みに、heterotactic 優勢な PMAPS として本実験にて調製した $M_w = 1.14 \times 10^6$, $PDI = 3.03$ のポリマーを、atactic な PMAPS としてフリーラジカル重合にて調製した $M_w = 1.03 \times 10^6$, $PDI = 1.86$ のポリマーを測定に供した。

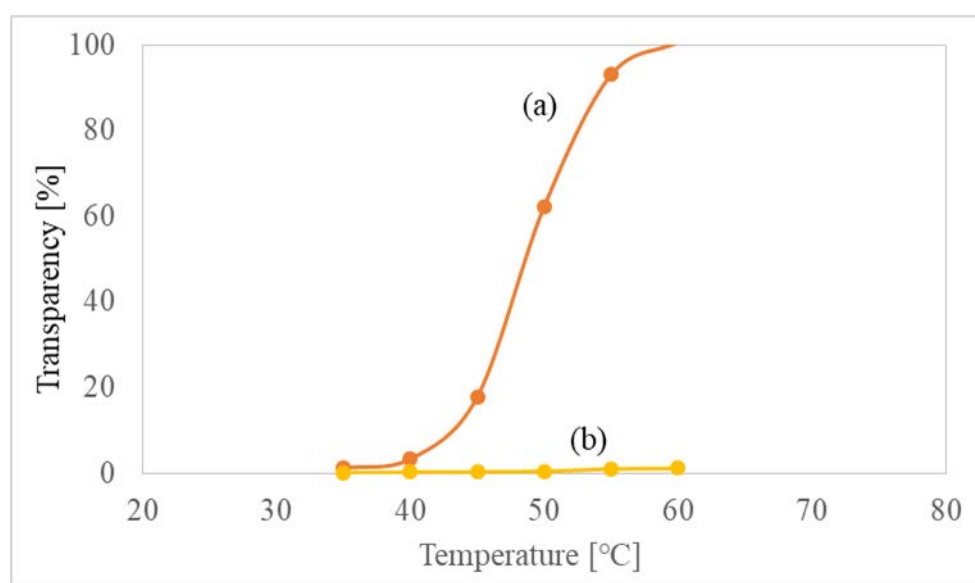


Figure 4-7. Temperature-dependent transmittance of 1% water solution of PMAPS.

(a). heterotactic PMAPS, (b). atactic PMAPS

PMAPS 溶液を低温側から加温すると、低温側では PMAPS 側鎖のアニオンとカチオンが強い相互作用を示して高分子鎖間で凝集状態を取り白濁した溶液となるが、加温に伴い、側鎖基同志の相互作用が弱まり透明溶液となる。また、透明溶液となる点である UCST 温度やその温度範囲は、PMAPS 内のスルホベタインユニットの相互作用効率に依存する。その相互作用効率に影響を与える因子は幾つか存在するが、²⁰⁾ —

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する 双性イオン型ポリマーの合成

つには水溶液中への添加塩の Hofmeister 系列に大きく依存する。系列が下位の塩、即ち水の構造を柔らかくする塩によって、UCST 温度の低下、即ち側鎖間の相互作用を下げることが見られる。²¹⁾ また、分子量にも依存し、高分子量のポリマーほど UCST 温度は上昇する。²²⁾ Figure 4-7 の結果からは、heterotactic PMAPS の溶液が 60°C で透明溶液に変化するのに対し、atactic PMAPS 溶液では 60°C においても白濁溶液のままである。また、測定条件の 1 wt% 水溶液において塩を添加しない場合、UCST 曲線が急激に立ち上がるが²¹⁾、本実験においては UCST の温度範囲が広い事も判る。この現象を弱い Hofmeister 塩基を添加した際の現象と類似していると考えれば、立体規則性の違いが異分子の側鎖間での相互作用を低減させている可能性が示唆される。立体規則性の違いにより濁度-温度間の挙動が異なる事は、西らの PNIPAM の meso 比率を変化させた研究²³⁾ においても同様の現象が観測されている。しかし、今回比較に用いた立体規則性の異なる 2 種のポリマーは、PDI に違いが見られるため、特に heterotactic PMAPS の曇点の挙動において低分子量成分が影響した可能性は排除できず、更なる検証が必要と考えられる。

また、PMAPS を始めとする水溶性高分子は、親水性基の近傍に三つの状態の水和状態（自由水、中間水、固定水）を持つことが知られている。²⁴⁾ PMAPS においては、桧垣、原田らの PMAPS ポリマーブラシの XAS 測定より、三つの水和状態のうち中間水が一定比率で存在することが明らかにされている。²⁵⁾ 親水性ポリマーの水和状態の測定は、様々な測定法で実施されており、畠山らは試料を含水させた状態での DSC を測定により水溶性高分子の水和状態の評価を実施している。²⁶⁾ PMAPS の立体規則性が水との水和状態に及ぼす影響を評価するために試料の含水率を変化させて DSC 測定を行った。結果を Figure 4-8 に示す。

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

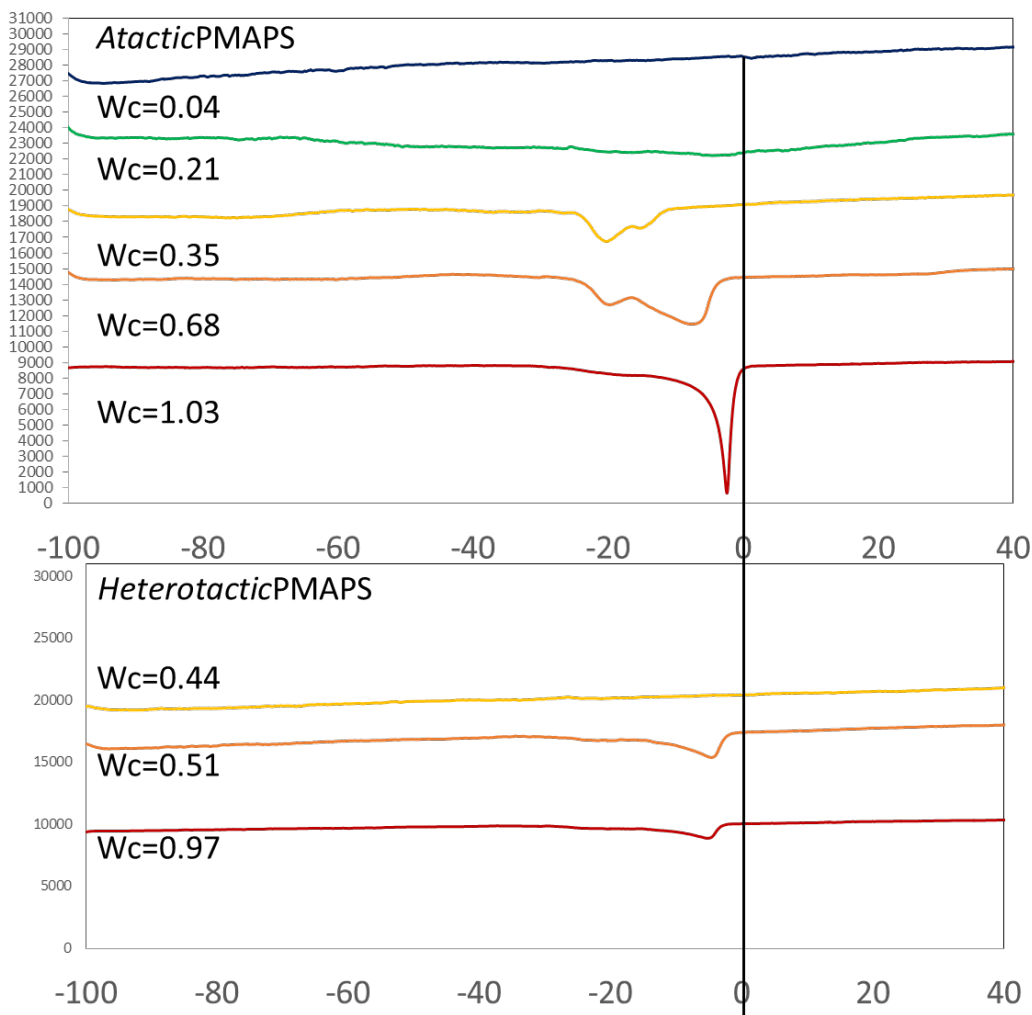


Figure 4-8. DSC profile of PMAPS containing water.

水和状態での DSC 測定においては、自由水は本来の水の融点付近に融解ピークが見られ、中間水は自由水と比較して低温の温度域に融解ピークが観測される。また、固定水（不凍水）は観測されない。Figure 4-8.の *atactic* PMAPS の DSC チャートからは、中間水に相当する融解ピークが-20～-30°Cの領域に観測される。一方で *heterotactic*

PMAPS においては、全体的な吸熱ピークが小さいことに加えて、*atactic* PMAPS で観測される中間水の融解に相当する吸熱ピークは観測されない。この結果は、*heterotactic* PMAPS においては、立体規則性の違いに起因して、固定水が多いことを示唆している、即ち *heterotactic* PMAPS において、官能基と複数の水素結合によって

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

強く拘束された水の存在量が多いことが示されている。

ポリマーの立体規則性の変化により水分子の拘束の状態が変化する理由として側鎖に位置する官能基の配置の影響が考えられる。この影響を考察するために分子模型を組んで配置を検証した。結果を Figure 4-9、Figure 4-10、Figure 4-11 に示す。

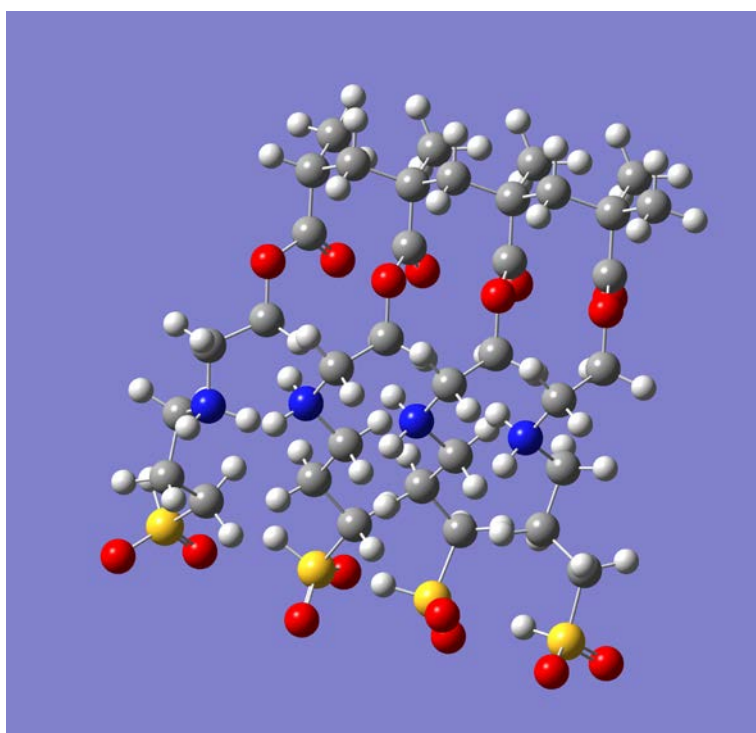


Figure.4-9. Molecular Model of *it*-PMAPS. (Conformations of main chain are all *trans*.)

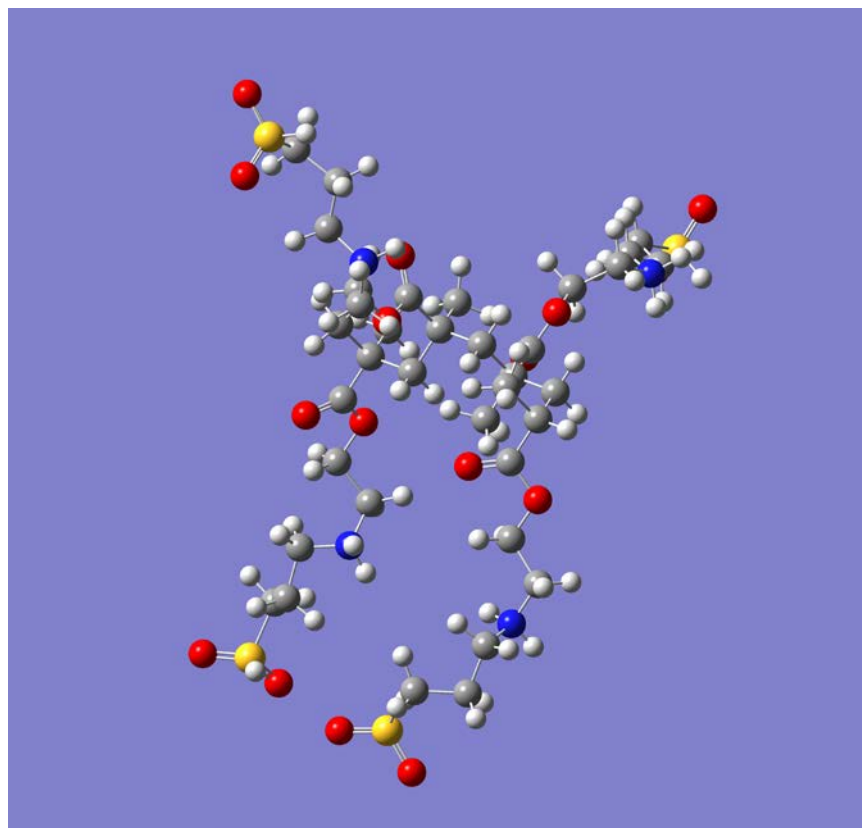


Figure.4-10. Molecular Model of *it*-PMAPS. (Conformations of main chain are *trans* and *gauche*)

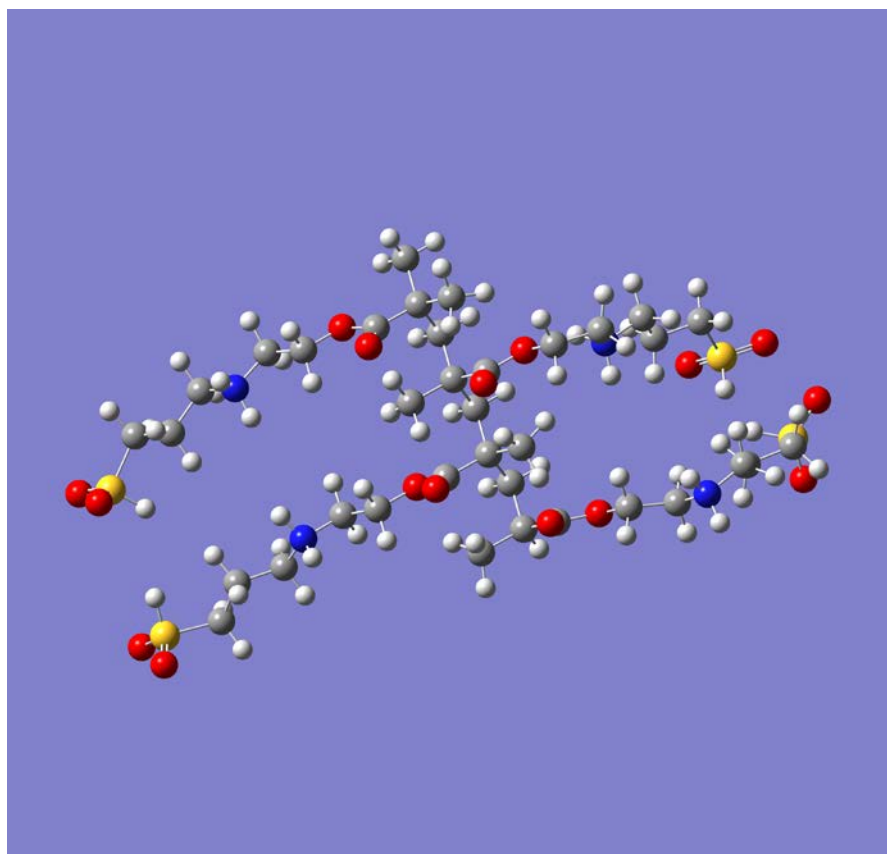


Figure.4-11. Molecular Model of *st*-PMAPS. (Conformations of main chain are all *trans*.)

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する 双性イオン型ポリマーの合成

MAPS モノマー4 連鎖で *meso*、*racemo* の配置を変えながら分子模型を組み立体規則性の影響を考察した。Figure 4-9 のように *meso* 配置のみの場合、主鎖間の配座をすべて *trans* として描画をすると、側鎖が異常に近接するため、このような配座は取ることができない。したがって、主鎖の配座の多くに *gauche* を含む形態を取ることが予想される (Figure 4-10)。この場合、近接を避けるために主鎖配座の取り得る場合の数は大きく減少することが推定される。一方で、Figure 4-11 のように *racemo* 配置のみの場合、主鎖間の配座をすべて *trans* として描画しても側鎖の近接は無い。一部が *gauche* 配座を取った場合、同一分子鎖内ではさらに側鎖同士の距離が離れるため、主鎖配座の取り得る場合の数は多くなる。

曇点測定は希薄な濃度で行われるため、分子鎖同士の距離は離れている。低温の水溶液の場合、系のエネルギーが低いため、PMAPS 側鎖の官能基が相互作用してよりポリマー鎖同士が近接することが予想されるが、*meso* 配置が優勢な場合、配座の取り得る場合の数が少ないため、同一分子鎖内での相互作用は立体障害の影響で難しくなり、他の分子鎖の官能基と相互作用する確率が上がると予想される。一方で、*racemo* 配置が優勢な場合、同一分子鎖内の官能基で相互作用することは比較的容易と推定され、また同一分子鎖内で相互作用する場合、官能基近傍に存在する水は同一主鎖内の官能基に囲まれる状況であるが故に、運動が拘束される固定水の形態を取りやすいと推測される。今回合成した heterotactic PMAPS は *mm* 比率が 9% と低く *mr* 連子の比率が 74% と高いため、同一分子鎖内での相互作用が起り易かった可能性がある。Figure 4-12 に相互作用の模式図を示す。

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

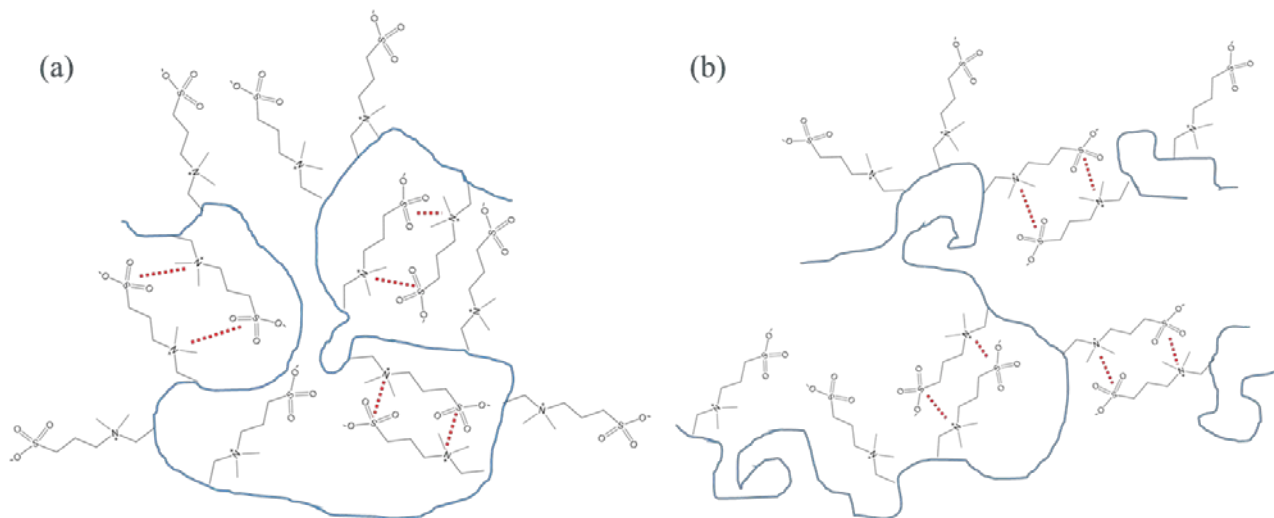


Figure.4-12. Schematic representation of the ion-specific interaction of PMAPS.

(a) heterotactic PMAPS, (b) atactic PMAPS

これらの考察を総合すると、ポリマー鎖の立体規則性が制御され特に *mm* 連子の比率が低い場合、同一鎖内で官能基が近接する可能性が高まり、同一分子鎖内の官能基間での相互作用が強くなっていると推定される。また、このことにより分子鎖内のイオン性官能基同士の相互作用が強くなることで相対的に分子鎖間の相互作用が弱くなり、UCST 温度が低下した事の理由と関連していると考えられる。

4-5. 結論

双性イオン性モノマー、MTAC および MAPS のアニオン重合をイオン液体中で行いポリマーを得た。これは、アニオン重合法を使用してイオン性ポリマーを調製する最初の報告である。分子量と PDI は制御できないものの、PMAPS においては、立体規則性は高度に heterotactic に制御された。

また、heterotactic 及び atactic の PMAPS を用いてポリマーの立体規則性が水溶液中での凝集状態、及び水との相互作用へ及ぼす影響を評価した。曇点測定からは官能基の分子鎖間での相互作用の低下に起因する UCST 温度の低下と、含水状態の DSC 測定からは、分子鎖内の相互作用に増大に起因すると推定される吸熱プロファイルの違いが観測され、特に固定水を多く有する水和状態であると考えられる。

4.6. 参考文献

- 1) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute. *Prog. Polym. Sci.*, **1988**, *13*, 189.
- 2) N. Hadjichristidis, A. Hiraio. *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*; Springer, 2015.
- 3) T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1768.
- 4) T. Kawauchi, J. Kumaki, A. Kitaura, K. Okoshi, H. Kusanagi, K. Kobayashi, T. Sugai, H. Shinohara, E. Yashima. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2008**, *47*, 515.
- 5) M. Sato, T. Kato, T. Ohishi, R. Ishige, N. Ohta, K. L. White, T. Hirai, A. Takahara. *Macromolecules*, **2016**, *49*, 2071.
- 6) T. Kato, M. Sato, H. Shimamoto, K. Uno, K. Yokomachi, Y. Konishi, K. Kamitani, M. Nishibori, N. Ohta, R. Ishige, K. L. White, N. Otozawa, T. Hirai, A. Takahara. *Langmuir*, **2018**, *34*, 3283.
- 7) M. Sato, T. Kato, H. Shimamoto, K. Kamitani, N. Ohta, T. Hirai, A. Takahara. *ACS. Macro Lett.*, **2018**, *7*, 148.
- 8) A. H. E. Mueller, K. Matyjaszewski, Editors. *Controlled And Living Polymerizations: Methods And Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- 9) T. Hirai, M. Kobayashi, A. Takahara. *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 5456.
- 10) Y. Li, S. P. Armes, X. Jin, S. Zhu. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 8268.
- 11) H. Wang, T. Hirano, M. Seno, T. Sato. *Eur. Polym. J.*, **2003**, *39*, 2107.
- 12) T. Sakamaki, Y. Inutsuka, K. Igata, K. Higaki, N. L. Yamada, Y. Higaki, A. Takahara. *Langmuir*, **2019**, *35*, 1583.

第四章 イオン液体溶媒中でのアニオン重合による立体規則性を有する
双性イオン型ポリマーの合成

- 13) Y. Higaki, Y. Inutsuka, H. Ono, N. L. Yamada, Y. Ikemoto, A. Takahara. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, *57*, 5268.
- 14) Y. Higaki, M. Kobayashi, T. Hirai, A. Takahara. *Polym. J.*, **2018**, *50*, 101.
- 15) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3667.
- 16) H. Kokubo, M. Watanabe. *Polym. Adv. Technol.*, **2008**, *19*, 1441.
- 17) N. Oozawa, R. Hamajima, M. Yoshioka, R. Kato, A. Tanaka, H. Fukuma, T. Terao, K. Manabe, S. Fujii, Y. Nakamura, A. Takahara, T. Hirai. *J. Polym. Sci.*, **2020**, *58*, 1960.
- 18) T. Kawauchi, M. Kawauchi, T. Takeichi. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 1066.
- 19) P. Carriere, Y. Grohens, J. Spevacek, J. Schultz. *Langmuir*, **2000**, *16*, 5051.
- 20) Y. Higaki, M. Kobayashi, A. Takahara, *Langmuir*, **2020**, *36*, 9015.
- 21) T. Sakamaki, Y. Inutsuka, K. Igata, K. Higaki, N. L. Yamada, Y. Higaki, A. Takahara, *Langmuir*, **2019**, *35*, 1583.
- 22) V. Hildebrand, A. Laschewsky, M. Pach, P. Muller-Buschbaum, C. M. Papadakis, *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 310.
- 23) K. Nishi, T. Hiroi, K. Hashimoto, K. Fujii, Y. S. Han, T. H. Kim, Y. Katsumoto, M. Shibayama, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 6225.
- 24) S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, *Langmuir*, **2007**, *23*, 3750.
- 25) K. Yamazoe, Y. Higaki, Y. Inutsuka, J. Miyawaki, Y. T. Cui, A. Takahara, Y. Harada, *Langmuir*, **2017**, *33*, 3954.
- 26) H. Hatakenaka, T. Hatakenaka, *Thermochimica. Acta*, **1998**, *308*, 3.

第五章

総括

本研究は、アニオン重合法を用いて、構造が制御されたメタクリレート系ポリマーを調整し、その反応機構、ポリマー構造、及び特性を評価した研究を纏めたものである。

第二章では、本研究では、*it*-PMMA を始めとする各種立体規則性を有するポリマーブラシを合成し、その構造解析を行うと共に、立体規則性の違いによる表面濡れ性を評価した。*it*-PMMA ブラシは、PMMA のメチルエステルのメチル基に由来すると推定される高い水、及び油の静的接触角を示した。また、水の動的接触角の測定から *it*-PMMA、PMMA ステレオコンプレックスは、結晶化に起因して *st*-PMMA ブラシと比較して表面の分子鎖運動性が抑制されている事を明らかにし、立体規則性の違いによる表面特性の違いを議論した。

第三章では、*isotactic* 優位な PMMA がイオン液体を溶媒として使用したアニオン重合によって得られた。HMIC は、溶剤と添加剤の 2 つの役割を果たし、且つ HMIC と MMA の相互作用が、*isotactic* 優位な立体規則性に制御している事を見出した。MMA のカルボニル基、及びビニル基が静電相互作用を介してイミダゾリウムカチオンと相互作用することで、見かけの立体障害が増加し、立体規則性が制御された PMMA を与えた。

第四章では、双性イオン性モノマー、MTAC および MAPS のアニオン重合をイオン液体中で行いポリマーを得た。これは、アニオン重合法を使用してイオン性ポリマーを調製する最初の報告である。

また、*heterotactic* 及び *atactic* の PMAPS を用いてポリマーの立体規則性が水溶液中

での凝集状態、及び水との相互作用へ及ぼす影響を評価した。温度-濁度測定からは官能基同士の分子鎖間での相互作用の低下に起因する UCST 温度の低下が観測された。また、含水状態の DSC 測定からは、分子鎖内の相互作用に増大に起因すると推定される吸熱プロファイルの違いが観測され、固定水を多く含有する水和状態であると考えられる。このように双性イオン型高分子の立体規則性の違いが分子鎖凝集構造に影響を与えている可能性を見出した。

高分子の立体規則性を制御する研究は多々行われているが、イオン性高分子の立体規則性制御には触媒、溶媒の選定など数多くの課題が存在すると考えられる。本研究においては *mr* 連子が優勢な PMAPS が得られているが、特に *mm* 連子が優勢なポリマーが得られる事でより立体規則性の影響を調査できるものと期待される。

また、本研究では2章では精密な立体規則性制御を指向する一方で、3、4章では精密さからは離れ、双性イオン性モノマーと言う立体規則性制御の前例の少ない材料を用いた検討に指向性がシフトしており、*mr* 連子比率 74%という高度な制御を達成した一方で、より分子量の精密制御や立体規則性の精密制御が課題として残っていると認識しており、今後もアクションが必要であると認識している。例えば、量子化学を用いて効果的な相互作用を示すような添加剤を提案するなどのアプローチで制御性を高められる事が可能かどうかを引き続き検証したいと考えている。今後も研究が発展し、より高度に構造制御された高分子の開発が発展することを心から願う。

謝辞

本研究を推進するに当たりご指導・ご鞭撻下さり、またご協力下さった皆様に心より感謝申し上げます。

指導教官：高原 淳 教授

副査：田中 敬二 教授、藤ヶ谷 剛彦 教授

共同研究者：平井 智康 准教授

ご指導下さった先生方

小椎尾 謙 准教授、檜垣 勇次 准教授、向井 理 特任助教

共同研究者である高原研究室の皆様

宮本 愛子 さん、佐藤 雅尚 さん、加藤 知希 さん、島本 仁志 さん、
宇野 希勇 さん、伊原 大貴 さん

共同研究者である大阪工業大学・平井研究室の皆様

寺尾 俊輝さん、加藤 来人 さん、真鍋 圭 さん、福間 裕人 さん、
濱島 李緒 さん、吉岡 将崇 さん

AGC (株)の皆様

森澤 義富さん、渡辺 広行さん、市川 敦さん、立松 伸 さん、近藤 聡さん
本村 了 さん、渡邊 邦夫 さん、上野 勝也 さん、五十嵐 嵩史 さん、
日高 未央さん、小林 大介さん、早坂 由起さん

また、日々支えて下さった家族の皆様にも感謝申し上げ、簡単ではございますが謝辞と代えさせていただきます。