〔ノ ー ト〕

マクロモノマーのアニオンリビング重合により合成された星型高分子の腕鎖数分布

瀬 和則^{*1}・山崎 鉄平^{*1}・入江 聡^{*1}

(受付 2007 年 6 月 1 日・審査終了 2007 年 8 月 10 日)

1 緒 言

マクロモノマー(末端重合性高分子)を用いて¹⁾さまざまな高次構造を有する分岐高分子^{2),3)}や非線状ブロック共重合体^{4)~6)}を精密合成する試みが注目を集めている。特にマクロモノマーのリビングアニオン重合法により新規な星型ブロック共重合体が合成されようとしている^{7)~10)}。

筆者らも片末端にスチリル基を有する(4-ビニルベンジル)ポリ(スチレン)マクロモノマー： $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_m-\text{H}$ (PStM)を単独リビングアニオン重合して、ポリスチレン(PSt)を腕鎖とする星型高分子(PSt)_nをまず合成した¹¹⁾。この成長末端からイソプレンをリビングアニオン重合させて(PSt)_f-star-(PIs)₁ヘテロ星型ブロック共重合体を合成した¹²⁾。同様に(PSt)_f-star-(PSt)₁ヘテロ星型ブロック共重合体も合成した¹²⁾。このようにして得られた試料の分子量分布は十分に狭い($M_w/M_n < 1.0_8$)ので、これら試料を溶液物性¹³⁾やマイクロ相分離構造の研究¹⁴⁾に供することができるが、詳細な物性解析には腕鎖の平均数だけではなく腕鎖の数分布や重量分布が必要になる。すなわち、精密合成を評価するには精密分子特性が求められている¹⁵⁾。

通常、星型高分子の絶対分子量(M_n^{star})をPStMマクロモノマーの絶対分子量(M_n^{PStM})で割ると平均腕鎖数 $\langle f \rangle$ を

$$\langle f \rangle = M_n^{\text{star}} / M_n^{\text{PStM}} \quad (1)$$

より計算できる。ただし、式(1)で求められるのは平均値であって、その分布が要求される場合がある¹²⁾。本研究では、低角度光散乱光度付きゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC-LALLS)を有効に用いて¹⁶⁾、星型高分子の腕鎖の数分布を求めることを試みた。

2 実 験

2.1 試料調製と分子特性

実験に用いたマクロモノマーの分子特性をTable 1の脚注に示す。PStM5マクロモノマーをベンゼン中、室温で、開始剤に*sec*-BuLiを用いて、 10^{-6} mmHgの高真空下におけるブレークシーリング法により単独リビングアニオン重合して(PSt5)_f星型高分子を合成した。一方、PStM4マクロモノマーをテトラヒドロフラン(THF)中、 -78°C で、開始剤に*n*-BuLiを用いて、同様に単独リビングアニオン重合して、(PSt4)_f星型高分子を合成した。(PSt4)_f星型高分子のGPC溶出曲線を、プレカサーの結果も含めてFigure 1に示す¹¹⁾。得られた星型高分子の分子特性はGPC-LALLS(Tosoh LS-8000)を用いて既報に従って決定したが¹⁶⁾、その詳細は本文中で述べる。得られた星型高分子の解析結果を、対応するプレカサー

Table 1. Molecular characteristics of (PSt)_f star polymers

Star Polymers	$10^{-4}M_n^{\text{c)}$	$10^{-4}M_w^{\text{c)}$	$M_w/M_n^{\text{c)}$	$\langle f \rangle^{\text{d)}$
(PSt5) _{4.3} ^{a)}	2.3 ₆	2.8 ₈	1.2 ₂	4.3 ₃
(PSt5) _{6.3} ^{a)}	3.4 ₂	3.5 ₇	1.0 ₄	6.2 ₈
(PSt4) _{7.9} ^{b)}	3.6 ₅	3.8 ₃	1.0 ₅	7.9 ₀
(PSt4) _{9.4} ^{b)}	4.3 ₂	4.5 ₀	1.0 ₄	9.3 ₅
(PSt4) _{10.1} ^{b)}	4.6 ₇	4.8 ₅	1.0 ₄	10.0 ₁

a) PStM5 and PStM4 macromonomers were prepared by coupling poly(styryllithium) with (4-vinylbenzyl)chloride in toluene/THF mixture at -78°C , as reported elsewhere¹¹⁾. PStM5 macromonomer ($M_n = 5.4_5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.0_3$, coupling efficiency is 1.00) was anionically polymerized by *sec*-BuLi in Bz at room temperature, and two samples were obtained as precursors during the polymerization. b) PStM4 macromonomer ($M_n = 4.6_2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.0_3$, coupling efficiency is 1.00) was anionically polymerized by *n*-BuLi in THF at -78° , and three samples were obtained as precursors during the polymerization. c) A special analysis using GPC equipped with a low-angle laser light scattering detector¹⁶⁾. d) The average number of arms of star polymers that is attributed to a degree of polymerization: $\langle f \rangle = M_n^{\text{star}} / M_n^{\text{PStM}}$.

^{*1} 福井大学大学院工学研究科材料開発工学専攻(☎910-8507 福井市文京 3-9-1)

Figure 1. GPC chromatograms of $(\text{PSt}4)_f$ star polymers prepared via anionic living polymerization of PStM macro-monomer.

サーの結果も含めて Table 1 に示す。

2.2 腕鎖数の数分布に関する解析手順

二つの PStM マクロモノマーの分子量分布は狭い ($M_w/M_n < 1.03$) が、均一分子量ではないので分子量分布は存在する。そこで、横軸にマクロモノマーの重合度 (i) を、縦軸にその数分率 ($N_{1,i}$) をプロットしたグラフを $(i, N_{1,i})$ 図と名付け、これを実験的に決定する。腕鎖が 2 本の星型高分子 $(\text{PSt})_2$ の $(i, N_{2,i})$ 図はマクロモノマーの $(i, N_{1,i})$ 図どうしの組合せより計算できる。腕鎖が 3 本の星型高分子 $(\text{PSt})_3$ の $(i, N_{3,i})$ 図は $(i, N_{2,i})$ 図と $(i, N_{1,i})$ 図との組合せより計算できる。同様にして、腕鎖が f 本の星型高分子 $(\text{PSt})_f$ の $(i, N_{f,i})$ 図は $(i, N_{(f-1),i})$ 図と $(i, N_{1,i})$ 図より計算できる。

平均腕鎖数が $\langle f \rangle$ 本である最終生成物の $(\text{PSt})_{\langle f \rangle}$ 星型高分子は腕鎖が 1 本, 2 本, 3 本, $\dots$ f 本 $\dots$ の星型高分子の混合物と考えられるので、腕鎖数の数分率を $n_1, n_2, n_3, \dots, n_f, \dots$ とすると、 $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{\text{cal}}$ 図は $N_{\langle f \rangle, i} = \sum_i n_i (i, N_{f,i})$ より計算できる。一方、最終生成物の $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{\text{obs}}$ 図は実験的に決定できるので、 $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{\text{cal}} = (i, N_{\langle f \rangle, i})^{\text{obs}}$ を満たすパラメーターとして、 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_f, \dots$ を決定できる。実際の計算は市販の表計算ソフトを用いて行った。

3 結果と考察

通常の GPC 測定により PStM マクロモノマーを解析すると、溶出位置、 x における分子量 (M_x) と重量分率 (w_x) との関係がわかる。 M_x をスチレンモノマーの分子量 104 で割ると重合度 (i) がわかり、重合度 i における重量分率 (w_i) より i における数分率 ($N_{1,i}$) を

$$N_{1,i} = w_i / i \quad (2)$$

より計算できる。このようにして単量体に対応する計算結果を、1 列目に i を、2 列目に $N_{1,i}$ を記述して n 行 2

Figure 2. Each distribution in a degree of polymerization (plots of $N_{f,i}$ against i) for $(\text{PSt}5)_f$ star polymers calculated using equation (3), where f is from 1 to 10.

列 $(2, n)$ の行列 $(i, N_{1,i})$ で表す。ここで、 n は単量体で考慮した最大重合度であり実験より決定できる。単量体の場合、 $i = 1, 2, 3, \dots, n$ となる。2 本腕の星型高分子に対応する $(\text{PSt})_2$ の $(i, N_{2,i})$ は、 $N_{2,i} = \sum_{i=j+k} (N_{1,j} N_{1,k})$ より計算できる。ここで $\sum_{i=j+k}$ は $i = j + k$ を満たす (j, k) の組の項についてすべてを足し合わせることを表す。ただし、 $i = 2, 3, \dots, 2n$ なので、得られる結果は $(2n - 1)$ 行 2 列の行列となる。

同様にして、 f 本腕の星型高分子に対応する $(\text{PSt})_f$ の分布を表す $(i, N_{f,i})$ は、

$$N_{f,i} = \sum_{i=j+k} (N_{(f-1),j} N_{1,k}) \quad (3)$$

より計算できる。ただし、 $i = f, f+1, f+2, \dots, fn$ なので、得られる結果は $(f(n-1) + 1)$ 行 2 列の行列となる。

PStM5 について計算した $(i, N_{1,i})$ 図、 $(i, N_{2,i})$ 図 $\dots$ $(i, N_{f,i})$ 図、 $\dots$ の結果を Figure 2 に示す。Figure 2 より明らかなように、各腕鎖に対応する重合度の数分布は狭く、さらに、腕鎖数が増えるに従って数分布がわずかに広がっているのがわかる。この二つの解析結果は計算手順より当然予想されることである。

一方、腕鎖数 f の数分率を n_f とおくと、最終生成物である星型高分子の重合度 i における数分率 $N_{\langle f \rangle, i}$ は

$$N_{\langle f \rangle, i} = \sum_i n_i N_{f,i} \quad (4)$$

より計算できるので、 $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{\text{cal}}$ 図 $= (i, \sum_i n_i N_{f,i})^{\text{cal}}$ 図を求めることができる。

最終生成物は星型高分子であるので、通常の GPC 測定から $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{\text{obs}}$ 図を決定できない^{17), 18)}。GPC-LALLS による特別な解析から $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{\text{obs}}$ 図を決定する必要がある。GPC-LALLS 測定において、溶出量、 x における示差屈折計の応答量 (H_x^{RI}) と光散乱検出器の応答量 (H_x^{LS}) が同時に観測でき、それぞれは次式で表される¹⁶⁾。

$$H_x^{\text{RI}} = k_{\text{RI}} (dn/dc)_x C_x \quad (5)$$

$$H_x^{\text{LS}} = k_{\text{LS}} [(dn/dc)_x]^2 M_x C_x \quad (6)$$

ここで、 k は装置定数であり、 $(dn/dc)_x$ と C_x と M_x は溶出位置 x における試料の屈折率増分と濃度と分子量である。

(5) 式と (6) 式より $(dn/dc)_x$ を消去すると、

$$M_x = [(k_{RI})^2 / k_{LS}] [(H_x^{LS} / (H_x^{RI})^2) C_x \quad (7)$$

となる。分子量が既知の試料を用いて、別個に装置定数 $[(k_{RI})^2 / k_{LS}]$ を決定しておく、 H_x^{LS} と H_x^{RI} と C_x との実測値より M_x を決定できる。 M_x をスチレンの分子量で割ると、溶出位置 x における重合度 i がわかり、それに対応する重量分率 w_i は w_x に等しい。 w_x は H_x^{RI} に対応しているので、平均腕鎖数 $\langle f \rangle$ である最終生成物の重合度 i における数分率、 $N_{\langle f \rangle, i}$ は

$$N_{\langle f \rangle, i} = H_i^{RI} / i \quad (8)$$

より求められる。すなわち、最終生成物の実測値である $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{obs}$ 図を実験的に決定できることになる。

$(i, N_{\langle f \rangle, i})^{obs}$ 図と $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{cal}$ 図 $= (i, \sum_f n_f N_{f, i})^{cal}$ 図とが一致するように、腕鎖の数分率 n_f をパラメーターとして決定した。この解析に際して、通常 R 因子 (reliability factors) は

$$R_{N, i} = 100 \sum_i |N_{\langle f \rangle, i}^{obs} - N_{\langle f \rangle, i}^{cal}| / \sum N_{\langle f \rangle, i}^{obs} \quad (9)$$

で定義でき、この値はすべての解析において 6% 以下となった。X 線結晶構造解析では普通 R 因子が 20% 以下になれば解析結果は妥当と考えられているので、今回の解析結果も十分妥当であると考えられる。

(PSt5) $_f$ 星型高分子に関して、 f に対して n_f をプロットした腕鎖数の数分布を Figure 3 に示す。得られた結果は分布が広いようにも見受けられる。分布が広いのか狭いかの評価は一般的に難しく、半値幅や偏差や標準偏差を計算できるが、得られた結果を評価しにくい。そこで、

$$R_f = 100 \sum_f |f - \langle f \rangle| / \langle f \rangle \quad (10)$$

で定義できる R_f 因子を計算した。ここで、 $\langle f \rangle$ は平均腕鎖数であり、 $\langle f \rangle = \sum_f n_f f$ より求められる。このようにして得られた R_f 因子の物理的意味は、(PSt5) $_f$ 星型高分子の腕鎖がすべて均一に f 本であると考えてよい確率が $(100 - R_f)\%$ である、ということになる。(PSt5) $_{4,3}$ と (PSt5) $_{6,3}$ の R_f 因子はそれぞれ 35% と 15% であった。

さらに、PStM5 マクロモノマーの M_n と Figure 3 で求めた f の数分布を用いて (PSt5) $_{4,3}$ と (PSt5) $_{6,3}$ の M_w 値と M_n 値をそれぞれ計算したところ、得られた値は実測値にほぼ一致した。Figure 3 に示している腕鎖の数分布は広いようにも見受けられるが、この分布図を用いて計算した二つの星型高分子の M_w/M_n 値は実測値と同様に小さな値であり、星型高分子の分子量分布は狭かった。

二つの星型高分子について腕鎖数の数分布は低腕鎖

Figure 3. Each distribution in number of arms (plots of n_f against f) of the (PSt5) $_{4,3}$ and (PSt5) $_{6,3}$ star polymers determined by comparing the corresponding distribution in a degree of polymerization of $(i, N_{\langle f \rangle, i})^{obs}$ with that of $(i, \sum_f n_f N_{f, i})^{cal}$.

側に偏っている傾向が見られた。さらに、重合時間の経過に伴い、分布図が高腕鎖側に移動しているのも観測された。

たとえば、(PSt5) $_{4,3}$ の中の腕鎖数が少ない星型高分子に PStM5 マクロモノマーが選択的に付加重合しやすく、腕鎖数が多い星型高分子には PStM5 マクロモノマーが付加重合しにくいこともわかった。すなわち、重合速度定数の非線形性が観測されており^{19),20)}、その反応機構としては、腕鎖数が少ない星型高分子の中心近傍では高分子鎖の込み具合が緩いため、PStM5 マクロモノマーが選択的に付加重合しやすく、腕鎖数が多い星型高分子の中心近傍では高分子鎖が込み合っているため、PStM5 マクロモノマーが付加重合しにくいと考えられる。このような立体効果が反応速度に反映されるのは、ベンゼン中での遅い重合速度が影響しているためであろう。

同様に、THF 中で合成した (PSt4) $_f$ 星型高分子の腕鎖数とその数分布の解析結果を Figure 4 に示す。得られた腕鎖数の分布は広いようにも見受けられるが、式 (10) より求めた R_f 因子は、それぞれ 13% [(PSt4) $_{6,7}$] と 16% [(PSt4) $_{9,4}$] と 14% [(PSt4) $_{9,7}$] であった。星型高分子の腕鎖数を平均の腕鎖数と考えても、85% 程度は正しいと思われる。さらに、PStM4 マクロモノマーの M_n と Figure 4 で求めた f の数分布を用いて (PSt4) $_{6,7}$ と (PSt5) $_{9,4}$ と (PSt5) $_{9,7}$ の M_w 値と M_n 値をそれぞれ計算したところ、得られた値は実測値にほぼ一致した。Figure 4 に示している腕鎖の数分布は広いようにも見受けられるが、この分布図を用いて計算した三つの星型高分子の M_w/M_n 値は実測値と同様に 1.05 以下であり、星型高分子の分子量分布は狭かった。

重合時間の経過に伴い、分布図が高腕鎖側にほぼ均一に移動しているのが観測された。すなわち、腕鎖数の数分布は高腕鎖側に若干偏ってはいるが、たとえば、(PSt4) $_{7,9}$ の腕鎖数の多少に依存することなく、PStM4

Figure 4. Each distribution in number of arms (plots of n_f against f) of the (PSt4)_{7.9}, (PSt4)_{9.4} and (PSt4)_{10.1} star polymers determined by comparing the corresponding distribution in a degree of polymerization of $(i, N_{(f,i)})^{\text{obs}}$ with that of $(i, \Sigma_f n_f N_{f,i})^{\text{cal}}$.

マクロモノマーがほぼ均一に付加重合して、腕鎖数の数分布が高腕鎖数側に平行移動して(PSt4)_{9.4}や(PSt4)_{10.1}の分布になっている。言い換えると、重合速度定数の非線形性が、ベンゼン中での結果のように顕著に観測されなかった。無極性溶媒であるベンゼン中での遅い重合速度に比べて、極性溶媒であるTHF中での早い重合速度の場合、星型高分子の中心点近傍での立体的反発効果が重要な因子でないと思われる。PSt4マクロモノマーの分子量の方がベンゼン中での重合に用いたPSt5マクロモノマーのそれより約1.2倍小さいことも立体的反発効果を少なくしているのかもしれない。さらに、THF中とベンゼン中では成長末端の会合の違いを考慮する必要もあり、重合速度定数の非線形性に関しては今後の研究課題である。

重合速度定数の非線形性や重合機構をより詳細に議論するには、マクロモノマーを用いた星型高分子の合成に関する実験データの積み重ねが求められるが、本研究で例示したような腕鎖数の数分布の解析も有力な研究手段を与えてくれるであろう。

[Notes]

Distribution in Number of Arms for (PSt)_f Star Polymers Prepared via Anionic Living Polymerization of Macromonomers

Kazunori SE^{*1}, Teppei YAMAZAKI^{*1}, and Satoshi IRIE^{*1}

^{*1}Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Fukui University (3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan)

From a number fraction (n_f) of the number of arms (f) for (PSt)_f star polymers prepared via anionic living polymerization of polystyrene macromonomers (PStM), the distribution in number of arms, ($f \sim n_f$) has been determined. From a number fraction of polymer ($N_{f,i}$) having a degree of polymerization (i), each distribution in a degree of polymerization of (PSt)_f, ($i \sim N_{f,i}$) was first calculated using $N_{f,i} = \sum_{j=k} N_{(f-1),j} N_{1,k}$ and ($i \sim N_{1,i}$) of the PStM, and then the distribution in a degree of polymerization of (PSt)_f, ($i \sim N_{(f,i)}^{\text{cal}}$) was calculated by $N_{(f,i)}^{\text{cal}} = \sum_f n_f N_{f,i}$, where $\langle f \rangle$ is an average number of arms. By comparing the resultant ($i \sim N_{(f,i)}^{\text{cal}}$) with ($i \sim N_{(f,i)}^{\text{obs}}$) determined by GPC equipped with a low-angle laser light-scattering detector, each ($f \sim n_f$) of the five (PSt)_f star polymers was determined. From the polymerization time dependence of the resultant ($f \sim n_f$) and polymerization conditions, a non-linear polymerization rate constant and its mechanism were discussed.

KEY WORDS Distribution in Number of Arms of Star Polymers / Anionic Living Polymerization of Macromonomers /

Average Number of Arms / GPC-Equipped with a Low-Angle Laser Light-Scattering Detector /

Non-Linear Polymerization Rate Constants /

(Received June 1, 2007; Accepted August 10, 2007)

[Kobunshi Ronbunshu, 64(12), 953–956 (2007)]

高分子の精密合成が行われているか否かは、高分子の精密分子特性が行われているか否かに依存する。腕鎖数を多く持つ星型高分子の場合、腕鎖数の数分布にまで言及した研究例は今までなされていない。本報が精密合成の新たな展開に寄与することを願う。

文 献

- 1) K. Ito, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 581 (1988).
- 2) K. Se, H. Yamazaki, T. Shibamoto, A. Takano, and T. Fujimoto, *Macromolecules*, **30**, 1570 (1997).
- 3) K. Se, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 583 (2003).
- 4) N. Hadjichristidis, *Adv. Polym. Sci.*, **142**, 71 (1999).
- 5) J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and G-p. Mao, *Science*, **273**, 343 (1996).
- 6) Z. Li, M. A. Hillmyer, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **39**, 765 (2006).
- 7) a) 瀬 和則, 高分子加工, **47**, 207 (1998)
b) 瀬 和則, 高分子加工, **54**, 225 (2005).
- 8) 瀬 和則, 鈴木正明, 松尾斗伍郎, 梅田達夫, 上野昌宣, 高分子論文集, **49**, 817 (1992).
- 9) 瀬 和則, 鈴木正明, 高分子論文集, **57**, 851 (2000).
- 10) 寺元正和, 瀬 和則, 高分子論文集, **54**, 930 (1997).
- 11) K. Se, N. Inoue, and M. Yamashita, *Polymer*, **46**, 9753 (2005).
- 12) K. Se and H. Hayashino, *Macromolecules*, **40**, 429 (2007).
- 13) I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford Sci. Publ., Oxford (1998).
- 14) P. D. Olmsted and S. T. Milner, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 936 (1994).
- 15) T. Fukuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4743 (2004).
- 16) K. Se, T. Sakakibara, and E. Ogawa, *Polymer*, **43**, 5447 (2002).
- 17) 「新高分子実験学 6 巻」 高分子の構造 (2), 高分子学会編, 共立出版 (1997) p. 31.
- 18) E. F. Casassa and G. C. Berry, *Polymer Solution*, In G. Allen, Ed. *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon Press, New York (1988), p. 71.
- 19) K. Se and M. Suzuki, *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **36**, 491 (1993).
- 20) K. Se and K. Aoyama, *Polymer*, **45**, 79 (2004).