総合論文

アニオンリビング重合法による分子量の揃った シリル基を含むポリマーの合成

平尾 明*・中 浜 精 一*

Synthesis of Functional Silyl Group Containing Polymers with Controllable Molecular Weights and Narrow Molecular Weight Distributions by Means of Anionic Living Polymerization.

Akira HIRAO* and Seiichi NAKAHAMA*

Anionic living polymerizations of monomers with functional silyl groups are reviewed. The monomers include styrenes and 1, 3-butadiene derivatives containing Si-OR, Si-NEt₂, Si-H, Si-O-SiMe₃, Si-SiMe₃, Si-CH₂-CH=CH₂, and Si-CH=CH₂. The polymerizations of these monomers with anionic initiators such as butyllithium, alkali-metal naphthalenides and oligo(α -methylstyryl) dialkali-metal salts, always proceed without chain transfer and termination reactions to afford stable living polymers, although the limited conditions are required in some cases. The polymers with controllable molecular weights and narrow molecular weight distributions ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.1$) are obtained in all cases described here. Synthesis of new types of block copolymers with styrene, isoprene with these monomers are also discussed.

1. はじめに

高分子化合物の諸性質が、その分子量に大きく依存していることは良く知られている。したがって高分子化合物の分子量制御を可能にし、かつ分子量を揃える方法を開発することは、材料の機能をより精緻に発揮させ、また材料のある種の極限性質を見極める上で極めて重要な役割を果たすと思われる。しかしながら重合反応では一般に分子量の制御は難しく、得られる高分子化合物は広い分子量分布を持つ混合物であり、それらの分離や精製は困難である。

1956年にSzwarcにより見出されたスチレンのアニオンリビング重合法は、その重合反応において開始と生長反応だけからなり、連鎖移動や停止反応がないため、設計通りの分子量を持ち分子量分布の狭いポリスチレンの合成を可能にした点で優れた方法と言えよう¹⁾。以来膨

大な研究例が報告されているが、主にリビングポリマーの活性末端の構造や反応性、あるいはブロック共重合体の合成やその物性研究に集中しており、この方法に適用可能なモノマー群は、わずかな例外を除き、スチレンや共役ジエン類の炭化水素系モノマーに限定されている²⁾。その理由をスチレンのリビングポリマーを例にとり考察してみる。

スチレンは比較的アニオン重合がしにくいモノマーであり、ブチリチウム(BuLi)やNa-ナフタレン錯体で代表される求核性の非常に強い試薬が開始剤として要求される³⁾。そして下式に示すように、まず開始反応、つい

で生長反応により重合は進行し、生長鎖末端はベンジル型のカルバニオンになるが、依然として高い反応性を保持している。この重合系の特徴として、系中の酸素や水を充分除き溶媒やモノマーが精製してあれば、生長鎖末

* 東京工業大学工学部高分子工学科 ()

* Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology ()

端アニオンは長時間安定に存在できる。そのためこの系では求核性の高いカルバニオンが常時存在していることになり、通常の官能基があれば移動や停止反応がすぐに起きることは容易に想像される。特に重合反応においては生長反応として生長末端アニオンがスチレンの二重結合へ付加する反応が数百～数万回繰り返されるが、その間わずかでも副反応が起きると分子量やその分布に深刻な影響があるので相当に不活性な官能基でもその存在が問題になってくる。このようなことから、カルバニオンに対して不活性と考えられる炭化水素系モノマーにこの方法が限定されていたと推測される。

Szwarc の報告以後類似の例を除けば、開環重合においていくつかのリビングポリマーが見出されている。特に最近になり、新しい型の開始剤を用いた系^{4,5)}、ラジカル⁶⁾やカチオン⁷⁾、さらに配位重合^{8,9)}においてもリビング重合やそれに近い挙動を示す例が報告され始め、徐々にではあるが適用可能なモノマーの種類が広がりつつある。しかし実際に分子量の制御が広範囲($10^3 \sim 10^7$)にわたって可能であり、その範囲内で分子量が揃っていること、さらにカルバニオンのような反応性の非常に高い活性末端が長時間安定に存在できる点を考え合わせると、現在でもスチレンや共役ジエン類のアニオンリビング重合が最も優れた方法であろう¹⁰⁾。従って著者らは、もしこのアニオンリビング重合法が広範囲な官能基を持つモノマー類まで応用できれば、機能性材料の分子設計を進める上で、非常に有力な手段になると考えている。

以上の背景を基に、我々は数年来官能基含スチレン類を中心としたモノマー群におけるアニオンリビング重合の適用条件を検討している。その結果、反応系の工夫¹¹⁾や注意深く条件を選べば保護基の導入の可能な例も見つかり、従来難しいとされていた官能基を持ついくつかのリビングポリマーの合成に成功し、前回報告した¹²⁾。

最近になり、有用な注目すべきケイ素原子を含む官能基を持つスチレンや1,3-ブタジエン類もアニオンリビング重合が可能な例が見出されたので、今回はそれらについて述べてみたい。具体的には、アルコキシシリル基、アミノシリル基、ヒドロシリル基、アリルシリル基、ビニルシリル基、さらにシロキサンやジシラン結合を含むモノマー類である。ケイ素原子を含む高分子が新しい機能材料として注目され、実用化の可能性に向かって基盤を固めつつある現在¹³⁾、ここで報告するポリマー類もその一翼をになうと予想される。特に分子設計を考えた場合、リビングポリマーの存在は有力な手段となりうるだろう。さらにシリル基の反応性を考慮すると、ケイ素化学で報告されている多彩な反応をポリマー上で展開する

ことが可能であることより、一層広範囲な機能材料の提供が期待できる。

2. シリル基含モノマー類のアニオンリビング重合

2.1. 4-(アルコキシシリル)スチレン誘導体^{14,15)} アルコキシシリル基(Si-OR)基は加水分解を受け易く、その際にシラノール(Si-OH)に変換される。シラノール基は不安定で自己縮合しシロキサン結合(Si-O-Si結合)を形成するが、無機材料や金属材料があればシロキサン結合(Si-O結合)を通して、それらの表面部分と反応、結合することが良く知られている。アルコキシシリル基を含む一連の化合物はこの反応性を利用して、有機-無機材料の界面処理剤として広く応用されている。有機化学的にはアルコキシシリル基は求核置換反応の良い脱離基と見なされ、アルキルリチウムやグリニャール試薬により容易に置換反応が起きる。ここでアルキルリチウムがスチレンの良いアニオン開始剤であることを考えれば、下記に示す4-(アルコキシシリル)スチレン(1)¹⁶⁾のア

ニオン重合は困難が予想される。一方 Corey らは、ヒドロキシシリル基を $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ 基で保護すると生成したシリルエーテルはアルキルリチウムに対して安定であることを報告している¹⁷⁾。そこで我々には下に示すモノマー(Si-O結合が1dの場合と逆になっている)を合成し、アニオ

ン重合を行ったところ、このモノマーより -78°C で安定なリビングポリマーが生成することを見出した¹⁸⁾。これらの結果は、反応性のアルコキシシリル基でもケイ素原子近傍のかさ高さや低温(-78°C)にすれば、カルバニオンとの共存が可能であることを示している。そこでこれらの知見に基づき、1dを合成しアニオン重合の可能性を調べた。

1dにK-ナフタレン錯体を加えると反応溶液は瞬時に赤色に変わり、その色は -78°C 、テトラヒドロフラン

中で24時間後も変化しない。同じ条件でスチレンを重合すると同様の呈色が観察され、この赤色種は生長鎖末端のスチリルアニオンであることが良く知られている。従って、1 d の重合におけるこの現象は、上に示すリビングポリマーが生成し、末端のアニオンが安定に存在している強い根拠となる。系外よりメタノールを加えると消色し、定量的にポリマーが得られる。

もし重合がリビング的に進行すれば、生成するポリマーの数平均重合度は $[M]/[I]$ に比例し、さらにモノマー単位の分子量 (1 d では 234) を乗じた値が数平均分子量 ($\bar{M}_n$) となる (式 1)。

$$\bar{M}_n = \frac{[M]}{[I]} \times \text{Conversion} \times 234 \quad (1)$$

ここで $[M]$ 、 $[I]$ は各々重合系に加えたモノマーと開始剤のモル数であり、(式 1) を使えば得られるポリマーの分子量が計算でき、 $[M]/[I]$ を変えれば任意の分子量を持つポリマーが合成可能である。実際に得られたポリマーの分子量の実測値と (式 1) よりの計算値が一致すれば、リビング重合の極めて強い証拠となる。

1 d の重合では $\bar{M}_n$ (計算値) = 3.0×10^4 であり、得られたポリマーの分子量を蒸気圧法で測定した結果 $\bar{M}_n$ (実測値) = 2.9×10^4 となり、実験誤差内で良く一致した。また GPC 溶出曲線より分子量分布を調べると、図

Fig. 1 Gel permeation chromatograms of poly 1 d (left) with an anionic initiator (a) and polystyrene (right) by a radical initiator (b).

1 より分布が非常に狭いことが明らかである。曲線より、 $\bar{M}_w$ と $\bar{M}_n$ の比を求めると 1.05 となり、理想的な単分散ポリマー ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.0$) に近く、分子量が良く揃っていることがわかる。参考のためにラジカル重合で得られるポリスチレンの例を並記しておく。

系中に存在する生長鎖末端アニオンの量がわかれば、1 d より生成したリビングポリマーの安定性について定量的な議論ができる。前述したように 1 d を重合させると、その溶液は生長末端アニオンに基づく特有の赤色を呈する。そこで 1-オクタノールによる比色滴定を試み、その量を求めてみる。この滴定で注意すべき点は、スチリルアニオンが酸素や水とただちに反応するため、滴定は完全に無水の状態で不活性ガス雰囲気下、または高真空下 (10^{-6} mmHg) で行う必要がある。実際に重合終了後、既知濃度の 1-オクタノールの無水テトラヒドロフラン溶液を加えていくと系の色は徐々にうすくなっていき、存在するカルバニオンと当量のオクタノールを加えた時点で完全に消色する。加えたオクタノールより生長末端アニオンの量を求めると、用いた開始剤の量とほぼ一致した。この結果は、開始剤と当モルのポリマーが生成しその末端アニオンは、重合終了後も完全に“生きている”ことを証明している。

また 1 d を重合した後、その系にスチレンを加えると、スチレンの重合が進行し定量的にブロック共重合体得られる。この事実も重合系中に 1 d よりリビングポリマーが生成し、安定に存在している事実を強く支持している。図 2 で示す GPC 曲線より、スチレンを加える前のポリマー (1 d の単独重合体) からスチレンを加えることにより生成したブロック共重合体を示す曲線が完全に高分子量側に移動していることが良くわかる。

次に 1 のアルキル基のかさ高さを i -C₃H₇、C₂H₅、CH₃ と順に小さくした 1 a ~ 1 c を合成し、アニオン重合を

Fig. 2 Gel permeation chromatograms of poly 1 d (a) and block copolymer of 1 d with styrene (b).

試みた。その結果、いずれのモノマーからもリビングポリマーが生成しており、予想以上にアルコキシシリル基がアニオンに対して安定であることがわかった。そこでカルバニオンに対してより不安定と想像される二および三置換エトキシシリル基を含むスチレン 2 と 3 の重合を行ってみると、驚いたことにどちらからも安定なリビ

(2)

(3)

Table 1 Anionic polymerizations of 1, 2, and 3 in THF at -78°C with potassium naphthalenide.

Monomer	$\overline{M}_n$ calcd	$\overline{M}_n$ obsd	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1 a	32,000	33,000	1.07
1 b	25,000	27,000	1.10
1 c	14,000	14,000	1.05
1 c	35,000	33,000	1.06
1 c	100,000	93,000	1.07
1 d	30,000	29,000	1.05
2	13,000	13,000	1.07
3	16,000	17,000	1.09

グポリマーが得られた。表 1 に重合結果を示す。分子量の実測値は計算値と良く一致し、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値はいずれも 1.1 以内であり、分子量も良く揃っていることがわかる。1 c を代表として $[M]/[I]$ を変えた場合、同様の結果が得られ分子量制御が $[M]/[I]$ で容易に行えることも明らかである。

1 より生じたポリマーの生長末端スチルアニオンの安定性は、用いる開始剤の対カチオンや 1 のアルキル基の種類に大きく依存する。重合条件と同様対イオンが K^+ の場合、1 のアルキル基によらずいずれも生成したリビングポリマーは、 -78°C では 24 時間後でも安定に存在している。さらに注目すべき点は、1 c や 1 d より生成したリビングポリマーは、 30°C 、30 分後も 100% 活性を保持していることである。それに対して Li^+ の場合、1 a ($\text{R}=\text{CH}_3$) では、 -78°C 、30 分後で既に 70% が失活している。1 d ($\text{R}=\text{t-C}_4\text{H}_9$) より得られたリビングポリマーは、この温度では 24 時間後も安定である。しかし 30°C にすると徐々に失活しており、1 d の場合でも活性末端の量は半分に減少している。これらの結果は、1 のアニオン重合において、開始剤の選択や反応系の重

合条件設計に注意が必要であることを意味している。

以上、アルコキシシリル基はアニオンリビング重合の条件でも予想以上に安定でありカルバニオンとの共存ができる。そして、1, 2, 3 のいずれからでも安定なリビングポリマーが生成でき、分子量の良く揃った設計通りの分子量を持つポリマーを得ることができた。しかし前述したように、アルコキシシリル基はアルキルリチウムやさらに求核性の弱いグリニャール試薬からも容易に求核攻撃を受けることは確かめられており、また 1 から生成したリビングポリマーの安定性が対カチオンやアルコキシ基に著しく依存していることを考えれば、1~3 のリビング重合の成功は、微妙なバランスの上に成立していることは明らかである。従って類似のモノマーにアニオン重合を適用する場合、条件の選択は今後とも注意深く行う必要がある。

2.2. 2-(トリアルコキシシリル)-1,3-ブタジエン誘導体^{19,20)} 前節でアルコキシシリル基を含むスチレン誘導体がリビングポリマーを生成することを述べた。その結果より、求核試剤に極めて不安定と考えられていたアルコキシシリル基がスチルアニオンとは条件を選べば、安定に共存できることがわかった。緒言で述べたように炭化水素系共役ジエンである 1,3-ブタジエンやイソプレン (2-メチル-1,3-ブタジエン) は、スチレン同様リビング重合が可能である。ここでは、アルコキシシリル基を 2 位に導入した 1,3-ブタジエンのアニオンリビング重合の可能性を述べる。また共役ジエンより得られるポリマーの物性は、一般にそのミクロ構造に著しく依存していることが知られており、得られるポリマーのミクロ構造も興味がある。

まず下記に示す 2-(トリイソプロポキシシリル)-1,3-ブタジエン 4 b を選び、1 の場合と同等の重合系に適用してみた。4 については佐藤ら²¹⁾により合成経路が確立しており、日産化学より市販されている。

(4)

4 b を、 -78°C 、テトラヒドロフラン中で Oligo (α -methylstyryl) dipotassium によりアニオン重合を行うと、重合系はブタジエンの場合と同様に黄褐色となり、その色は重合中変化はない。系外よりメタノールを加えるとただちにその色は消え、粘稠なポリマーが定量的に得られる。ポリマーの分子量、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ を表 2 に示す。

Table 2 Anionic polymerization of **4** in THF at -78°C with oligo(α -methylstyryl) dipotassium.

Monomer	$\overline{M}_n$ calcd	$\overline{M}_n$ obsd	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
4 a	14,000	14,000	1.09
4 b	10,000	10,000	1.11
4 b	21,000	19,000	1.10
4 b	36,000	31,000	1.11

$[M]/[I]$ より算出した予想分子量 ($\overline{M}_n$ calcd) は、実測値 ($\overline{M}_n$ obsd) と良く一致している。GPC 測定より分子量分布は狭く、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ も 1.1 前後と分子量が良く揃ったポリマーが得られている。この結果 **4 b** の重合は、1,3-ブタジエンと同様リビング的に進行しており、(*i*-PrO)₃Si 基は生長鎖末端のカルバニオンと共存し、重合中にその攻撃を受けていない。

ところで **4 b** は分子内に二重結合が2つ存在しているため、ポリマーのミクロ構造は少なくとも下記に示す4種の可能性が考えられる。

実際に得られたポリマーの ^1H , ^{13}C , ^{29}Si の各種 NMR, また別に合成したモデル化合物のスペクトルとの対比より、ポリマー構造はすべて 1,4-*E* 構造であることがわかった。従って重合はこの条件下、完全に位置、および立体特異的に進行している。アニオン重合では、1,3-ブタジエン、イソプレンとも同条件で得られたポリマーのミクロ構造は上記の混合物であり、良く知られている炭化水素溶媒中、アルキルリチウムによる立体規制を目的とした重合でも 1,4-*Z* 構造は 90% 前後であり、**4 b** の重合挙動は極めて特異な注目すべき結果となった。特にテトラヒドロフランのような極性溶媒中、対カチオンが Li^+ のみならず、 Na^+ や K^+ でも位置、立体とも完全に特異的に進行していることは従来全く報告されておらず、重合機構を考える上でも非常に興味深い。

2 位が (MeO)₃Si 基で置換された **4 a** についてもリビングポリマーが得られ、そのミクロ構造は 100% 1,4 で

あった。NMR による立体構造解析より、この場合は *E* : *Z* = 7 : 3 (K^+ の場合) となり、立体特異的にはならなかった。さらにイソプロポキシ基を順次メチル基で置き換えていくと、 $\text{Me}(\text{i-PrO})_2\text{Si}$, $\text{Me}_2(\text{i-PrO})\text{Si}$, そして Me_3Si になるに従い、得られるポリマーの位置特異性もなくなり、1,2 構造が増加していく。同時に得られたポリマーの分子量分布はいずれも広く、分子量の実測値と予想値の間に違いが見られることから、重合系のリビング性も保てなくなっているようである。一般に求核試薬に対する反応性は、 $\text{Si}(\text{OPr-}i)_3 > \text{Si}(\text{OPr-}i)_2\text{Me} > \text{SiMe}_3$ の順で減少し、また 2.1. で述べたスチレン誘導体の結果から考えると、アニオン開始剤や活性末端のカルバニオンによるアルコキシシリル基への攻撃では説明が難しいように思う。原因については現在の所検討中である。類似の系として、最近 Weber らにより、2-トリエチルシリル-1,3-ブタジエンのアニオン重合で、ヘキサン中、ブチルリチウムで重合すると 1,4-*E* 構造のみのポリマーが得られたと報告されている²²⁾。得られたポリマーの分子量分布は $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値が 1.3~1.6 となっており、リビング性を議論しているが疑わしい。

最後にアニオン重合で得られた poly **4** は、その 1,4-*E* 構造を反映して、ガラス転移点 (T_g) は $-35 \sim -37^{\circ}\text{C}$ と低く、ゴム材料としての用途が思い浮かぶ。従来の合成ゴムに比べ、分子中に加水分解可能な $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基を持っているため、 S_8 による加硫工程なしでも分子間架橋でき、また加水分解で生じたシラノールより無機材料との結合も考えられる。もちろん、そのリビング性を生かしてスチレンやジエン類との構造の規制されたブロック共重合体の合成も可能であり、アルコキシシリル基の反応性を考え合わせると興味ある材料が提供できよう。

2.3. その他の反応性シリル基を含むスチレン誘導体 ここでは、アルコキシシリル基以外のシリル基を有するモノマーでリビング重合が得られている例について述べる。現在までに報告されているそのようなモノマーは少数で、次に示すスチレン誘導体に限られている。

5 からリビングポリマーが生成することは、トリメチルシリル基の安定性を考えれば容易に推定できよう。実際、山崎ら²³⁾、Rempp ら²⁴⁾ により 5 のアニオンリビング重合が報告されている。

一方 6~12 のスチレン誘導体中にふくまれている各シリル基は、興味深い反応特性や光化学的挙動が期待できることより、分子量の揃ったそれらのポリマーは機能材料としてそれぞれの特性を利用し各方面への応用が可能であろう。しかしこれらのシリル基は構造や反応性から考えるとカルバニオンの求核攻撃も受け易く、実際にア

(5)

(6)

(7)

(8)

(9)

(10)

(11)

(11b) $n=2$

(12)

ルキルリチウムなどの有機金属試薬との反応例が多数報告されている。従ってリビングポリマーを得るためには、それらの反応を抑え、アニオン重合を優先的に進行させる条件を工夫する必要がある。

6 および 7 については、2.1. で述べた条件でいずれも安定なリビングポリマーを与える^{25, 26)}。ポリマーの分子量の計算値と実測値は表 3 で示すように良い一致を示し、設計通りの分子量のポリマーが得られる。さらに分子量分布は非常に狭く、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値は 1.1 以下である。6, 7 から生成するポリマーの生長末端アニオンは -78°C で 30 分間は Li^+ , Na^+ , K^+ いずれの対カチオンの場合でも安定で完全に活性を保持している。しかし長時間経過したり、温度を 30°C まで上げると徐々に失活し

Table 3 Anionic polymerizations of 6, 7, and 8 in THF at -78°C with oligo (α -methylstyryl) dipotassium.

Monomer	$\overline{M}_n$ calcd	$\overline{M}_n$ obsd	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
6	18,000	16,000	1.09
7	14,000	13,000	1.08
7	49,000	45,000	1.10
8	16,000	14,000	1.13

ていくのが観察される。条件により異なるので正確な比較は難しいが 1~3 のリビングポリマーとはほぼ同程度に安定であると考えられる。重合を停止させて取り出した poly 6, poly 7 は比較的安定であるが、poly 6 は長時間空气中に放置すると加水分解が徐々に起き、分子量分布が広がっていき最終的には不溶性のゲルとなる。

8 のアニオン重合を行うと、テトラヒドロフラン中、 -78°C でリビングポリスチレンと同様、特有の赤色を示すが、この色は時間と共に薄くなり、約 1 時間後には完全に消失する。系中のカルバニオンがシロキサン結合を攻撃しているようで長時間両者を共存させることはできない。ただし重合開始後数分以内に定量的にポリマーが得られ、その分子量は計算値と良く一致し、分子量も良く揃っていることより、アニオン重合が優先して起り、副反応による活性末端の失活はそれ以後に徐々に起っていると考えられる。

9~11 は斉郷らにより合成され、ブチルリチウムを開始剤として -78°C 、テトラヒドロフラン中でアニオン重合した例が報告されている²⁷⁾。ポリマーは定量的に得られ、計算値と良く一致した分子量と狭い分子量分布を持っており、重合がリビング的に進行したことを示している。特に 9 の重合に成功したことはケイ素-ケイ素結合が生長カルバニオンと共存できることを明らかにしており極めて興味深い。ケイ素-ケイ素結合は紫外線により容易に開裂すること、ケイ素含有量が高くプラズマエッチングに対する耐久性に優れていることからこれらのポリマーはレジスト材料として開発されたものである。さらにリビング重合法により分子量が自由に制御でき、分子量分布の非常に狭いポリマーが合成できることはサブミクロン以下の超 LSI 用レジストとして重要な意味を持っている。

12 は藤本らによって合成され、そのアニオン重合における挙動が詳細に検討されている²⁸⁾。開始剤として、ブチルリチウム、クミルカリウム、クミルセシウムを用い、テトラヒドロフランやジエチルエーテル中で行った重合反応では、得られたポリマーの GPC 曲線の形より、重合中あるいは重合後に生長末端アニオンとビニルシリル基との反応が起きていることが明らかになっている。これに対して開始剤にクミルセシウムを用い、4,4'-ジメチル-1,3-メタジオキサンとジエチルエーテルの混合溶媒中で重合すると分子量の良く揃った計算通りの分子量を持つポリマーが定量的に得られている。このようにビニルシリル基を持つ 12 の重合では開始剤や溶媒の注意深い選択や工夫が必要である。9b, 10~12 で得られたポリマーはモノマー単位に全てビニルシランやアリルシ

ランを有していることから、有機ケイ素化学で展開されているこれらシラン類の反応を利用した種々の官能基の高分子鎖への導入も期待できる。

最後にまだアニオンリビングポリマーが生成する十分な証拠は得られていないが、その可能性を持つ興味深いいくつかの例を示す。13と14は重合性のシランカップ

リング剤として市販されているが、これらのアニオン重合について詳しく検討した例はない。最近、進められているメタクリル酸メチルのリビング重合について詳細な研究結果を参考にして、13についてはもう一度見直してみる必要がある²⁹⁾。浅見らは、ヘキサン中、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)の存在下でブチリチウムを開始剤として15を重合させると、生長末端のアニオンがトリメチルシリル基のプ

ロトン分子内で引き抜きながら生長を続ける異性化重合が起こることを見出している³⁰⁾。その機構の解明によりケイ素置換 α -炭素アニオンの安定性と活性についてより深い知見が得られることが期待される。桜井らは不安定なジシレンの等価体として16を用い、テトラヒドロフラン中、 -78°C 、メチリチウムにより重合を行い分子量分布の狭いポリシランを得ている³¹⁾。この研究の進展はレジスト材料としての応用に限らず、ケイ素アニオンの化学として極めて興味深いものである。

3. ブロック共重合体

アニオンリビング重合の特長については、本文を通じ何度か触れてきたが、ここでもう一度整理してみると以下の3点に集約できる。

- 1) 分子量の制御が可能であること。
- 2) 分子量分布の狭い、分子量の良く揃ったポリマーが合成できること。
- 3) ブロック共重合体の合成ができること。

最初のモノマーよりリビングポリマーが得られ、その生長鎖末端が安定ならば、第2のモノマーを加えることによりブロック共重合体を得られる。特に第2のモノマーの重合もリビング的に進行すれば、得られるブロック共重合体の組成は、最初と第2のモノマーの仕込みモル数で決まり、1)と2)の特長を合わせもつため理想的な合成法になる。

ブロック共重合体は一般にブロック鎖同志が混ざり合い難いことより、それぞれのブロック鎖の長さやモノマー単位の性質、その他の条件により、図3.4に模式的に示すように分子レベルで様々なパターンの相分離(ミクロ相分離)を起こす。このミクロ相は $10\sim 10^3 \text{ \AA}$ の大きさを持ち、相の界面をポリマー鎖が横断していることなどから、他の共重合体や単独重合体では見られない独特の物性が現われ興味深い。

前章で1~12のモノマーのアニオンリビング重合と得られたポリマーについて、主に1)と2)の特長について述べてきた。リビング重合の利点である3)について少し詳しく述べてみる。

1~3, 5~7より生成するリビングポリマーは、反応性の高いシリル基を有しているが条件を選べば長時間安

Fig. 3 Schematic representation of microphase separation of a block copolymer.

●●● A-block ○○○ B-block

Fig. 4 Schematic representation of morphological forms in block copolymers.

定に存在する。末端アニオンはリビングポリスチレン同様高い求核性を保持しており、スチレンやイソブレンを重合する能力があり、実際にそれらとブロック共重合体を定量的に与える。逆にスチレンやイソブレンのリビングポリマーにこれらのモノマーを加えても同様に、構造やブロック鎖長の規制されたブロック共重合体が得られる。8については生成するリビングポリマーの安定性にやや問題があり、これにスチレンを加えるとブロック共重合体とともに8の単独重合体も一部混入する。リビングポリスチレンに8を加えると予想通りの組成、鎖長を持つブロック共重合体が生成することよりモノマーの加える順序が大事である。

9のリビングポリマーに α -メチルスチレンを加えるとブロック共重合体が得られる。10~12についてはブロック共重合が記述されていないが、9の成功を考えれば、恐らく問題なく条件さえ選ばば進行すると推測できる。

それに対して本文で述べた唯一のジエンモノマー4では状況が異なる。リビングポリスチレンはイソブレンを重合する能力があり、一方リビングポリイソブレンからもスチレンは重合が可能であり、共に予想通りのブロック共重合体が得られる。このことより重合に関する限り、両者のリビングポリマーの末端アニオンの反応性は同等とされている。4より生成したリビングポリマーに4を加えると重合は起き分子量が増加するのに対し、イソブレンを加えてもその重合は開始されず、4の単独重合体が回収されるだけである。従って4のリビングポリマーの活性末端カルバニオンはその反応性が著しく低下しているようである。逆にリビングポリスチレンやリビングポリイソブレンに4を加えると重合は順調に進行し、加えたモル数に応じた設計通りのブロック共重合体の合成が可能であった。

以上4と8はリビングポリマーの反応性や安定性を考慮し、モノマーを加える順序に注意が必要であるが、少

なくとも1~3, 5~7, 9に関してはリビング重合の利点を生かし、スチレンやジエン類とのブロック共重合体の合成ができる。共重合の組み合わせも、ここで述べたモノマーの間でも反応性を考えれば当然可能と思われ、また合成されたものや可能性を含めいずれも全く新しいタイプのブロック共重合体であることより、それらの特異な機能や性質が大いに期待できる。

4. おわりに

シリル基を含むスチレンおよびブタジエン誘導体のリビングアニオン重合について、最近我々が得た研究成果を中心に述べてきた。ここで示した以外にも反応性シリル基は多数あり、これらの基と炭素アニオンの共存できる条件を追究することにより、また新しいリビングポリマーを作り出すことが期待される。そのリビングポリマーはそれぞれのブロック共重合体を導き、反応性シリル基による高分子反応によってさらに新しい材料へと誘導できるであろう。いずれにしてもリビング重合が根本にあるため、分子設計を考える上で好都合と思われる。

本文で述べたアニオンリビング重合では、試薬類はすべて厳密に精製・乾燥する必要がある。また末端アニオンの反応性を考えると不活性ガス雰囲気下か高真空下の条件も要求されるなど煩雑な操作を避けることはできない。しかし工場レベルで生産されるモノマー類が想像以上に精製され純度が高く、実際に小規模なスケールではアニオンリビング重合が行われていることを考えれば、ポリマーの用途が開発され、その要求が高まれば実用化はそれほど困難ではないと思われる。

(昭和63年12月30日受理)

文 献

- 1) M. Szwarc, *Nature*, 178, 1169 (1956)
- 2) ビニルモノマーに限ってみると、スチレンや共役ジエン類以外にもビニルピリジンやメチルメタク

- リレートのリビングポリマーが報告されており、分子量分布の狭いポリマーやブロック共重合体も合成されている。しかし活性末端の長時間にわたる安定性や停止反応について厳密に考えるとやや問題が残る。
- 3) 鶴田禎二, 高分子の合成 [I] (化学増刊) p.54 (1961)
 - 4) 相田卓三, 井上祥平, 有合化, **43**, 300 (1985)
 - 5) O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Harnham, T.V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983)
 - 6) 大津隆行, 大屋尚洋, 化学, **38**, 142 (1983)
 - 7) 東村敏延, 高分子, **35**, 112 (1986)
 - 8) Y. Doi, T. Keii, *Adv. Polym. Sci.*, **73/74**, 201 (1986)
 - 9) L.R. Gilliom, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733 (1986)
 - 10) 藤本輝雄, 新実験化学講座, **19**, 高分子化学 [I] p.185 (1978)
 - 11) A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, **20**, 2968 (1987); A. Hirao, Y. Ishino, S. Nakahama, *ibid.*, **21**, 561 (1988)
 - 12) 中浜精一, 平尾 明, 有合化, **44**, 137 (1986)
 - 13) 熊田誠, 角村真一, 谷村正満, 小谷 壽, 石川満夫, 玉村敏昭, 岡村清人, 高分子, **37**, 447 (1988)
 - 14) A. Hirao, T. Nagawa, T. Hatayama, K. Yamaguchi, S. Nakahama, *Macromolecules*, **18**, 2101 (1985)
 - 15) A. Hirao, T. Hatayama, T. Nagawa, M. Yamaguchi, K. Yamaguchi, S. Nakahama, *ibid.*, **20**, 242 (1987)
 - 16) ここでは全てのモノマーを便宜上, スチレン誘導体として命名した。Chem. Abst., では, 4-Ethenylbenzene 誘導体として扱われている。
 - 17) E.J. Corey, A. Venkatesworlu, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6190 (1972)
 - 18) A. Hirao, K. Kakenaka, S. Packirisamy, K. Yamaguchi, S. Nakahama, *Makromol. Chem.*, **186**, 1157 (1985)
 - 19) K. Takenaka, A. Hirao, T. Hattori, S. Nakahama, *Macromolecules*, **20**, 2034 (1987)
 - 20) K. Takenaka, A. Hirao, S. Nakahama, *ibid.*, (1989) in press
 - 21) F. Sato, H. Uchiyama, A.K. Samaddar, *Chem. Ind.*, **1984**, 743
 - 22) Y.X. Ding, W.P. Weber, *Macromolecules*, **21**, 530 (1988)
 - 23) N. Yamazaki, S. Nakahama, A. Hirao, Y. Shiraishi, H.M. Phung, *Contemp. Top. Polym. Sci.*, **4**, 379 (1984)
 - 24) P. Chaumont, G. Beinert, J.E. Herz, P. Rempp, *Makromol. Chem.*, **183**, 1181 (1982)
 - 25) A. Hirao, T. Hatayama, S. Nakahama, *Macromolecules*, **20**, 1505 (1987)
 - 26) T. Taki, A. Hirao, S. Nakahama, *Polym. Preprints, Jpn.*, **39**, (1989) in press
 - 27) K. Saigo, F. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, (1989) in press
 - 28) M. Matsumura, T. Kazama, K. Se, T. Fujimoto, *Polym. Preprints, Jpn.*, **33**, 153 (1984)
 - 29) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037 (1986); A.H.E. Müller, L. Lochmann, J. Trekoval, *Makromol. Chem.*, **186**, 1473 (1986)
 - 30) R. Asami, J. Oku, M. Takeuchi, K. Nakamura, M. Takaki, *Polym. J.*, **20**, 699 (1988)
 - 31) 小島邦規, 平田寛樹, 山口宗宏, 坂本健吉, 櫻井英樹, 日本化学会第56回春季年会予稿集 I p.504 (1988)