

研究ノート

高分子の精密解析と精密重合

北山 辰樹*

Detailed Polymer Characterization and Precision Polymerization

Key Word : Stereospecific Living Polymerization/Supercritical Fluid Chromatography/
On-line SEC/NMR/Monomer-selective Living Polymerization

1. はじめに

近年、高分子合成化学の分野では、高分子構造のより厳密な制御を目指した「精密重合」と呼ばれる研究分野が重要性を増している。高分子の構造制御には、精緻な合成技術とともに、生成したポリマーの構造を精密に解析する構造解析の手法が伴う必要がある。ポリマーの一次構造を知るということは、ポリマー鎖中に書き込まれた反応の記憶を端から順に解読していくことにはかならない。したがって、一次構造をどこまで詳しく、またどれだけ正確に知ることができるかは、高分子生成反応の理解にとって重要である。一方、高分子物性の研究でも、扱っているポリマーの一次構造の正確な情報なしには構造と物性を関連づける議論が曖昧になる。高分子構造のキャラクタリゼーションは、高分子の合成研究、物性研究の両者にとって不可欠な共通の基盤をなす分野であるといえる。

上述の観点に立って筆者らは、高分子合成の立場から、高分子の精密構造解析に関する研究を行っている。本稿では最近の二三の例を紹介する。

2. 高分子末端付近の立体規則性の解析

高分子の立体規則性は、その固体ならびに溶液物性を決める重要な一次構造因子の一つである。近年の精密重合の進歩によって、分子量ならびにその分

布を制御しつつ、立体規則性の高いポリマーを与える「立体特異性リビング重合」が達成されている。最近、イソタクチックポリマーやシンジオタクチックポリマーと並ぶ第三の立体規則性ポリマーとしてヘテロタクチックと呼ばれるポリマーを与えるリビングアニオン重合が見つかった。*t*-BuLi/bis(2,6-di-*t*-butylphenoxy)methylaluminumによるメタクリル酸エステル重合をトルエン中低温で行うと高度にヘテロタクチックで分子量分布の狭いポリマーが得られる(図1)^[1-3]。このポリマーはメゾ2連子(*m*)とラセモ2連子(*r*)が交互につながった立体構造をもっている。したがって、ポリマーアニオンは末端の立体規則性が*m*の状態と*r*の状態を交互に経ながら成長することになる。

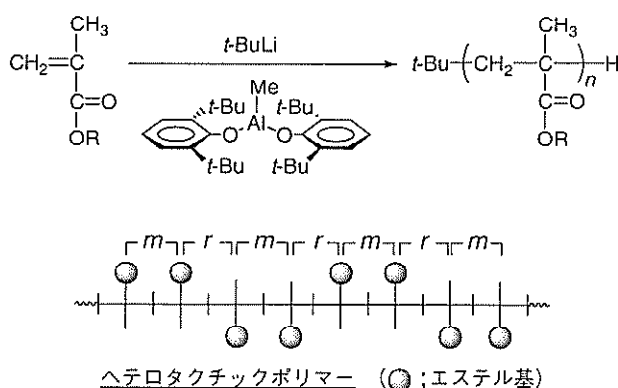


図1 メタクリル酸エステルのヘテロタクチックリビング重合



* Tatsuki KITAYAMA
1952年1月生
1975年大阪大学基礎工学部・合成化学
科卒業
現在、大阪大学・大学院基礎工学研究
科・物質創成専攻・機能物質化学領域、
教授、工学博士、高分子化学
TEL 06-6850-6230
FAX 06-6841-0104
E-Mail Kitayama@chem.es.osaka-
u.ac.jp

さて、このポリマーの末端の立体規則性は*m*なのか*r*なのかは、主鎖の立体構造からは推定できない。これまでで最も規則性の高いヘテロタクチックポリマーを与える条件は、*t*-BuLi/bis(2,6-di-*t*-butylphenoxy)methylaluminumによるトルエン中-95℃でのメタクリル酸アリルの重合で、ヘテロタ

クチック 3 連子の割合が96%に達する^[3]. この条件での重合を20%程度の低収率で止めて得られたオリゴマーの¹³C NMRスペクトル^[5]には, 開始剤由来の開始末端*t*-ブチル基(*t*-Bu)の吸収は大きく2つに分裂し, それぞれにはさらに細かい分裂がみられる(図2). これまでに得られている同じ末端基構造を有する立体規則性ポリマーのスペクトルとの比較から, 図中に示すように末端3連子の立体規則性による帰属ができる. 各ピークの強度比から, この重合の開始段階ではラセモ2連子(*r*)が90%の選択性で生成し, 続く2つめの2連子は逆にメゾ選択的に成長反応が進んでヘテロクチック3連子(*rm*)が優先的に生成することがわかる. このときのヘテロクチック選択性(*r*のあとに*m*ができる確率)は92%で, ポリマー鎖全体の立体規則性の解析から得られる平均値(98%)に比べるとまだ低く, ある程度の鎖長に達してはじめて高いヘテロクチック選択性が実現されることを示している.

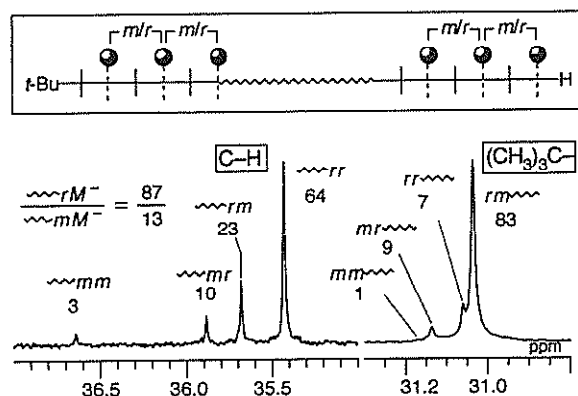


図2 ¹³C NMRによるヘテロクチックポリメタクリル酸アリルの末端の立体規則性の解析

一方, ポリマーの停止末端には, 重合系中に存在する末端がアニオンのリビングポリマーと重合反応を止める際にアルコールなどの反応で導入されるメチン基が存在する. その¹³C NMR信号には停止末端近傍の立体規則性に基づく分裂が観測され, 開始末端の解析と同様の方法で図2に示すように帰属される. この分析からは末端3連子の分率がわかるが, そのうち最後の2連子の立体配置は重合反応停止の際に決まるもので, 重合反応と結びつけて議論できるものではない. その1つ手前の2連子は, ポ

リマーがアニオンの状態であったときにすでに固定された末端2連子の分率, 言い換えれば二種類のアニオンの存在割合がわかる. 解析の結果は, 末端が*r*のアニオン($\sim\sim rM^-$)のほうが安定で優勢に存在していることを示している. ちなみに, アルコールによる停止反応でできる2連子の割合は, 重合反応終了後どれだけ時間をおいてからアルコールを加えるかに依存し, リビングアニオンの構造が時間とともに変化することを示唆している^[2].

メタクリル酸アリルのヘテロクチックオリゴマーを超臨界流体クロマトグラフィー(SFC)を用いて分析すると, 図3のように重合度分布に偶奇性が見られる. 実際に各重合度のオリゴマーを単離してその

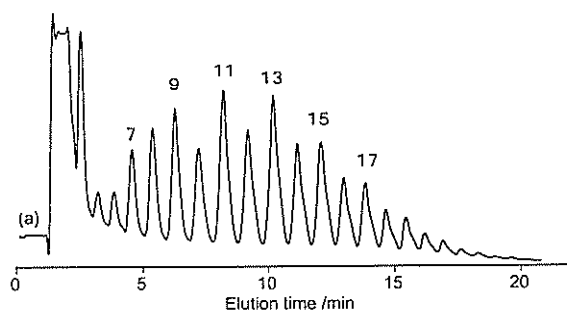
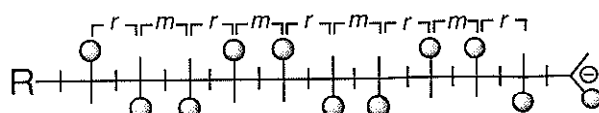


図3 メタクリル酸アリルのヘテロクチックオリゴマーのSFC分析-重合度分布の偶奇性

ヘテロクチック11量体アニオン



10量体アニオンの主たる立体規則性連鎖

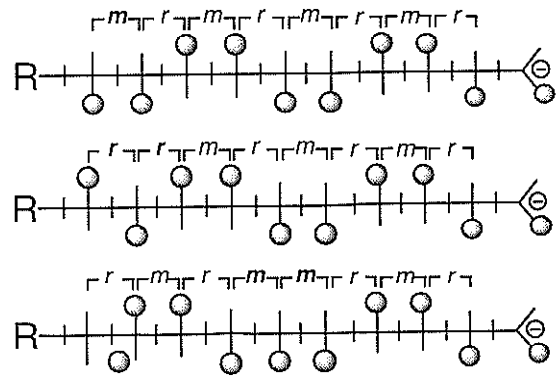


図4 ヘテロクチックオリゴマーアニオンの立体規則性連鎖と重合度の偶奇性

^{13}C NMRスペクトルを測定してみると、奇数重合度の方が偶数重合度のものに比べてスペクトルが単純で、より規則性が高い^[4,5]。先にも述べたようにこの重合反応は主に r で始まって、 m と r が交互に生成してヘテロタクチック連鎖を形成し、最後は r を前末端に持つアニオンが優勢に生成する。たとえば、11量体アニオンは図5に示す立体異性体が主成分であるのに対して、10量体では開始末端が m で始まったもの、ラセモで始まったが次が m にならずに r になったもの、鎖中で m の続く連鎖を含むものなど複数の異性体が可能なため、立体的に規則性の低いオリゴマーになる(図4)。重合度分布の偶奇性と立体規則性に関するこのような情報は、マスマスペクトルによる重合度分布の偶奇性の観察のみでは見出せないもので、実際に生成物を分けて取り出し、その構造を解析してはじめてわかることである。

3. オンライン SEC/NMR

高分子のクロマトグラフィーとして最も重要なサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)とNMRによる構造解析を直接リンクするオンラインSEC/NMRは、RIやUVなどの一般的なSECの検知器に比べると感度が低く、使用できる溶離液にも若干の制約があるが、得られる情報が極めて豊富な点では他に類をみない。特に750MHz NMRのような高磁場装置が検知器に用いられるようになり、SEC/NMRの性能は一段と向上した^[6]。

オンラインSEC/NMR法では、NMRで得られる高分子の構造情報の分子量依存性を、一回の測定でなおかつmg単位の少量の試料で得ることができる。共重合体の共重合組成の分子量依存性^[7,8]、立体規則性の分子量依存性^[9]、立体規則性PMMAの会合現象(ステレオコンプレックス形成)^[10]、末端基分析による分子量・分子量分布の直接測定^[6]などに利用されている。以下では重合反応に関する知見が得られる例として、共重合体の組成分布の解析を紹介する^[11]。

$t\text{-BuLi/bis(2,6-di-}t\text{-butylphenoxy)methylaluminum}$ によるトルエン中 -60°C でのメタクリル酸エチル(EMA)とアクリル酸 t -ブチル($t\text{-BuA}$)との共重合を行うと、重合反応は2段階で進行し、最初に $t\text{-BuA}$ が消費されたあとEMAの重合が進行する。反応が完全にリビングに進行すれば分子量分布の狭

いブロックポリマー、ポリEMA-*block*-ポリ($t\text{-BuA}$)が得られるはずである。重合時間6, 9, 12時間で得られた生成物のSEC/NMRデータの一例を図5に、各モノマー単位ごとのクロマトグラムとその和で表した全体のクロマトグラムで示す。6時間では $t\text{-BuA}$ の単独重合体に近く分子量分布の狭いポリマーが生成し、その後EMAが重合をはじめて、両方の単位を含むことより、高分子量のブロック共重合体が生成する様子がよくわかる。この条件ではポリ($t\text{-BuA}$)アニオンの約20%がブロック共重合体にまで成長を続けるのみで、生成物全体は2峰性の分布を示す。ただし、このときに成長しなかったポリ($t\text{-BuA}$)アニオンは失活したわけではなく、後半のEMAの重合が速すぎるために、すべてが再開始に使われなかっただけで、重合温度を上げるとポリ($t\text{-BuA}$)アニオンの活性が上がって、すべてがブロック共重合体に成長し、単峰性の分布を示すブロック共重合体が得られるようになる(図5d~f)。このようなモノマー選択的リビング共重合を用いると、PMMA-*block*-poly(n -butyl acrylate)-*block*-PMMAのようなABA-トリブロック共重合体の合成も可能である^[12]。この共重合体はゴム弾性を示す熱可塑性エラストマーとして利用できる。

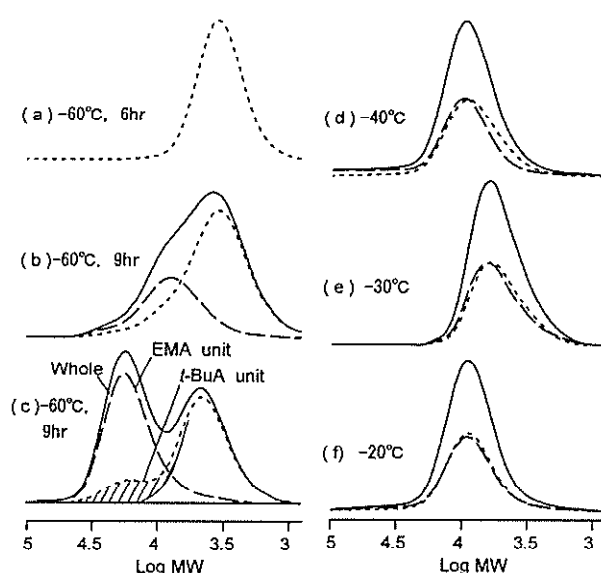


図5 メタクリル酸エチル(EMA)とアクリル酸 t -ブチル($t\text{-BuA}$)のアニオン共重合で得られる生成物のオンラインSEC/NMR分析

4. おわりに

高分子の構造には、立体規則性分布、共重合体のモノマー連鎖分布などの一分子中の構造的な不均一性に加えて、多数の成分からなるという分子間の分布がある。合成高分子の持つこのような構造の多重性を認識し、高分子構造のより精密な解析を通して高分子の本質に迫るには、分析法と分離法の両方の特徴を生かすことが重要であると考えられる。本稿では、分離してから分析する、あるいは、分離しながら分析する高分子のNMR解析を中心に紹介したが、最近ではNMRだけで分子の構造情報をそのサイズごとに分けて取り出せる拡散NMR(DOSY)が盛んになり、高分子試料にも適用されるようになってきた。この方法では、分離してしまうと失われるような情報、たとえば前述のPMMAのステレオコンプレックス形成をみるなど、状態分析につながる情報が得られる。重合反応の結果だけでなく、その過程も見えてくる可能性を秘めているのではないかと期待している。

文 献

- [1] T. Kitayama, T. Hirano, and K. Hatada, *Polym. J.*, **28**, 61 (1996)
- [2] T. Kitayama, T. Hirano, and K. Hatada, *Polym. J.*, **28**, 1110(1996)
- [3] T. Hirano, H. Yamaguchi, T. Kitayama, K. Hatada, *Polym. J.*, **30**, 767 (1998)
- [4] T. Hirano, J. Cao, T. Kitayama, K. Hatada, *Macromolecules*, **33**, 1926(2000)
- [5] T. Hirano, T. Kitayama, J. Cao, K. Hatada, *Polym. J.*, **32**, 961(2000)
- [6] K. Ute, R. Niimi, S. Hongo, and K. Hatada, *Polym. J.*, **30**, 439(1998).
- [7] K. Hatada, K. Ute, T. Kitayama, M. Yamamoto, T. Nishimura, and M. Kashiyama, *Polym. Bull.*, **21**, 489(1989).
- [8] K. Ute, R. Niimi, K. Hatada, A. C. Kolbert, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **5**, 47 (1999).
- [9] K. Hatada, K. Ute, T. Kitayama, T. Nishimura, M. Kashiyama, and N. Fujimoto, *Polym. Bull.*, **23**, 549 (1990).
- [10] K. Ute, R. Niimi, M. Matsunaga, K. Hatada, T. Kitayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3081(2001)
- [11] T. Kitayama, M. Tabuchi, and K. Hatada, *Polym. J.*, **32**, 796(2000)
- [12] T. Kitayama, M. Ogawa, and T. Kawauchi, *Polymer*, **44**, 5201(2003)

