

DSCによるビニルポリマー主鎖中のカテナン構造の評価 Evaluation of Catenane Linkage in Main Chain of Vinyl Polymers by DSC

○市川悟¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Satoru Ichikawa¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Catenane is compound that cyclic molecules are mechanically interlocked. [2]catenane consists of two cyclic molecules. The polymer including catenanes is expected as novel functional molecule by utilizing versatility of catenanes. However, there is hardly the report on physical properties of catenanes. In this study, we synthesized [2]catenane triblock copolymer by ATRP of vinyl monomers such as MMA, EMA and BMA using [2]catenane macroinitiator. Moreover, we evaluated catenane linkage in the main chain of vinyl polymers by differential scanning calorimetry (DSC).

1. 緒言

カテナンとは、環状分子同士が共有結合を介さずに鎖のように連結した化合物であり、環状分子が2つ連結したものを[2]カテナンという。環状分子同士は繋がってはいないものの離れないというユニークな構造をしているため、カテナン構造を持つポリマーは興味深い物性が発現することが予想されるが、物性に関する報告はほとんど無い。

我々はカテナン構造がポリマーの物性に与える影響を調査するために、[2]カテナンを単位構造に持つポリ[2]カテナンの合成を行ってきた^[1-3]が、これらの合成は逐次重合系で行われるため構造の制御が困難である。そこでリビング重合法である原子移動ラジカル重合(ATRP)に着目し、構造制御されたカテナン含有ポリマーを合成することを考えた。これはポリマー鎖中にカテナン構造を1ユニットしか持たないため、カテナン構造の効果をシンプルに評価する手法として期待できる。

本研究では、[2]カテナンをマクロ開始剤とした原子移動ラジカル重合(ATRP)により、[2]カテナンとガラス転移温度(T_g)の異なる、ビニルポリマーとのトリブロック共重合体を合成し、その示差走査熱量測定(DSC)によりカテナン構造が高分子鎖のマイクロブラウン(T_g)に与える影響について検討した。今回、[2]カテナンと共重合させたポリマーは、ポリメタクリル酸メチル(PMMA, $T_g=120^{\circ}\text{C}$ ^[4]), ポリメタクリル酸エチル(PEMA, $T_g=65^{\circ}\text{C}$ ^[4]) 及びポリメタクリル酸ブチル(PBMA, $T_g=20^{\circ}\text{C}$ ^[4])である。

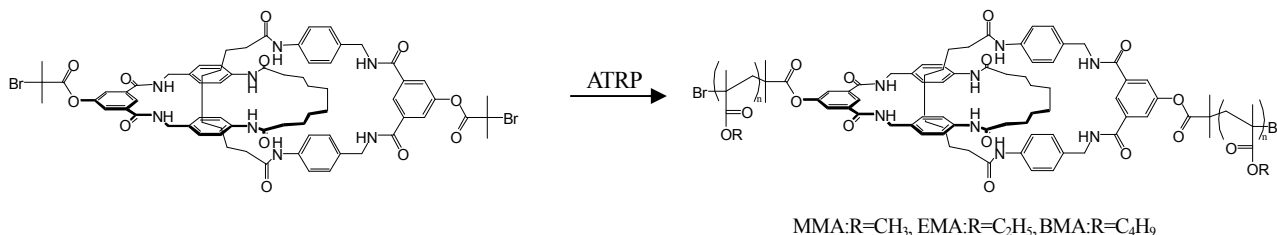
2. 実験

2. 1 マクロ開始剤の合成

5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチルを出発原料とし、ベンジル保護、加水分解により5-ベンジルオキシイソフタル酸を得た。これと4-アミノベンジルアミンのアミド化によりU字型ジアミンとし、続いてセバコイルジクロリドとの環化反応を行いBnO[2]カテナンを得た。さらにこの接触水素化によるベンジル基の脱保護、2-ブロモイソブチリルブロミドとのエステル化を行い両末端に臭素基を持つBr[2]カテナンを合成した。

2. 2 ATRPによる[2]カテナン-ビニルポリマートリブロック共重合体の合成

Br[2]カテナンをマクロ開始剤として、臭化銅(I)(CuBr), 2,2'-ビピリジン(2,2'-bpy)を加え、DMF 溶媒中でビニルモノマー(メタクリル酸メチル:MMA, メタクリル酸エチル:EMA またはメタクリル酸ブチル:BMA)との ATRP を 100°C で行い、[2]カテナン-ビニルポリマートリブロック共重合体を合成した。



Scheme 1 Synthesis of [2]Catenane-Vinyl Polymer Triblock Copolymer.

1 : 日大理工・院(前)・応化、Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 三栄興業、San-ei Kogyo Corp.

3 : 日大理工・教員・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

[2]カテナンとビニルモノマーの ATRP の条件及び結果を Table に示す。いずれの反応条件においても GPC においてマクロ開始剤のピークがほぼ消失し、狭い分子量分布のピークが高分子量側に現れたことから反応の進行を確認した。また、MMA との ATRP においては開始剤[I]とモノマー[M]の仕込みモル比を 1:100 から 1:1000 まで変化させることで最大で重量平均分子量(M_w)が 8.1×10^3 のポリマーが生成した。さらに、EMA 及び BMA との ATRP においても同様に仕込みモノマーを増加させると高分子量のポリマーが得られた。

Table ATRP of Vinyl Monomer Using [2]Catenane Macroinitiator.

Run	monomer	[I]/[M]	$M_{w, GPC}^{a)}$	$M_w/M_n^{a)}$	composition ratio ^{a)}
1	MMA	1/100	8700	1.46	3.9k-1k-3.9k
2	MMA	1/200	11000	1.34	5.0k-1k-5.0k
3	MMA	1/500	32000	1.66	15.5k-1k-15.5k
4	MMA	1/1000	81000	1.35	40.0k-1k-40.0k
5	EMA	1/100	6900	1.32	3.0k-1k-3.0k
6	EMA	1/200	12000	1.43	5.5k-1k-5.5k
7	EMA	1/500	23000	1.36	11.0k-1k-11.0k
8	BMA	1/100	11000	1.35	5.0k-1k-5.0k
9	BMA	1/200	21000	1.40	10.0k-1k-10.0k
10	BMA	1/500	42000	1.49	20.5k-1k-20.5k

a) Estimated by GPC (THF) based on Monodisperse PS Standard.

Fig.1 に Run 1, 2 及び 3 の条件で合成したポリマー(2Cate-PMMA)の DSC 曲線を示す。Run 1 の生成物の T_g は 124°C 付近、Run 2 及び 3 の生成物の T_g は 120°C 付近に現れた。市販品の単分散 PMMA の T_g は $M_w=2.7 \times 10^3$, 6.6×10^3 及び 2.1×10^4 でそれぞれ 80, 110 及び 130°C 付近であった。このことから、2Cate-PMMA では、PMMA ブロック鎖の分子量が低い場合においては単分散 PMMA に比べ T_g の値の上昇が見られるが、PMMA ブロック鎖の分子量を増加すると PMMA 固有の T_g に近づくことが予想される。

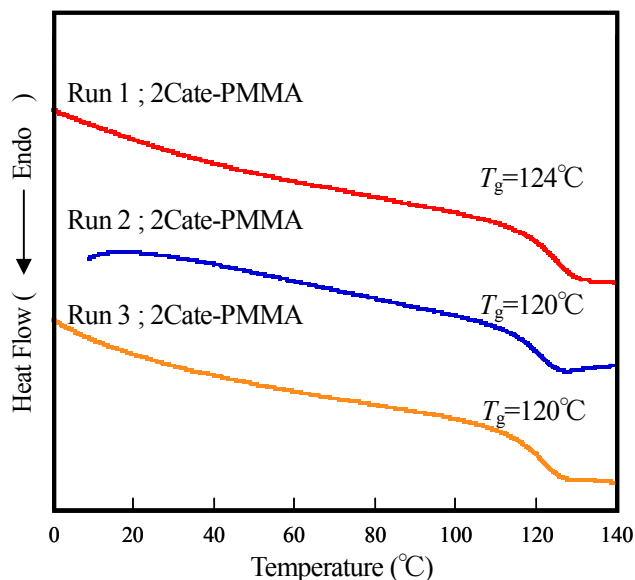


Fig.1 DSC Curves of 2Cate-PMMA.

Fig.2 に Run 5(2Cate-PEMA), Run 8(2Cate-PBMA)の条件で合成したポリマーの DSC 曲線を示す。Run 5 の 2Cate-PEMA の T_g は 86°C 付近、Run 8 の 2Cate-PBMA の T_g は 37°C 付近に現われた。PEMA 単体は T_g の平衡値($T_{g\infty}$)は 65°C, PBMA は $T_{g\infty}$ は 20°C であると報告されている^[4]。ポリマーブロック鎖の短いものにおいてはポリマー単体に比べ T_g がほぼ 20°C 上昇した。

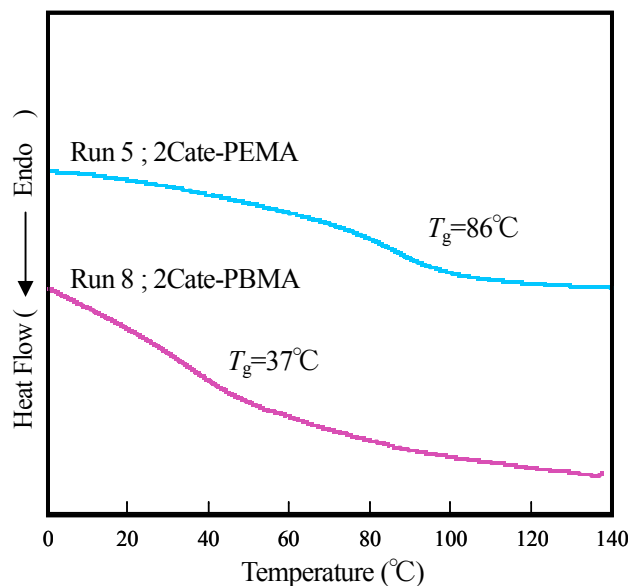


Fig.2 DSC Curves of 2Cate-PEMA and 2Cate-PBMA.

カテナン構造をビニルポリマーに導入することによって T_g が上昇した。これはカテナンを構成する環のかさ高さやカテナンの分子運動性が低くポリマー鎖の運動性を抑制したことによると考えられる。

4. 参考文献

[1]M.Yamazaki, et.al., Synthetic Communi. **38**, (4), 553-558, (2008)
 [2]M.Yamazaki, et. al., Koubunshi Ronbunshu, **65**, (7), 496-498, (2008)
 [3]T.Hagiwara, et. al., J. Res. Inst. Sci. Tech., Nihon Univ., 124, 13-21, (2011)
 [4]R.Pan, et. al., POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION J.Brandrup and E.H.Innergut Ed., John Wiley & Sons Inc. VI/394-396, (1989)