

N-7

空間結合がビニル高分子鎖のミクロブラウン運動に与える影響

Influence of Mechanical Bond on Micro-Brownian Motion of Macromolecular Chain

○鞠子尚¹, 佐々木大輔², 萩原俊紀², 星徹², 澤口孝志²*Sho Mariko¹, Daisuke Sasaki², Toshiki Hagiwara², Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi²

Abstract: Catenane is compound in which cyclic molecules have 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 few report on physical properties of catenanes. In this study, we synthesized [2]Catenane triblock copolymer by ATRP of vinyl monomers using *N*-methylated [2]Catenane as a macroinitiator. Moreover, we researched on the effect of interlocked linkages on micro-brownian motion of macromolecular chain.

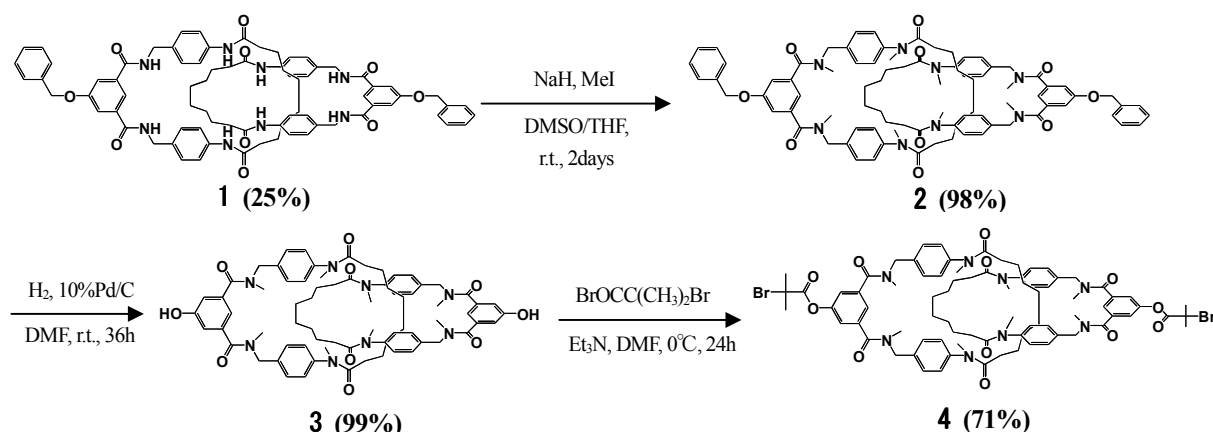
1. 緒言

カテナンとは環状の化合物が共有結合を介さずに鎖のように機械的に連結したものであり、環状化合物が2つ繋がったものを[2]カテナンという。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]カテナンを繰り返し単位構造に持つポリ[2]カテナンの合成を検討してきたが、これらの合成は逐次重合系であ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の合成を目指した。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。我々は現在まで分子内水素結合性の2級アミド型[2]カテナンをマクロ開始剤としたビニルポリマーの熱物性から、カテナン構造の変角、伸縮、あるいはねじれ運動などが120°C付近で顕著になると考察した。そこで運動性に影響を与えると考えられる、[2]カテナン分子内の水素結合の排除を計画した。

本研究では *N*-メチル化^[1]により、水素結合を排除した3級アミド型[2]カテナン(Me-[2]カテナン)をマクロ開始剤としたトリブロック共重合体を合成し、インターロック構造がビニルポリマーのミクロブラウン運動に与える効果を検討した。

2. 実験

①Me-[2]カテナンマクロ開始剤の合成

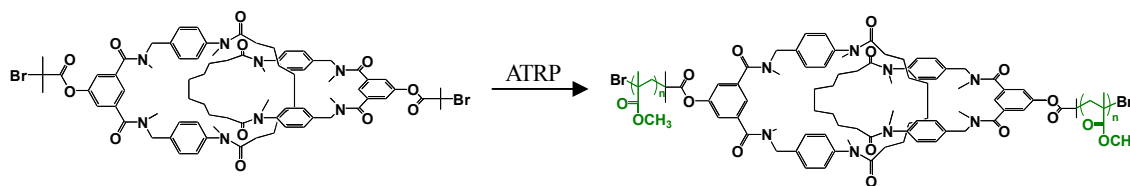


Scheme 1 Synthesis of Me-[2]catenane as a macroinitiator.

BnO イソフタル酸ジメチルを出発原料とし、多段階の反応により BnO[2]カテナン(1)を合成した。(1)の *N*-メチル化による水素結合の排除、接触水素化による脱ベンジル保護、さらに 2-ブロモイソ酪酸ブロミドとのエステル化反応により、Me-[2]カテナンマクロ開始剤を合成した。

1: 日大理工・院(前)・応化 2: 日大理工・教員・応化

②Me-[2]カテナン-ポリメタクリル酸メチルトリブロック共重合体の合成と熱物性



Scheme 2 Synthesis of Me-[2]catenane-(vinyl polymer) triblock copolymer.

Me-[2]カテナンをマクロ開始剤として、ビニルモノマー(メタクリル酸メチル:MMA)との ATRP をアルゴン雰囲気下、DMF 溶媒中、CuBr/bpy 触媒系で 80°C、5 時間行い、カテナン構造を持つビニルポリマーを合成し、示差走査熱量曲線(DSC)により T_g を評価した。

3. 結果・考察

Scheme 1 で合成した生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 1 に示す。全てのシグナルの帰属に加え、MALDI TOF MS 測定結果からも目的の化合物の分子量相当のピークを検出したことから 4 のマクロ開始剤の合成を確認した。

Scheme 2 の ATRP 法によるトリブロック共重合体の合成において、合成した生成物の GPC 曲線より、いずれのモノマー仕込み量においても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、モノマー仕込み量を変化させることでビニルポリマーブロック鎖の分子量の異なるポリマーが合成できることを確認した(Table 1)。

Fig. 2 は、PMMA ブロック鎖の分子量(M_w)に対する分子内水素結合性の 2 級アミド型[2]カテナン-PMMA トリブロック共重合体(2catePMMA)、N-メチル化を行った 3 級アミド型[2]カテナン-PMMA トリブロック共重合体(Me2catePMMA)及び ATRP により合成した PMMA ホモポリマーの T_g のプロットである。

2CatePMMA において、ブロック鎖長が短い領域ではホモポリマーに比べ高い T_g を示し、ポリマーブロック鎖長を増加させても分子量が 10 万程度まではほぼ一定値を示した。一方、Me2catePMMA おいて、ポリマー鎖長の短い領域では 2CatePMMA と比較して著しく T_g が低下し、その分子量依存性は PMMA ホモポリマーと同様の傾向を示した。これらの結果は、カテナン構造中の水素結合性部位の有無による効果と考えられる。

4. 参考文献

[1]Nobuhiro Watanabe, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 149-155 (2001)

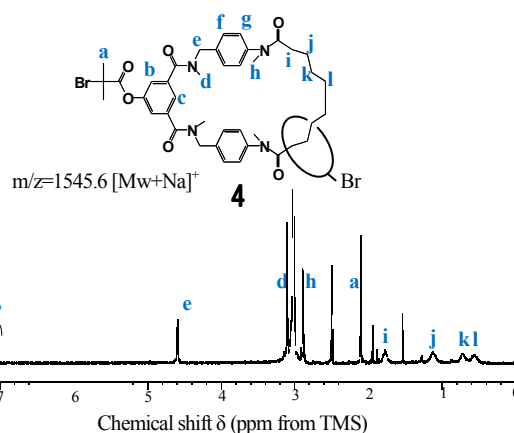


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 4 at 120°C (400MHz, DMSO- d_6)

Table 1 ATRP of Vinyl Polymers Using Me[2]Catenane Macroinitiator

Run	monomer	[M]/[I]/[L]/[CuBr]	$^1M_{n/GPC}$	$^1M_{w/GPC}$	$^1M_w/M_n$
1	MMA	100/1/8/4	5500	8000	1.47
2	MMA	200/1/8/4	14000	21000	1.51
3	MMA	500/1/8/4	38000	55000	1.43
4	MMA	750/1/8/4	61000	84000	1.38

Polymerization Conditions: Me[2]catenane=0.02mmol, DMF=500 μl ,
1): Estimated by GPC (THF) based on Monodisperse PS Standard.

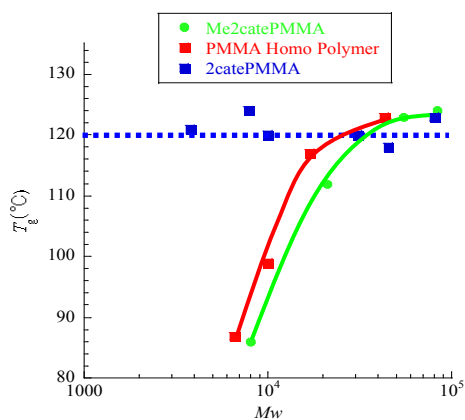


Fig. 2 Plot of T_g of 2catePMMA, Me2catePMMA and PMMA Homo Polymer by ATRP vs. M_w of dealing with each PMMA block chain.