

N-26

高 T_g ポリメタクリレートとカテナンのトリブロック共重合体の合成と物性 Synthesis and Properties of Novel Catenane Triblock Copolymers with High- T_g Polymethacrylates

○島原翔¹, 近藤駿平², 佐々木大輔³, 星徹⁴, 萩原俊紀⁴, 澤口孝志⁴*Sho Shimabara¹, Shunpei Kondo², Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract : [2]Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two cyclic moieties. The polymers including catenanes are expected as novel functional materials because of rotatability of the catenane structure. In our previous work, low- T_g polymethacrylate-[2]catenane triblock copolymers were synthesized by ATRP of methacrylates and [2]catenane macroinitiator. In this presentation, syntheses of novel [2]catenane triblock copolymers having high- T_g polymethacrylate chain for investigating the mobility of the catenane structure are reported.

1. 緒言

カテナンとは、大環状分子同士がインターロックし、共有結合を介さずに連結した構造をもつ化合物である。このカテナンを高分子鎖中に導入することで、従来の鎖状高分子に比べて運動性が向上することによる熱物性、機械特性の変化といった興味深い物性が発現することが期待されている。しかし、未だ物性に明確な変化が認められたという報告はない。我々は高分子鎖中のカテナン構造の挙動を明らかにするために、[2]カテナンをマクロ開始剤とする、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を行うことで、ビニルポリマーブロック鎖長が制御され、[2]カテナンが 1 ユニットのみに含有されたトリブロック共重合体を合成し、その物性を調査してきた。その結果、これまでに分子内水素結合性の 2 級アミド型 [2]カテナンを含有するトリブロック共重合体のガラス転移温度(T_g)の測定から、カテナン構造の運動が 120 °C 付近で顕著になることが示された。

しかし、これまで測定されてきたものはいずれも T_g が 120°C 以下のポリメタクリレートとカテナンのトリブロック共重合体であり、 T_g が 120°C 以上のポリメタクリレートを用いても同様の運動が観察されるのかを確認する必要がある。そこで本研究では、高 T_g ポリメタクリレートとカテナンのトリブロック共重合体を合成し、その物性を調査する。



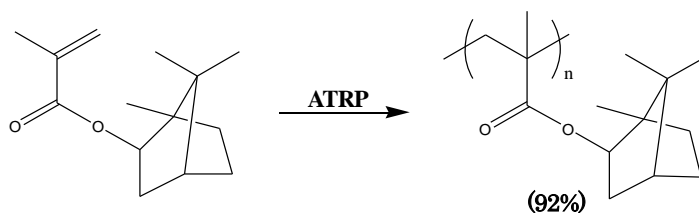
2. 実験

① マクロ開始剤 (Br[2]カテナン) の合成

ベンジルオキシ基を有する U 字型ジアミンとセバコイルジクロリドとの環化反応をクロロホルム溶媒中で行い、ベンジルオキシ [2]カテナンを得た。続いて接触水素化によるベンジル基の脱保護、2-ブロモイソ酪酸ブロミドを使ったエステル化を行い、両末端に臭素原子を持つ Br[2]カテナンを合成した。

② ATRP による PIBMA (ポリメタクリル酸イソボルニル) の合成 (T_g : 190°C¹⁾)

シュレンク管に臭化銅 (I) を加え、脱気を行った。これに MEK, IBMA (メタクリル酸イソボルニル), PMDETA, 2-ブロモイソ酪酸メチルの順で加えた。80 °C で 2 時間攪拌後、反応溶液に過剰量の THF を加え、メタノールを用いて再沈殿し、吸引濾過により目的物を得た。

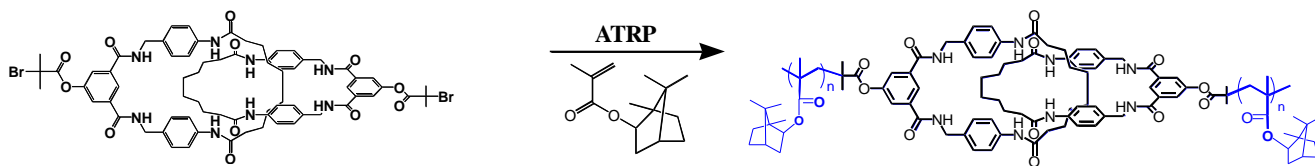


Scheme 1 Synthesis of Poly(isobornyl methacrylate)

1: 日大理工・学部・応化、Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・院 (前)・応化、Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3: 三栄興業、San-ei Kogyo Corp. 4: 日大理工・教員・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ.

③ ATRP によるポリメタクリル酸イソボルニル/カテナン共重合体の合成

シュレンク管にマクロ開始剤, 臭化銅 (I) を加え, 脱気を行った. これに MEK, IBMA, PMDETA の順で加えた. 80 °C で 5 時間攪拌後, 反応溶液に過剰量の THF を加え, メタノールを用いて再沈殿し, 吸引濾過により目的物を得た.

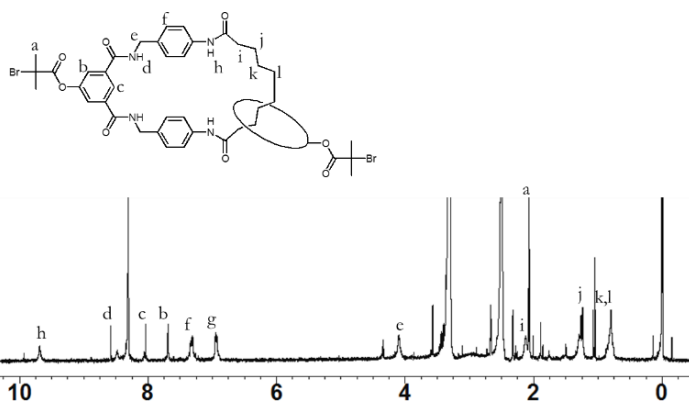


Scheme 2 Synthesis of PIBMA/Catenane Triblock Copolymer

3. 結果・考察

① マクロ開始剤 (Br[2]カテナン) の合成

合成した Br[2]カテナンの ¹H-NMR スペクトルを Fig.1 に示す. 新たに 2-プロモイソ酪酸ブロミドのメチル基のプロトンに由来するシグナル **a** が 2.1ppm 付近に現れた. また, エステル化によりベンゼン環のプロトンに由来するシグナル **b** 及び **c** が低磁場シフトした. これらのことから, Br[2]カテナンの合成を確認した.



Chemical Shift δ (ppm from TMS)
Fig.1 ¹H-NMR Spectrum of Br[2]Catenane (400MHz, DMSO-*d*₆)

② PIBMA の合成

ポリメタクリル酸イソボルニル/カテナン共重合体の合成に先立って, T_g の比較を行うための PIBMA の合成を行った. GPC 測定結果を Fig2 に示す. これより, 目的となる分子量のポリマーが得られたことが明らかになった. また, DSC 測定結果 (Fig3) より, 分子量が大きくなるにつれ, T_g が上昇し文献値の 190°C と一致していることが確認された.

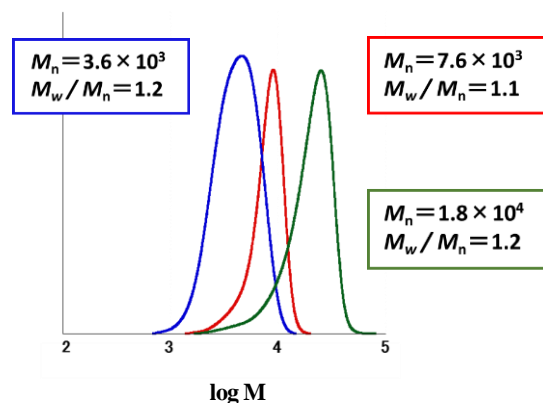


Fig2 GPC Curves of Poly(isobornyl methacrylate)

③ ポリメタクリル酸イソボルニル/カテナン共重合体の合成

比較対象となる PIBMA の合成に続いて, ポリメタクリル酸イソボルニル/カテナン共重合体の合成を行った. その結果については当日報告する.

【参考文献】

- 1) C.C.Cypcar et al, *Macromolecules*,29,8954-8959(1996)

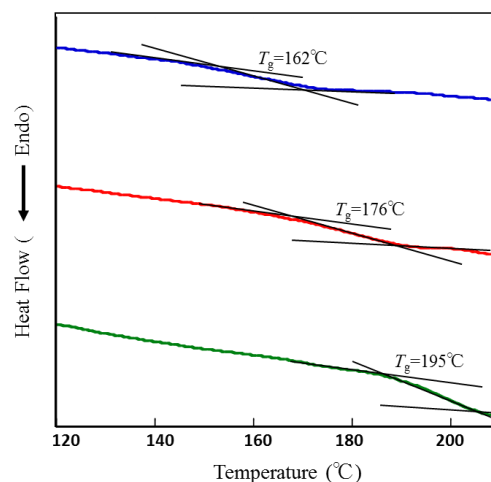


Fig3 DSC Curves (2nd Heating) of Poly(isobornyl methacrylate)