

# ● Y型-A<sub>2</sub>Bブロックポリマーの合成とその特性

アクリル事業部 高分子材料研究所 中村 賢一

ベンゼン環の1、3、5位に一つのリビングカチオン重合開始点と二つのリビングラジカル重合開始点を導入したマルチ開始剤(R<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-Init)を設計し、これを用いて両重合を行うことで、より明確なY型構造を有するA<sub>2</sub>Bブロックポリマーを合成した。ここではカチオン重合性のモノマーとして、疎水性・ソフトセグメントとなるイソブチルビニルエーテル(IBVE)を、ラジカル重合性モノマーとして、ハードセグメントとなるメタクリル酸メチル(MMA)、親水性セグメントとなるポリエチレングリコールメタクリレート(PEGMA)を用いて、A<sub>2</sub>B-Y型ブロックポリマーを合成した。

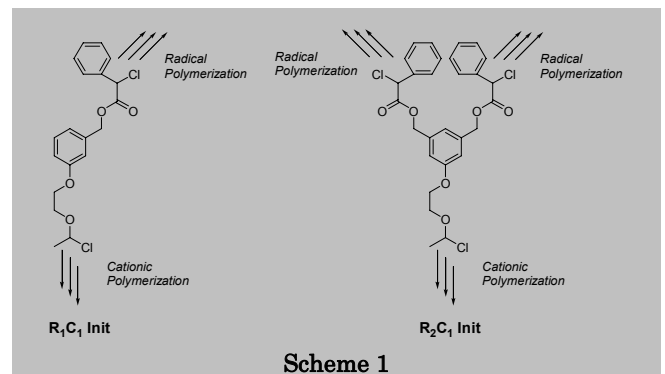
Y型に基づく物性を粘弾性、小角X線散乱(SAXS)および動的光散乱(DLS)測定により評価した。Y型-A<sub>2</sub>Bブロックポリマーは同組成のAB-ジブロックポリマーと比較して、秩序無秩序転移温度(Order-Disorder-Transition Temperature, ODT)が低いこと、ゴム領域の弾性率が高くなること、および、メタノール中のミセル粒径が小さいことを確認した。

## 1 緒言

ブロックポリマーは、その一次構造に基づいて自己組織化し、様々な高次構造を形成する。形成される微細構造は、熱可塑性エラストマー、相溶化剤、分散剤、情報記憶材料、ドラッグデリバリーシステムなど種々の機能性材料の物性、機能の基盤となるため、構造の明確なブロックポリマーの合成は非常に重要となる。ブロックポリマーはリビング重合を用いモノマーを段階的に添加することで合成されるが、近年、アニオン重合、カチオン重合だけでなく、ラジカル重合でもリビング重合が達成され<sup>1)~4)</sup>、多種多様なブロックポリマーの合成が可能となってきた。

さらに進んだブロックポリマーの合成方法として、種類の異なるリビング重合の組み合わせが注目されている。この方法では、従来にない組み合わせのブロックポリマーが合成できるのみならず、構造の複雑なブロックポリマーの精密合成が期待できる。例えば、カップリング法<sup>5),6)</sup>や末端変換法<sup>7),8)</sup>による合成法が報告されているが、簡便により幅広い構造設計を可能にする方法として、異なるリビング重合系の開始点を同一分子内に複数有するヘテロファンクショナル開始剤を用いる方法が注目されている<sup>7)~9)</sup>。本研究では「ルイス酸によるリビングカチオン重合<sup>10)</sup>」と「遷移金属錯体によるリビングラジカル重合<sup>11)</sup>」の組み合わせによる新規ブロック共重合体の合成を検討した。両者のリビング重合は、多様な適用モノマー種による多種のポリマーが合成できるのみならず、それぞれの重合に適した炭素-ハロゲン結合を、それぞれの触媒で“選択的”に活性化できるため、両重合開始点を同一分子内に組み込むことさえできれば、簡便に多種多様なブロックポリマーを合成できると考えられる。そこでヘテ

ロファンクショナル開始剤として、一つのリビングカチオン重合開始点と二つのリビングラジカル重合開始点の導入を試み、さらに、生成ポリマーに“Y型”という形を付与するために、ベンゼン環の1-, 3-, 5-位にそれらの開始点を導入した(R<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-Init; Scheme 1)。このような開始剤から合成されるA<sub>2</sub>B-Y型ブロックポリマー<sup>7),9),12)</sup>は特徴的なマイクロ相分離構造<sup>13)~15)</sup>やミセル挙動<sup>16)~18)</sup>を示すことが理論的および実験的に報告されており、興味深い分岐トリブロックポリマーである。ここではカチオン重合性モノマーとして、疎水性・ソフトセグメントとなるイソブチルビニルエーテル(IBVE)を、ラジカル重合性モノマーとして、ハードセグメントとなるメタクリル酸メチル(MMA)、親水性セグメントとなるポリエチレングリコールメタクリレート(PEGMA)を用い、構造の明確なA<sub>2</sub>B-Y型ブロックポリマーを合成した。さらに物性については、二官能性開始剤R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>-Init (Scheme 1)を用いて得られる同組成のAB-ジブロックポリマーと比較することで評価した。PMMAを含むブロックポリマーについては、粘弾性、小角X線散乱(SAXS)測定から固体物性を、PEGMAを含むブロックポリマーについては動的光散乱(DLS)測定から溶液物性を評価した。



## 2 実験

### 2-1. 原料

5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル(Aldrich; 純度>99%)、3-ヒドロキシベンジルアルコール(Aldrich; 純度>99%)、水素化リチウムアルミニウム(Wako)、クロロエチルビニルエーテル(東京化成工業; 純度>97%)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド(東京化成工業; 純度>98%)、水酸化ナトリウム(Wako; 純度>96%)はそのまま使用した。 $\alpha$ -クロロフェニルアセチルクロリド(Aldrich; 純度>90%)は減圧蒸留したものを使用した。トリエチルアミンは水素化カルシウムで脱水した後、常圧で蒸留したものを使用した。THF(Wako; 純度>99.5%)はそのまま使用した。塩化メチレンは使用前に精製カラム<sup>19)</sup>を通したものを使用した。四塩化スズ(Wako; 純度>97%)は減圧蒸留したものを使用した。テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロリド(東京化成工業; 純度>99%)は減圧乾燥後そのまま使用した。IBVE(東京化成工業; 純度>99%)は10wt%水酸化ナトリウムで洗浄し、使用前に二回蒸留したものを使用した。MMA(東京化成工業; purity>99%)は使用前に二回蒸留したものを使用した。PEGMA(Aldrich; 平均 $M_n$ ~300)は開始剤除去カラム(Aldrich)を通し、使用前に減圧脱気したものを使用した。ルテニウムインデニル触媒[Ru(Ind)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Strem, 純度>98%)はそのまま使用し、グローブボックスの中で扱った。*n*-トリブチルアミン(東京化成工業; 純度>98%)は使用前に窒素で15分間バブリングしたものを使用した。*n*-ヘキサン(IBVEのGC内部標準物質)、トルエン(重合溶媒)は使用前に精製カラムを通したものを使用した。*n*-オクタン(MMAのGC内部標準物質)は使用前に二回蒸留したものを使用した。

### 2-2. 化合物1の合成<sup>20)</sup>

2Lのフラスコに水素化リチウムアルミニウム(22.8g, 0.6mol)のTHF(500ml)溶液を仕込み、氷浴で冷却した。この溶液に5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル(42.0g, 0.2mol)のTHF(500ml)溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、12時間加熱還流した。再び氷浴で冷却して、10%硫酸を水素の発生が収まるまでゆっくり加えた。析出した塩分をろ過し、THFで洗浄して、ろ液は溶媒留去した。残渣はTHFで再溶解して無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、ろ過後、再び溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム/メタノール=5/1)で精製して、中間化合物1(27.8g, 90%)を得た。

### 2-3. 化合物2の合成<sup>21)</sup>

200mlのナスフラスコに1(27.0g, 0.175mol)を48%水酸化カリウム水溶液(水酸化カリウム: 11.8g, 0.21mol)で溶解し

たものを仕込み、クロロエチルビニルエーテル(26.7ml, 0.26mol)と層間移動触媒としてテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド(1.13g, 3.5mmol)を加えて、激しく攪拌しながら、16時間加熱還流した。蒸留水(100ml)を加えて析出した塩分を溶解し、分液漏斗に移して塩化メチレンで3回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム/メタノール=100/3)で精製して、中間化合物2(16.8g, 43%)を得た。

### 2-4. 化合物3の合成<sup>22)</sup>

500mlのフラスコに2(2.54g, 11.3mmol)、トリエチルアミン(4.12ml, 34.0mmol)のTHF(100ml)溶液を仕込み、氷浴で冷却した。この溶液に $\alpha$ -クロロフェニルアセチルクロリド(3.4mol, 21.5mmol)を滴下漏斗により滴下した。滴下終了後、3時間室温で反応した。蒸留水(100ml)を加え、反応を停止させ、分液漏斗に移して塩化メチレンで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム)で精製して、中間化合物3(5.0g, 88%)を得た。

### 2-5. 3のHCl付加

3(4.90g, 9.25mmol)を200mMの塩化メチレン溶液に調整した。その溶液に-78°C、1.5時間、HClガスをバブリングした<sup>23)</sup>。反応系中の過剰のHClは-78°Cおよび0°Cでそれぞれ30分、窒素をバブリングすることにより除去し、目的化合物(4: R<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-Init)を得た。

### 2-6. R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>-Initの合成

R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>-Initは、3-ヒドロキシベンジルアルコールを出発原料として、2-3~2-5に準じて合成した。

### 2-7. IBVEのリビングカチオン重合

重合はアルゴン雰囲気下で、ベーキングした三方コック付シュレンク管中で行った。モノマーと開始剤(R<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-Init)もしくはR<sub>1</sub>C<sub>1</sub>-Init)のトルエン溶液に先に調整した四塩化スズのトルエン溶液を注入することによって重合を開始した。重合系にアンモニア性メタノールを注入することにより重合を停止した。重合率はGC測定(内部標準: ヘキサン)により決定した。重合停止した反応液を10%塩酸水溶液×3回+10%水酸化ナトリウム水溶液×1回+水×2回で洗うことによりPIBVEマクロ開始剤を得た。

### 2-8. MMAのリビングラジカル重合

重合はアルゴン雰囲気下で、ベーキングした三方コック付シュレンク管中もしくは封管した試験管中で行った。50mlナ

スフラスコに **2-7** で得た PIBVE マクロ開始剤、MMA、錯体、添加剤等のトルエン溶液を調整した。調整後すぐに、試験管に小分けし、封管し、80℃のオイルバス中に浸すことにより重合を開始した。重合系をドライアイスメタノール(-78℃)に浸すことにより重合を停止した。重合率はGC測定(内部標準：*m*-オクタン)により決定した。重合停止した反応液をトルエンで希釈し、吸着剤(Kyowaad-2000G-7)を加え激しく攪拌することで金属化合物を除去し、吸着剤をろ過した。ろ液の溶媒を留去し、室温で一晩真空乾燥することで PIBVE と PMMA のブロックポリマーを得た。

### 2-9. 各ブロック鎖の切断<sup>24)</sup>

50mlのナスフラスコにポリマー(0.2g)のTHF(10ml)溶液を仕込み、ナトリウムメトキサイド(13.8mg, 0.25mol)のTHF/メタノール(5ml/0.3ml)溶液を加えた。この溶液を70℃のオイルバスに浸し、4日間加熱還流した。反応後、反応溶液の溶媒を留去し、残渣を酢酸エチルに溶解し、10%塩酸水溶液および水で洗浄し、切断された PIBVE と PMMA を得た。これら混合物は PIBVE と PMMA の溶解性の違いを利用し、ヘキサンで PIBVE を抽出することで分離した。

### 2-10. 測定

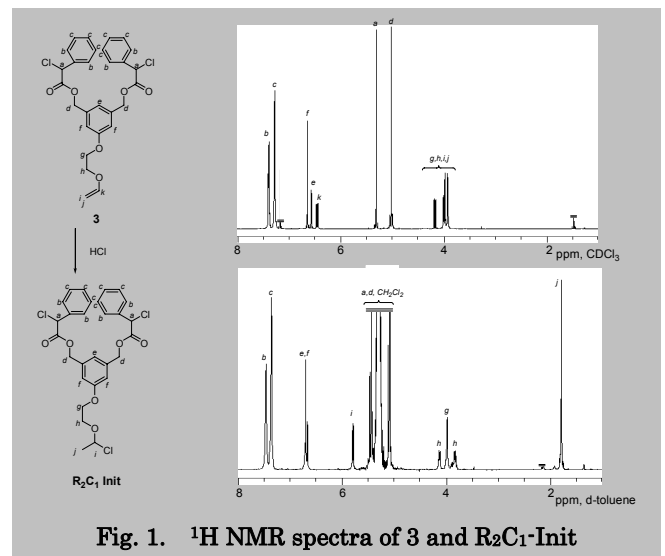
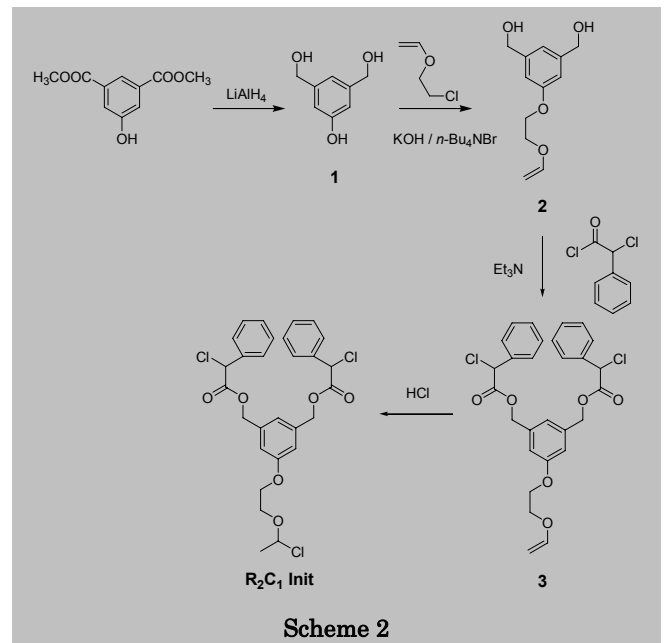
SEC測定は、ポリスチレンゲルカラムとして Shodex K-805L (exclusion limit =  $5 \times 10^6$ ; pore size = 20-1000 Å; 0.8cm i.d.  $\times$  30cm)、RI検出器として Jasco RI-930、UV検出器として Jasco UV (波長: 256nm) を用いて溶離液: クロロホルム、流速: 1 ml/min、温度: 40℃ でおこなった。<sup>1</sup>H-NMR測定は、JEOL JNM-LA500 spectrometer (500.16MHz) を用いて、重溶媒を重クロロホルムとし、25℃で行った。DSC測定は、TA Instruments Q100を用いて、150℃で10分間熱処理後、低温から昇温速度 20℃/minで行った。粘弾性測定は、VAR-50 Viscoanalyser (Reologica Inst. A.B)を用いて、昇温速度 2℃/min、周波数 1 Hz、パラレルプレート (8 mm  $\phi$ ) でおこなった。SAXS測定は、自作の装置を用いておこなった。装置詳細については他報に記す<sup>25)</sup>。測定は各温度に30分熱処理してからおこなった。DLS測定はPhotal DLS-7000 (大塚電子)を用いて、溶液濃度 1 wt% もしくは 2 wt% で、20℃でおこなった。測定角度は 60°、75°、90°、105°でおこなった。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 3官能開始剤( $R_2C_1$ -Init)の合成

$R_2C_1$ -InitはScheme 2に示すように還元、エーテル/エステル化、HCl付加の反応により合成した。この開始剤は、ベンゼン環の1-, 3-, 5-位に二つのリビングラジカル重合開始点と一つのリビングカチオン重合開始点を有しており、構造が

明確なY型ブロックポリマーが合成できることが期待できる。 $R_2C_1$ -Initの構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した(Fig. 1)。

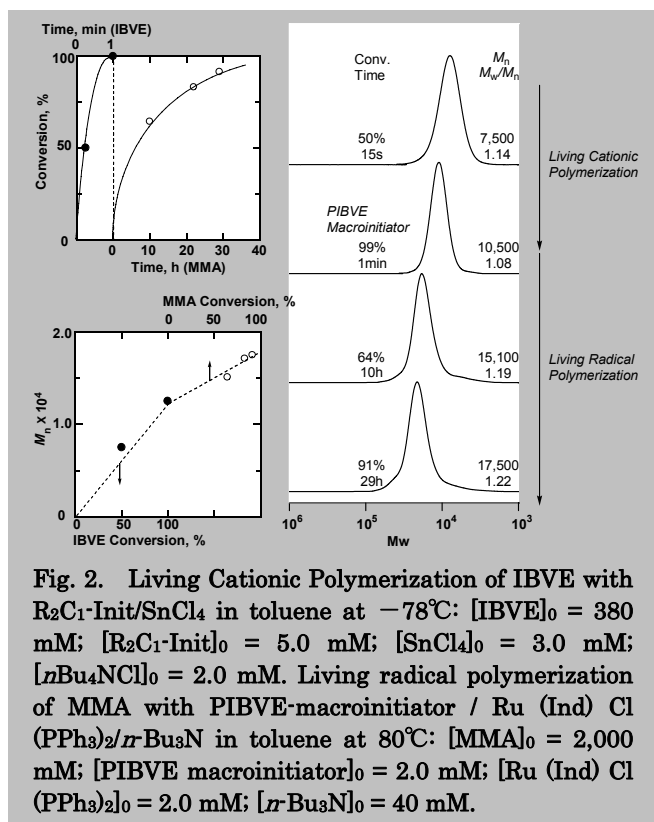
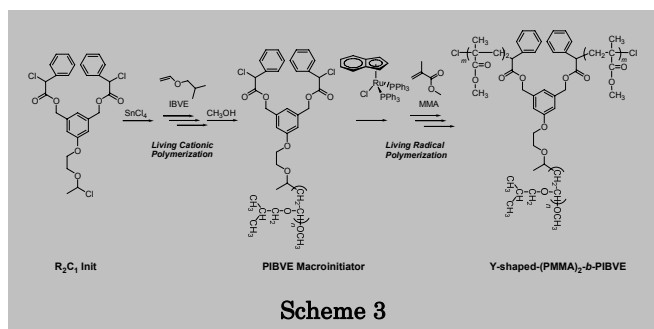


### 3-2. リビングカチオン/ラジカル重合による Y型 (PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEの合成

$R_2C_1$ -Initを用いて、IBVEのリビングカチオン重合をおこない、得られた PIBVE をマクロ開始剤として、MMA のリビングラジカル重合をおこなった。リビングカチオン重合をリビングラジカル重合より先におこなったのは、前者は他ポリマー鎖の官能基(エステル基など)により重合阻害されやすく、また、後者は比較的それら官能基に対して重合阻害されにくいためである。

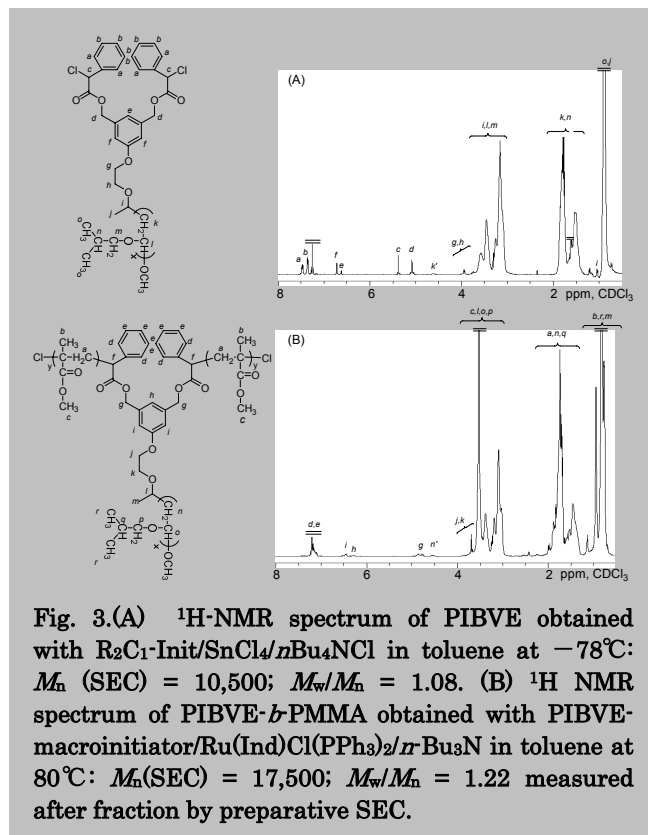
リビングカチオン重合は、四塩化スズ/テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロリドを活性化剤として用い、-78℃、塩化メチレン中でおこなった。1分でIBVEの重合率は99%まで達し、分子量分布 *MWD* が 1.10 と分子量の制御された PIBVE が

得られた。リビングラジカル重合は、 $\text{Ru}(\text{Ind})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 、アミン添加剤(トリブチルアミン)を用いて、 $80^\circ\text{C}$ 、トルエン中でおこなった(Scheme 3)。29時間でMMAの重合率は91%まで達した。数平均分子量 $M_n$ はモノマーの重合率に比例して増加し、理論値とほぼ一致した。またSEC曲線は重合率に対して単峰性を保ちながら高分子量側にシフトし、MWDは狭いままであった( $M_w/M_n=1.22$ ) (Fig. 2)。



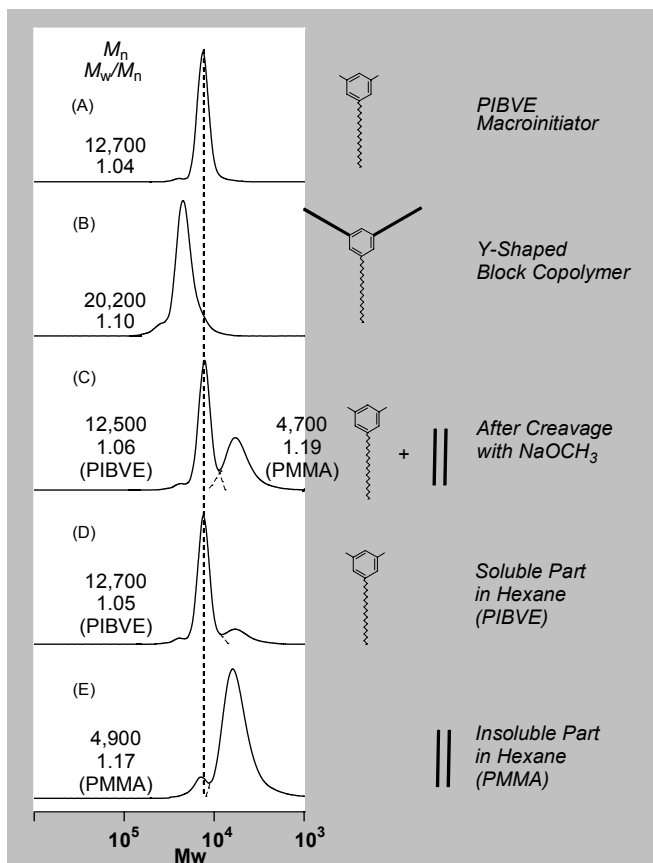
次に得られたPIBAマクロ開始剤の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをFig. 3(A)に示した。ラジカル重合開始点に由来する $\alpha$ 末端ピーク(c)に対する主鎖に由来するピーク(l, m)の強度比から試料の $M_n$ (NMR)を算出したところ( $M_n(\text{NMR})=10,000$ )、SECにより求めた値とほぼ一致した( $M_n(\text{SEC})=10,500$ )。このことから、リビングカチオン重合および重合後の精製により、リビングラジカル重合開始点は分解していないことを確認した。MMAをブロック共重合したブロックポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをFig. 3(B)に示した。PIBVEに加え、MMAユニットに由来するピークが観察された。Fig. 3(A)で観察され

たベンゼン環/エステル基間のメチンプロトン(c)が、Fig. 3(B)では消失したことから、MMAがPIBVEマクロ開始剤から開始したことを確認できた。



### 3-3. Y型-(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBAの切断

合成したY型-(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEの更なる構造を確認するため、ナトリウムメトキシドを用いて(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVE ( $M_n=17,500$ ;  $M_w/M_n=1.22$ ; PMMA/PIBVE=43/57)の各ブロック鎖の切断を試みた。切断するための化合物としてナトリウムメトキシドを用いたのは、他のエステル基を切断してもPMMAのメチルエステルは維持されるためである<sup>24</sup>)。PMMAとPIBVE混合物はヘキサン抽出により分離した。(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEを切断して得られたPIBVE( $M_n=12,700$ 、 $M_w/M_n=1.05$ 、curve(d) in Fig. 4)は、PIBVEマクロ開始剤の分子量( $M_n=12,700$ 、 $M_w/M_n=1.04$ 、curve(a) in Fig. 4)と一致した。またPMMAの分子量は単峰性( $M_w/M_n=1.17$ )であり、(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEを切断して得られた二つのPMMA鎖とPIBVE鎖の分子量の和は(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEの分子量とほぼ一致した。このように各ブロック鎖を切断する実験により、合成したブロックポリマーは明確な“Y型”であることが確認できた。



**Fig. 4.** SEC analysis of the polymers obtained in block chain cleavage experiments: (A) PIBVE obtained with  $R_2C_1\text{-Init/SnCl}_4$  in toluene at  $-78^\circ\text{C}$ ; (B) PIBVE-*b*-PMMA obtained with PIBVE-macroinitiator/ $Ru(\text{Ind})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{r-Bu}_3\text{N}$  in toluene at  $80^\circ\text{C}$ ; (C) The polymer obtained after cleavage reaction with sodium methoxide for 4 days at  $70^\circ\text{C}$ ; (D) PIBVE obtained after cleavage reaction and extraction with hexane; (E) PMMA obtained after cleavage and insoluble part in Hexane.

### 3-4. Y型-(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEの固体物性

仕込み比と重合率を制御することにより、様々な組成のY型-A<sub>2</sub>Bブロックポリマーを合成し、さらにY型に基づく固体物性を評価するため、 $R_1C_1\text{-Init}$ から同組成のAB-ジブロックポリマーを合成し、その固体物性を評価した。合成したブロックポリマーの分子特性およびガラス転移温度( $T_g$ )をTable 1に示した。

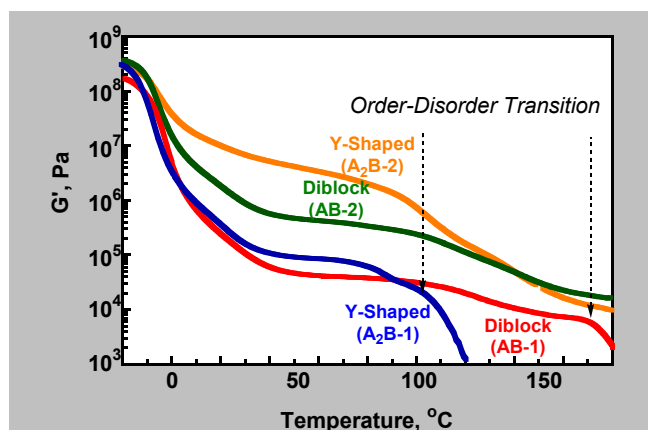
**Table 1.** A<sub>2</sub>B and AB Block Copolymers of MMA and IBVE

Sample	$M_n$ ( $M_w/M_n$ ) <sup>*1</sup>	PMMA/PIBVE (mol) <sup>*2</sup>	$T_g$ (°C) <sup>*3</sup>
Diblock (AB-1)	13,500 (1.12)	24/76	-18, 72
Y-Shaped (A <sub>2</sub> B-1)	14,800 (1.10)	24/76	-21, 70
Diblock (AB-2)	16,600 (1.08)	43/57	-18, 94
Y-Shaped (A <sub>2</sub> B-2)	18,400 (1.12)	43/57	-17, 94

<sup>\*1</sup> SEC    <sup>\*2</sup> NMR    <sup>\*3</sup> DSC

すべての場合で、 $T_g$ は各ブロック鎖のホモポリマーの $T_g$ とほぼ一致し、マイクロ相分離構造を形成していると考えられる。

ブロックポリマーの固体物性は粘弾性測定およびSAXS測定から評価した。粘弾性測定から求めた貯蔵弾性率の温度依存性をFig. 5に示した。まず、PMMA/PIBVE=24/76においてY型ブロックポリマーは、貯蔵弾性率が急激に低下する温度、つまり無秩序状態になる温度(ODT)が低くなり、両セグメントが相溶しやすいことが示された(A<sub>2</sub>B-1 vs. AB-1)。これは3つのブロック鎖がベンゼン環に拘束されていることによると考えられる<sup>14)</sup>。またPMMA/PIBVE=43/57において、Y型ブロックポリマーは、各ブロック鎖の $T_g$ 間における貯蔵弾性率が明らかに高くなった(A<sub>2</sub>B-2 vs. AB-2)。



**Fig. 5.** Temperature dependence of the storage moduli ( $G'$ ) at 1 Hz for the PMMA-*b*-PIBVEs and (PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEs. Polymerization conditions and characterization: See Table 1

そこで、ジブロックポリマー(AB-2)とY型ブロックポリマー(A<sub>2</sub>B-2)のモルロジーを評価するため、 $60^\circ\text{C}$ でSAXS測定をおこなった(Fig. 6)。各ピークの散乱ベクトルの比からどちらのブロックポリマーもシリンダー構造であることがわかった。興味深いことに、Y型ブロックポリマー(A<sub>2</sub>B-2)のPMMA鎖はジブロックポリマーに比べて半分であるにもかかわらず、一次ピークの散乱ベクトルから求められるマイクロドメインの間隔がほぼ同じであった(約23nm)。このことからY型ブロックポリマーのPMMA鎖はジブロックポリマーに比べてジャンクションポイントが込み入っていることから、その立体障害により引き伸ばされたコンホメーションを形成しており<sup>15), 16)</sup>、結果として弾性率が上昇したと推定される。

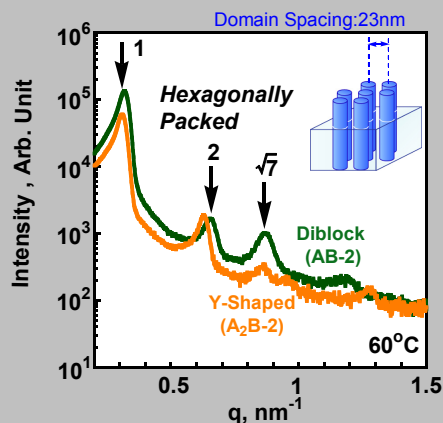


Fig. 6. SAXS profile of PMMA-*b*-PIBVE and (PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVE at 60°C. Polymerization conditions and characterization: See Table 1.

### 3-5. Y型-(PPEGMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVE “両親媒性” ブロックポリマーの合成

Y型-(PPEGMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEは(PMMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEと同様の方法で合成した。 $R_2C_1$ -Initを用いて、IBVEのリビングカチオン重合をおこない、ついでPEGMA (EO=4.5) のリビングラジカル重合をおこなうことで、両親媒性Y型ブロックポリマーを合成した (Fig. 7)。また $R_1C_1$ -Initを用いて、同組成の両親媒性ジブロックポリマーも合成した。合成したジブロックポリマー (AB-3) とY型ブロックポリマー (A<sub>2</sub>B-3) をTable 2に示した。

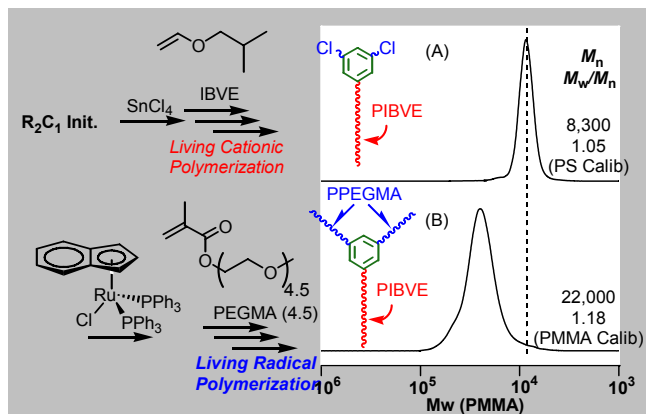


Fig. 7. SEC analysis of Y-shaped A<sub>2</sub>B block polymer synthesis. (A) Living cationic polymerization of IBVE in toluene at  $-78^\circ\text{C}$ :  $[\text{IBVE}]_0 = 0.38 \text{ M}$ ;  $[\text{R}_2\text{C}_1\text{-Init}]_0 = 5.0 \text{ mM}$ ;  $[\text{SnCl}_4]_0 = 2.0 \text{ mM}$ . (B) Living radical polymerization of PEGMA (4.5) in toluene at  $80^\circ\text{C}$ :  $[\text{PEGMA}]_0 = 0.5 \text{ M}$ ;  $[\text{macroinitiator}]_0 = 5.0 \text{ mM}$ ;  $[\text{Ru}(\text{Ind})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]_0 = 2.0 \text{ mM}$ ;  $[\text{z-Bu}_3\text{N}]_0 = 20 \text{ mM}$ .

Table 2. Block Copolymers Composed of PEGMA and PIBVE via Living Cationic/Radical Polymerization

sample <sup>d</sup>	PIBVE macroinitiator	Block Copolymer		PIBVE/PPEGMA (molar ratio) <sup>e</sup>
	$M_n(M_w/M_n)^a$	$M_n(M_w/M_n)^b$	$Mn^c$	
Diblock (AB-3)	7,700(1.06)	22,600(1.17)	31,000	52/48
Y-shaped (A <sub>2</sub> B-3)	8,000(1.05)	22,200(1.17)	34,200	53/47

<sup>a</sup> SEC using PS standards <sup>b</sup> SEC using PMMA standards <sup>c</sup> <sup>1</sup>H NMR

### 3-6. Y型-(PPEGMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVEの溶液物性

組成がほぼ同じであるジブロックポリマー (AB-3) とY型ブロックポリマー (A<sub>2</sub>B-3) はPIBVEの貧溶媒でPPEGMAの両溶媒であるメタノールに溶解した。Y型に基づくミセル挙動を評価するため、メタノール中のAB-3とA<sub>2</sub>B-3のDLS測定をおこなった。2 wt%のA<sub>2</sub>B-3のメタノール溶液における60°の時間相関関数をFig. 8に示した。また異なる角度で得られた時間相関関数をcumulant double exponential fittingにより解析し、減衰速度 ( $\Gamma$ ) を $q^2$ に対してプロットした (Fig. 9)。 $\Gamma$ と $q^2$ の関係が直線関係であることから並進拡散であることが確認できた。 $\Gamma = Dq^2$  ( $D$ : 拡散係数) が成り立つため、直線の傾きから $D$ を算出し、Einstein-Stokesの式(1)から流体力学半径 $R_h$ を算出した。

$$R_h = k_b T / 6\pi\eta_0 D \quad (1)$$

$k_b$ 、 $T$ および $\eta_0$ はそれぞれボルツマン係数、絶対温度および溶媒粘度を示す。

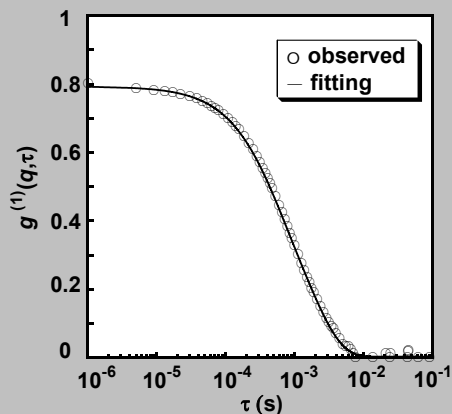


Fig. 8. Time correlation function of 2wt% Poly(PEGMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVE (A<sub>2</sub>B-3) in methanol at scattering angle of  $60^\circ$ . Dotted: experiment data, solid line: fitting curve calculated by double exponential.

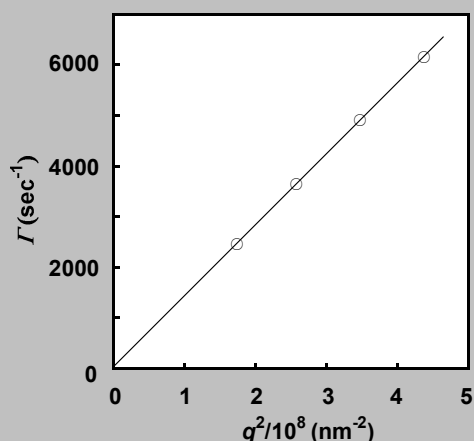


Fig. 9.  $q^2$  vs.  $\Gamma$  plot of DLS data for 2wt% Poly(PEGMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVE (A<sub>2</sub>B-3) in methanol at 20°C.

算出した $D$ 、 $R_h$ および伸びきり鎖を仮定した最大ミセル半径 $R_{max}$ をTable 3に示した。一般的に $R_h$ は実際ミセル半径の1.5~2倍程度になる<sup>16)</sup>と言われている。そのことからすると、ジブロックポリマーのミセル半径は $R_{max}$ と近い値であったが、Y型ブロックポリマーのミセル半径は $R_{max}$ より明らかに小さくなった。これはY型ブロックポリマーではPIBVE鎖の枝あたり2本のPPEGMA鎖があり、枝の頭部がコア-コロナ界面を占める面積が大きくなり、会合数が少なくなったため<sup>16)</sup>と考えられる(Fig. 10)。

Table 3. Hydrodynamic radius of (PPEGMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVE and PPEGMA-*b*-PIBVE in methanol evaluated by DLS

	$R_h$ (nm)	$R_{max}$ (nm) <sup>a</sup>
Diblock (AB-3)	50	38
Y-shaped (A <sub>2</sub> B-3)	25	31

<sup>a</sup>  $R_{max} = 0.253 \times DP_{block}$

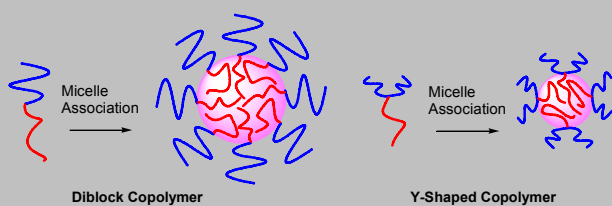


Fig. 10. Schematic representation of micelles of diblock and Y-shaped block copolymers.

#### 4 結論

ベンゼン環の1-, 3-, 5-位に一つのカチオン重合開始点と二つのラジカル重合開始点を有する $R_2C_1$ -Initを合成し、それを用いてリビングカチオン/ラジカル重合により、Y型ブロックポリマーを合成した。合成したY型ブロックポリマーはSEC、<sup>1</sup>H-NMRおよびナトリウムメトキシドによる切断試験により、一次構造がよく制御されていることを確認した。

PMMA(ハード)とPIBVE(ソフト)から成るY型ブロックポリマーはジブロックポリマーと異なる固体物性を示した。Y型ブロックポリマーは相分離しにくいことやジャンクションポイントが込み入っているためブロック鎖が引き伸ばされたコンホメーションを形成することなどを粘弾性、SAXS測定から確認することができた。

Y型-(PPEGMA)<sub>2</sub>-*b*-PIBVE “両親媒性” ブロックポリマーはジブロックポリマーと異なるミセル挙動を示した。Y型ブロックポリマーは、PIBVE鎖の枝あたり2本のPPEGMA鎖があるため、会合するが少なくなり、ミセル半径が小さくなることをDLS測定から確認することができた。

#### 5 謝辞

本研究は京都大学、澤本研究室でおこなった研究である。研究推進にあたりご指導いただいた澤本光男教授、大内誠助教に感謝の意を表す。また小角X線散乱の測定、物性解析にあたりご指導いただいた竹中幹人講師、DLS測定、解析にあたりご指導いただいた松岡秀樹准教授に感謝の意を表す。さらに、開始剤合成でお世話になった東亜合成・堀江洋慈研究員、粘弾性測定でお世話になった東亜合成・山本昌史研究員にも感謝の意を表す。

#### 6 引用文献

- 1) Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaire, P. M., Hamer, G. K. *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
- 2) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 3) Wang, J., Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
- 4) Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J. Jeffery, J., Le, J. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Macromolecules* **31**, 5559 (1998).
- 5) Yamashita, Y.; Nobutoki, K.; Nakamura, Y.; Hirota M. *Macromolecules*, **4**, 548 (1971).
- 6) Hashimoto, T.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T., Katayama, H.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **30**, 6819 (1997).
- 7) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H. *Adv Polym Sci*, **189**, 1 (2005).
- 8) Matyjaszewski, K.; Teodorescu, M.; Acar, M. H.; Beers, K. L.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Miller, P. J.; Paik, H-j *Macromol Symp*, **157**, 183 (2000).
- 9) Bernaerts, K. V.; Du Prez, F. E. *Prog Polym Sci*, **31**, 671

- 
- (2006).
- 10) Sawamoto, M. *Prg Polym Sci*, **16**, 111 (1991).
  - 11) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem Rev*, **101**, 3689 (2001).
  - 12) Hadjichristidis, N. *J Polym Sci PartA: Polym Chem*, **37**, 8511 (1997).
  - 13) de la Cruz, M. O.; Sanchez, I. C. *Macromolecules*, **19**, 2501 (1986).
  - 14) Milner, S. T. *Macromolecules*, **27**, 2333 (1994).
  - 15) Abetz, V.; Simon, P. F. W. *Adv. Polym. Sci.*, **189**, 125 (2005).
  - 16) Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Potemkin, I.; Khokhlov, A. *Macromolecules*, **33**, 1717 (2000).
  - 17) Cai, Y.; Tang, Y.; Armes, S.P.; *Macromolecules*, **37**, 9728 (2004).
  - 18) Yun, J.; Faust, R.; Szilagyi, L. S.; Keki, S.; Zsuga, M. *Macromolecules*, **36**, 1717 (2003).
  - 19) Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics*, **15**, 1518 (1996).
  - 20) Inouye, M.; Fujimoto, K.; Furusyo, M.; Nakazumi, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1452 (1999).
  - 21) Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Kishi, K.; Kawashima, T.; Fjiwara, T.; Hijikata, C. *Macromolecules*, **25**, 4469 (1992).
  - 22) Youqing, S.; Shiping, Z.; Faquan, X.; Robert, P. *Macromolecules*, **33**, 5399 (2000).
  - 23) Kamigaito, M.; Maeda, Y.; Sawamoto M.; Higashimura, T. *Macromolecules*, **26**, 1643 (1993).
  - 24) HeT, Li D, Sheng X, Zhao B, *Macromolecules*, **37**, 3128 (2004).
  - 25) Hashimoto T.; Suehiro S.; Shibayama M.; Saijo K.; Kawai H. *Polym. J.*, **13**, 501 (1981).
  - 26) Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J Polym Sci PartA: Polym Chem*, **40**, 617 (2002).
  - 27) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **40**, 3581 (2007).