法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-07

フルオレンユニットを有する非対称スターポリマーの合成

ITO, Saiko / 伊藤, 菜子

(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
61
(発行年 / Year)
2012-03-24
(学位授与年月日 / Date of Granted)
2012-03-24
(学位名 / Degree Name)
修士(工学)
(学位授与機関 / Degree Grantor)
法政大学 (Hosei University)

平成 23 年度　修士論文

フルオレンユニットを有する非対称スターポリマーの合成

SYNTHESIS OF HETERO-ARM STAR POLYMERS BEARING FLUORENE UNIT

指導教員　　杉山賢次准教授

法政大学大学院　工学研究科

物質化学専攻　　杉山研究室

10R2102　　伊藤　菜子

目次

第 1 章 1
緒言 1

第 2 章 10
実験 10
2.1.　溶媒および試薬の精製 10
2.2.　測定 13
2.3.　（4-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)styrene）(**St-Fl**)の合成 15
2.3.1.　2-bromo-9,9-dihexylfluorene (**2**)の合成 16
2.3.2.　9,9-dihexylfluorenyl-2-boronic acid の合成 18
2.3.3.　4-bromostyrene (**5**)の合成 20
2.3.4.　9,9-dihexyl-2-(4-vinylphenyl)-9*H*-fluorene (**St-Fl**)の合成 22
2.4　末端官能基化試薬 **DPE** 誘導体の合成 24
2.5.　リビングアニオン重合法を用いた末端官能基化 **P(St-Fl)**の合成 29
2.6.　官能基変換反応 31
2.7.　スターポリマー合成 33

第 3 章 35
結果と考察 35
3.1.　はじめに 35
3.2.　鎖末端に 2 個の BnBr 基を有する **P(St-Fl)**の合成 36
3.3.　**AB_2** 型、**AB_4** 型非対称スターポリマーの合成 42
3.4.　スターポリマーのガラス転移点測定 48
3.5.　スターポリマーの相分離構造 50
3.5.　今後の展開 54

第 4 章 56
結言 56

第 1 章

緒言

近年、高分子化学の発展に伴い、ポリマー材料に要求される機能・性能が多様化している。また、ポリマーの構造と物性の相関関係を明らかにし、新たな知見に基づくポリマーの分子設計を行うことにより、新たな機能発現を実現することが期待されている。特に最近では、分子の形状や構造、さらに官能基の導入位置などを操作し、新たな機能を発現させることを目的としたナノ構造体が大きな関心を集めている。ナノスケールの大きさを有するナノ構造体として、構造が厳密に制御されたポリマー、さらにそれらのポリマーの集合体やポリマー同士を結合させた巨大分子などが大きな注目を集めており、将来のポリマー材料への応用を考えると精密重合技術の価値は増すばかりである。

古くから研究されているナノ構造体として、ブロック共重合体を用いたミクロ相分離構造が挙げられる。互いに非相溶なポリマー鎖が分子レベルで結合されたブロック共重合体では、異種ポリマーセグメント間の反発と同種ポリマーセグメントの凝集による自己組織化が起こり、数十ナノメートルの均一な形態や分布を持つドメインからなるミクロ相分離形態が構築される。すでに 1960 年代には、ポリスチレンやポリイソプレンなどの非晶性セグメントから構成される AB 型ブロック共重合体の相分離形態に関して、Molau 則が提唱されている [1)]。そこでは、各セグメントの体積分率の変化に伴い、相転移を伴うことが述べられている。1980 年代後半からの理論計算の発展や構造解析手段の進歩によって、シリンダーとラメラ間のわずかな領域に共連続構造(OBDG, ordered bicontinuous double gyroid, ジャイロイド構造) が存在することが明らかにされている [2)~5)]

(Figure 1-1)。最近では、ABA を始め、ABC、ABCD など複雑で多成分系のブロック共重合体の分子レベルでの微細構造が報告されつつある[6)~10)]。

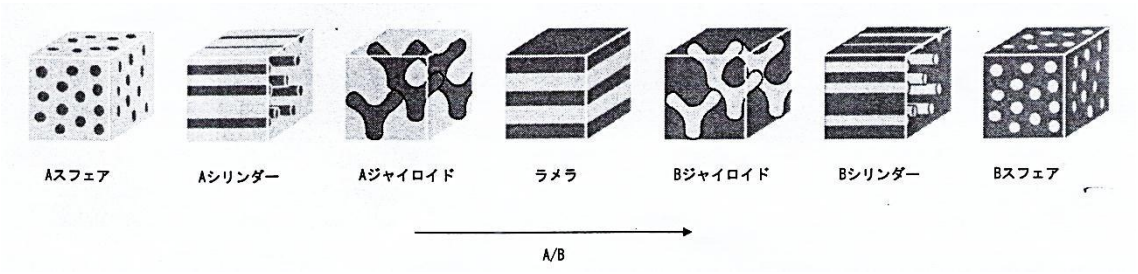
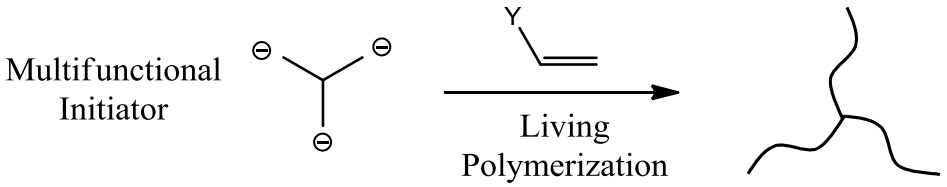


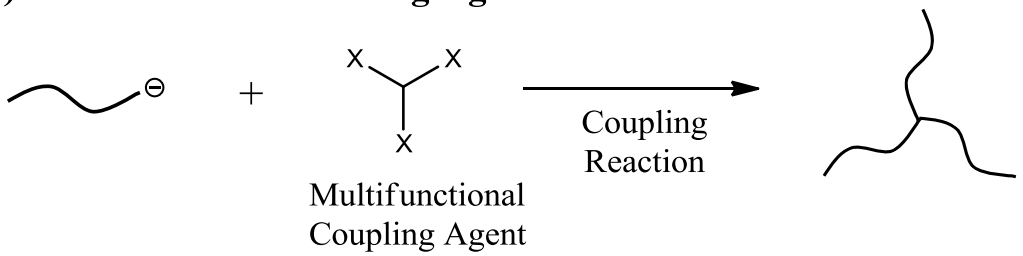
Figure1-1. Microphase separation of block copolymer.

ブロック共重合体に加え、近年大きな注目を集めているのがスター(星形)ポリマーのミクロ相分離である。スターポリマーは、分岐ポリマーのモデルとして古くから注目を集めているポリマーの一つである。スターポリマーは、1 個の原子あるいはその周辺を核とし、そこから 3 本以上の腕セグメント(arm segment)が放射状に伸びたポリマーと定義される。これまでに、リビングアニオン重合[11)~17)]を中心に始まり、最近ではリビングカチオン重合[18)~20)]、リビングラジカル重合[21)~28)]などを利用した新しいスターポリマーの合成法も開発されている。中でもリビングアニオン重合では、停止反応や連鎖移動反応が起こらないことより、最も広範囲の分子量を制御でき極めて狭い分子量分布を有するポリマーが得られ、研究の歴史も古く数多くの合成法が提案されている[29)~31)]。これらは、(ⅰ)多官能性開始剤からモノマーの重合を行う方法、(ⅱ)多官能性停止剤によるリビングポリマーを利用する方法、(ⅲ)ジビニル化合物を用いてリビングポリマーを結合させる方法、の 3 つに大別される(Scheme 1-1)。

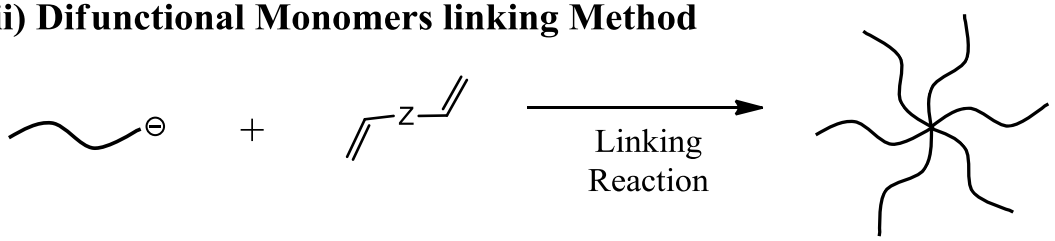
(i) Multifunctional Initiators core-first Method



(ii) Multifunctional Linking Agents arm-first Method



(iii) Difunctional Monomers linking Method



Scheme 1-1.

(iii)の方法では、アルキルリチウムや金属ナフタレンなどの有機金属試薬とジビニルベンゼンやエチレングリコールジメタクリレートなどのジビニル化合物を反応させ、多官能性開始剤を合成した後、モノマーの重合を行う方法や、リビングポリマーにジビニル化合物を添加し、カップリング反応させる方法が用いられている。これらの手法は、ジビニル化合物と活性種の仕込み比を変えることにより、簡便に多数の腕を持つスターポリマーが合成できる極めて実用的な方法であるが、腕数に分布があることより、厳密な分岐構造を制御するには不向きな合成法である。

(ⅰ)の方法は多官能性開始剤を用い、そこからリビング重合を行う事で腕セグメントを導入する“core first 法”である。開始のための反応点の数が決まっているため、数の決まった腕セグメントを成長させる事が出来る。さらに、腕セグメントが核から放射状に成長し、重合が進むにつれて立体的なかさ高さが軽減されるため、高分子量体を形成しやすい。それに加え各腕セグメントの成長末端にアニオンを有することから、新たな反応や重合による分子設計が可能である。しかし、多数のイオン種を有する多官能性開始剤の合成及び精製は、それらの高反応性、安定性、さらに溶解性のために極めて困難である。また、イオン同士の静電反発による開始効率の低下や必ずしも中心部から腕ポリマーが均等に成長するとは限らないことより、スターポリマーの精密合成の見地から大きな疑問がもたれる。

一方、(ⅱ)の方法は多官能性停止剤の試薬を合成しておき、あらかじめリビング重合により合成したリビングポリマーと反応させる事で腕ポリマーを導入する“arm-first 法”である。ここでは、腕セグメントを先に合成した後に、多官能性停止剤とカップリングさせるため、腕セグメントは設計通りの分子量と狭い分子量分布を有することが保証される。さらに、官能基数が確定しているため、腕数の明確なスターポリマーが得られることからポリマーの構造規制に最も適している方法である。ただし、リビングポリマーの反応性に応じた官能基の選択、ポリマー鎖同士の立体障害を考慮した核の分子設計や導入できる腕セグメントの数に制限を受ける。得に腕セグメントの分子量が大きくなり、導入数が多くなると立体障害の影響は深刻になると予想される。しかしながら、反応性の高い多官能性開始剤の合成と比べ、多官能性停止剤の合成や精製は比較的容易で、純度の高いものを用いることができるため、構造の明確なスターポリマーの合成に最適と言える。現在は多官能性シリルクロリド(SiCl)化合物を停止剤

として用いる方法(SiCl 法)が信頼性も高く、主流として用いられる。

1962 年に Morton らは、テトラクロロシラン($SiCl_4$)を停止剤として用い、ポリスチリルリチウム(PSLi)とカップリング反応させることで、4 本腕のスターポリマーの合成を試みた[32)]。そして、リビング PS 末端の立体障害が影響し、3 本及び 4 本腕の混合物(74/26 by wt%.)が得られたと報告している。しかし、その後の改良によりカップリング反応が定量的に進行する条件が見出され、現在までにポリスチレン(PS)、ポリイソプレン(PI)、ポリブタジエン(PB)を腕セグメントに有する様々な腕数のスターポリマー合成が報告されている[33)~38)]。中でも Roovers らによる 4 本から 128 本までの腕数を持つ一連のスターポリブタジエン合成[39)~41)]はその希薄溶液挙動の測定[42)~43)]と合わせて特筆に値する。

このように、多官能性停止剤を用いることで、様々な本数の構造の明確なスターポリマーの合成に成功し、ポリマーとして PS、PI、PB に限れば合成法はほぼ確立されていると言える。これまで述べたスターポリマーは、腕セグメントの鎖長や化学種がすべて同一のポリマーから構成されており、“レギュラースターポリマー”と総称されている。

一方で、腕ポリマーが異種のポリマーセグメントからなる非対称スターポリマーが最近注目されている。非対称スターポリマーはヘテロアームスターポリマー(Heteroarm star-branched polymer)とも呼ばれている。このような非対称スターポリマーは、分岐構造に加え異相構造と性質を併せ持つ。レギュラースターポリマーは、同一分子量の直鎖状ポリマーに比べて慣性半径が制限されるため低い粘性を示す。分岐数に応じた多数の末端基を有するため、低い T_g を示し、溶解性の向上、さらに鎖末端に多くの官能基を導入することができる。非対称スターポリマーは、このような特異な物性を示す分岐構造に加え、異相構造を

併せ持つため、対応する直鎖状ブロック共重合体とも大きく異なる性質を示すことが予想される。最も興味深いことは、固体状態では従来にない新たなミクロ相分離形態を示すことである。実際に、Hadjichristidis らは、PS 鎖 1 本と、PI 鎖 5 本からなる AB_5 型スターポリマーの合成(2 成分系) 、さらには、PS、PI、ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA) (体積比 38 : 28 : 34)をセグメントに用いた、ABC 型非対称スターポリマーの合成 [44), 45)]を報告している。また、Abetz らも、PS、PI、ポリ(2-ビニルピリジン) (体積比 34 : 11 : 55)をセグメントに用いた 3 成分系のスターポリマーを合成している [46)]。これらの報告例のうち、特に 3 成分系 ABC 型非対称スターポリマーが Hexagonal 型の複雑なモルフォロジーを発現し、ブロック共重合体では観察されないような複雑なミクロ相分離挙動をとることが示されている(Figure 1-2)。

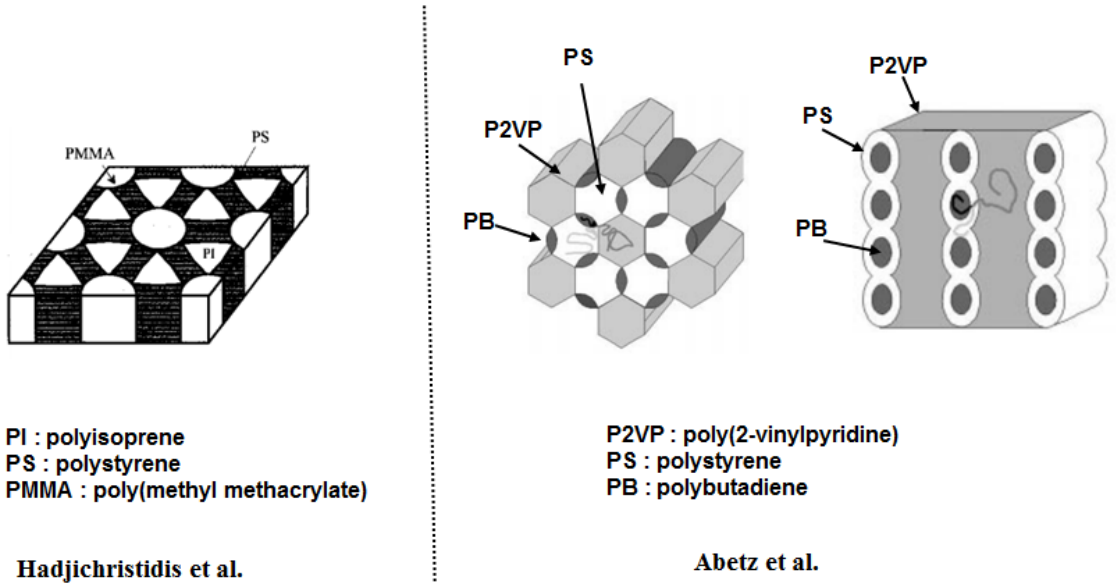


Figure 1-2. Microphase separation of 3-arm asymmetric ABC star-branched polymers.

こうした事から本研究では、非対称スターポリマーに着目した。そこでは、**A**セグメントとしてフルオレンユニットを側鎖に有する分子を用いる。ポリフルオレンは熱・化学的に安定で、非常に高い蛍光量子効率 (>50%)を示すため、青色発光素子としての応用が期待される興味深いポリマーである。しかし、その低溶解性に由来する予期せぬ会合体の形成等によって、発光効率の低下や波長のずれが生じるなどの問題点が指摘されている。これに対し、π共役系ユニットを側鎖に有する非晶性ポリマーを用いる事で溶解性を向上し、上述の問題点を解決することが提唱されデバイスなどへの応用が期待されている。杉山らはフルオレンユニットを分子内に有するスチレン誘導体のアニオン重合挙動について検討した[47)]。そこでは、リビングアニオン重合法を用いた mono-,di-,tri(9,9-dihexylfluorene)をスチレン側鎖に含む **St-Fl**、**St-Fl$_2$**、**St-Fl$_3$** の精密合成に成功している(Figure1-3)。

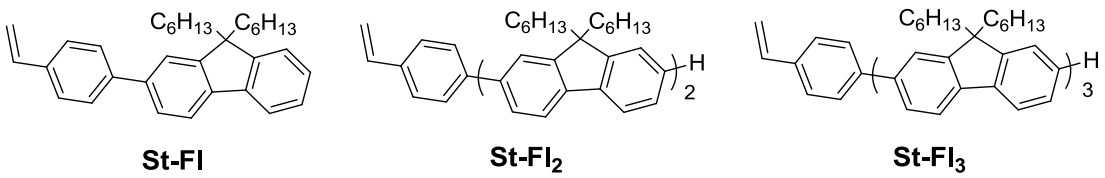


Figure1-3. Vinyl-Oligo(Fluorene) Monomers.

続いて、杉山らはリビングアニオン重合性が確かめられた **St-Fl**、**St-Fl$_2$** と電子供与性に優れている分子として知られている 2-vinylprydine(**2VP**)との AB 型ジブロック共重合体の合成を行なった[48)]。結果として、**St-Fl/2VP** (w/w) = 0.25/0.75 のブロック共重合体において Figure1-4 に示すような Hexagonally perforated lamellae (**HPL**)という特殊なミクロ相分離形態が発現することを見出した。

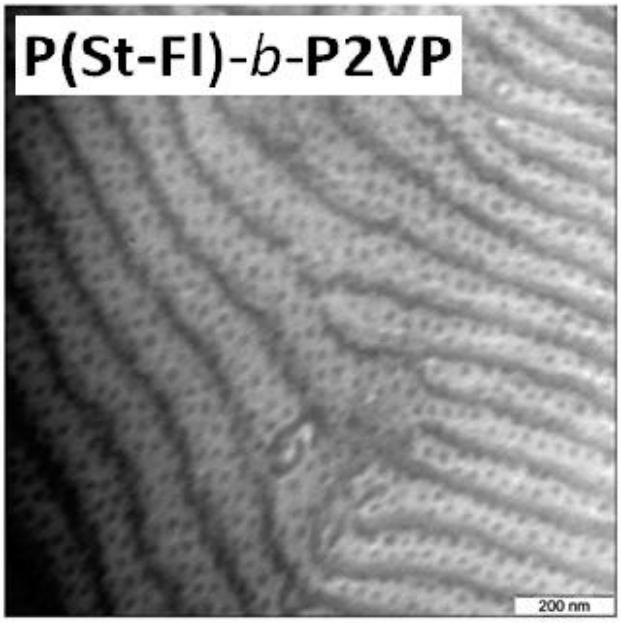


Figure1-4. TEM image of **P(St-Fl)**-*b*-**P2VP**.

そこで、本研究では、青色発光素子としての応用が期待されるフルオレンユニットを有し、電子受容効果のある **St-Fl** を **A** セグメントとし、電子供与効果のある **2VP** を **B** セグメントとした **AB_2** 型、**AB_4** 型非対称スターポリマーの合成及び、枝数、枝の鎖長が相分離形態に与える影響についての検討を行う。

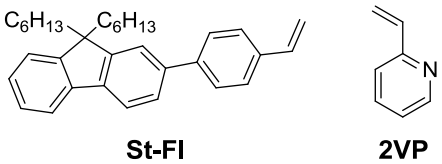
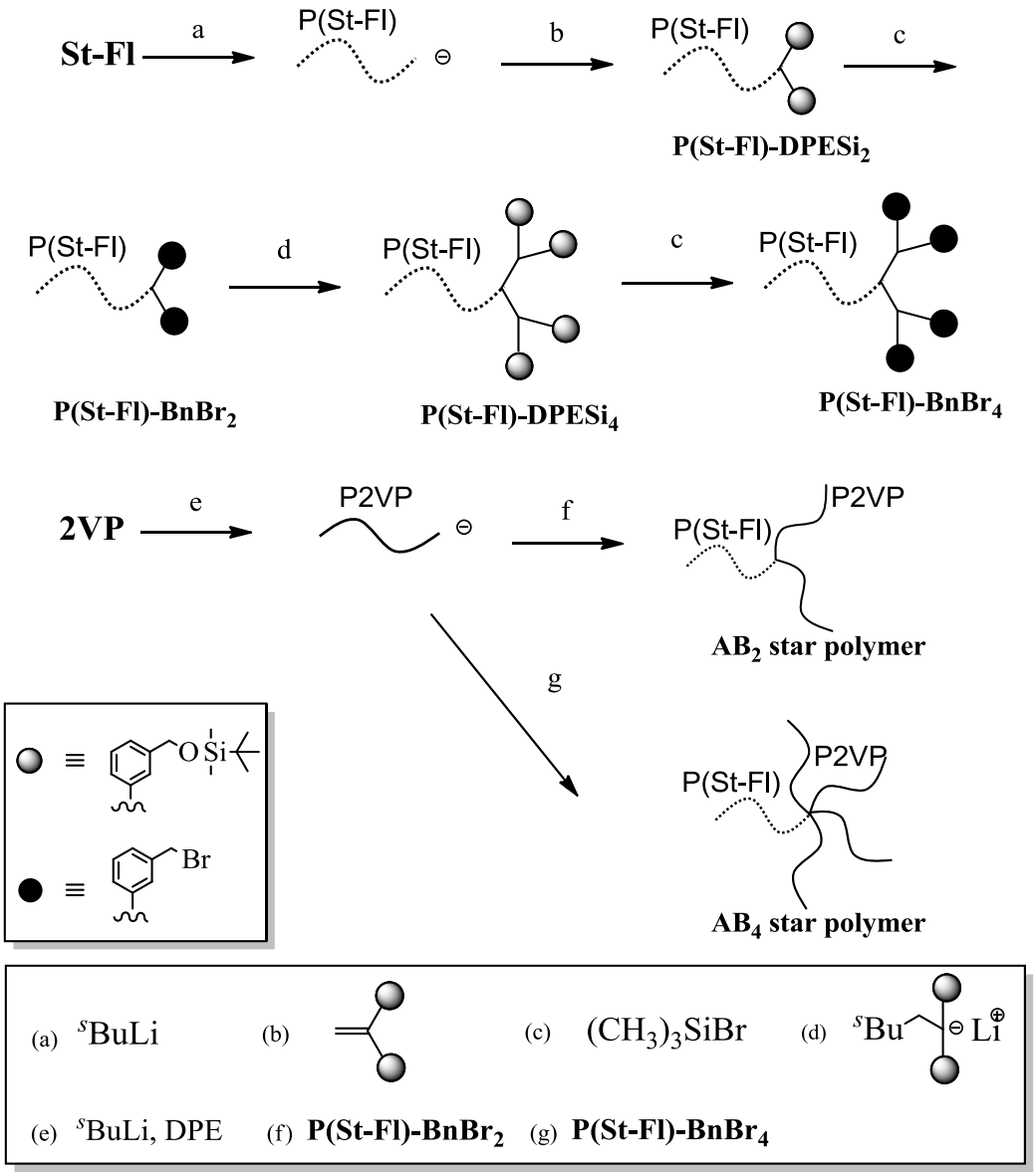


Figure 1-5. Structures of monomers St-Fl and 2VP.

非対称スターポリマーの合成法としては前述した arm-first 法を応用する(Scheme 1-2)。本研究では、多官能性停止剤として末端官能基化ポリマーを用い、末端に多数のベンジルブロミド(BnBr)基を導入する合成法により腕数の異なるスターポリマーの合成を行う。末端官能基化ポリマーの合成については第 3 章で詳し

く述べる。この末端官能基化ポリマーは、多官能性停止剤にあらかじめポリマー鎖が導入されているため、異なる種類のリビングポリマーと反応させると非対称スターポリマーが、レギュラースターポリマーと同一の方法論で合成できる大きな利点を有している。



Scheme 1-2. Synthesis of the hetero-arm star polymers.

第 2 章

実験

2.1.　溶媒および試薬の精製

本研究に使用した試薬及び溶媒の精製方法は以下の通りである。特に指定のない溶媒は市販品をそのまま使用した。

<u>溶媒</u>

・脱水 THF

市販品にナトリウムを加え、窒素気流下で 3 時間還流した。デカンテーションによりナトリウムを取り除き、さらに $LiAlH_4$ を加えて数時間還流した後に蒸留し、シュレンクコック付きフラスコに窒素下で保存した。

・酢酸エチル (Ethylacetate, AcOEt)

使用する直前に CaH_2 で脱水しておいた市販品を蒸留して用いた。

・クロロホルム ($CHCl_3$)

市販品に CaH_2 を加えて数時間還流した後に蒸留し、シュレンクコック付きフラスコに窒素下で保存した。

・アセトニトリル (CH_3CN)

市販品に CaH_2 を加えて数時間還流した後に蒸留し、シュレンクコック付きフラスコに窒素下で保存した。

試薬

・ホウ酸トリイソプロピル (Triisopropyl Borate)

市販品にナトリウムを加え減圧蒸留して用いた(bp. 55 ℃ / 5 kPa)。

重合溶媒

・heptane

濃硫酸を加え終夜撹拌し、デカンテーションによって有機層を分取し水で洗浄した後、五酸化二リンを加え終夜撹拌した。デカンテーションによって有機層を分取し、ジフェニルヘキシルリチウム存在下で黄赤色を呈する事を確認した後、N_2 雰囲気下で蒸留した。さらに必要量を、高真空化ジフェニルヘキシルリチウム存在下において trap-to-trap 法により蒸留し、開始剤の希釈に用いた。

・THF

脱水 THF にナフタレンとナトリウムを加え、高真空化でナトリウム—ナフタレン錯体の緑色を呈するまで撹拌した後、trap-to-trap 法により蒸留し各種試薬の希釈に使用した。

・*tert*-butylbenzene (*t*-BuBz)

濃硫酸を加え終夜撹拌し、デカンテーションによって有機層を分取し水で洗浄した後、五酸化二リンを加え終夜撹拌した。デカンテーションによって有機層を分取し、ジフェニルヘキシルリチウム存在下で黄赤色を呈する事を確認した後、減圧蒸留した(bp. 42 ℃ / 1.2 kPa)。必要量を、高真空化ジフェニルヘキシルリチウム存在下において trap-to-trap 法により蒸留し、モノマーの希釈に用いた。

開始剤

・*s*-BuLi

市販品から必要量を Ar 雰囲気下において溶媒管に移した。凍結および脱気を行った後、脱水ヘプタンを用いて希釈し、高真空化においてビュレットに移した。希釈後の濃度は、スチレンの重合を行い、得られたポリスチレンの分子量と用いた試薬の物質量より導出した(M/I = *n*)。

その他重合試薬

・1,1-Diphenylethylene (DPE)

N_2 雰囲気下、DPE に対し約 3 mol%の *n*-BuLi を加え 1 h 撹拌した。ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色を呈する事を確認した後、減圧蒸留(120 ℃，0.7 kPa)し、THF によって希釈し重合試薬として用いた。

・Dibutylmagnesium

市販品のヘプタン溶液を濃縮後、THF によって希釈して用いた。

2.2.　測定

NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

JEOL LA400 (400MHz, JEOL)を用いて測定した。記載のない限り測定は $CDCl_3$ 中、25 ℃で行った。基準の化学シフトは $CHCl_3/CDCl_3$/(^{1}H：7.24 ppm,^{13}C：77.0 ppm)とした。

GC-MS (Gas Chromatography － Mass Spectrometry)

JEOL JMS-Q1000GC を用いた。試料はジクロロメタン溶液として、試料導入部に導入した。

IR (Infrared Spectroscopy)

HORIBA FT-IR 720 を用い、KBr 法によって測定した。

GPC (Gel Permeation Chromatography)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、送液速度は 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH TSKgel GMH_{HR}-H を 2 本と TSKgel$G2000H_{HR}$ を直列配管で用い、測定温度は 30 ℃とした。標準 Polystyrene(TOSOH)を用いてキャリブレーションカーブを作成し、相対分子量($M_{n\ GPC}$)と分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

DSC (Differential Scanning Calorimetry)

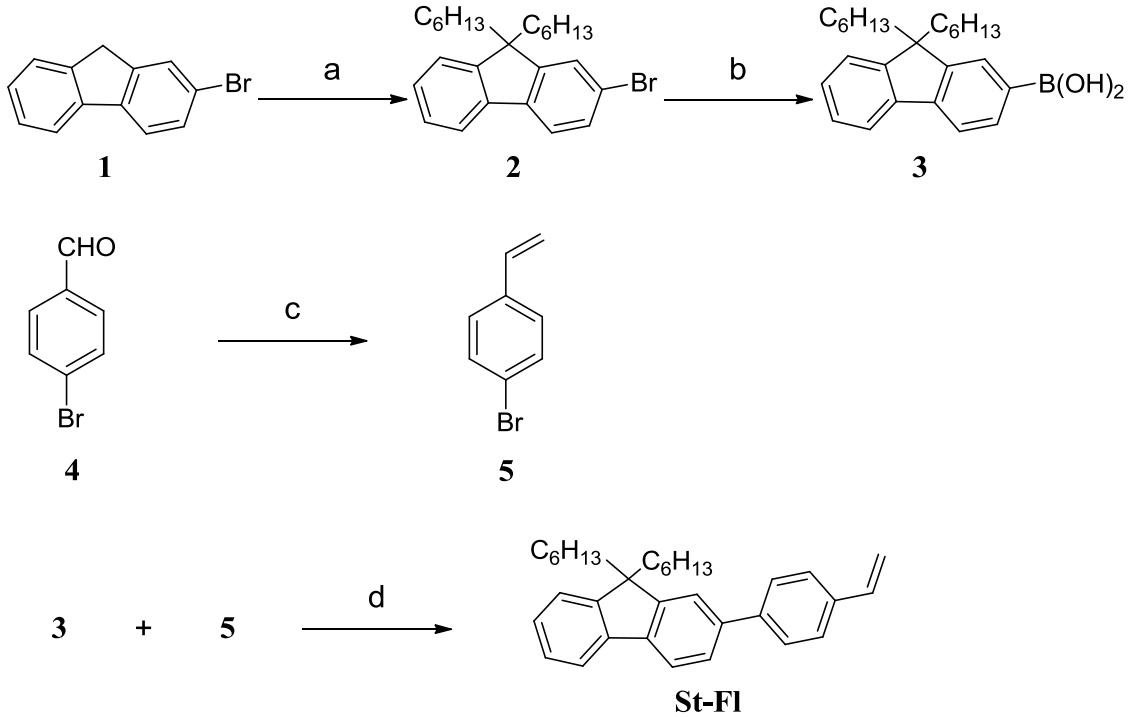
TA Instruments DSC Q200 を用いた。窒素気流下、昇温速度は 10 ℃ / min、20 ℃～200 ℃の温度範囲で測定した。

TEM (Transmission Electron Microscopy)

JEOL JFM-2100F を用いた。加速電圧は 200 V であった。また、サンプル調製にはカーボンで補強した銅製のマイクログリットを使用した。染色剤として I_2 を用いた。

2.3.　(4-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)styrene)　(**St-Fl**)の合成

本研究では、2-bromofluorene を出発原料とし、ヘキシル化、ボロン酸合成を行い、*p*-bromobenzaldehyde の Wittig 反応により得た *p*-bromostyrene との Suzuki coupling により、無色油状物質の **St-Fl** モノマーを通算収率 62%で得た。合成経路を Scheme 2-3 に示す。

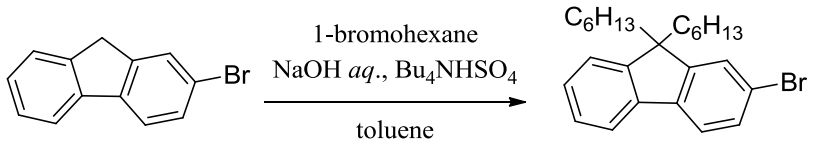


a: 1-bromohexane, NaOH *aq*., toluene, Bu_4NHSO_4, 60 ℃, 20 h,
b: *n*-BuLi/THF, $(i\text{-PrO})_3B$, r.t., 12 h,
c: $MePPh_3Br$, ^{t}BuOK, THF, r.t., 7 h,
d: Na_2CO_3 *aq*., $Pd(PPh_3)_4$, THF, 90 ℃, 42 h.

Scheme 2-3. Synthesis of **St-Fl**.

St-Fl の各段階における合成方法を以下に示した。

2.3.1.　2-bromo-9,9-dihexylfluorene (**2**)の合成



1　　**2**

M.W. : 245.11　　M.W. : 413.43

窒素雰囲気下、200 mL 二口ナス型フラスコに、2-bromofluorene 6.13 g (25.0 mmol)、1-bromohexane 10.3 g (62.5 mmol)、Bu_4NHSO_4 850 mg (2.50 mmol)、50 wt %NaOH *aq*. 50 mL、toluene 50 mL を入れ、60 ℃で 14 h 攪拌した。室温に放冷後、水層を AcOEt で抽出し合わせた有機層を精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた黄色油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, R_f value : 0.72)により精製し黄色油状物質を得た。

収量 10.0 g (24.2 mmol)　収率 97.0%

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.66-7.63 (m, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.44-7.41 (m, 2H), 7.32-7.29 (m, 3H), 1.96-1.87 (m, 4H), 1.12-1.00 (m, 12H), 0.75 (t, 6H), 0.62-0.55 (m, 4H).

^{1}H-NMR : Figure 2-3-1

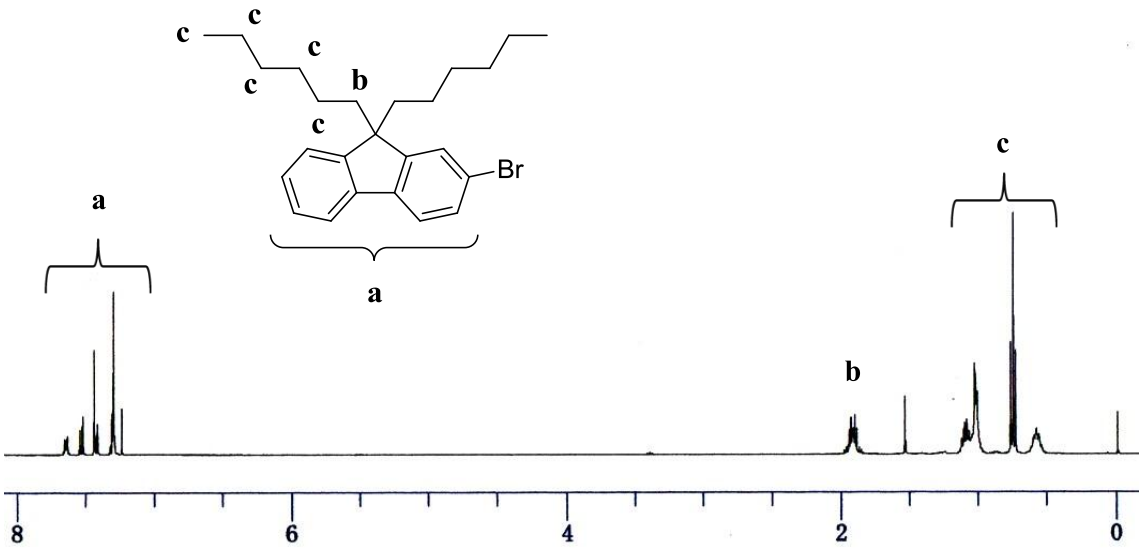
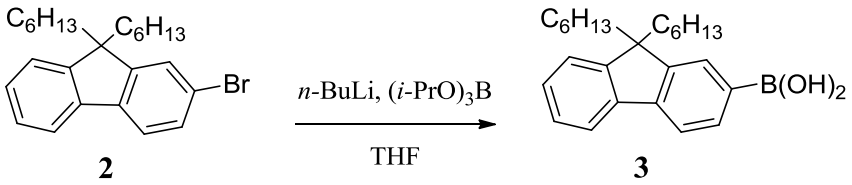


Figure 2-3-1. ^{1}H-NMR spectrum of **2**.

2.3.2.　9,9-dihexylfluorenyl-2-boronic acid の合成



2　　**3**

M.W. : 413.43　　M.W. : 378.36

窒素雰囲気下、200 mL 二口ナス型フラスコに 2-bromo-9,9-dihexylfluorene (**2**) 10.0 g (24.2 mmol)を量りとり、THF 70 mL に溶解させた。そこに、-78 ℃中でゆっくり *n*-BuLi 19.3 mL (30.3 mmol)を滴下し 45 min 攪拌した後、$(i\text{-PrO})_3B$ 6.9 mL (30.0 mmol)を加え室温で 18 h 攪拌した。氷水中に注ぎ、HCl *aq.*を加えて反応を停止した。系が弱酸性であることを確認した後、有機層を分け取り、水層を Et_2O で抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane:CH_2Cl_2 = 1:1, R_f value : 0)により精製し白色固体を得た。

粗収量 6.98 g (18.4 mmol)　粗収率 76.2%

3 量体のボロン酸が混じっていると考えられるが、続く鈴木カップリングに影響しないためこのまま反応を行った。なお、3 量体との混合物であるため ^{1}H-NMR の積分比は一致しないが、TLC / sol. toluene, R_f value : 0 によりスポットが一つであることから単離に成功した。

^{1}H-NMR : Figure 2-3-2

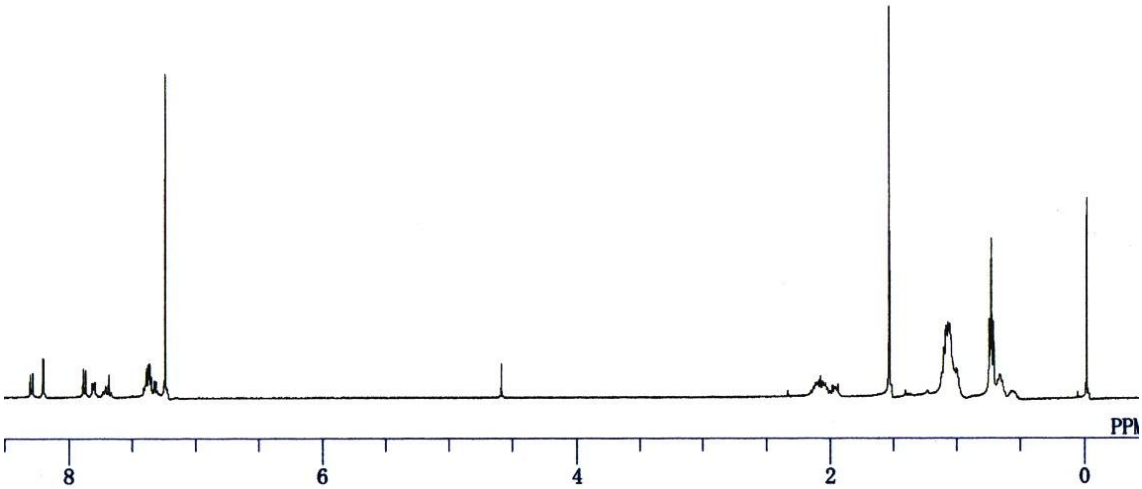
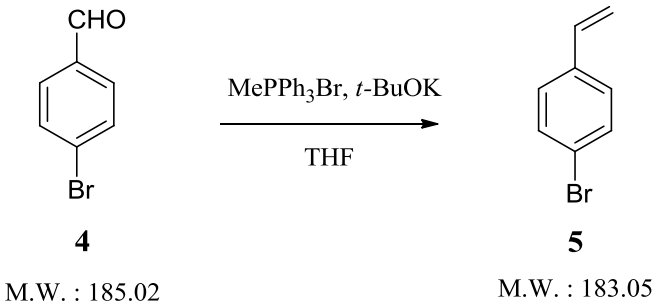


Figure 2-3-2. ^{1}H-NMR spectrum of **3**.

2.3.3.　4-bromostyrene (**5**)の合成



窒素雰囲気下二口ナス型フラスコに、$MePPh_3Br$ 30.0 g (84.0 mmol)、*t*-BuOK 10.2 g (91.0 mmol)を入れ 30 min 真空乾燥し、THF を加えて室温で 30 min 攪拌した。次に、THF に溶解させた 4-bromobenzaldehyde(**4**) 13.0 g (70.0 mmol) を 0 ℃でゆっくり滴下した後、室温で 7 h 攪拌した。その後、精製水を加えて反応を停止した。水層を Et_2O で抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、大量の hexane で PPh_3O を取り除いた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, R_f value : 0.84)により精製を行い薄黄色液体を得た。

収量 9.87 g (53.9mmol)　収率 77.0%

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.44 (d, 2H, Ar), 7.27 (d, 2H, Ar), 6.65 (dd, 1H, CH_2=C*H*-Ar), 5.74 (d, 1H, CH_2=CH-Ar), 5.27 (d, 1H, CH_2=CH-Ar).

^{1}H-NMR : Figure 2-3-3

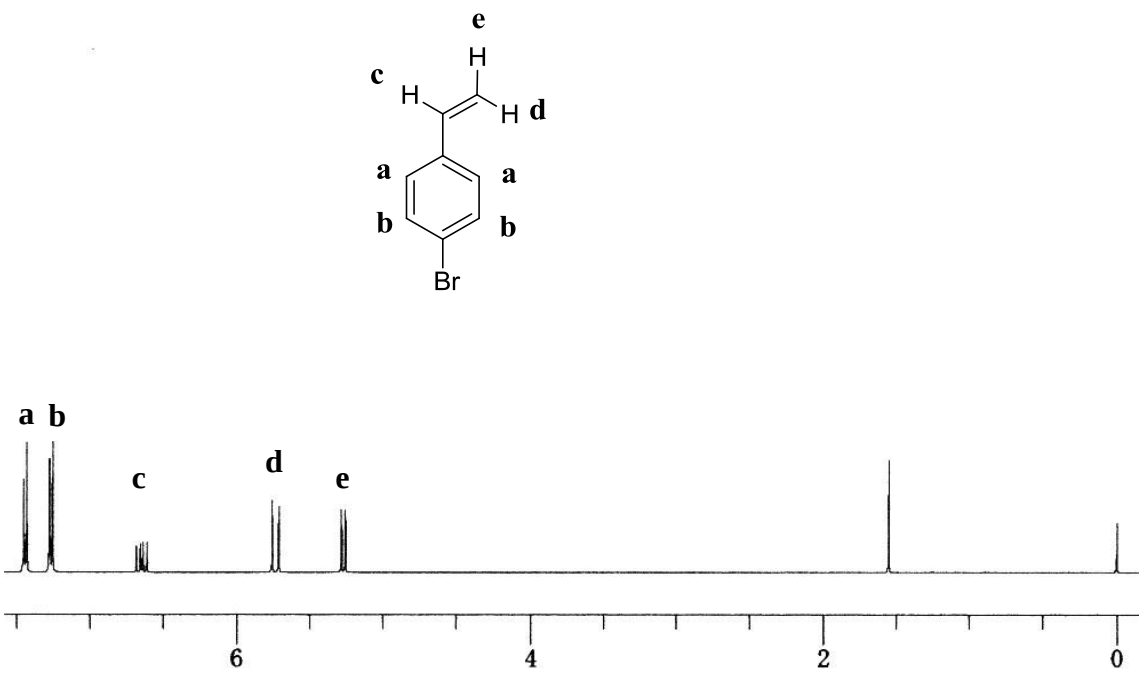
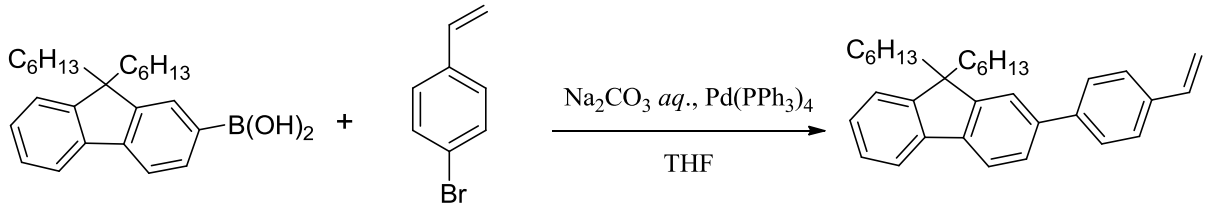


Figure 2-3-3. ^{1}H-NMR spectrum of **5**.

2.3.4.　9,9-dihexyl-2-(4-vinylphenyl)-9*H*-fluorene (**St-Fl**)の合成



3　　**5**　　**St-Fl**

M.W. : 378.36　　M.W. : 183.05　　M.W. : 436.67

100 mL 二口ナス型フラスコに、9,9-dihexylfluorenyl-2-boronic acid (**3**) 3.41 g (9 mmol)、4-bromostyrene 1.98 g (10.8 mmol)、Na_2CO_3 *aq*.(2M) 7 mL、THF 30 mL を入れ窒素バブリングを 30 min 行った。$Pd(PPh_3)_4$ 0.22 g (0.20 mmol)を入れ、90 ℃で 47 h 撹拌した。室温まで放冷し、Pd を除去した後、有機層を分け取り水層を Et_2O で抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、得られた黄色油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, R_f value : 0.27)により精製し無色油状物質を得た。

収量 3.28 g (7.50 mmol)　収率 83.5%

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.74-7.69 (m, 2H, Ar), 7.62 (d, 2H, Ar), 7.57-7.49 (m, 4H, Ar), 7.34-7.29 (m, 3H, Ar), 6.80-7.73 (m, 1H, CH=), 5.79 and 5.26 (2d, 2H, CH_2=), 2.00-1.95 (m, 4H, $C(CH_2C_5H_{11})_2$), 1.11-0.98 and 0.75-0.62 (m, 22H, $C(CH_2C_5H_{11})_2$).

^{1}H-NMR : Figure 2-3-4

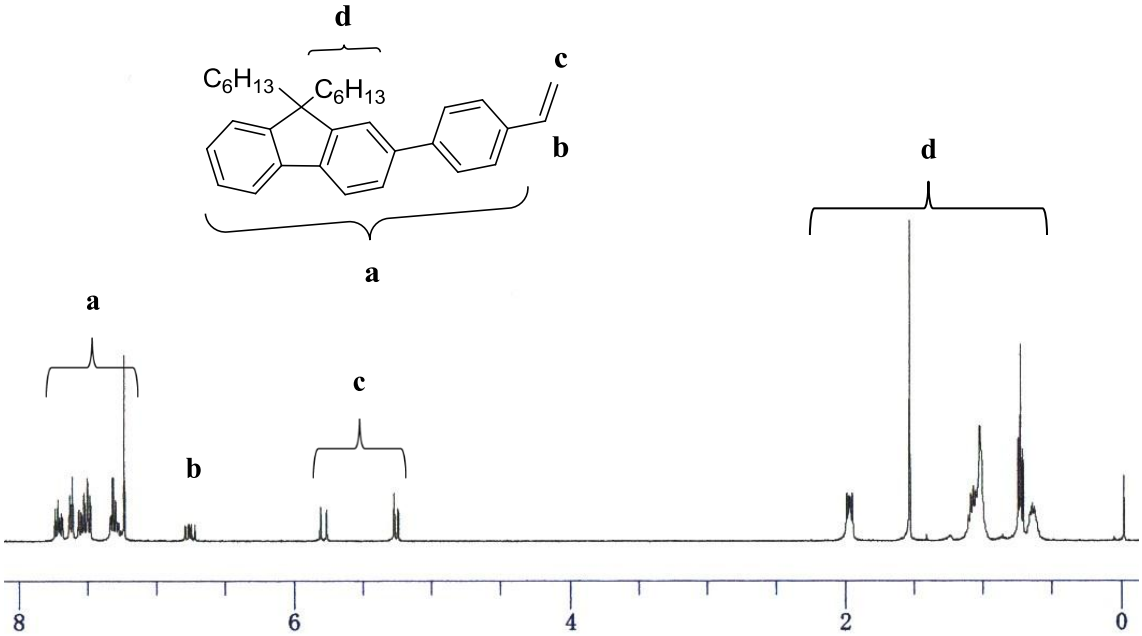
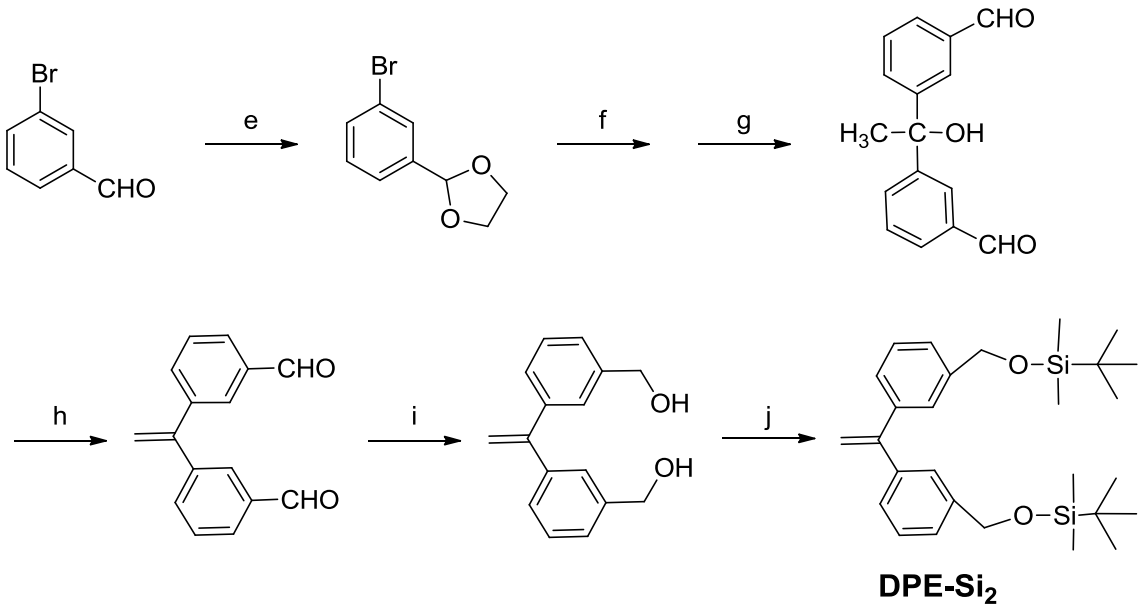


Figure 2-3-4. ^{1}H-NMR spectrum of **St-Fl**.

2.4　末端官能基化試薬 **DPE** 誘導体の合成

(1,1-bis(3-*tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ethylene)　(**DPE-Si$_2$**) の合成

m-bromobenzaldehyde を出発原料とし、アセタール保護、Grignard 反応、脱保護、脱水、還元、TBS 保護を行い無色油状物質 **DPE-Si$_2$** を通算収率 29%で得た。



e: HOC_2H_4OH, toluene, TsOH,
f: Mg, dry-THF,　g: (1)AcOEt, dry-THF, (2)HCl,
h: TsOH, toluene, i: $NaBH_4$, EtOH,
j: TBDMSCl, imidazole, DMF.

Scheme 2-4. Synthesis of **DPE-Si$_2$**.

・2-(3-bromophenyl)-1,3-dioxolan の合成

300 mL ナス型フラスコに 3-bromobenzaldehyde 13.9 g (75 mmol)、ethylene glycol 6.2 g (100 mmol)、toluene 90 mL、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 0.24 g (1.4 mmol) を量りとり、Dean-Stark 装置を用いて、生成する水を共沸により取り除きながら約 140 ℃で 28 h 撹拌した。室温に放冷後、炭酸カリウムを薬さじ 5 杯分入れ、反応の停止と脱水を行った。ろ過により炭酸カリウムを取り除き、溶媒を減圧留去した後、CaH_2 存在下から減圧蒸留し、無色透明の液体を得た。

収量 17.0 g (74 mmol)　収率 98.8%　bp. 73.0 ℃ / 3 mmHg

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$: ppm) : δ 7.65 (s, 1H, Ar), 7.50 (d, 1H, Ar), 7.41 (d, 1H, Ar), 7.27 (d, 1H, Ar), 5.80 (s, 1H, -C*H*-), 4.08 (m, 4H, -CH_2-)

・1,1-bis- (3-formylphenyl)ethylene の合成

窒素置換した 200 mL 二口ナス型フラスコに削状マグネシウム 1.82 g (75 mmol)、精製 THF 50 mL を量りとり、少量の 1,2-dibromoethane を加えて撹拌し、マグネシウム表面を活性化した。次に、精製 THF 10 mL で希釈した 2-(3-bromophenyl)-1,3-dioxolan 11.5 g (50 mmol)を窒素置換した滴下ろうとに入れ、0 ℃でゆっくり滴下し、室温で 1 h 撹拌した。その後、精製 AcOEt 2.3 g (26 mmol) を 0 ℃で滴下し、滴下終了後、室温で終夜撹拌した。その後、HCl *aq.*を加え反応を停止した。系が酸性であることを確認した後、ジオキソラン環を完全に加水分解するために更に 30 min、室温で撹拌した。有機層を分け取り、水層を Et_2O で抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させたのち、溶媒を減圧留去し黄色液体を得た。この液体を 200 mL ナス型フラスコに移し、toluene 50 mL、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 0.07 g (0.44

mmol)を加え、終夜還流撹拌した。室温まで放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止した。有機層を分け取り、水層を Et_2O で抽出した。合わせた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去して黄色油状物質を得た。目的物の生成を ^{1}H-NMR により確認し、そのまま次の反応に用いた。

粗収量 5.5 g (23.3 mmol)　粗収率 93%

・1,1-bis- (3-hydroxymethylphenyl)ethylene の合成

200 mL ナス型フラスコに 1,1-bis- (3-formylphenyl)ethylene 5.5 g (23.3 mmol)、EtOH 50 mL を量りとり、氷浴で冷やしながら $NaBH_4$ 粉末 0.93 g (24.6 mmol)を少しずつ加えた。$NaBH_4$ をすべて加えた後、0 ℃で 20 min 撹拌し、その後室温で 2 h 撹拌した。TLC により原料のスポットが消失した事を確認したのち、HCl *aq.*を加えて未反応の $NaBH_4$ を分解し、反応を停止した。溶媒を減圧留去した後、精製水を加え塩を溶解させ、Et_2O で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去し黄色ろう状物質を得た。目的物の生成を ^{1}H-NMR により確認し、そのまま次の反応に用いた。

粗収量 5.17 g (22 mmol)　粗収率 92%

・1,1-bis- (3-*tert*-butyldimethylsilyoxymethylphenyl)ethylene (**DPE-Si$_2$**)の合成

窒素置換した 100 mL 二口ナス型フラスコに 1,1-bis- (3-hydroxymethylphenyl)-ethylene 3.2 g (13.6 mmol)、imidazole 2.24 g (33 mmol)を量りとり、DMF 15 mL に溶解させた。この溶液を水浴で冷やしながら、*tert*-butyldimethylchlorosilane

(TBDMSCl) 4.53 g (30 mmol)を少量ずつ加えた後、室温で終夜撹拌した。その後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止した。系が弱塩基性であることを確認し、精製水を加え hexane で抽出後、合わせた有機層を精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた黄色油状物質を Et_3N で前処理したシリカゲルカラムクロマトグラフィー(TLC / sol. CH_2Cl_2, R_f value : 0.85)で精製後、ポンプアップを行い無色油状物質を得た。

収量 3.35 g (7.15 mmol)　収率 29.6%

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ7.33-7.29 (m, 8H, Ar), 5.48 (s, 2H, CH_2=), 4.76 (s, 4H, Bn), 0.95 (s, 18H, *t*-BuSi), 0.11 (s, 12H, MeSi).

^{1}H-NMR : Figure 2-4

得られた **DPE-Si$_2$** は沸点が高く蒸留による精製が困難なことより、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行い THF で希釈して反応に用いた。

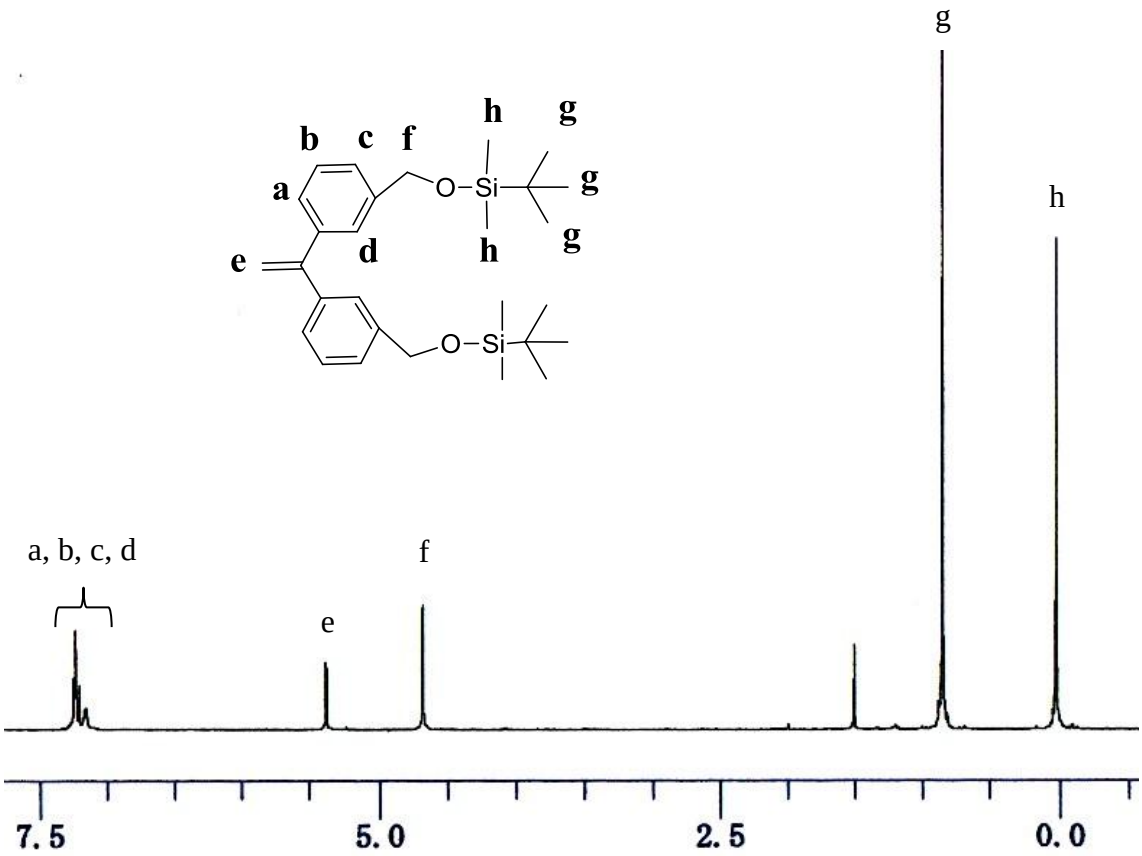
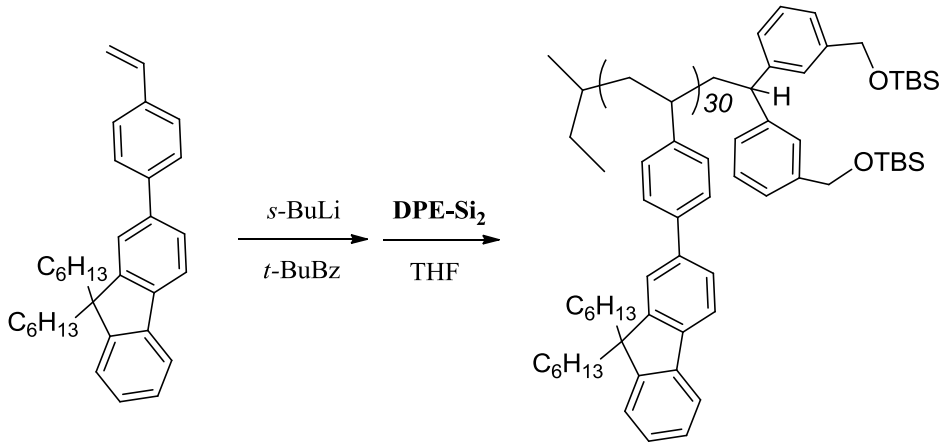


Figure 2-4. ^{1}H-NMR spectrum of **DPE-Si$_2$**.

2.5.　リビングアニオン重合法を用いた末端官能基化 **P(St-Fl)**の合成



真空バルブ付き丸底フラスコに **St-Fl** 2.27 g (5.19 mmol) 、*t*-BuBz 12 mL を入れ撹拌した。*s*-BuLi/heptane (0.3 mmol) を氷浴中で加え 5 min 撹拌した後、水浴中で 30 min 撹拌した。熱が発生していないことを確認し室温で 3 h 撹拌した。その後、-40 ℃で **DPE-Si$_2$** (0.3 mmol) / THF 15 mL をゆっくり滴下し、系が赤色に呈色した事を確認し-78 ℃で 30 min 撹拌した。その後、MeOH によって反応を停止させ、反応溶液を 200 mL のメタノールに注ぎこみポリマーを得た。再沈殿を 2 回繰り返し、benzene を用いた凍結乾燥によって精製した。

白色固体を 2.2 g (収率　97%)で得た。

^{1}H-NMR : Figure 2-4

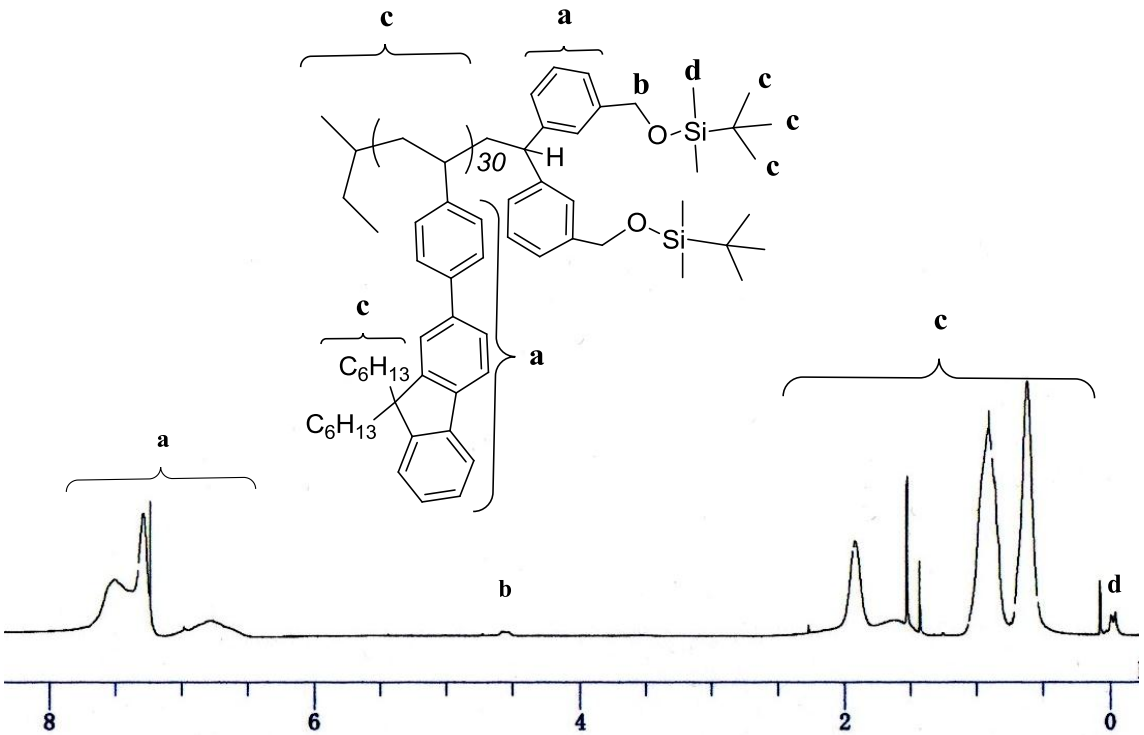
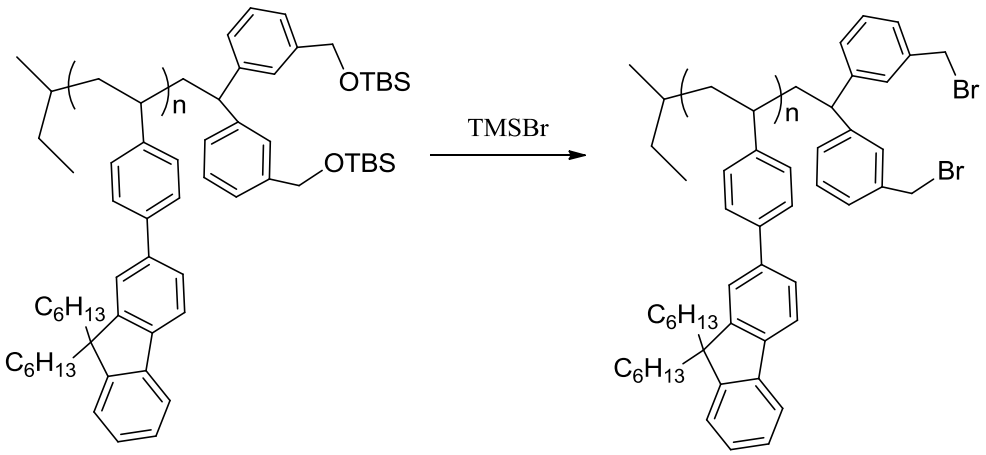


Figure 2-5-1. ^{1}H-NMR spectrum of **P(St-Fl)-DPE-Si$_2$**.

2.6.　官能基変換反応



窒素雰囲気下、二口ナス型フラスコに **P(St-Fl)-DPESi$_2$** 2.1 g / 13000 (0.17 mmol, SMP 基 = 0.34 mmol)を量りとり $CHCl_3$ に溶解させた。ここに、滴下漏斗を用いて TMS-Br　1.23 mL (8.5 mmol) acetonitrile をゆっくり滴下し、室温で終夜撹拌した。精製水によって反応を停止し、$CHCl_3$ によって抽出した。有機層を無水 $MgSO_4$ で乾燥させ溶媒を減圧留去した。THF / MeOH での再沈殿操作を行い、benzen を用いた凍結乾燥によって精製した。

白色固体を 2.09 g (収率　99.5%)で得た。

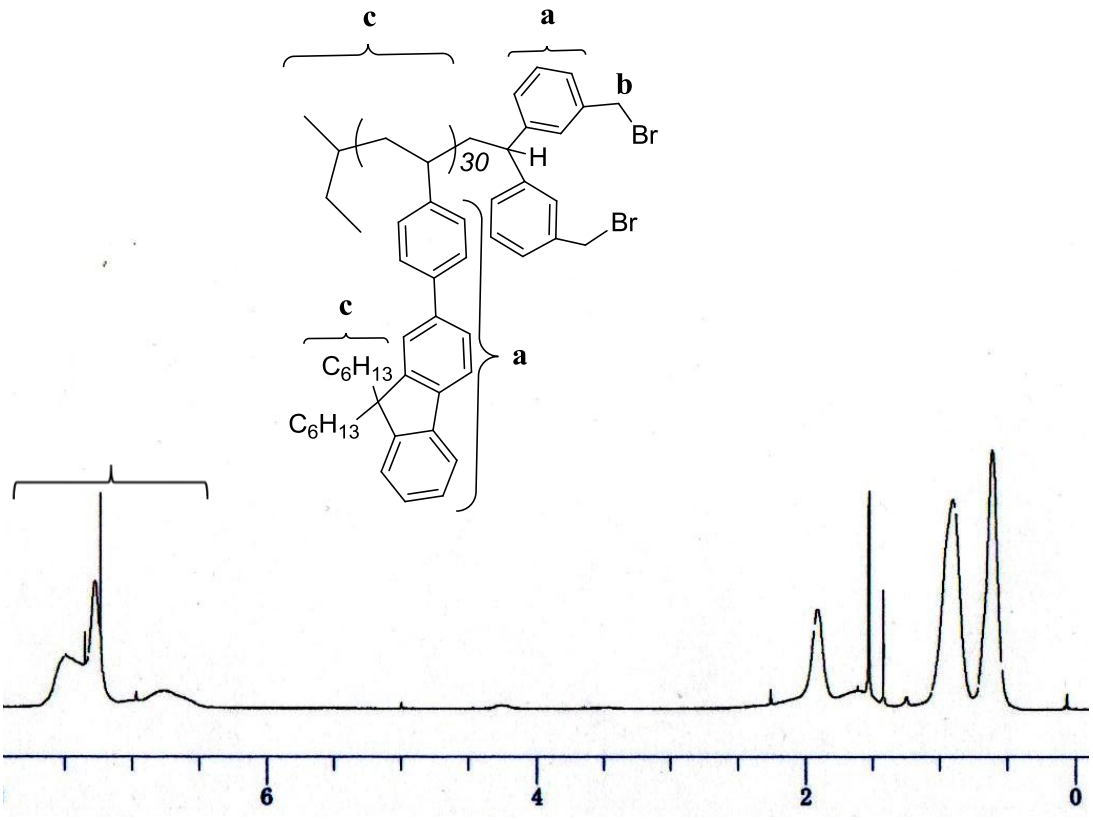
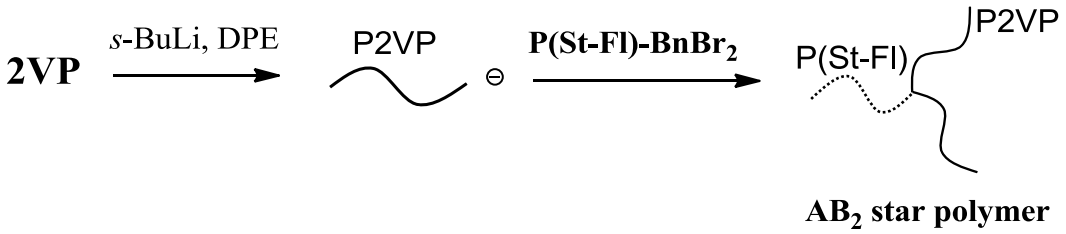


Figure 2-5-2. ^{1}H-NMR spectrum of **P(St-Fl)-DPE-Br$_2$**.

2.7.　スターポリマー合成



高真空下、丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane (0.10 mmol) 加えた後、-78 ℃で **DPE** / THF (0.15 mmol) を滴下し系が濃赤色に呈色したことを確認し 30 min 撹拌した。ここに、0.5 M に希釈した 2VP (0.5 mmol) で数量体を反応させた後、残りの 2VP (14 mmol) を-78 ℃で滴下し 30 min 撹拌した。その後、**P(St-Fl)**-$BnBr_2$ (0.6 g/ 13000, Br 基 = 0.09mmol) を溶かした THF 溶液をゆっくり滴下し、溶液の色が薄黄色になった所で滴下を止め、-40 ℃で一晩撹拌した。その後、MeOH によって反応を停止し溶液を濃縮した後、benzene を用いた凍結乾燥を行った。

粗収量　1.95 g (粗収率　140%)

その後、THF / (ヘキサン:アセトン = 1 : 1)、THF / (ヘキサン:アセトン = 7 : 3) で再沈殿操作を行った。

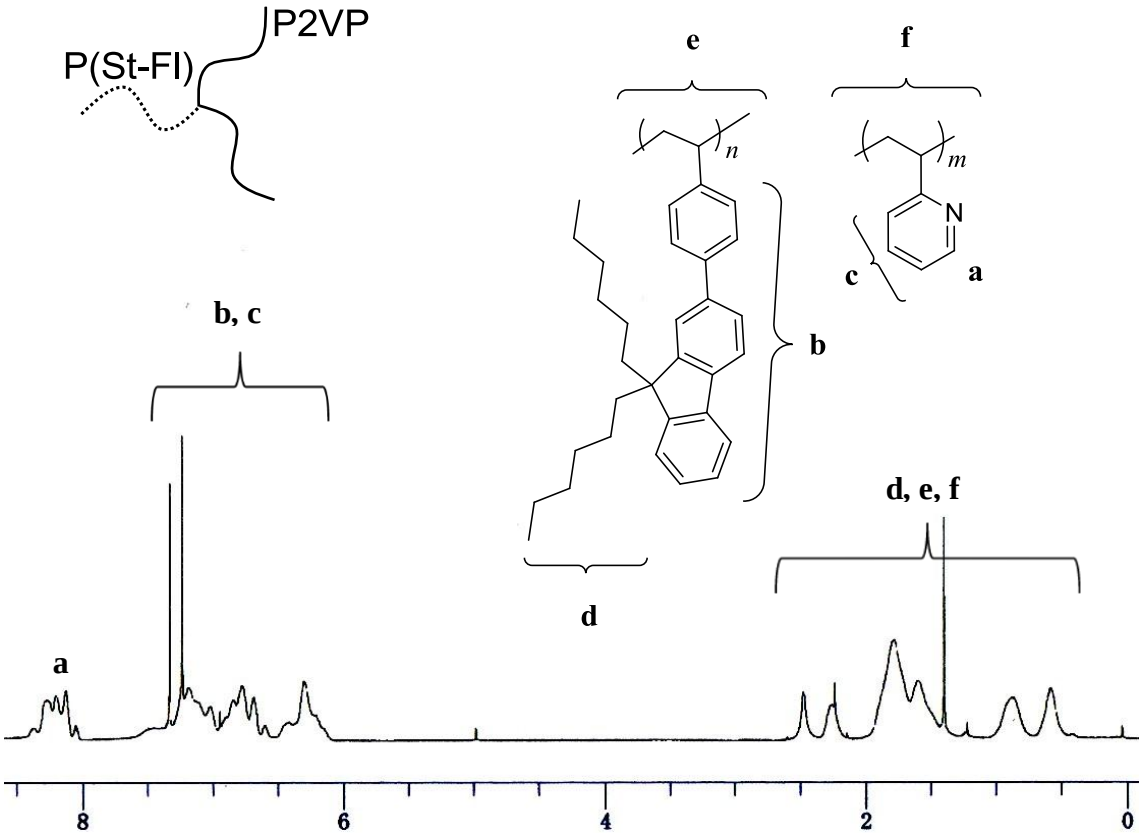


Figure 2-5-3. ^{1}H-NMR spectrum of **AB$_2$** star polymer.

第 3 章

結果と考察

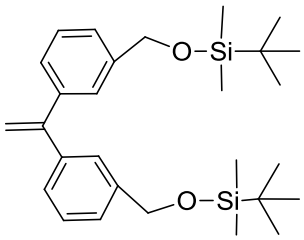
3.1.　はじめに

本研究では、**AB_2** 型、**AB_4** 型非対称スターポリマーを合成し、枝数、枝の鎖長が相分離形態に与える影響について検討する。

まず **P(St-Fl)**のリビングポリマーを調製し、多官能性停止剤前駆体である **DPE-Si_2** との反応によって、末端官能基化 **P(St-Fl)**を合成する。次に、末端のシリルエーテルを高反応性 BnBr へ官能基変換した後、**P2VP** リビングポリマーとのカップリング反応によって **AB_2** 型非対称スターポリマーの合成を行う。また **AB_4** 型スターポリマーは、*s*-BuLi と **DPE-Si_2** より調製したアニオン種を **P(St-Fl)**-$BnBr_2$ と反応させ官能性数を 4 つに倍増し、以下同様に合成を行う。また、合成したポリマーの熱分析、相分離形態の観察を行い腕セグメントの分岐数、鎖長がそれらに与える影響について検討する。

3.2.　鎖末端に 2 個の BnBr 基を有する **P(St-Fl)**の合成

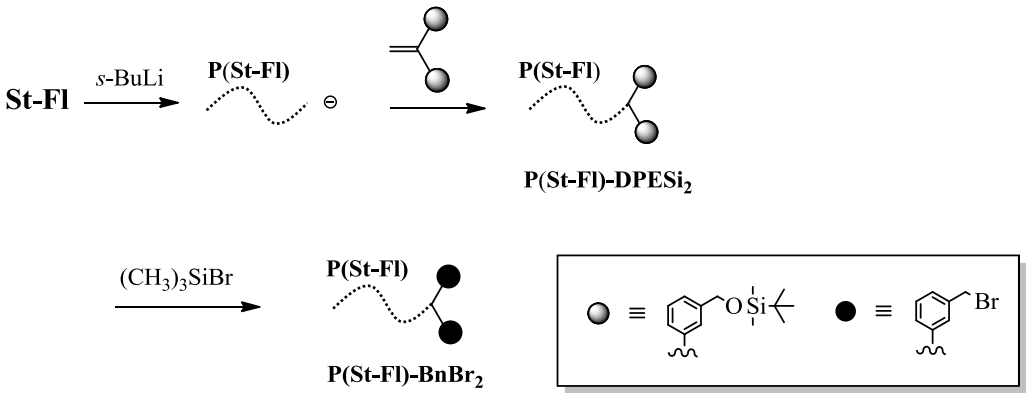
本項では、リビングポリマーと **DPE-Si$_2$** の定量的な 1 : 1 付加反応と、TMS-Br を用いた官能基変換反応を経て、鎖末端に 2 個の BnBr 基を有する **P(St-Fl)**の合成を行った。本研究で用いる **DPE-Si$_2$** は分子内に 2 個のベンジルシリルエーテル構造を有していることからリビングポリマーとの反応によって 2 つの *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl (SMP) 基をポリマー鎖末端に導入することが出来る。さらに、SMP 基は TMS-Br との反応によって副反応なく定量的に BnBr 基へと変換されることから、ポリマー鎖末端への高反応性 BnBr 基導入に優れた反応である。



DPE-Si$_2$

Figure 3-2-1. Structure of **DPE-Si$_2$**.

Scheme 3-2-1 に 2 個の SMP 基および BnBr 基の導入を示す。



Scheme 3-2-1. Synthesis of **P(St-Fl)**-BnBr$_2$.

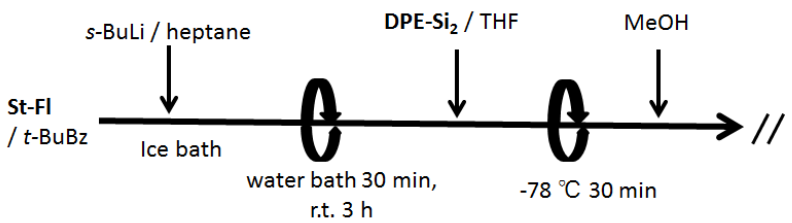
1段階目の反応である鎖末端に2個のSMP基を有する**P(St-Fl)**の反応について述べる。ハイドロカーボン系溶媒である*t*-BuBz中開始剤に*s*-BuLi / heptane を用い、**St-Fl**の重合を室温3 h行った。このリビングポリマーに**DPE-Si$_2$** / THFを加え-78 ℃、30 min反応させた。なお**DPE-Si$_2$**希釈に用いたTHFは以下のように量を決定した。

$$t\text{-BuBz} + \text{heptane} \leqq \text{THF} \quad (\text{volume})$$

詳細は以下の通りである。

丸底フラスコに**St-Fl**を量りとりbenzene溶液から凍結乾燥を十分に行った。高真空下、 *t*-BuBzを加えモノマー溶液とし、ここに開始剤である *s*-BuLi / heptaneを氷浴中ですばやく滴下し、反応溶液が徐々に濃橙色を呈すことで重合の開始を確認した。このまま、水浴中で30 min撹拌し、さらに、発熱がないことを確認しながら室温で3 h撹拌した。

次に、活性末端に対し2当量の**DPE-Si$_2$** / THFを-40 ℃で滴下し、系が濃赤色に呈色した事を確認した後、-78 ℃で30 min撹拌し反応を行った。なお、アニオン種の安定性と、溶媒の融点(*t*-BuBz : m.p. -58 ℃)を考慮し、滴下温度を-40 ℃に設定した。その後MeOHを加えて反応を停止すると系の色は消失した。反応溶液を大量のMeOHに注ぎ、ポリマーを沈殿させた。THF / MeOHによる再沈殿を2回繰り返し、benzene溶液からの凍結乾燥によって精製した。



結果を Table. 3-2-1、GPC より求めた生成ポリマーの分子量分布を Fig. 3-2-3、ポリマーの ^{1}H-NMR スペクトルを Fig. 3-2-4.に示した。

Table 3-2-1 Synthesis of end-functionalized **P(St-Fl)-DPESi$_2$**

St-Fl (mmol)	**DPE-Si$_2$** (mmol)	^{s}BuLi (mmol)	$M_n \times 10^{-3}$ calcd.	$M_n \times 10^{-3}$ obsd.	M_w/M_n	functionality (%)
5.2	0.63	0.3	8.0	13.0	1.09	100

分子量($M_{n\ obsed.}$)は ^{1}H-NMR より鎖末端のベンジル位のプロトン(4.6 ppm)と主鎖の芳香族由来(7.5-6.8 ppm)の積分強度比によって導出した。

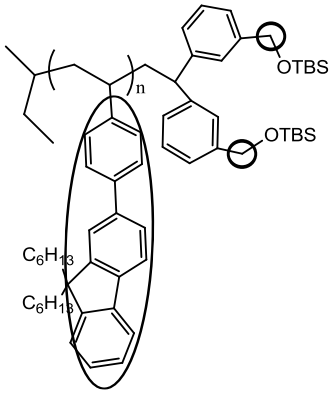


Figure 3-2-2. Structure of **P(St-Fl)-DPE-Si$_2$**.

GPC カーブは単峰性を示し、分子量分布の狭いポリマーが得られた(M_w/M_n = 1.06)。なお、^{1}H-NMR より求めた実測分子量($M_{n\ NMR}$ = 13000)となり、計算分子量($M_{n\ calcd.}$ = 8000)より高い値となった。これは、**St-Fl** モノマーに含まれる水分により開始剤である *s*-BuLi の一部が失活したためである。本研究においては、各セグメント比を変えた非対称スターポリマーのミクロ相分離構造の検討を行っていく。そのため、続く **2VP** のリビングポリマーの調製により目的のセグメント比を有するスターポリマーの合成が可能であることから、実測値と計算値のずれはここでは問題にならない。したがって **P(St-Fl)**-(SMP)$_2$ の分子量 13000 として続く反応を行った。

得られた末端SMPポリマーをTMS-Br (TMS-BrはSMP基に対して50等量) で処理し、官能基変換反応を行った。**P**(**St-Fl**)-$(SMP)_2$から**P**(**St-Fl**)-$(BnBr)_2$への変換反応前後のGPCカーブをFigure 3-2-3に、^{1}H-NMRスペクトルをFigure 3-2-4に示した。^{1}H-NMRスペクトルは、前駆体ポリマーに見られたSi-CH_3起因のシグナル(0.03 ppm)が完全に消失し、また-CH_2-Oに起因するシグナルが4.65 ppmからBnBr基に特徴的な4.45 ppmへ完全に移動し、定量的にBnBr基へ変換されたことが明らかとなった。一方、主鎖骨格に起因するシグナルに変化は見られなかった。また、GPCカーブは反応前と同様に、狭く対称な形状を保っているため、カップリング反応や主鎖の切断等の副反応を伴わずに反応が進行した。これによって、目的通りの末端官能基化**P**(**St-Fl**)が得られた。

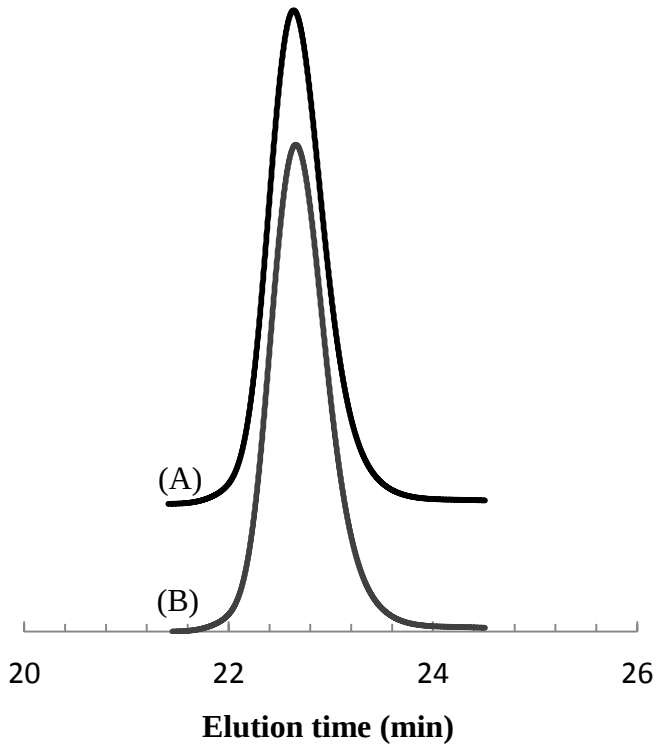


Figure 3-2-3. GPC curve of end-functionalized **P**(**St-Fl**)s before (A) and after transformation reaction (B).

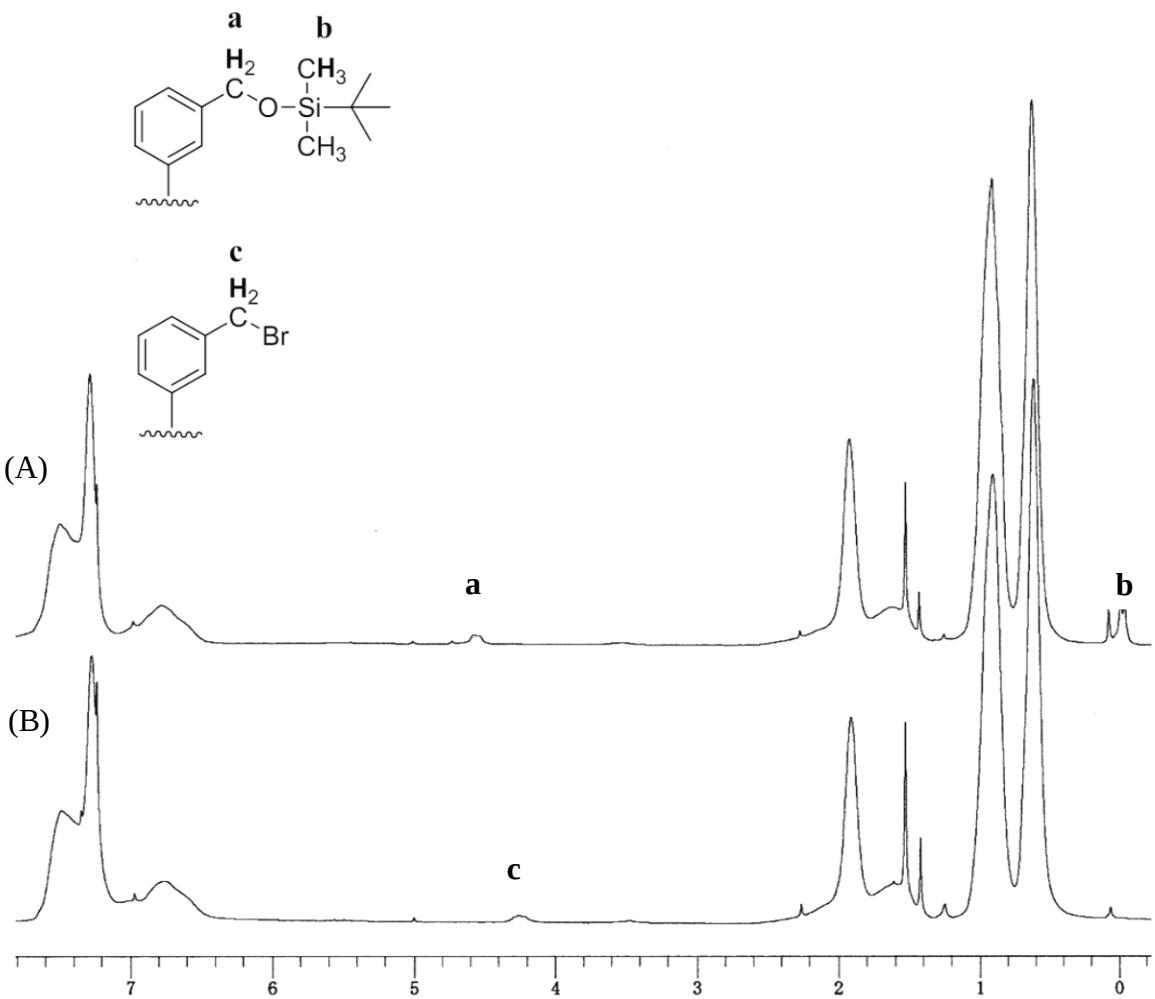
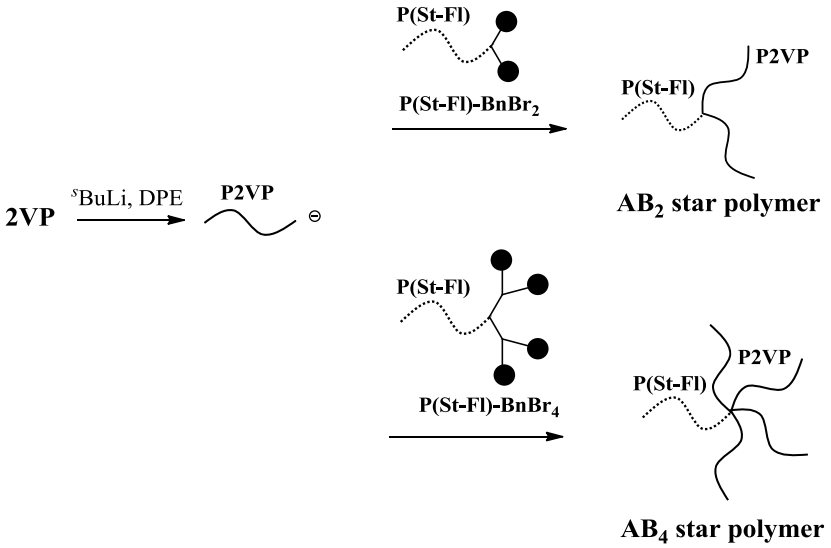


Figure 3-2-4. ^{1}H-NMR spectra of chain-end-functionalized **P**(**St-Fl**) before (A) and after transformation reaction (B).

3.3. **AB_2** 型、**AB_4** 型非対称スターポリマーの合成

本項では､鎖末端に 2 個あるいは 4 個の BnBr 基を有する構造の明確な **P(St-Fl)** をプレポリマーとして用い、**2VP** のリビングポリマーとのカップリング反応により、**P(St-Fl)**セグメントと 2 本あるいは 4 本の **P2VP** セグメントから構成される構造の明確な **AB_2** および **AB_4** 型非対称スターポリマーの合成を行う。本方法では、全てのセグメントがリビングアニオン重合法によって合成されているため、組成比や分子量を自在に制御できる点で優れている。

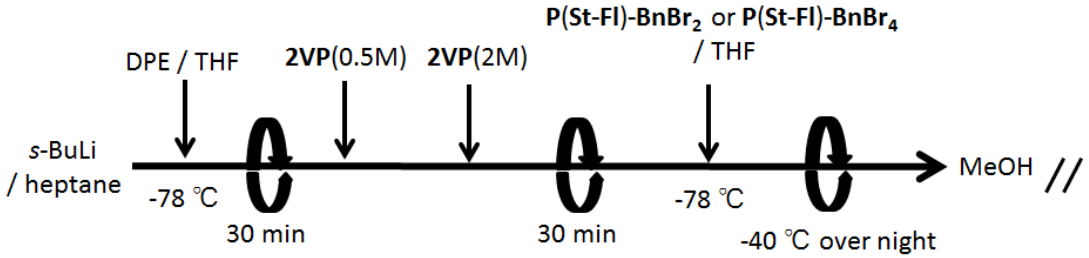
Scheme 3-3-1 に **AB_2** および **AB_4** 非対称スターポリマーの合成を示す。反応は原則として BnBr 基に対して 1.1 等量のリビングポリマーを用いた。



Scheme 3-3-1. Synthesis of hetero-arm star polymers.

s-BuLi / heptane (0.3 mmol)を加えた真空バルブ付き丸底フラスコに、-78 ℃で DPE / THF を加えると濃赤色に呈した DPE アニオンが生成した。その後、**2VP** / THF(0.5 M)を少量加え 3-5 量体を形成させた。次に系内の温度を-78 ℃に保ちながら THF を注意深く加えた。これは、極性溶媒である THF を 5 倍以上に増やし

撹拌することで反応熱の制御を行うためであり、その後目的重合度となる **2VP** / THF(2.0 M)を加え 30 min 撹拌した。なお、**2VP** / THF を加えた後、反応溶液の色に大きな変化は見られない。その後、**P(St-Fl)**-(BnBr)$_{(2\ or\ 4)}$ / THF (0.6 g / 8 mL)を十分に冷やした状態でゆっくりと加えていった。この際、系内の濃赤色は徐々に稀薄になるため滴下する際には十分に注意する必要がある。系内の色が薄黄色になった時点でプレポリマーの滴下を停止し-40 ℃を保ちながら終夜撹拌した。その後、少量の MeOH によって反応を停止すると系の色は消失した。



各セグメントの鎖長が異なる **AB$_2$**-1、**AB$_2$**-2 および **AB$_4$**-1 の 3 種類の非対称スターポリマーを合成した。結果を Table. 3-3-1、GPC より求めた生成ポリマーの分子量分布を Figure 3-3-3、Figure 3-3-4、ポリマーの ^{1}H-NMR スペクトルを Figure 3-3-5 に示した。

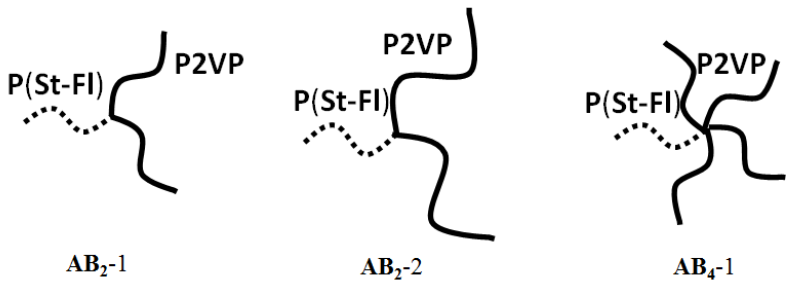


Figure 3-3-1.

分子量は ^{1}H-NMR より **A** セグメントの芳香族由来のプロトン(7.5-6.8 ppm)と **B** セグメントのピリジン環 3 位部分のプロトン(8.1-8.4 ppm)との積分強度比によって導出した。

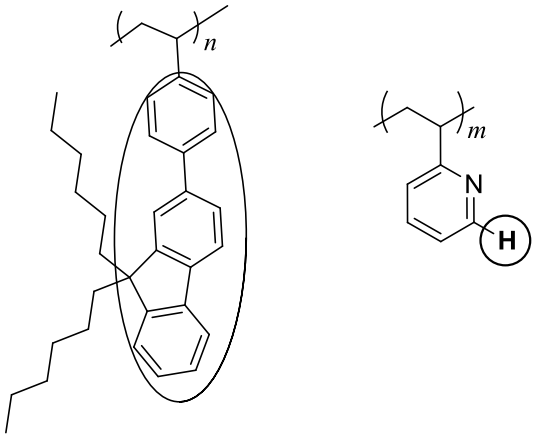


Figure 3-3-2.

Table 3-3-1. AB_2 and AB_4 star polymers composed of P(St-Fl) and P2VP[a)]

code	$M_n \times 10^{-4}$			M_w/M_n	volume fraction
	A, **P(St-Fl)**	B, **P2VP**	total		A / B
AB_2-1	1.81	0.47 (0.95)	2.76	1.11	0.66 / 0.34
AB_2-2	1.30	1.67 (3.34)	4.64	1.03	0.28 / 0.72
AB_4-1	1.36	0.32 (1.27)	2.60	1.10	0.52 / 0.48

[a)]Yields of polymers were always quantitative.

分子量比(**A**, **B**)は **AB_2**-1、**AB_2**-2、**AB_4**-1 においてそれぞれ(18100, 4740)、(13000, 16700)、(13600, 3200)のポリマーが得られた。Figure 3-3-3 (a)より明らかなように、**AB_2**-1 の GPC カーブでは目的のスターポリマーのピークと過剰にある未反応の **P2VP** のホモポリマーに相当するピークの 2 峰性を示した。THF / MeOH による分別沈殿を行った後の GPC カーブを Figure 3-3-3 (b)に示す。スターポリマー(M_n = 27600)と、ホモポリマー(M_n = 4700)では分子量に差があること、またスターポリマー中の **2VP** の存在比が小さいことにより(**AB_2**-1 / **P2VP**) = (27600 / 9500)、それぞれのポリマーの溶解性に差異が生じ分別沈殿によってスターポリマーの単離に成功した。**AB_4**-1 においても **AB_2**-1 と同様の結果が得られ目的の分子量、構

造を有する非対称スターポリマーの合成に成功した。一方、**AB_2**-2 では **2VP** の存在比が大きいため(**AB_2**-2 / **P2VP**) = (46400 / 33400)、スターポリマーとホモポリマーの溶解性に大きな差異がなく、THF / MeOH による分別沈殿による精製が困難であった。それぞれのポリマーの溶解性を検討し、THF / (hexane : acetone = 1 : 1)、THF / (hexane : acetone = 7 : 3)による 2 回の再沈殿を行い、benzene 溶液を用いた凍結乾燥によって精製した。しかし、**AB_2**-2 の GPC カーブは目的のスターポリマーのピークと過剰にある未反応の **P2VP** のホモポリマーに相当するピークの 2 峰性を示した。GPC カーブの結果を Figure 3-3-4 に示す。今後、分別沈殿に用いる溶媒や精製方法において更なる検討が必要である。

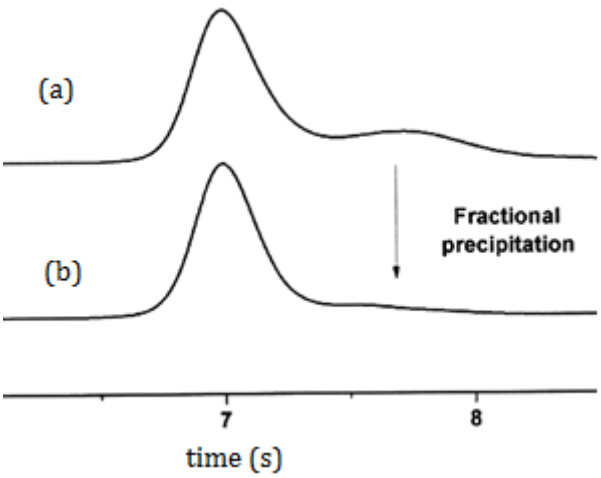


Figure 3-3-3. GPC curve of **AB$_2$**-1 star polymer (A=**P**(**St-Fl**), B=**P2VP**): (a) before, and (b) after purification.

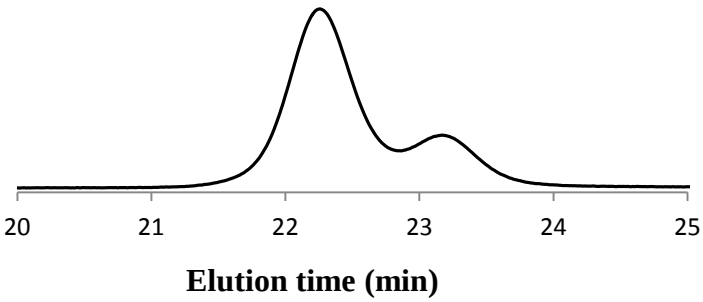


Figure 3-3-4. GPC curve of **AB$_2$**-2 star polymer (A=**P**(**St-Fl**), B=**P2VP**).

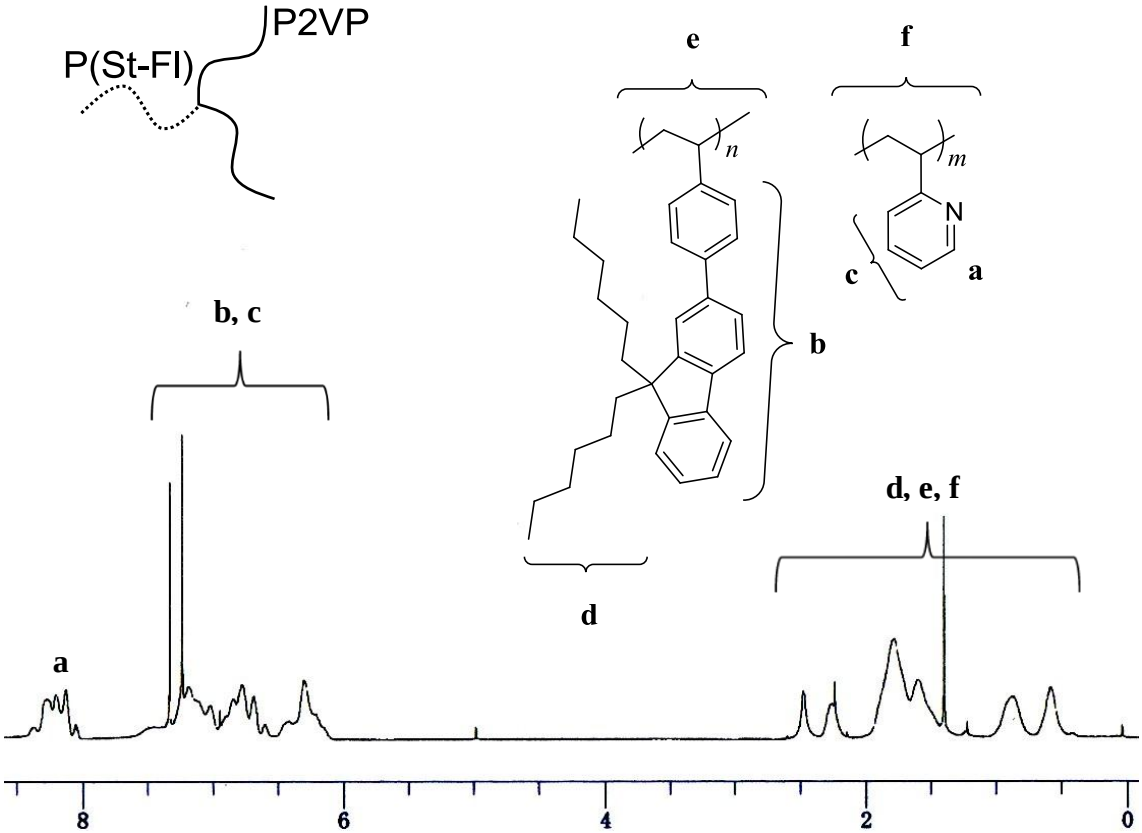
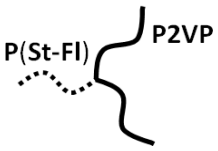
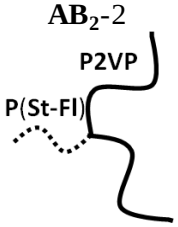
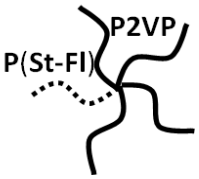


Figure 3-3-5. ^{1}H-NMR spectra of **AB$_2$**-2 star polymer.

3.4. スターポリマーのガラス転移点測定

本項では、合成した **AB$_2$**-1、**AB$_2$**-2、**AB$_4$**-1、3 種類の非対称スターポリマーの DSC 測定を行い、ガラス転移温度(T_g)を求めた。結果を Table 3-4-1、得られた T_g 曲線を Figure3-4-1 に示す。

Table 3-4-1. Thermal analysis of hetero-arm star polymers.

code	**AB$_2$**-1 	**AB$_2$**-2 	**AB$_4$**-1 
volume fraction A / B	0.66 / 0.34	0.28 / 0.72	0.52 / 0.48
$M_n \times 10^{-4}$	2.76	4.64	2.60
T_g(℃)	89.0	99.9	85.0

AB$_2$-1、**AB$_2$**-2、**AB$_4$**-1 の T_g はそれぞれ、89.0 ℃、99.9 ℃、85.0 ℃であった。一般的に、非相溶なポリマー鎖からなる異相系ポリマーは、各々のセグメントに対応した複数の T_g の値が観察される。しかし、本研究で合成したスターポリマーはいずれも一つの T_g を示した。これは、**P(St-Fl)**と **P2VP** の T_g の値がそれぞれ 87.0 ℃、91.2 ℃と近いため、明確に観察されなかった。

分岐数が等しく、分子量の異なる **AB$_2$**-1、**AB$_2$**-2 を比較すると、**AB$_2$**-2 は **AB$_2$**-1 よりも約 10 ℃高い T_g を示した。これは **AB$_2$**-2 (M_n = 46400)の分子量が **AB$_2$**-1 (M_n = 27600)より高いために T_g 上昇した。次に、分子量がほぼ等しく、枝数の異なる **AB$_2$**-1、**AB$_4$**-1 を用いて分岐数による影響について検討した。第 1 章で述べたが、スターポリマーは分岐数に応じた多数の末端基を有しているため低い T_g を示すことが予想される。**AB$_4$**-1 では T_g = 85.0 ℃と **AB$_2$**-1 と比べると低下した。

同程度の分子量を有するポリマーで考えると、5 本腕スターポリマーは 3 本腕スターポリマーと比べて末端基の自由度が高いため分子鎖同士の絡み合いが少なく低い T_g を示したと考えられる。スターポリマーの分岐数、分子量に依存し、熱特性が変化することが示された。

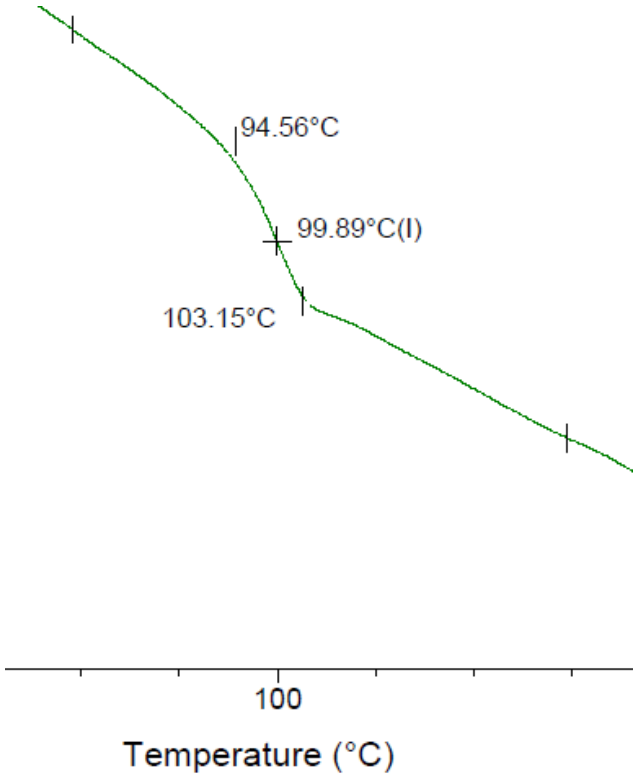


Figure3-4-1. Thermal analysis of **AB$_2$**-2.

3.5.　スターポリマーの相分離構造

直鎖状ポリマーと比較して、分岐ポリマーの精密合成はより困難であることは第 1 章ですでに述べた。特に異相構造を取り込んだ非対称スターポリマーの精密合成は、現時点でも限られている。そのために、非対称スターポリマーから発現する相分離構造の研究は比較的歴史が浅く、1993 年以降にようやく報告されるようになってきた。非対称スターポリマーにおいて、枝ポリマーの種類、本数、鎖長の組み合わせは事実上無限といってよく、未知の相分離構造の発現に期待がもたれる。また、複雑で不連続の構造を有していることから、まったく新しい構造が見出される可能性が大きい。

本項では、3.3 で合成した **AB_2**-1、**AB_2**-2、**AB_4**-1 のミクロ相分離構造を観察した。サンプルは、濃度を 1 wt%としてカーボンで補強した銅製のマイクログリットにキャストし、真空下で 170 ℃、17 h anneal した後、I_2 を用いて染色し調製した。すべての TEM 画像に共通して、黒い部分は I_2 で染色された **P2VP** ドメイン、色の薄い部分は **P(St-Fl)** ドメインと考える。結果を Figure 3-5-1、Figure 3-5-2、Figure 3-5-3 に示す。

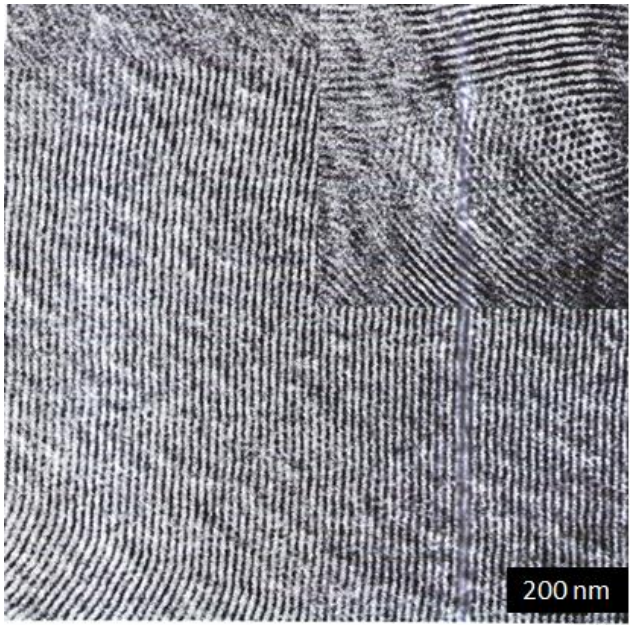
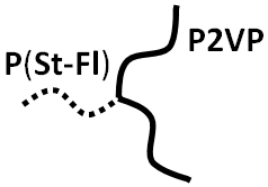


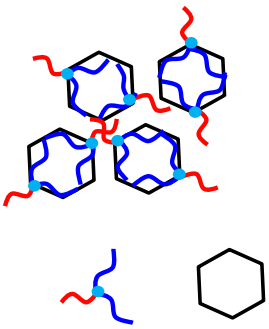
Figure 3-5-1. TEM image of **AB$_2$**-1.



AB$_2$-1

P(St-Fl) : **DP** = 41、**P2VP** : **DP** = 44

Figure 3-5-1 に示すように、**AB$_2$**-1 の TEM 画像からは高秩序な lamellar 構造の一部に、hexagonally perforated lamellae (HPL) 構造が観察された。**P(St-Fl)**を *trans* ジグザグののびきり鎖と仮定すると、重合度から **P(St-Fl)**ドメインサイズの理論値は 10.4 nm と求められる。実測値は 9.5 nm であり計算値とよく一致している。これらの結果より以下のようなモルフォロジーが推定される。



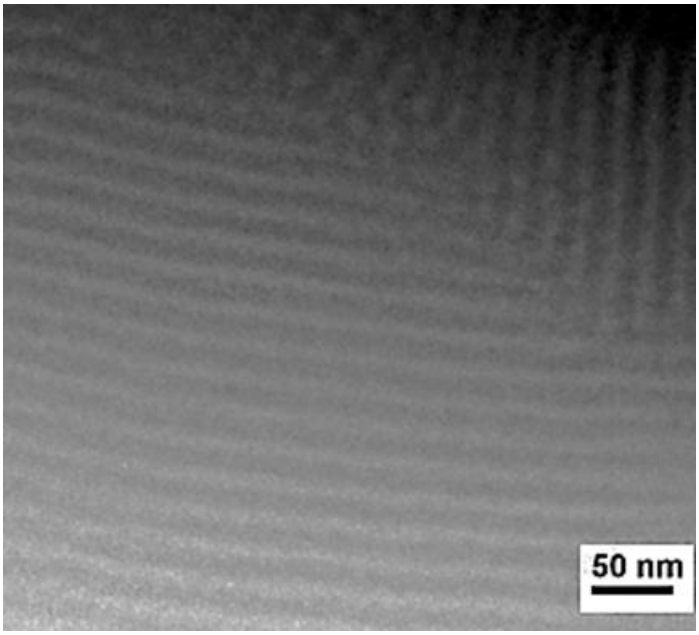
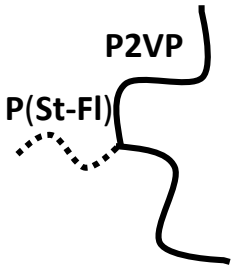


Figure 3-5-2. TEM image of **AB$_2$**-2.



AB$_2$-2

P(**St-Fl**) : **DP** = 30、**P2VP** : **DP** = 160

AB$_2$-2 の TEM 画像においても、**AB$_2$**-1 と同様に高秩序な lamellar 構造の一部に、HPL 構造が観察された。**P2VP** ドメインサイズの実測値は 16.7 nm となり、理論値の 40.5 nm の約半分の値を示した。得られた **P2VP** が折りたたみ構造をとり、ドメインサイズが小さくなったと推定している。

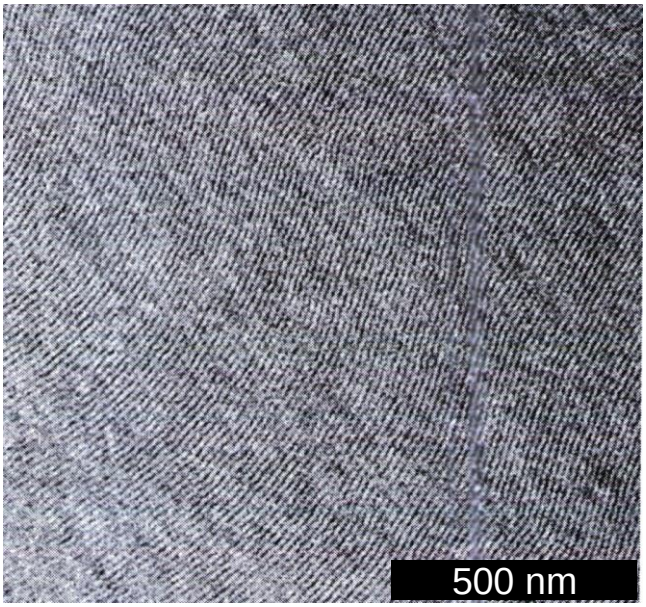
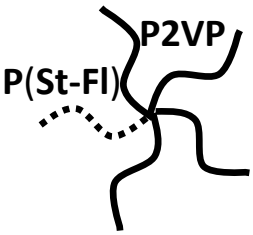


Figure 3-5-3. TEM image of **AB$_4$**-1



AB$_4$-1

P(St-Fl) : **DP** = 31、**P2VP** : **DP** = 30

Figure 3-5-3 に示すように、**AB$_4$**-1 の TEM 画像からは高秩序な lamellar 構造のが観察された。**P(St-Fl)**、**P2VP** どちらのドメインサイズも実測値は約 8.2 nm であり、理論値の 7.8 nm とよく一致していた。また、**AB$_2$**-1、**AB$_2$**-2 に見られた HPL 構造は発現しなかった。**B** セグメントである **P2VP** の腕の本数の違いにより異なった挙動を示した為、分岐数に依存し相分離形態が変化することが示唆された。

3.5.　今後の展開

内部構造と同様にスターポリマーの分子間相互作用による表面構造に与える影響にも注目が集まっている。2010 年 Hsu らによって 8 本腕のレギュラースターポリマー**P(St-Fl)**$_8$ を製膜したフィルムが特異な挙動を示した事が報告された[49]。そこでは、溶媒キャスト法により高湿潤環境で長時間かけて溶媒を蒸発させフィルムを製膜すると、スターポリマーの分子内相互作用により高秩序のポーラス構造を有するフィルムが得られたと報告されている(Figure3-5-4)。これは直鎖状のポリマーでは見られない挙動であり、分子鎖の絡み合いが少ないスターポリマー特有の興味深い挙動であると言える。

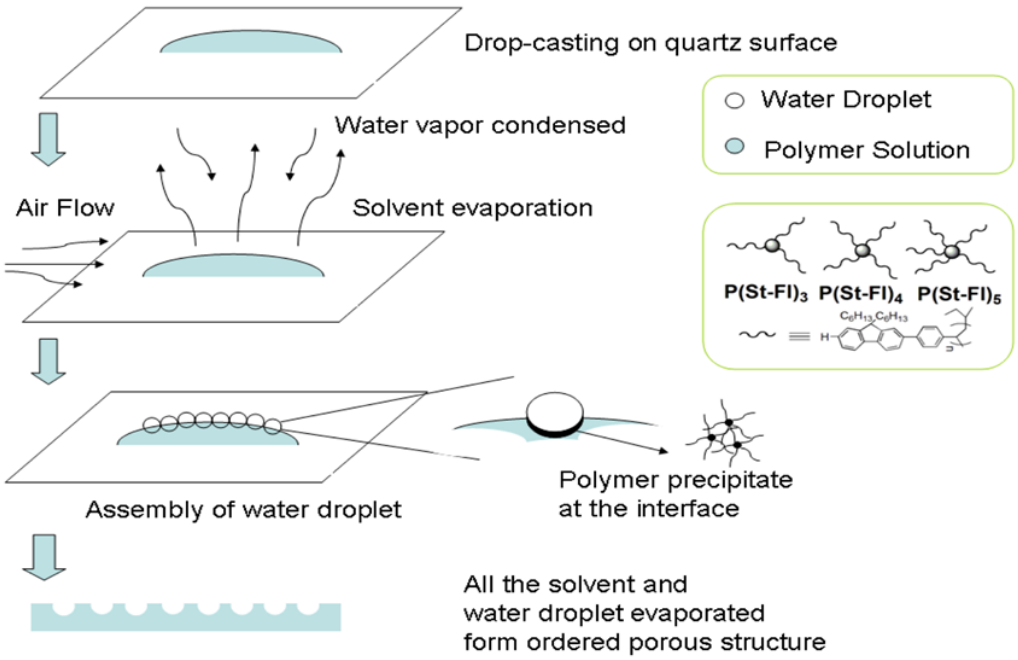


Figure 3-5-4. Proposed mechanism on the formation of the ordered microporous film from the prepared star-shaped polymers.

また、このポーラスフィルムでは紫外線照射によりフルオレン特有の青色発光が示されただけでなく、キャストする際に添加剤を加える事でエネルギー伝達により緑色、赤色に変化する 3 原色フィルムが発現し、今後様々な分野への応用が期待されていると報告されている(Figure3-5-5)。

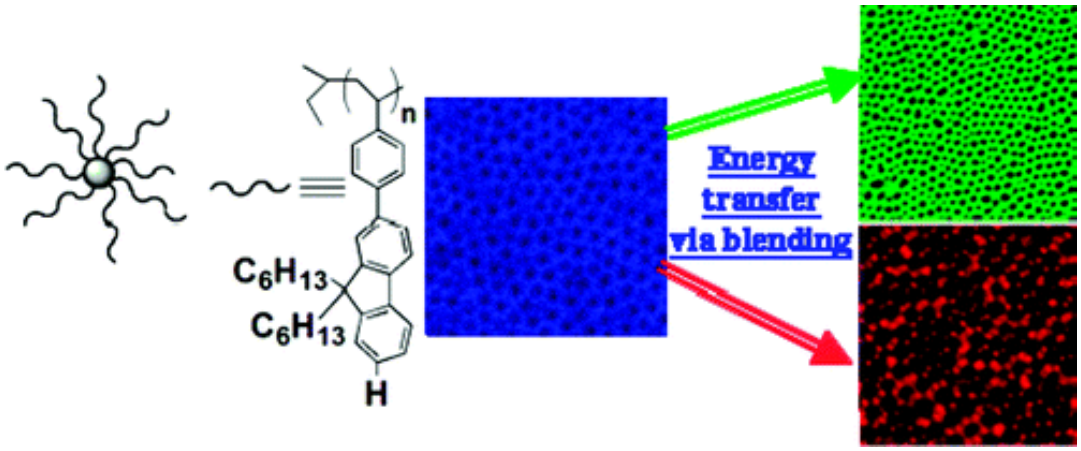


Figure3-5-5.

第 4 章

結言

本研究では、青色発光素子としての応用が期待されるフルオレンユニットを有し、電子受容効果のある poly[9,9-dihexyl-2-(4-vinylphenyl)-9*H*-fluorene] (**St-Fl**)を **A** セグメントとし、電子供与効果のある poly(2-vinylpyridine) (**2VP**)を **B** セグメントとした $\mathbf{AB_2}$ 型、$\mathbf{AB_4}$ 型非対称スターポリマーの精密合成及び、枝数、枝の鎖長が相分離形態に与える影響についての検討を行った。

異相構造を取り込んだ非対称スターポリマーの精密合成は、現時点でも種類が限られているため、それらのポリマーから発現する相分離構造の研究は比較的歴史が浅い。過去に 3 成分系 ABC 型非対称スターポリマーが Hexagonal 型の複雑なモルフォロジーを発現し、ブロック共重合体では観察されないような複雑なミクロ相分離挙動をとることが示されているように、対応する直鎖状ブロック共重合体とも大きく異なる性質を示すことが予想される。最も興味深いことは、固体状態では従来にない新たなミクロ相分離形態を示すことである。ミクロ相分離構造は数 nm～数十 nm スケールの周期構造をとっていることから、ナノアーキテクチャ分野の発展において注目を集めてきている。

本研究では、非対称スターポリマーの合成法として arm-first 法を応用した。多官能性停止剤として末端官能基化ポリマーを用い、末端に多数のベンジルブロミド(BnBr)基を導入する合成法により腕数の異なるスターポリマーの合成を行った。この末端官能基化ポリマーは、多官能性停止剤にあらかじめポリマー鎖が導入されているため、異なる種類のリビングポリマーと反応させると非対称スターポリマーが、レギュラースターポリマーと同一の方法論で合成できる

大きな利点を有している。

まずリビングポリマーと **DPE-Si$_2$** の定量的な 1 : 1 付加反応と、TMS-Br を用いた官能基変換反応を経て、鎖末端に 2 個の BnBr 基を有する **P(St-Fl)**の合成を行った。*s*-BuLi と **DPE-Si$_2$** より調製したアニオン種を **P(St-Fl)**-BnBr$_2$ と反応させ官能性数を 4 つに倍増し、さらに官能基変換反応によって 4 つのベンジルブロミドを持つ **P(St-Fl)**-BnBr$_4$ を合成した。続いて、鎖末端に 2 個あるいは 4 個の BnBr 基を有する構造の明確な **P(St-Fl)**をプレポリマーとして用い、**2VP** のリビングポリマーとのカップリング反応により、**P(St-Fl)**セグメントと 2 本あるいは 4 本の **P2VP** セグメントから構成される構造の明確な **AB$_2$** および **AB$_4$** 型非対称スターポリマーの合成を行った。リビングアニオン重合法により分子量、分子量分布の厳密に制御された **AB$_2$** 型、**AB$_4$** 型非対称スターポリマーの精密合成に成功した。

また、合成した **AB$_2$**-1、**AB$_2$**-2、**AB$_4$**-1 のミクロ相分離観察では、すべてのポリマーから 9.5 nm、16.7 nm、8.2 nm の高秩序な相分離構造が発現した。**AB$_2$**-1、**AB$_2$**-2 と 3 本腕のスターポリマーからは、hexagonally perforated lamellae (HPL)構造が観察でき、腕セグメントの本数に依存し特異的なミクロ相分離形態を示す事が分かった。今後は、ミクロ相分離構造の組成比による依存性、分岐数による依存性をさらに明らかにする。

References

(1) Molau, G. E. *Block Polymer*, Plenum press, New York, 1970.

(2) Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 4063.

(3) Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 2570.

(4) Jinnai, H.; Nishikawa, Y.; Spontak, R. J.; Smith, S. D.; Agard, D. A.; Hashimoto, T. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 518.

(5) Jinnai, H.; Kajihara, T.; Watashiba, H.; Nishikawa, Y.; Spontak, R. J. *Phys. Rev. E*, **2000**, *64*, 010803.

(6) Kwon, Y.; Faust, L.; Chen, C. X.; Thomas, E. L. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3348.

(7) Jerome, R.; Koulic, C. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 888.

(8) Locommandoux, S.; Borsali, R.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Narayanan, T.; Rochas, C. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1843.

(9) Masci, G.; Bontempo, D.; Tiso, N.; Diociaiuti, M.; Mannina, L.; Capitani, D.; Crescenzi, V. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4464.

(10) Takano, A.; Soga, K.; Asari, T.; Suzuki, J.; Arai, S.; Saka, H.; Matsushita, Y. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 8216.

(11) Hsieh, H.L.; Quirk, R.P. In *Anionic Polymerization: Principles and Applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, Hong Kong, 1996; p 333-68.

(12) Quirk R.P.; Yoo, T.; Lee, Y.; Kim, J. *Adv. Polym. Sci*. **2000**, *153*, 67-162.

(13) Quirk R.P.; Lee, Y.; Kim, J. *J. Macromol. Sci. Polym.* **2001**; *C41(4)*, 369-90.

(14) Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 857-71.

(15) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Vlahos, C. *Adv. Polym. Sci.***1999**, *142*, 71-127.

(16) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev*. **2001**, *101*, 3747-92.

(17) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Pispas, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 979-1013.

(18) Sim, J.S.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 493-9.

(19) Peetz, R. M.; Moustafa, A. F.; Kennedy, *J. P. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 740-51.

(20) Martinez-Castro N.; Lanzendorfer, M. G.; Muller, A. H. E.; Cho, J. C.; Acar, M. H.; Faust, R. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 6985-94.

(21) Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Pyun, J.; Kickelbick, G.; Diamanti, S. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6526-35.

(22) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev*. **2001**, *101*, 2921-90.

(23) Haise, A.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8647-8.

(24) Haise, A.; Hedrick, J. L.; Trollsas, M.; Miller, R. D.; Frank, C. W. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 231-4.

(25) Cloutet, E.; Fillaut, J. –L.; Astruc, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1043-54.

(26) Angot, S.; Murthy, K. S.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7261-74.

(27) Stenzel-Rosenbaum, M.; Davis, T. P.; Chen, V.; Fane, A. G. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2001**, *39*, 2777-83.

(28) Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Heuts, J. P. A.; Stenzel, M. H.; Vana, P.; Whittaker, M. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365-75.

(29) L. H. Hsieh; Quirk, R. P. In *Anionic Polymerization. Principles and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996, pp 333-368.

(30) Meneghetti, S. P.; Lutz, P. J.; Rein, D. In *Star and hyperbranched Polymers*; Mishra, M. K., Kobayashi, S., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1999, pp 27-57.

(31) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev*. **2001**, *101*, 3747-3792.

(32) Morton, M.; Helminiak, T. E.; Gadkary, S. D.; Bueche, F. *J. Polym. Sci.* **1962**, *57*, 471-482.

(33) Roovers, J.; Bywater, S. *Macromolecules*, **1972**, *5*, 384-388.

(34) Roovers, J.; Bywater, S. *Macromolecules*, **1974**, *7*, 443-449.

(35) Hadjichristidis, N.; Roovers, J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974**, *12*, 2521-2533.

(36) Hadjichristidis, N.; Guyot, A.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, **1978**, *11*, 668-672.

(37) Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, **1980**, *13*, 191-193.

(38) Roovers, J.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, **1983**, *16*, 214-220.

(39) Toporowski, P. M.; Roovers, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* **1986**, *24*, 3009-3019.

(40) Zhou, L.-L.; Hadjichristidis, N.; Toporowski, P. M.; Roovers, J. *Rubber Chem. Technol*. **1992**, *65*, 303-314.

(41) Roovers, J.; Zhou, L.-L.; Toporowski, P. M.; Zwan, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4324-4331.

(42) Douglas, J. F.; Roovers, J.; Freed, K. F. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4168-4180.

(43) Willner, L.; Jucknischke, O.; Richter, D.; Roovers, J.; Zhou, L. –L.; Toporowski, P. M.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Lin, M. Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3821-3829.

(44) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Behal, S. K.; Chludzinski, J.J.; Disko, M. M.; Garner, R. T.; Liang, K. S.; Lohse, D. J.; Milner, S. T. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5812.

(45) Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N.; Tan, N. B. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6604.

(46) Huckstadt, H.; Gopfert, A.; Abetz, V. *Macromol. Chem. Phys*. **2000**, 201, 296-307.

(47) Sugiyama, K.; Hirao, A.; Hsu, J. C.; Tung, Y. C.; Chen, W. C. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4053-4062.

(48) Li, C.; Hsu, J. C.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; Chen, W. C.; Mezzenga, R. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 5793-5801.

(49) Hsu, J. C.; Sugiyama, K.; Chiu, Y. C.; Hirao, A.; Chen, W. C. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7151-7158.