

2001年 02月 22日

有機機能材料工学専攻	学籍番号	987271
申込者氏名	Mohd. Maniruzzaman	

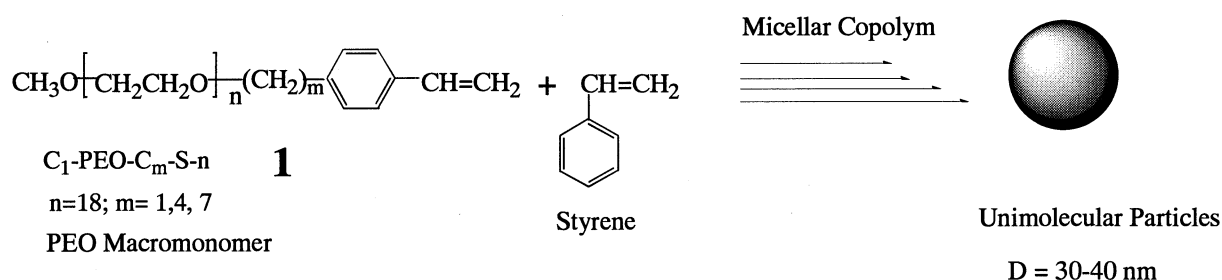
指導教官名	伊藤 浩一 川口 正剛 伊津野 真一
-------	--------------------------

論文要旨 (博士)

論文題目	Organized Polymerization of Amphiphilic Poly(ethylene oxide) Macromonomers 両親媒性ポリエチレンオキッドマクロモノマーの組織化重合
------	---

要旨

近年、マクロモノマーの合成やそれらをさまざまなグラフトコポリマーの合成に利用することに興味が集まっている。しかしながら、マクロモノマーを従来のラジカル共重合法を用いて重合したグラフトコポリマーは通常、その反応性比の違いから組成の不均一性が大きくなってしまふ。そこで本研究ではスチレンなどの疎水性モノマーをさまざまな条件下でマクロモノマー 1 の中へ溶解させたミセル中の共重合挙動について研究を行った。その共重合は見かけ上透明で、非常に速く、アゼオトロープ的に進行し、高度に分岐したグラフトコポリマー poly(styrene-graft-PEO)を与える。ここで興味深いのは成長ラジカル種が画分化されることにより、停止が高度に制限された擬リビング(pseudo-living)ラジカル重合で組織化重合が進行することである。この種の共重合を我々は“ミセル共重合”と呼び、乳化重合と区別している。



本研究の背景、目的、及びポイントについては第一章に述べた。PEO マクロモノマーは親水性の PEO 鎖と疎水性の重合性末端官能基を有するので、それらは水中で容易にミセルに組織化する。ここで最も興味深いのはマクロモノマーがミセルに組織化する点で、スチリル末端基の疎水性がより大きくなるとより密なミセルに組織化するために、PEO マクロモノマーの重合速度は単に *p*-ビニルベンジル基がただけのものよりも、スチリル末端基の疎水性を増加させたものの方が早くなる。

第二章ではこの PEO マクロモノマーのミセル化の挙動を利用することによって、さまざまな条件下、水中で様々な *p*-アルキルスチリル基を有する PEO マクロモノマーとスチレンとを共重合し、よく定義されたグラフトコポリマーを合成することを試みた。60℃で水溶性の開始剤 4,4'-

azobis(4-cyanovaleric acid)(AVA)、あるいは油溶性の開始剤(AIBN)を用いて、スチレンと当モル量の 1 とを共重合した場合、重合は見かけ上均一系で進行し、半径 15-20 nm(DLS により測定)の大きさのマイクロ粒子を与える。興味深いことに、スチレンの転化率は重合可能なマクロモノマーミセルの存在によって加速される。マクロモノマーの疎水性(m)の増加に伴って転化率速度も増加する。 $m=7$ の場合には、マクロモノマーとスチレンの重合速度はアゼオトロピー的である。ここで最も重要な実験事実は、グラフトコポリマーの見かけ上の分子量がモノマーの転化率と共に増加することである。DMF 中での SEC-MALLS 測定から、最終コポリマーの見かけ上の MW と $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ はそれぞれ 7.4×10^6 、100 nm となった。一方で、水中での R_h は DLS により 15 nm と評価され、コポリマーが単分子ミセルを形成していることを示唆した。これは TEMPO に媒介された重合や ATRP のように、リビングラジカル系を発現させる特別な添加物を加えなくても、組織化された系ではリビング的にラジカル重合が進行することを示唆している。

第三章では、グラフトコポリマーの水溶液特性から単分子ミセルの形成を実証した。この章では水中での PS-*g*-PEO の形態学的構造を解明することに力を注いだ。ここでは ^1H NMR、DLS、SEC-MALLS 測定と共にプローブとしてピレンを用いた蛍光法を利用して、コポリマー溶液に関する多くの情報を得ることができた。これらの情報から、グラフトコポリマーが主鎖のポリスチレン鎖をミセルの核とし、親水性の PEO 鎖をコロナとするコンパクトなミセルで存在することが明らかとなった。

第四章では、さまざまな条件下、PEO マクロモノマーと疎水性モノマーであるスチレンを新しい組織化ミセル系へ利用する目的で、光照射後のミセル重合及び共重合挙動について研究領域を拡大した。ホモポリマーとコポリマーの特性化によって、この組織化ミセル(共)重合系もまた“リビング”的にラジカル重合が進行していくことが示された。UV を 30 秒照射し、2 時間重合させた後のスチレンと PEO マクロモノマー C₁-PEO-C₇-S-18 のグラフトコポリマーは水中で半径 24 nm の粒子を形成し、見かけの分子量は $M_{w, \text{app}} = 2.76 \times 10^6$ となった。これはまた擬リビングラジカル重合によって非常に安定な“単分子”ナノ粒子がされているもう一つの証拠となり得る。

第五章ではこれからの研究の提案も含め、第二章から四章までの結果を要約した。本研究で提案した新しい技術や方法論は新たなリビングラジカル重合系の構築に寄与することが期待される。

2001年 02月 22日

有機機能材料工学専攻	学籍番号	987271
申込者氏名	Mohd. Maniruzzaman	

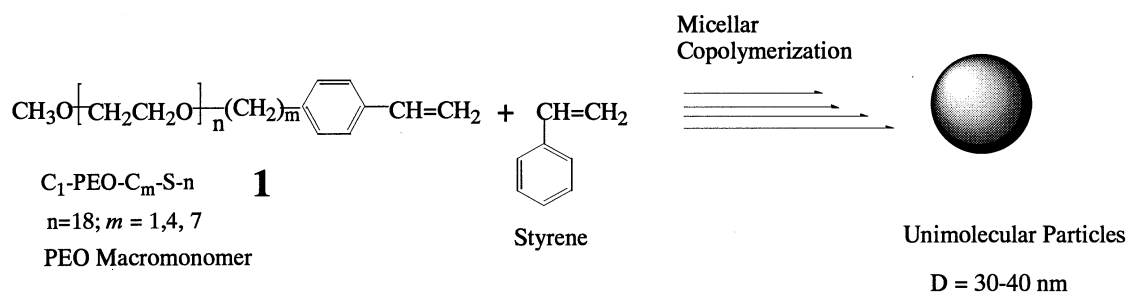
指導教官名	伊藤 浩一 川口 正剛 伊津野 真一
-------	--------------------------

論文要旨 (博士)

論文題目	Organized Polymerization of Amphiphilic Poly(ethylene oxide) Macromonomers 両親媒性ポリエチレンオキシドマクロモノマーの組織化重合
------	---

要旨

The synthesis of macromonomer and their use in the preparation of a variety of graft copolymers have become of interest in recent years. However, the graft copolymers prepared by conventional radical copolymerization with a macromonomer usually have large heterogeneity in the composition due to the difference in the reactivity ratio. Here, I investigated the micellar copolymerization behaviour with macromonomers **1** and a hydrophobic monomer, styrene, solubilized therein under several conditions. The copolymerization proceeded very rapidly, azeotropically and transparently to afford a highly branched graft copolymer poly(styrene-*graft*-PEO). The interest here is to focus on the organized copolymerization proceeding in the manner of a pseudo-living radical copolymerization with highly limited terminations between compartmentalized propagating radicals. This type of the copolymerization we call as “micellar copolymerization” which is different from the emulsion copolymerization.



Background, purpose and points of this study are given in Chapter 1. Considering the structure of amphiphilic PEO macromonomers bearing hydrophilic PEO chains and hydrophobic polymerizable end groups, they can easily organize in water into micelle. The organization of the macromonomers into micelles here is the most interesting point of view. Moreover, the polymerization rate of PEO macromonomer became faster with hydrophobically enhanced styryl groups, C₁-PEO-C_m-S-n, compared to that with *p*-vinyl benzyl group because of higher styryl end groups will organize more compactly into micelle core to enhance the polymerization rate.

In Chapter 2, by using this unique micellization behavior of the PEO macromonomers, I attempted to synthesize well-defined graft copolymers of styrene with PEO macromonomers with various *p*-alkylstyryl groups of the macromonomers in water under various conditions. It was found that the copolymerization at an equimolar concentration of styrene and **1** with a water-soluble initiator 4,4'-azobis (4-cyanovaleric acid) (AVA) or an oil-soluble initiator (AIBN) at 60°C proceeded apparently homogeneously to give 15-20 nm radius (by DLS) sized microparticles. Interestingly, the fractional conversion rate of styrene was remarkably accelerated by the presence of the polymerizable macromonomer micelles. The conversion rate increased with increasing hydrophobicity (*m*) of the macromonomer. In case of *m*=7 the rate of polymerization of macromonomer and styrene became azeotropic. The most important experimental fact here is that the apparent molecular weights of the graft copolymers increased with conversion of monomers. By SEC-MALLS measurement in DMF the apparent MW and $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ of the copolymer were estimated as 7.44×10^6 and 100nm, respectively, while $R_h = 15$ nm in water, as estimated by DLS, suggested a unimolecular micelle. This is indication of living-like radical polymerization in an organized system, without any particular additives as in the well developed, living radical systems such as TEMPO-mediated polymerization and ATRP.

Chapter 3 shows that the aqueous solution properties of the graft copolymers prove formation of a unimolecular micelle, together with the morphological structure of PS-*g*-PEO in water. Here, the fluorescence technique using pyrene as a probe, ¹H NMR, DLS, and SEC-MALLS measurements provided much information for the graft copolymer solutions. Thus, the graft copolymer is in a compact micelle with all the polystyrene main chain located in the core of the micelles whereas all hydrophilic PEO chains are located in the corona.

In Chapter 4, I just extended the investigation to the micellar post photopolymerization and copolymerization behaviour for utilization of new organized micellar system of PEO macromonomers with a hydrophobic monomer, styrene, under several conditions. The characterization of homopolymers and copolymers revealed that the present organized micellar (co) polymerization system also proceeded a “living” like radical polymerization. The graft copolymers of styrene with macromonomer C₁-PEO-C₇-S-18 formed in water 24 nm radius particles and the apparent molecular weight $M_{w,app} = 2.76 \times 10^6$ after 2 hour conversion after 30 sec UV irradiation. This is also another indication of very stable “unimolecular” nano-particle by pseudo living like radical polymerization.

Chapter 5 is a summary of findings of the research through Chapter 2 to Chapter 4 with the future research suggested. The new technologies and methodologies proposed in this research are expected to contribute to enhance new living like radical polymerization systems.