

## 開始法による *p*-ビニルフェニルアルキル末端

### PEOマクロモノマーの合成と乳化・分散重合への応用

#### (論文要旨)

ポリエチレンオキシド(PEO)マクロモノマーは、通常、親水性PEO鎖本体と疎水性末端重合官能基からなるので、水中では重合基を核とするミセルを形成して、非常に速い重合で疎水性幹鎖の周りを親水性PEOセグメントが密に取り巻いた楕形ポリマーを生成する。極性媒体中の疎水性モノマーの重合では、これらのマクロモノマーは極めて有効な反応性界面活性剤として作用し、単分散微粒子を生成する。これらの乳化・分散重合系では、合成したPEOマクロモノマーが微粒子の表面上を覆って、立体安定化を提供する。また、マクロモノマーは、末端が官能基を設計し、さらに共重合によって、表面に官能基を有する微粒子の合成が可能となる。

乳化・分散重合設計への応用において、両親媒性PEOマクロモノマーの疎水性末端基、親水性PEO鎖長の影響を検討することは興味深い。本研究では開始法による $\omega$ -ヒドロキシル基、 $\alpha$ -スチリルアルキル末端PEOマクロモノマーの合成と乳化・分散重合への応用を検討した。 $\omega$ -ヒドロキシル基は官能基変換によって、異なる末端基を持つPEOマクロモノマーへの変換も可能である。

(1) *p*-スチリルアルキル末端PEOマクロモノマーの合成は従来ポリエチレンオキシドカルウムと $\omega$ -ブロモアルキルスチレンとの停止反応から得られた。オキシアニオンはスチリル基への攻撃が起こりにくく、開始法の適用が直接的である。そこで本研究では、末端スチレン基を有する、構造の制御されたポリエチレンオキシドマクロモノマーを合成するために、開始法アニオン重合の可能性が開発された。*p*-ビニルフェニルアルカノールのK-アルコキ

シドを開始剤として、エチレンオキシド(EO)のリビング重合により、異なるアルキル鎖、ポリエチレンオキシド鎖、さらに $\omega$ 末端に他の官能基へと変換可能な水酸基を持つ種類のマクロモノマーを合成した。それらの特性化( $^1\text{H NMR}$  and SEC)は予期した分子構造を示すことを証明した。アルキル鎖長 $m$ が1, 3, 5, 6のマクロモノマーの合成は成功したが、*p*-ビニルフェニルアルコール( $m=2$ )を開始剤として用いた場合、水素引き抜き連鎖移動が優先して、*p*-ジビニルベンゼンとポリエチレングリコール(PEG)が得られた。リビングアニオン重合機構と速度論は*p*-ビニルベンジルアルコール(VBA)をモデルとして検討した。

(2) 得られた $\alpha$ -スチリルアルキル、 $\omega$ -ヒドロキシル末端PEOマクロモノマー( $m=3, 5, 6$ )は反応性界面活性剤としてスチレンとの乳化・分散共重合を行い、サブミクロン〜ミクロンサイズの単分散粒子を生成した。実験の結果は安定な(Core-Shell型)微粒子生成の理論と比較し、これを支持した。マクロモノマー仕込み濃度、親水性PEO鎖( $n$ )と疎水性アルキル鎖( $m$ )の変化によって粒子形成への影響を、乳化系と分散系について検討した。

(3)  $\alpha$ -スチリル、 $\omega$ -ヒドロキシル末端PEOマクロモノマーは、 $\omega$ 末端変換によってジメチルアミノ基と4級化アミノ基を導入した。すなわち、 $\omega$ -ヒドロキシル基をトシル化し、ジメチルアミノエトキシドとのカップリングによるか、または直接ジメチルアミノエチルクロリドとのWilliamson反応により、 $\omega$ 末端にジメチルアミノ基を持つマクロモノマーの合成ができた。また沃化メタンによる $\omega$ -4級化も定量的に進行した。