

# ポリアミドやポリエステルの子の長さを自在に制御する

-重縮合における分量と分量分布の制御-

「合成と制御」領域 横澤 勉

## 要旨

ポリアミドやポリエステルのような高分子は水やアルコールが脱離して縮合する重縮合によって作られています。しかしながらモノマーや反応途中で生成するオリゴマーがそれぞれ無秩序に反応するためいろんな分子量のポリマーが生成します。本研究ではモノマーが開始剤およびポリマー末端に選択的に反応する重縮合を開発し、分子量のそろったポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリチオフェンなどの高分子の合成に成功しました。

## 1. 緒言

ポリアミドやポリエステルを代表とする縮合系高分子は、繊維やエンジニアリングプラスチックなど我々の日常生活に必要不可欠な材料である。これらの縮合系高分子のほとんどは重縮合によって合成されており、材料特性を示すのに十分な高分子量体ではあるが、分子量や分子量分布は制御されていない。一方、生体系が作るポリマー、例えばポリペプチド、DNA、RNA、天然ゴムなどはリン酸類が脱離する重縮合で作られるのに分子量やその分布も精密に制御されている。この人工系と生体系の重縮合の相違は、前者がモノマー間、オリゴマー間で反応する逐次重合で進行するのに対して、後者はポリマー末端（成長末端）に順次モノマーが縮合する連鎖重合（以下連鎖重縮合と呼ぶ）で進行することに由来する。従って人工系重縮合においても連鎖重縮合を行うことができれば、ビニルモノマーや環状モノマーのリビング重合と同様に分子量および分子量分布が制御された縮合系高分子を合成できるはずである。本研究ではこの連鎖重縮合に基づいて分子量分布の狭い縮合系高分子を分子量を制御して合成することを目的とした。

連鎖重縮合を行うためにはモノマーが他のモノマーとは反応せず、常に重合成長末端と反応するような工夫が必要である。一分子中に求核部位と求電子部位を持つABタイプモノマーは次のような置換基効果の変化を利用できると、モノマーの反応部位と重合成長末端の反応部位が同一構造でも、両者を識別して選択的に成長末端と反応することができると考えた(図

1)。すなわち、AB タイプモノマーの A (図 1 のフック) が開始剤または成長末端に反応して結合を形成することによって、B (図 1 のリング) に及ぼす置換基効果が変化して B

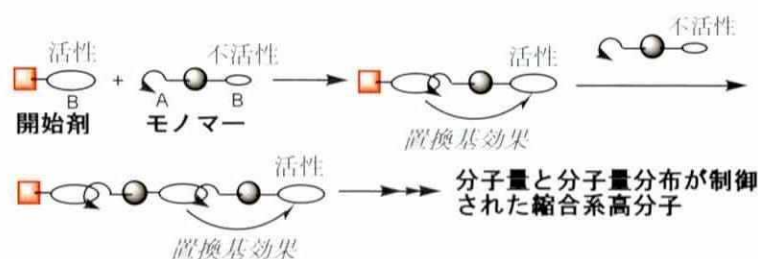


図 1 連鎖重縮合の基本原理

の反応性が高くなれば (図 1 のリングの拡大)、次のモノマーの A も成長末端 B へ (他のモノマーの B より) 優先的に反応する。これを繰り返すことによって連鎖重縮合が進行すると期待した。

さらにこれらの精密重縮合法を利用して、分子量分布の狭い縮合系高分子を含むジブロック、トリブロック共重合体や星型ポリマーなどを合成するアーキテクチャーを検討した。このようなアーキテクチャーはこれまでビニルモノマーや環状モノマーのリビング重合によって行われており、縮合系高分子はそれらの構成要素としてほとんど検討されていない。これらの縮合系高分子を含むブロック共重合体は、縮合系高分子単独重合体、およびコイル状ブロック共重合体には見られない新規自己集積現象が期待できる。

## 2. 研究内容

### 2-1 共鳴効果を利用した連鎖重縮合 (*p*-置換モノマーの重合)

#### 2-1-1 ポリアミド

4-(オクチルアミノ)安息香酸フェニル **1** をモノマー、4-ニトロ安息香酸フェニル **2** を開始剤として用いて塩基存在下重縮合を行うと、100 量体まで分子量制御された分子量分布の狭い芳香族ポリアミドが得られた。連鎖重合が進行していることはモノマー転化率に対して分子量が比例して増加することから確認した。この重合機構は次のように説明できる (図 2)。モノマー **1** は塩基によって脱プロトン化され、アミニルアニオン **3** を与える。**3** は窒素原子上の負電荷による強力な電子供与によってパラ位のフェニルエステルの求電子性が不活性化されるため、モノマーどうしの反応は抑制される。そこに高い求電子反応性を持つ開始

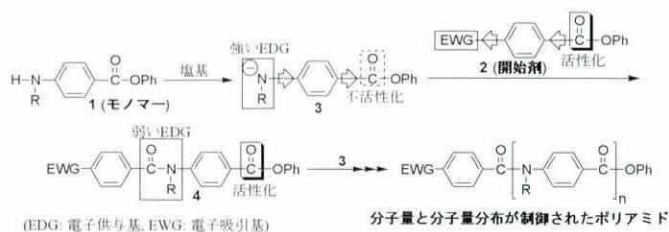


図 2 芳香族ポリアミドを与える連鎖重縮合の反応機構

剤**2**が存在すると、**3**は**2**と反応してアミド**4**を与える。**4**のアミド結合の電子供与性は弱いため、そのフェニルエステルは**3**のフェニルエステルよりも高い求電子活性を示す。その結果、次の**3**は**4**のフェニルエステルに反応してアミド結合を生成する。これを繰り返すことによってモノマーは成長末端に順次反応して連鎖重合が進行したと考えられる。

またこの重合は開始剤を加えない通常の高縮合の条件においても分子量分布の狭いポリアミドを与えた。これは重合初期にモノマー**1**の2量体が生成し、そのフェニルエステルが**1**のフェニルエステルより反応性が高いため、これが開始剤となって連鎖高縮合が進行したと考えられる。

### 2-1-2 ポリエステル

上記ポリアミドのアミノ基をヒドロキシル基に変えたポリエステルも脱離基と塩基を工夫すると同様な置換基効果によって分子量分布の狭いポリエステルが得られた

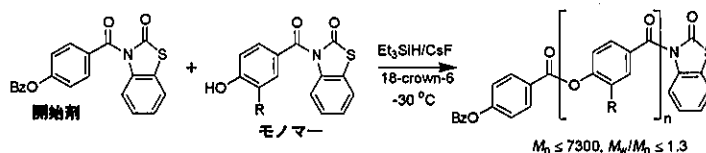


図3 芳香族ポリエステルを与える連鎖重縮合

(図3)。ポリアミドに比べて難しい点はモノマーとポリマー主鎖とのエステル交換が容易に起こることである。そのため高分子量域まで分子量を制御するのが困難であった。

### 2-1-3 ポリエーテル

上記で述べたポリアミドやポリエステルに比べて、ポリエーテルのための連鎖高縮合は困難であると考えていた。なぜならばモノマーのヒドロキシル基がポリ

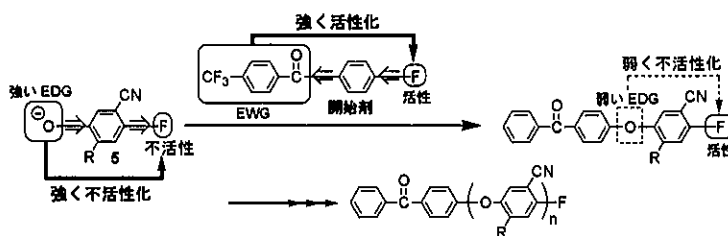


図4 芳香族ポリエーテルを与える連鎖高縮合の反応機構

マーのエーテル結合に変わっても置換基効果がほとんど変化しないと思われたからである。しかしながらフェノキシド部位を持たせたモノマー**5**の重合において分子量分布の狭いポリエーテルを得ることに成功した。これは同一芳香環上のフェノキシドイオンの強い電子供与効果によってモノマーの求電子部位フッ素が不活性化され、モノマーのフェノキシドイオンが成長末端に反応した後は、陰電荷が消失してポリマー末端の求電子部位フッ素の反応性が高くなったためと説明できる(図4)。

図4に示した分子量分布の狭いポリエーテルは、一般高縮合で合成した同一ポリエーテルに比べて有機溶媒に対する溶解性が低下していた。そこで両ポリエーテルの粉末 X 線回折

(XRD)を行った結果、開始剤から重合した分子量分布の狭いポリエーテルのほうが結晶性が高いことを見いだした(図5)。また示差走査熱量測定(DSC)においても分子量分布の狭いポリエーテルは、いったん融解させた後に急冷して加熱すると、172°Cにおいて結晶化の発熱ピークを観測することができた。分子量分布の広いポリエーテルでは同様の操作を行っても結晶化ピークは示さない(図6)。このように縮合系ポリマーの分子量分布を狭くするとこれまでの一般的重縮合で得られるポリマーとは異なる新たな物理的性質が見いだされる可能性を明らかにした。

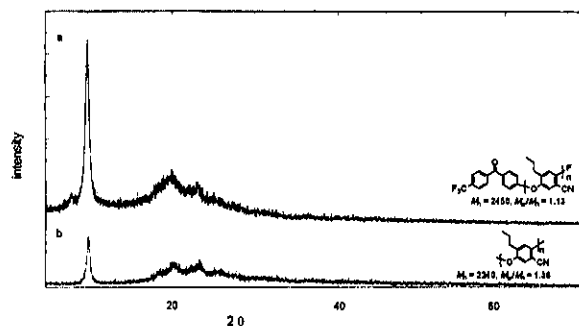


図5 分子量分布の異なるポリエーテルのXRD

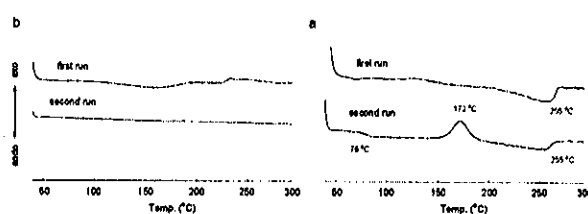


図6 分子量分布の異なるポリエーテルのDSC

#### 2-1-4 二芳香環モノマーの重合

求核部位と求電子部位がそれぞれ異なる芳香環にあるモノマーでも置換基効果が伝達され連鎖重縮合が進行するのかをモノマー6-9を用いて検討した(図7)。その結果、6はポリマーではなく、環化3量体(環化アミド6量体)を優先的に与えることを見出した。7-9は連鎖重縮合が進行し、分子量分布の狭いポリマーを与えた。

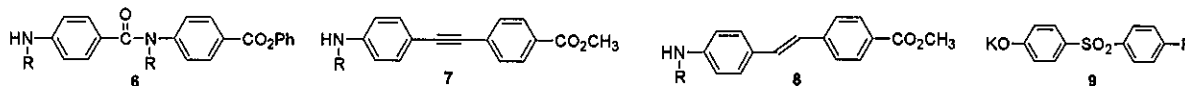


図7 二芳香環モノマー

#### 2-2 誘起効果を利用した連鎖重縮合(m-置換モノマーの重合)

2-1ではモノマーの求核部位のアニオンが共鳴効果によって効果的にp位の求電子部位を不活性化できたことによってモノマーどうしの反応が抑制され、連鎖重縮合を達成することができた。もし求核部位のアニオンが誘起効果でも求電子部位を不活性化することができればm-置換型モノマーにおいても連鎖重縮合を行うことができ、より多くの縮合系高分子の分子量と分子量の制御が可能になる。

m-置換型モノマー10に開始剤11存在下、塩基としてLiHMDSを0°Cで作用させると分子量分布の狭いポリマーが得られた。すなわち10のアミノ水素が速やかに脱プロトン化される

と誘起効果により **10** が自己縮合しないことを見いだした。さらに開始剤 **11** に対する **10** の仕込み比を変えて重合を検討した結果、仕込み比に比例して分子量は増加し、いずれの場合も分子量分布 1.1 以下のポリマーが得られた (図 8)。また得ら

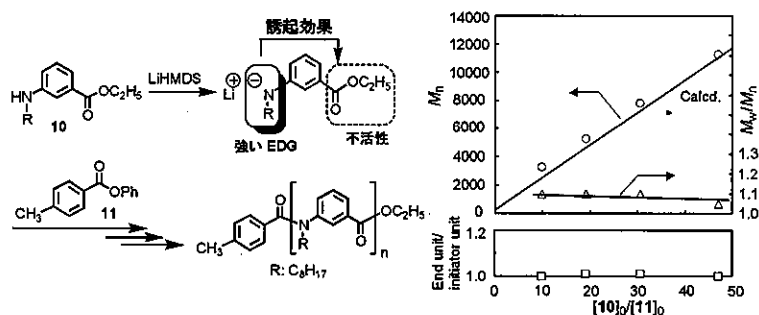


図 8 *m*-置換芳香族ポリアミドを与える連鎖重縮合

れたポリマーの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルからいずれの重合においても開始ユニットに対する成長末端の比率も 1.0 であった。従って *m*-置換型モノマーにおいても連鎖重縮合が進行することを明らかにした。

### 2-3 触媒移動を利用した連鎖重縮合

ポリアルキルチオフェンは溶解性の高い導電性高分子として最近注目されている。そのアルキル基の位置を制御した重合法は McCullough や Rieke によって開発されたが、生成ポリマーは分子量分布の広いものであった。我々は Grignard 試薬型のモノマー **12** が 2-1 で述べた置換基効果により連鎖重縮合が進行すると考えて検討した。その結果、分子量はモノマー転化率に比例して増加し、ポリチオフェンの分子量は触媒である  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  (dppp = 1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン) のモノマーに対する仕込み量で制御できることを見出した。

重合を詳細に検討すると次の 4 つのことがわかってきた。(1) ポリマーの末端は片方が Br、他方は H である。(2) 成長末端はポリマー-Ni 錯体である。(3) Ni 触媒 1 分子から 1 本のポリマーが生成している。(4) 開始剤はモノマー **12** が反応系中でカップリング反応して生成した 2 量体である。これらの結果から

重合機構は当初考えていた置換基効果の変化による連鎖重縮合ではなく、Ni 触媒が成長末端へと移動するまったく新しい種類の連鎖重縮合であることを提案した (図 9)。すなわち、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$

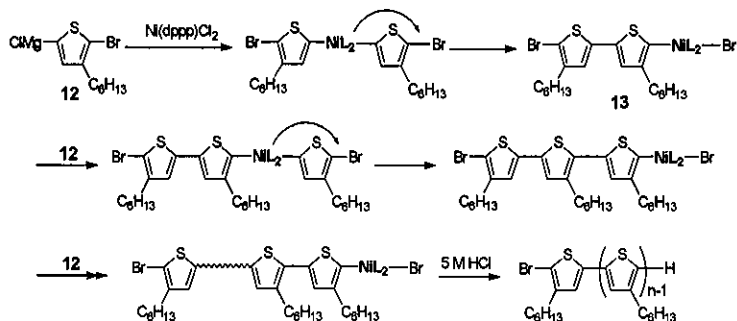


図 9 ポリチオフェンを与える連鎖重縮合機構

に2分子のモノマー**12**が反応した後にカップリング反応が起き、**12**の2量体が生成する。その際にNi<sup>0</sup>錯体が生成するが、あまり安定ではないため反応系中に拡散せず、生成した2量体のC-Br結合に挿入して再びNiの2価錯体**13**が生成する。これに**12**が反応してカップリング反応が起きると、同様にポリマー末端のC-Br結合にNi触媒が挿入する。これを繰り返してNi触媒が成長末端へと移動して連鎖重合が進行していると考えている。

## 2-4 縮合系高分子アーキテクチャー

### 2-4-1 縮合系高分子-縮合系高分子ブロック共重合体

これらの連鎖重縮合はリビング重合と同じ挙動を示すので、モノマー消費後、反応系中に第2のモノマーを加えることにより、ワンポットでブロック共重合体を合成することができた。アルキル鎖を持たない芳香族ポリアミドと*N*-アルキル芳香族ポリアミドからなる

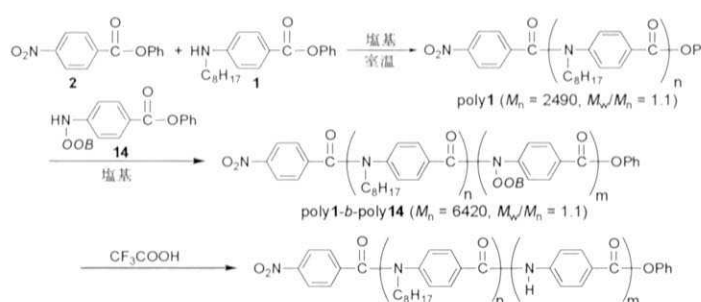


図10 芳香族ポリアミドブロック共重合体の合成

ブロック共重合体の合成例を以下に示す(図10)。この場合、4-アミノ安息香酸フェニルエステルをモノマーとして用いると、生成したアミドのNHがさらに脱プロトン化されるため、重合が進行しなかった。そこで酸により脱離可能なオクチルオキシベンジル基(OOB)を窒素原子に導入したモノマー**14**を用いた。まずモノマー**1**を重合し、その消費後に**14**および塩基を反応系中に加えることにより、分子量分布の狭いpoly**1**-*b*-poly**14**を合成した。得られた共重合体をトリフルオロ酢酸で処理してオクチルオキシベンジル基を取り除くことにより、目的とするブロック共重合体を得られた。得られたブロック共重合体を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、アミド結合間の水素結合に由来すると思われるマイクロメートル単位の巨大線状自己集積体を観察することができた(図11)。

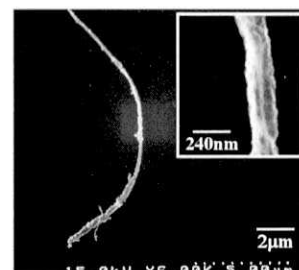


図11 ブロック共重合体のSEM

さらに2-2で述べた*m*-置換型モノマー**10**と*p*-置換型メチルエステルモノマー**15**とのブロック共重合体も合成した。まず**10**を重合させ、モノマーが完全に消費した後(図12(a))、4-(アルキルアミノ)安息香酸メチル**15**を系中に加えると、重合は速やかに進行し、*m*-置換体

と *p*-置換体の芳香族ポリアミドから成るジブロック共重合体が合成できた(図 12(b))。置換様式だけが異なるモノマーからなる縮合系ブロック共重合体の最初の例であると思われる。

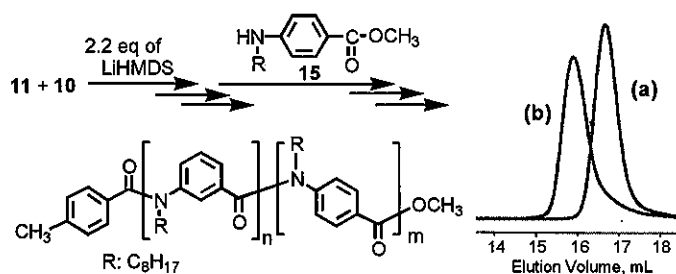


図 12 *m*-置換と *p*-置換芳香族ポリアミドのブロック共重合体の合成

## 2-4-2 縮合系高分子-汎用高分子ブロック共重合体

連鎖重縮合によって得られたポリマーはリビング重合と同様に分子量分布の狭いポリマーではあるが、リビング重合で合成される通常のポリマーと異なり、単離しても反応性の高い両末端の官能基は保持される。そのため、この両末端官能基を利用して汎用高分子とのブロック共重合体を合成できる。例えばフェニルエステル部位とアミノ基を両末端に持つ芳香族ポリアミドの場合、フェニルエステル部位にはアニオン重合で得られるポリマーの成長アニオンを、アミノ基にはカチオン重合で得られるポリマーの成長カチオンを反応させれば、縮合系高分子と汎用高分子とのブロック共重合体が合成できる(図 13)。

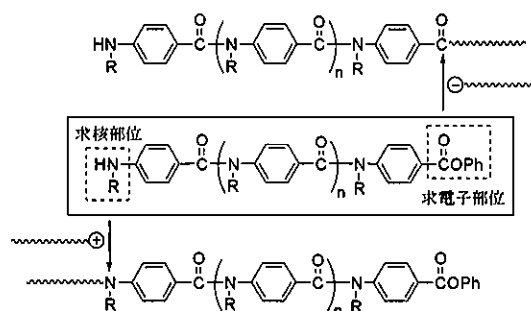


図 13 芳香族ポリアミドの両末端を利用したブロック共重合体の合成

前者の反応ではポリエチレングリコール(PEG)と芳香族ポリアミドとのブロック共重合体が、後者の反応ではポリ THF と芳香族ポリアミドとのブロック共重合体が合成できた。

上記ブロック共重合体の合成法はポリマーとポリマーを反応させるので、生成物のブロック共重合体と原料のポリマーとの分離が困難な場合がある。しかし、ブロック共重合体の 1 つのポリマー成分をマクロ開始剤として用い、そこから第 2 のモノマーを連鎖重合させると、生成物であるブロック共重合体と第 2 モノマーとの分離は容易になる。縮合系高分子と汎用高分子のブロック共重合体をマクロ開始剤法を用いて合成する方法として、次の 2 つのアプローチを検討した。1 つは汎用高分子末端に連鎖重縮合を開始できる官能基を導入して連鎖重縮合を行う。もう 1 つは汎用モノマーの重合および連鎖重縮合の両方を開始できる二官能性開始剤を用いてそれぞれの重合を段階的に行うアプローチである(図 14)。前者は汎用高分子末端を修飾する必要があるが、後者は最初のモノマーを重合させるだけで、第 2 のモノマーのマクロ開始剤ができるのでより簡便である。ただし、この二官能性開始剤は第 1 モノ

マーの重合中、第2モノマーのための開始部分が不活性であることが必要である。

スチレンと芳香族ポリアミドとのブロック共重合体は、

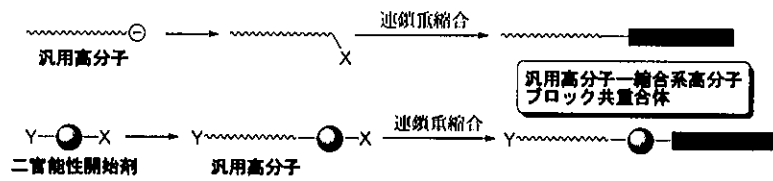


図 14 マクロ開始剤法によるブロック共重合体の合成

マクロ開始剤法の前者のアプローチで、スチレンと芳香族ポリエーテルとのブロック共重合体はスチレンの原子移動ラジカル重合(ATRP)を利用する第2のアプローチで合成できた。

### 2-4-3 トリブロック共重合体

BAB 型の縮合系高分子と汎用高分子のトリブロック共重合体は、二官能性の開始剤を用いて連鎖重縮合を行い、得られた縮合系高分子の両末端に汎用高分子を反応させれば合成できる。PEG-芳香族ポリアミド-PEG のトリブロック共重合体は以下のよう

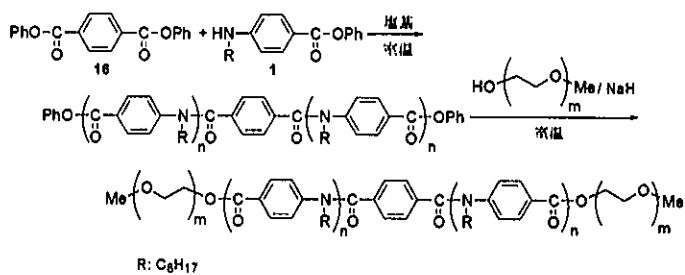


図 15 PEG-芳香族ポリアミド-PEG トリブロック共重合体の合成

リアミド-PEG のトリブロック共重合体は以下のように合成した。連鎖重縮合の開始剤としてテレフタル酸ジフェニル **16** を用いて **1** を重合した結果、二方向に均一に成長した分子量分布の狭いポリアミドが得られた。これに PEG アルコキシドを反応させて目的とするトリブロック共重合体を合成した (図 15)。

### 2-4-4 星型ポリマー

これまで述べてきたジブロック共重合体をアームとする星型ブロック共重合体は、三官能性開始剤 **17** を用いれば合成できる。実際に合成した星型ブロック共重合体を図 16 に示す。星型ブ

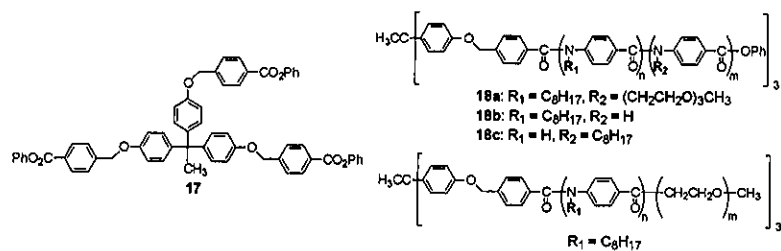


図 16 芳香族ポリアミドを含むスターブロック共重合体

ロック共重合体の興味深いところは、一つのジブロック共重合体をアームとする場合でもコアユニットとシェルユニットを逆にするると性質が大きく変化する点である。例えば、コアユニットに *N*-アルキル芳香族ポリアミド、シェルユニットに *N*-H 芳香族ポリアミドを持つ星型ブロック共重合体 **18b** は、分子間水素結合に基づく分子集合体の形成が GPC 溶出曲線から観



測されるのに対して、コアとシェルユニットが逆のスターブロック共重合体 **18c** ではこのようなピークは観測されない。これはコアユニットに *N*-H 芳香族ポリアミドがあるとスターポリマー間での水素結合が阻害されているためと思われる。

他にコアにポルフィリンを有する 4 本鎖星型ポリアミドやアームファースト法による多くのポリアミド鎖を持つ星型ポリアミドも合成した。

## 2-4-5 グラフト共重合体

構造が精密に制御された縮合系ポリマーを含むグラフト共重合体の例は少ない。2-1-1 で述べた芳香族ポリアミドの合成法は開始剤としてフェニルエステル部位を持つ化合物が適用できるのでフェニルエステル

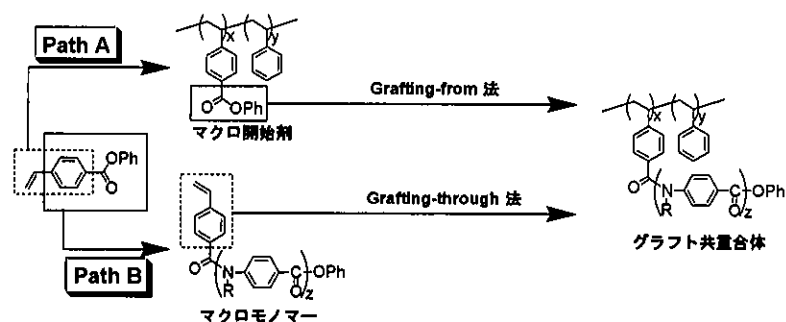


図 17 ポリスチレン-芳香族ポリアミドグラフト共重合体

部位を持つポリスチレンからの連鎖重縮合 (図 17、Path A) およびポリアミドを側鎖に持つマクロモノマーとスチレンとのラジカル共重合 (図 17、Path B) の 2 つの方法によって芳香族ポリアミドグラフト共重合体の合成を検討した。その結果、前者の方法ではポリスチレンのフェニルエステル部位が高分子効果による立体障害を受けるため連鎖重縮合の開始効率が低く、また副反応としてポリアミド単独重合体が生成した。一方、後者の方法ではマクロモノマーが仕込み比で 10 mol% まで仕込み組成に対応した共重合体、すなわちグラフト共重合体が合成できた。

## 2-5 縮合系らせん高分子

芳香族ポリアミドにおいて、アミド窒素原子が無置換で NH 型のポリマーは分子間水素結合によりシート型構造を形成することが知られている。しかし 2-1

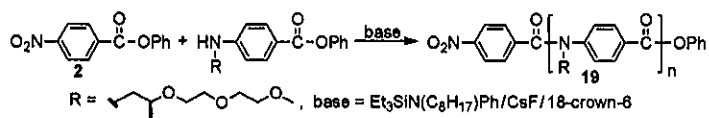


図 18 キラル側鎖芳香族ポリアミドの合成

1 で合成した窒素原子にアルキル基が導入された芳香族ポリアミドの構造は解明されていない。そこでアミド窒素原子上に光学活性なアルキル側鎖を導入したさまざまな分子量の芳

芳香族ポリアミド **19** を合成し (図 18)、CD スペクトル解析によって溶液中の構造を検討した。その結果、**19** の CH<sub>3</sub>CN 溶液は誘起 CD を示し、その強度はモノマーに比べて著しく大きな値を示したことから、**19** の誘起 CD は側鎖のキラリティーによるものではなく、ポリマー骨格のらせん構造が一方向巻きに偏っているためと考えられる。温度を変えて CD スペクトルを測定したところ、測定温度領域 (0-45 °C) ではいずれの温度においても似たような形のスペクトルを与えたが、温度の減少とともに CD 強度が増加し、また温度変化に対する可逆性も示した。以上の結果から、*N*-アルキル芳香族ポリアミドは CH<sub>3</sub>CN 溶液中で動的ならせん構造をとっていることが示唆された。一方 CH<sub>3</sub>CN より極性の低い CHCl<sub>3</sub> や、プロテックで極性が高い CH<sub>3</sub>OH を溶媒として用いても温度に依存する同様の誘起 CD が観測されたことより、ポリアミドのアルキル側鎖と溶媒との相互作用によってらせん構造が誘起されたものではなく、*N*-アルキル芳香族ポリアミド骨格が自発的にらせんコンフォメーションをとることが示唆された。

さらに *N*-アルキル芳香族ポリアミドのモデル化合物として 4-(メチルアミノ)安息香酸オリゴマー (3-5 量体) を合成し、その X 線結晶構造解析を行った結果、3 つのモノマーユニットで一巻きのらせん構造を形成していることが明らかになった。

### 3. 結論

以上、重縮合における分子量と分子量分布の制御を連鎖重縮合によって検討してきた。連鎖重縮合を行う 3 つのアプローチ、すなわち共鳴効果を利用する方法、誘起効果を利用する方法、そして重合触媒移動法を開発できた。特に触媒移動型連鎖重縮合では、触媒がない限りモノマーどうしの反応は起こらないため、分子量の高い領域まで分子量が制御できた。前二者は常に成長末端へのモノマーの反応とモノマーどうしとの反応の競争となるため制御できる分子量に限界があった。したがって触媒移動型重合アプローチのほうが連鎖重縮合として進化しており、次世代連鎖重縮合としてさらに展開されるものと思われる。さらにこの連鎖重縮合法によって縮合系高分子を含むアーキテクチャーが可能になったことからより多種類のブロック共重合体や星型ポリマーを合成し、これまでのコイル状共重合体では見られなかった自己組織化現象を見だし、生体材料のような自己組織化に基づく階層構造を持つナノまたはマイクロ材料の開発に応用できるものと考えている。

## 4. 謝辞

本研究は科学技術振興機構さきがけ研究「合成と制御」領域の支援のもとで行われたものである。村井眞二領域総括をはじめとするアドバイザーの先生方、および領域事務所の方々に深く感謝いたします。本研究はグループメンバーの棚谷 綾博士、金 善郁博士、鈴木幸光博士、およびリサーチスタッフの杉 龍司氏、宮越 亮氏らとの共同努力によるものであり、心から感謝いたします。

## 5. 研究業績

### 出願特許

- 1) 特願 2002-282638・横澤 勉・ポリ（3-置換チオフェン）の製造方法・科学技術振興事業団・2002年9月27日

### 原著論文

- 1) T. Yokozawa, T. Taniguchi, Y. Suzuki, and A. Yokoyama: Chain-Growth Polycondensation of Monomer Consisting of Two Aromatic Rings. Synthesis of Well-Defined Poly(ether sulfone) from 4-Fluoro-4'-Hydroxydiphenyl Sulfone; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40** (20) 1965-1974 (2002).
- 2) T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, and A. Yokoyama: Chain-Growth Polycondensation for Well-Defined Aramide. Synthesis of Unprecedented Block Copolymer Containing Aramide with Low Polydispersity; *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (51) 15158-15159 (2002).
- 3) R. Sugi, Y. Hitaka, A. Sekino, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Bidirectional Propagation of Chain-Growth Polycondensation. Its Application to Poly(ethylene glycol)-Aromatic Polyamide-Poly(ethylene glycol) Triblock Copolymer with Low Polydispersity; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41** (9) 1341-1346 (2003).
- 4) A. Yokoyama, K. Iwashita, K. Hirabayashi, K. Aiyama, and T. Yokozawa: Investigation of Aromatic Polyester Synthesis by Chain-Growth Polycondensation Method; *Macromolecules*, **36** (12) 4328-4336 (2003).

- 5) Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation for Aromatic Polyethers with Low Polydispersities. Living Polymerization Nature in Polycondensation; *Macromolecules*, **36** (13) 4756-4765 (2003).
- 6) Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation of Potassium 3-Cyano-4-fluorophenolate Derivatives for Well-Defined Poly(arylene ether)s; *Macromol. Symp.*, **199**, 37-46 (2003).
- 7) T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, and A. Yokoyama: Synthesis of Well-Defined Poly(*p*-benzamide) from Chain-Growth Polycondensation and Its application to Block Copolymers; *Macromol. Symp.*, **199**, 197-208 (2003).
- 8) R. Sugi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Telechelic Aromatic Polyamides by Chain-Growth Polycondensation. Application to the Synthesis of Block Copolymers of Polyamide and Poly(tetrahydrofuran); *Macromol. Rapid Commun.*, **24** (18) 1085-1090 (2003).
- 9) Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Solvent Effect on Chain-Growth Polycondensation for Aromatic Polyethers; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42** (5) 1198-1207 (2004).
- 10) A. Yokoyama, R. Miyakoshi, and T. Yokozawa: Chain-Growth Polymerization for Poly(3-hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity; *Macromolecules*, **37**, 1169 (2004).
- 11) T. Yokozawa, R. Sugi, T. Asai, and A. Yokoyama: Self-Initiated Chain-Growth Polycondensation for Aromatic Polyamides; *Chem. Lett.*, **2004** (3) 272-273.
- 12) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) with a Narrower Polydispersity; *Macromol. Rapid Commun.*, **25** (19) 1663-1666 (2004).

## 総説

- 1) 横澤 勉：連鎖重縮合による縮合系高分子の分子量および分子量分布の制御；有機合成化学協会誌, **60** (1) 62-73 (2002).
- 2) T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation for Condensation Polymers with Defined Molecular Weights and Low Polydispersities. In *Recent Progress in Polycondensation*; T. Matsumoto, Ed.; Research Signpost (2002).

- 3) 横澤 勉, 横山明弘: 精密縮合系ブロックポリマーと新規熱可塑性エラストマーとしての可能性; 日本ゴム協会誌, **76** (8) 304-309 (2003).
- 4) 杉 龍司, 横山明弘, 横澤 勉: 連鎖重縮合による芳香族ポリアミド合成法を利用したブロック共重合体およびスターポリマーの合成; 高分子加工, **52** (10) 435-442 (2003).
- 5) T. Yokozawa and A. Yokoyama: Chain-Growth Polycondensation: Living Polymerization Nature in Polycondensation and Approach to Condensation Polymer Architecture; *Polym. J.*, **36** (2) 65-83 (2004).
- 6) 横澤 勉: 連鎖重縮合を基盤とした縮合系ブロック共重合体の合成と高次構造制御; 高分子の精密合成と高次構造制御, 高分子学会編, NTS (2004).
- 7) 横澤 勉, 横山明弘: 高分子合成化学の最近の進展と接着技術への応用の可能性「重縮合」; 日本接着学会誌, 印刷中.

#### 国際会議等発表

- 1) T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, and A. Yokoyama: Synthesis of Well-defined *N*-Unsubstituted Aromatic Polyamides from Chain-Growth Polycondensation and Its Application to Block Copolymers; Polycondensation 2002, September, 2002 (Hamburg, Germany).
- 2) T. Yokozawa, R. Sugi, A. Yokoyama: Polyamide Architecture by Chain-Growth Polycondensation; IUPAC-Polymer Conference, 2002年12月(京都).
- 3) 横澤 勉: 重縮合における最近の進歩; 平成14年度東海シンポジウム, 2003年1月(名古屋).
- 4) 横澤 勉: 連鎖重縮合を基盤とした縮合系ブロックコポリマーの合成と高次構造形成; ポリマーフロンティア 21 高分子の精密合成と高次構造制御 -機能性制御ポリマー創製のフロンティア- (高分子学会主催), 2003年11月(東京).
- 5) T. Yokozawa: Well-Defined Condensation Polymers with Low Polydispersities from Chain-Growth Polycondensation; 3rd International Symposium on High-Tech Polymers and Polymeric Complexes (HPPC-III), Lanzhou, China, July, 2004.
- 6) T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation: Living Polymerization Nature in Polycondensation; XIII International Materials Research Congress, Symposium 12 New Trends in Polymer Chemistry and Characterization, Cancun, August, 2004.

- 7) 横澤 勉: 高分子合成における有機化学の新現象:連鎖重縮合; 有機合成化学ミニシンポジウム, 2004年9月(東京).



**横澤 勉** Tsutomu YOKOZAWA, Ph. D.

**神奈川大学工学部 教授**

1981年3月 東京工業大学工学部卒業。1985年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程中退。1985年4月 東京工業大学資源化学研究所技官(教務職員)。1988年2月 東京工業大学資源化学研究所助手。1991年4月神奈川大学工学部専任講師。1993年4月 神奈川大学工学部助教授。1997年8月～1998年8月 神奈川大学在外研究員(イリノイ大学)。1999年4月より現職。

## Control over the Length of Polymers such as Polyamide and Polyester

### -Control over Molecular Weight and Polydispersity in Polycondensation-

Tsutomu YOKOZAWA

In this project, polycondensation that proceeds in a chain-growth polymerization manner ("chain-growth polycondensation") for well-defined condensation polymers has been investigated. Our approach to chain-growth polycondensation is (1) activation of polymer end group by resonance effects changed between monomer and polymer, (2) activation of polymer end group by inductive effects changed between monomer and polymer, and (3) transfer of polymerization catalyst to polymer end group. In the approach (1), a variety of *p*-substituted condensation polymers such as aromatic polyamides, aromatic polyesters, aromatic polyethers, and poly(ether sulfone) with defined molecular weights and low polydispersities were obtained. Their polycondensations had all of the characteristics of living polymerization: a linear correlation between molecular weights and monomer conversion maintaining low polydispersities, and control over molecular weights by the feed ratio of monomer to initiator. In the approach (2), *m*-substituted aromatic polyamides with defined molecular weights and low polydispersities were also obtained. In the approach (3), the molecular weight and polydispersity of poly(3-alkylthiophene)s were successfully controlled up to high molecular weight regions.

Taking advantage of the nature of living polymerization in this polycondensation, we synthesized architecture containing well-defined condensation polymers such as diblock copolymers of different kinds of aromatic polyamides and of aromatic polyamide and conventional polymers such as poly(ethylene glycol), polystyrene, and poly(tetrahydrofuran), as well as triblock copolymers, star polymers and grafted copolymers containing aromatic polyamide units. Some copolymers were arranged in a supramolecular self-assembly.