

ビニルエーテルのリビングカチオンポリマーと水との反応の再検討： アルデヒド末端およびヒドロキシ末端ポリビニルエーテルの合成

徳永 理子* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Re-examination of Reaction of Living Cationic Polymers of Vinyl Ether with Water: Synthesis of Aldehyde-Terminated and Hydroxy-Terminated Poly(Vinyl Ether)s

Risako TOKUNAGA*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*, and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received February 10, 2011)

The reaction of living cationic polymers of *n*-butyl vinyl ether (NBVE; CH₂=CH-O-*n*Bu) with water was investigated to obtain the aldehyde-terminated poly(vinyl ether)s. The polymerizations of NBVE with 1,4-di(vinyloxy)butane-acetic acid adduct [1; CH₃CH(OCOCH₃)-O[CH₂]₄O-CH(OCOCH₃)CH₃]/Et_{1.5}AlCl_{1.5}/CH₃COOEt system in toluene at 0 °C and with the 2-acetoxyethyl vinyl ether-hydrogen chloride adduct [2; CH₃CH(Cl)-OCH₂CH₂OCOCH₃]/ZnCl₂ system in toluene at -30 °C produced bifunctional and monofunctional living polymers, respectively. The termination of these living polymers with aqueous ammonia gave the aldehyde polymer terminals (-CH₂-CHO) quantitatively. In contrast, the termination with pure water under the same reaction conditions resulted in the formation of a small amount of the acetal polymer terminals [-CH₂-CH-(OnBu)₂]. 2-Methoxyethyl vinyl ether (MOVE) was also polymerized with the 2/ZnCl₂ system and treated with aqueous ammonia under the similar reaction conditions to give the corresponding aldehyde-capped polymers. The reduction of the aldehyde groups of these polymers with NaBH₄ or LiAlH₄ afforded hydroxy-terminated telechelic poly(vinyl ethers)s.

key Words : Living Polymerization, Cationic Polymerization, Vinyl Ether, Aldehyde-Terminated Polymer, Hydroxy-Terminated Polymer, Termination Reaction with Water

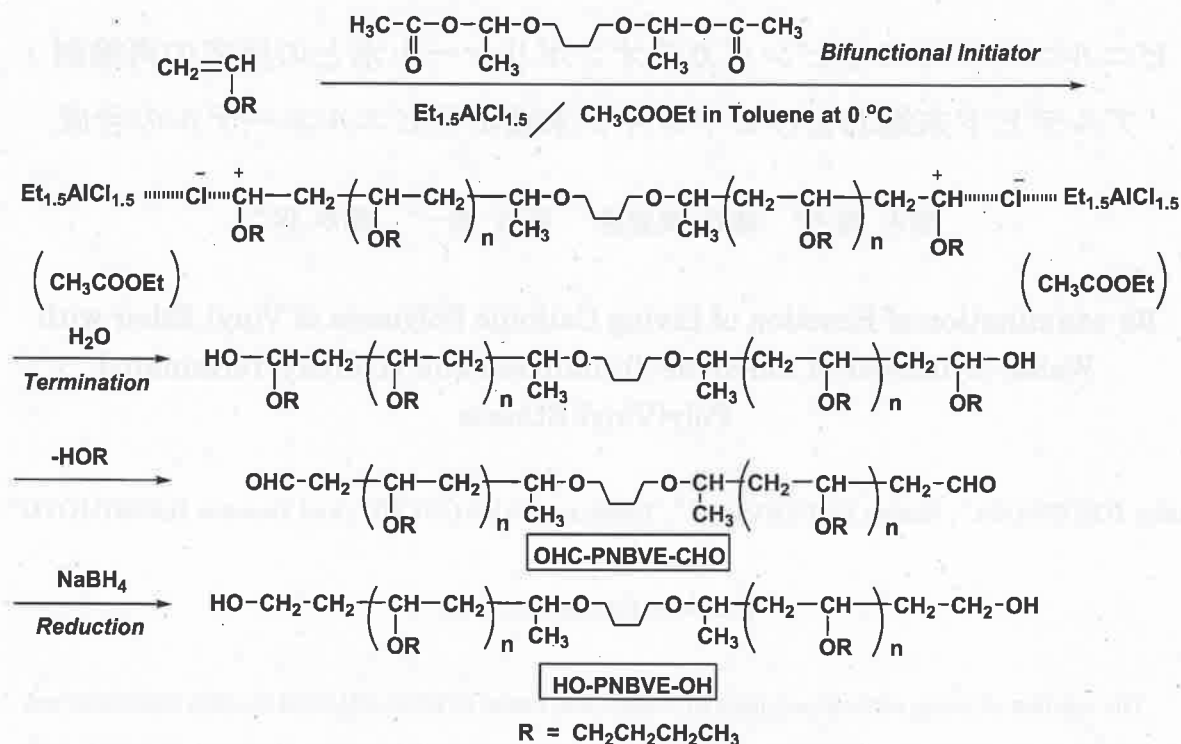
1. 緒言

ポリウレタンは複数個のイソシアナート基を有する分子と複数個のヒドロキシ基を有する分子（ポリオール）との反応により合成され、様々な用途に用

いられている。^{[1],[2]} ポリウレタンの原料ポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオールなどが知られている。^{[1],[2]} ポリウレタンの性質や機能を大部分決定づけるのは原料ポリオール^{[1],[2]} であるので、高性能、高機能のポリウレタンを開発するためには新規のポリオールの開発が重要である。我々は、ポリウレタンに新しい性能や機能を付与できる新規原料ポリオールの開発のために、種々な置換基を側鎖とし

* 工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



Scheme 1. Synthesis of hydroxy-capped poly(vinyl ether)s.

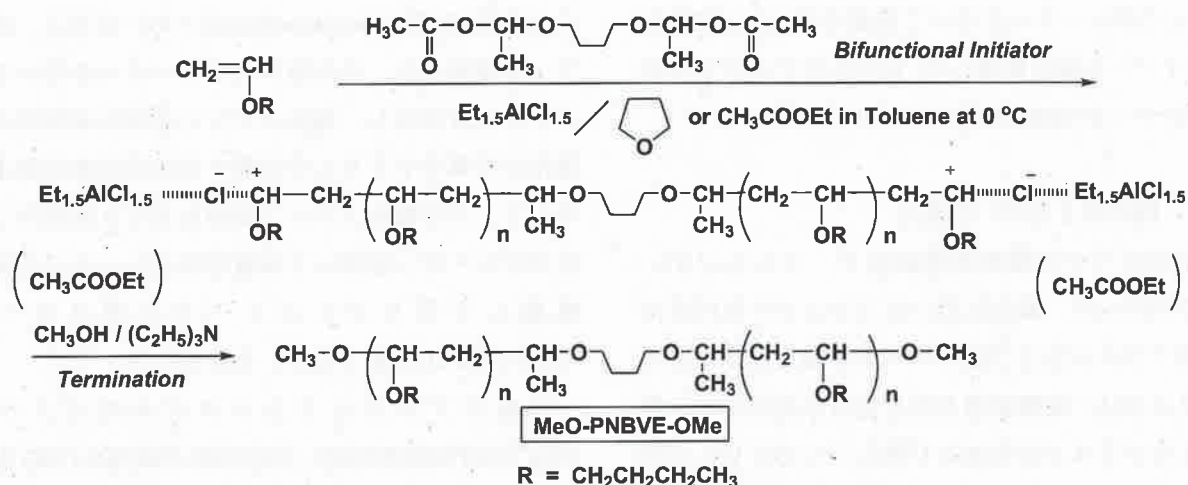
て導入可能なポリビニルエーテルポリオール合成を検討してきた。^{[3]~[5]} ビニルエーテルのリビングカチオンポリマーの成長末端は、アルコキシ炭素カチオンであり、水と反応させるとヘミアセタールを経由して脱アルコールが起こり、アルデヒドになる。^{[3]~[8]} このポリマーのアルデヒド末端を還元するとヒドロキシ末端ポリマーに変換できる。^{[3]~[6],[8]} 我々はこれまでに、ポリビニルエーテルポリオールを合成する目的で、種々な反応条件においてビニルエーテルのリビングカチオンポリマーと水との反応を検討してきた。^[9] そして、その停止反応の過程で、ポリマーの大部分ではアルデヒド末端になるが、一部アセタール末端も生じる場合があることを見出した。^[9]

そこで本研究では、ビニルエーテルのリビングカチオンポリマーと水との反応を再検討し、すべてのポリマー末端をアルデヒド基にするための反応条件を確立することを目的とした。さらにその条件下での停止反応を用いて、疎水性の側鎖を有するポリ(*n*-ブチルビニルエーテル) (PNBVE) と親水性の側鎖を有するポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル) (PMOVE) のポリオールを合成することを目的とした。(Scheme 1, Scheme 4)

2. 実験

2.1 試薬

n-ブチルビニルエーテル (NBVE, Aldrich) は、10%水酸化ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄し、水酸化カリウム (和光, 1級) で一晩乾燥したものを水素化カルシウム (和光) 上で2回減圧蒸留しアンンプルにて冷蔵庫で保存した。2-メトキシエチルビニルエーテル (MOVE; 丸善石油化学) は水酸化カリウムで一晩乾燥したものを水素化カルシウム上で1回減圧蒸留しアンンプルにて冷蔵庫で保存した。1,4-ビス(1-アセトキシエトキシ)ブタン (1) は、還流冷却管を備え付けたナス型フラスコに1,4-ビス(ビロキシ)ブタン (Aldrich) と酢酸 (和光, 1級) を入れ60°Cで3時間反応させ合成した。^[5] その後水素化カルシウム上で3回減圧蒸留し、トルエンで1.0 mol/Lに希釈したものをアンンプルにて冷蔵庫で保存した。2-アセトキシエチルビニルエーテルは、文献記載の方法により合成した。^[10] 2-アセトキシエチルビニルエーテルの塩化水素付加体 (2) は、三つ口フラスコ中で2-アセトキシエチルビニルエーテルを、水素化カルシウム上で2回蒸留した *n*-ヘキサン (和光, 1級) で約1 mol/Lに濃度調製し、滴下ロータ



Scheme 2. Synthesis of methoxy-capped poly(vinyl ether)s.

を備え付けた別の三つ口フラスコに塩化ナトリウム（和光）を入れ、窒素を通しながら滴下ロートから硫酸（和光）を少しずつ落として、発生した塩化水素を塩化カルシウム管に通してそのヘキサン溶液に吹き込み合成した。その濃度は、ヘキサン溶液 1 mL を水 50 mL に入れ室温で攪拌し、遊離した塩化水素を pH メーターを用いて 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定して求めた。^[3] その後、アンプルにて冷蔵庫で保存した。エチルアルミニウムセスキクロライド ($\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$; Aldrich, 0.96 M トルエン溶液) は、アンプルにて冷蔵庫で保存した。重合溶媒であるトルエン（和光，1 級）は、水素化カルシウムで一晩乾燥後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留した。重合に使用した酢酸エチル (CH_3COOEt ; 和光，1 級) は塩化カルシウムで一晩乾燥後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留し、アンプルにて冷蔵庫で保存した。重合に使用したジエチルエーテル（和光，1 級）は水素化カルシウム上で 2 回蒸留し、アンプルにて冷蔵庫で保存した。還元反応に使用したジエチルエーテルは、水素化カルシウム上で 1 回蒸留した。重合の停止に用いたメタノール（和光，1 級）は、水素化カルシウム上で 1 回蒸留しアンプルにて冷蔵庫で保存した。トリエチルアミン（和光，1 級）は、モレキュラーシーブスで一晩乾燥させた。その他の試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 重合

2.2.1 開始剤 1 を用いた重合

重合はすべて乾燥窒素雰囲気下、トルエン中、 0°C で行った。重合に用いた三方コックを付けたナス型フラスコおよびシュレンク管は、乾燥窒素を吹き込みながらヒートガンによりフラスコを外側より熱し ($\sim 450^\circ\text{C}$) フラスコ内部を乾燥した。重合の開始は、 CH_3COOEt を含む NBVE モノマーのトルエン溶液をシュレンク管に 4.0 mL ずつ分けた後、1 のトルエン溶液を 0.5 mL、 $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ のトルエン溶液 0.5 mL を順に注入して行った。重合の停止は、トリエチルアミンを含むメタノール、純水、または 1 mol/L のアンモニア水を重合系に 3.0 mL 加えて行った。反応溶液は分液ロートに移し塩化メチレンで希釈した後、1 mol/L の塩酸で 1 回、水で 2 回洗浄

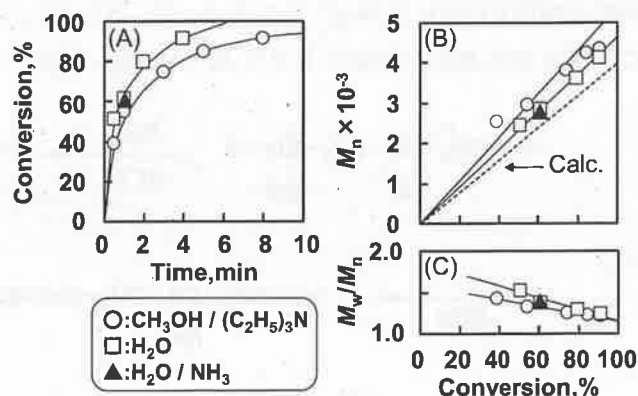


Figure 1. Polymerization of NBVE with bifunctional initiator 1/ $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ / CH_3COOEt in toluene at 0°C : terminator, $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (O); H_2O (□); $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ (▲). (A) Time-conversion curves; (B) M_n vs. conversion; (C) M_w/M_n vs. conversion.

し、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、回収したポリマーを減圧乾燥した。得られたアルデヒド末端ポリマーを OHC-PNBVE-CHO と記す。

2.2.2 開始剤 2 を用いた重合

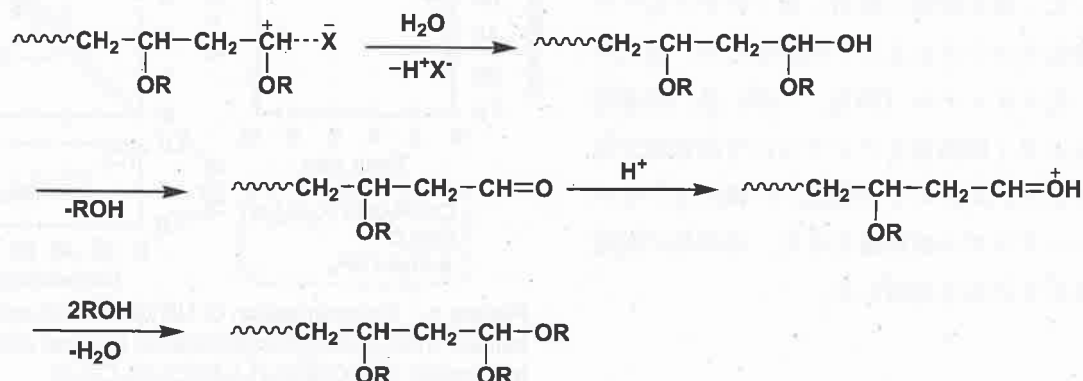
重合はすべて乾燥窒素雰囲気下、トルエン中、 -30°C で行った。重合に用いた三方コックを付けたナス型フラスコおよび滴下ロートを備え付けた三口フラスコは、乾燥窒素を吹き込みながらヒートガンによりフラスコを外側より熱し ($\sim 450^{\circ}\text{C}$) フラスコ内部を乾燥した。重合の開始は、NBVE もしくは MOVE モノマーのトルエン溶液 460 mL に滴下ロートから 2 のトルエン溶液 20 mL、塩化亜鉛のジエチルエーテル溶液 20 mL を順に注入して行った。重合の停止は、1 mol/L のアンモニア水を重合系に 70 mL 加えて行った。反応溶液を分液ロートに移し塩化メチレンで希釈した後、1 mol/L の塩酸で 1 回、水または飽和塩化ナトリウム水溶液で 2 回洗浄し、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、回収したポリマーを減圧乾燥した。NBVE を重合して得られたポリマーを $\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}$ 、MOVE を重合して得られたポリマーを $\text{CH}_3\text{COO-PMOVE-CHO}$ と記す。

2.3 ポリオールの合成

両末端アルデヒドの OHC-PNBVE-CHO を用いて、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を使用しアルデヒド末端をヒドロキシ末端に還元し、ポリビニルエーテルポリオールを合成した。^{[3]-[5]} OHC-PNBVE-CHO (2.78 g) をエタノール (52 mL) に溶解させ水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4 , 2.28

g : $[\text{NaBH}_4]/[\text{CHO in the polymer}] = 43$) を加え、常温で 1 日攪拌した。その後エバポレーターを用いてエタノールを除去し、塩化メチレンを加え未反応の水素化ホウ素ナトリウムを分解するために水を加えた。そして、その塩化メチレン溶液を水で 3 回洗浄し、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、さらに減圧乾燥してポリビニルエーテルポリオール (HO-PNBVE-OH と記す) を合成した。

末端がアルデヒドとエステル of the polymer $\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}$, $\text{CH}_3\text{COO-PMOVE-CHO}$ を用いて、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) を使用しアルデヒド末端およびエステル末端をヒドロキシ基末端に還元し、ポリビニルエーテルポリオールを合成した。^{[3],[11]} ポリマー ($\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}$: 20.2 g ; $\text{CH}_3\text{COO-PMOVE-CHO}$: 15.2 g) をジエチルエーテル ($\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}$: 200 mL ; $\text{CH}_3\text{COO-PMOVE-CHO}$: 150 mL) に溶解させ水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4 , $\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}$: 3.8809 g, $[\text{LiAlH}_4]/[\text{CHO and CH}_3\text{COO in the polymer}] = 7$; $\text{CH}_3\text{COO-PMOVE-CHO}$: 2.8920 g, $[\text{LiAlH}_4]/[\text{CHO and CH}_3\text{COO in the polymer}] = 5$) を加え、常温で 1 日攪拌した。その後、水と 10 wt% 水酸化ナトリウム水溶液を加え未反応水素化リチウムアルミニウムを分解させ、生じた塩をろ過で取り除き、塩化メチレンを加え希釈しその溶液を水または飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。そして、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、減圧乾燥してポリビニルエーテルポリオール (それぞれ HO-PNBVE-OH,



Scheme 3. Possible mechanism of formation of acetal terminal during termination of living cationic poly(vinyl ether) with H_2O .

HO-PMOVE-OH と記す) を合成した。

2.4 測定

重合率は、内部標準にヘプタンを用い、ガスクロマトグラフィー (GC) で測定した残存モノマー量より計算した。生成ポリマーの分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーション (GPC) を用いて測定し、標準ポリスチレン (分子量: 775000, 355000, 186000, 50000, 17700, 2800) により作成した検出線を基にポリスチレン換算で求めた。GPC 本体に島津製作所作製 LC-10AD, 示差屈折計 (RI) に島津製作所作製 RID-6A, カラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラム 3 本 (shodex K-807L, K-805, K-804)

を直列につないで使用した。溶媒にクロロホルムを用い、カラム温度は 40 °C, 0.5 wt/vol% に調製した試料溶液を装置に注入し、流速 1.0 mL/min で測定した。核磁気共鳴スペクトルは、日本電子製 LA-500 FT-NMR スペクトルメーターを使用し、内部標準にテトラメチルシラン、溶媒にトルエン- d_8 もしくはクロロホルム- d を用いて室温で測定した。

ヒドロキシ末端ポリマーのヒドロキシ基含量は、アセチル化法によって求めた。^{[5],[12],[13]} ヒドロキシ基末端ポリマー 0.3 g を 100 mL の三角フラスコに取り、そこにアセチル化試薬 (無水酢酸 1.5 mL をピリジン 48.5 mL に溶解させた溶液) をホールピペットで 5.0 mL 加え、還流冷却管を備え付けてオイルバスによ

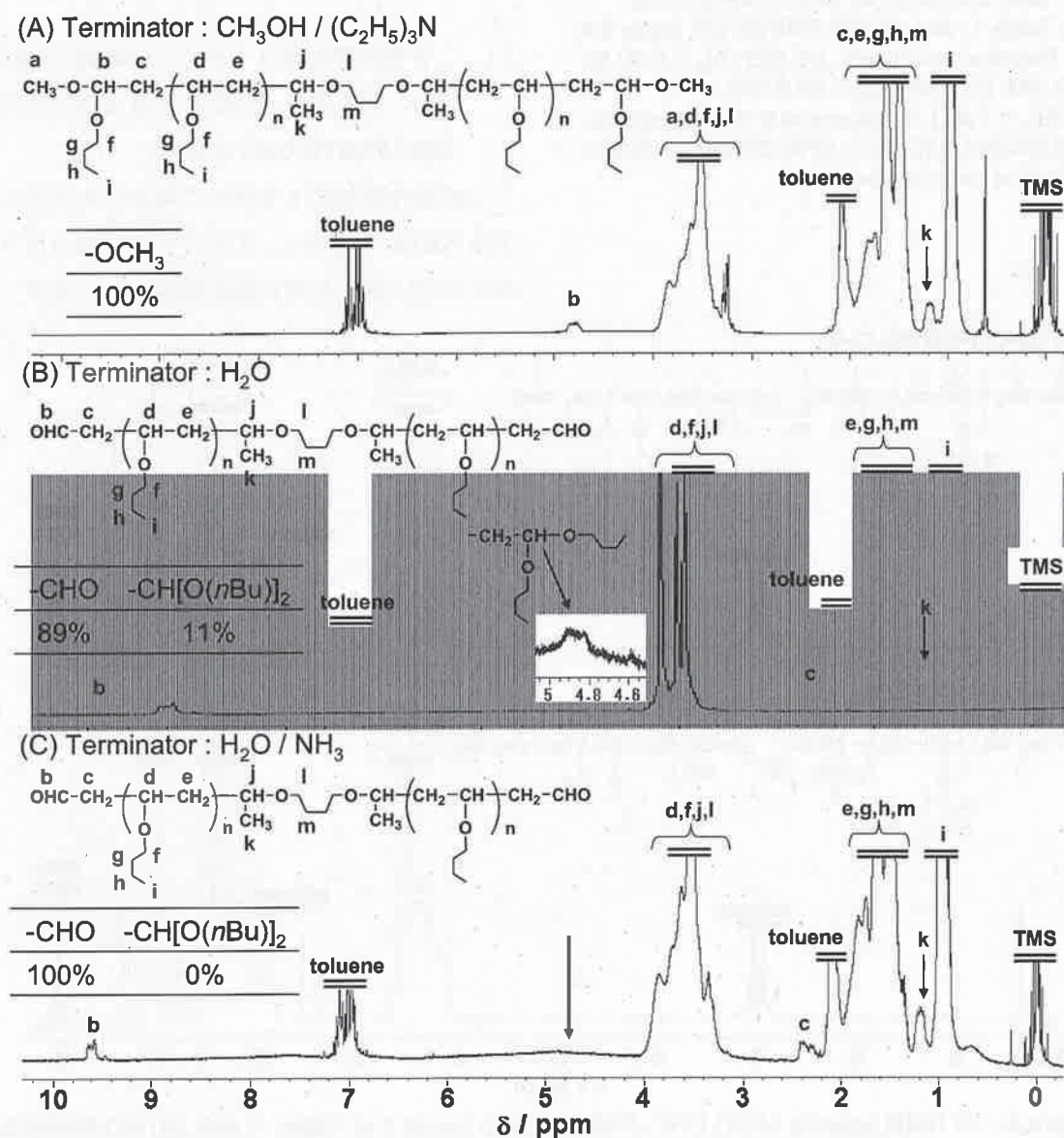


Figure 2. ^1H NMR spectra of the obtained polymers in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Terminator: (A) $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; (B) H_2O ; (C) $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Reaction conditions: $[\text{NBVE}]_0 = 0.60 \text{ M}$, $[\text{I}]_0 = 15.0 \text{ mM}$, $[\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}]_0 = 60.0 \text{ mM}$, $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = 1.0 \text{ M}$, in toluene at 0 °C.

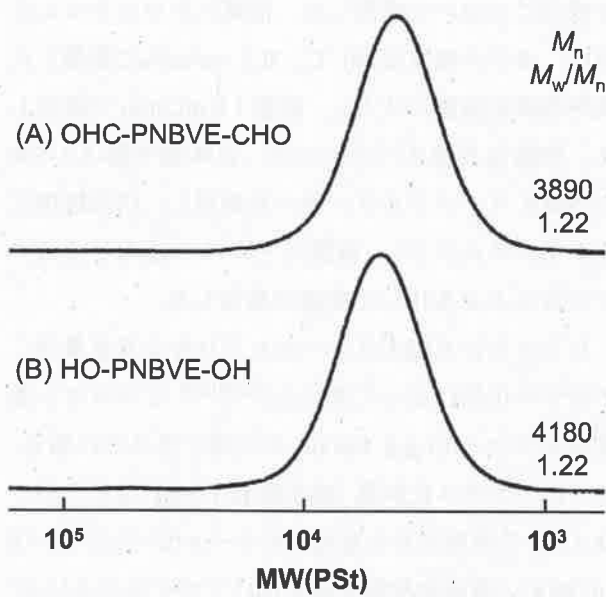


Figure 3. GPC curves of (A) OHC-PNBVE-CHO (code 1 in Table 1) and (B) HO-PNBVE-OH (code 2 in Table 1). Reaction conditions: (A) $[NBVE]_0 = 0.60$ M, $[1]_0 = 15.0$ mM, $[Et_{1.5}AlCl_{1.5}]_0 = 60.0$ mM, $[CH_3COOEt]_0 = 1.0$ M, in toluene at 0°C , conversion = 96 %; (B) $[NaBH_4]_0/[CHO \text{ in OHC-PNBVE-CHO}]_0 = 43$, in ethanol at room temperature.

り約 95°C で 2 時間反応させた。室温に冷やしてからイオン交換水を還流冷却管の上から約 15 mL 加えて未反応の無水酢酸を完全に酢酸にした。その反応溶液に指示薬 0.1 wt% エタノール性フェノールフタレイン溶液を数滴加え、0.05 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液をホールピペットで 50 mL 加えた後、マグネットスターラーで攪拌しながらビュレットを用いて滴定した。同様にブランク試験も行い、両者の滴定値の差より求められたヒドロキシ基相当量とポリマーの重量から、そのポリマーのヒドロキシ基含量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 二官能性開始剤 **1** を用いた NBVE の重合: アルデヒド末端を生成する停止反応の確立と OHC-PNBVE-CHO の合成

二官能性開始剤 **1** を用いて疎水性のブチル基を有する NBVE を重合し、アルデヒド末端のポリマーを与えるのに適した停止剤を検討した。まず、停止剤

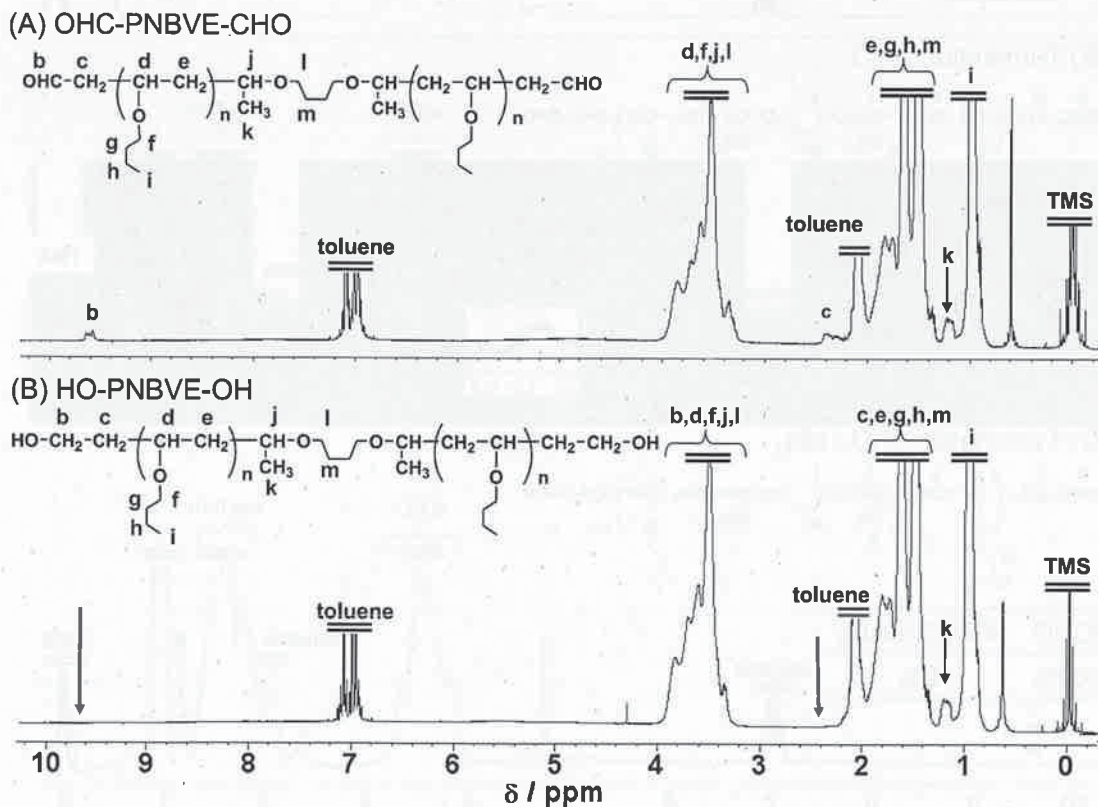
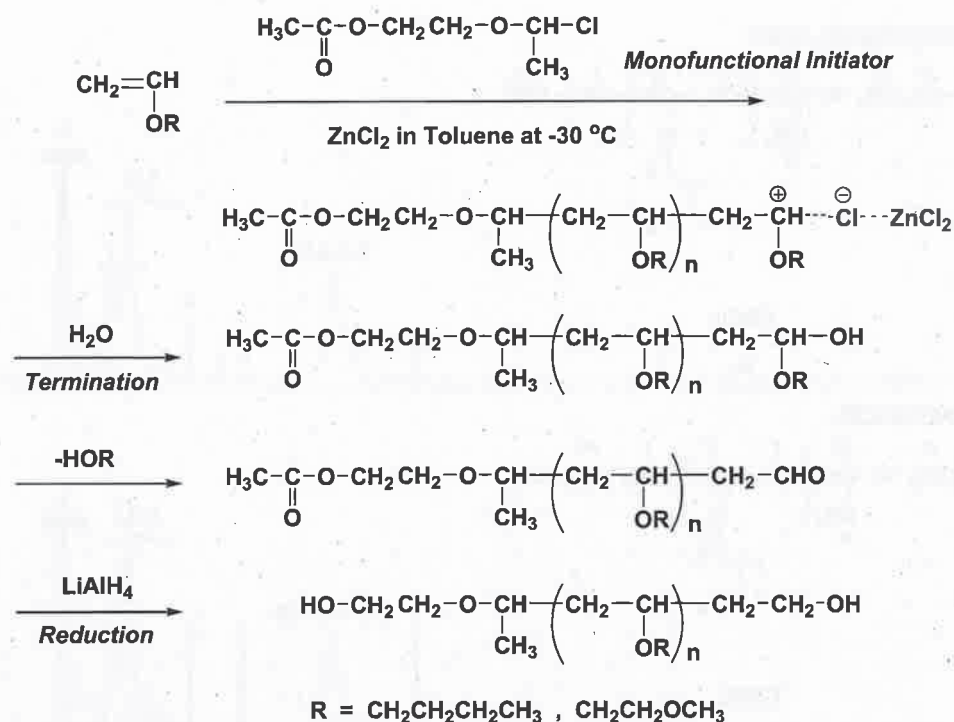


Figure 4. ^1H NMR spectra of (A) OHC-PNBVE-CHO (code 1 in Table 1) and (B) HO-PNBVE-OH (code 2 in Table 1) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Reaction conditions: (A) $[NBVE]_0 = 0.60$ M, $[1]_0 = 15.0$ mM, $[Et_{1.5}AlCl_{1.5}]_0 = 60.0$ mM, $[CH_3COOEt]_0 = 1.0$ M, in toluene at 0°C , conversion = 96 %; (B) $[NaBH_4]_0/[CHO \text{ in OHC-PNBVE-CHO}]_0 = 43$, in ethanol at room temperature.



Scheme 4. Synthesis of hydroxy-capped poly(vinyl ether)s.

に通常カチオン重合で利用されメトキシ末端を与えるトリエチルアミンを含むメタノールと、アルデヒド末端を与える水を用いた (Scheme 1, Scheme 2). 図 1 に示すように、重合は誘導期なく進行し重合率ほぼ 100 % に達した。生成ポリマーの分子量は、重合率に比例して増加し、リビング重合を仮定とした

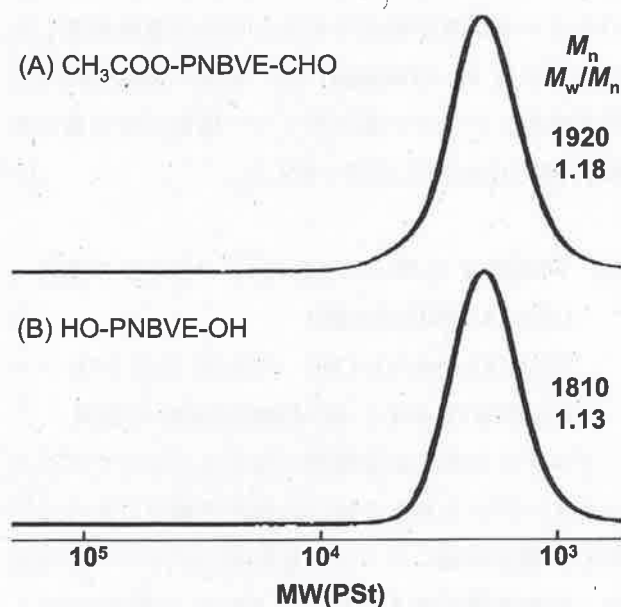


Figure 5. GPC curves of (A) CH₃COO-PNBVE-CHO (code 3 in Table 1) and (B) HO-PNBVE-OH (code 4 in Table 1). Reaction conditions: (A) [NBVE]₀ = 0.38 M, [Z]₀ = 20.0 mM, [ZnCl₂]₀ = 2.0 mM, conversion = 100 %, in toluene at -30 °C; (B) [LiAlH₄]₀/[CH₃COO and CHO in CH₃COO-PNBVE-CHO]₀ = 5, in diethyl ether at room temperature.

理論値に近い値になった。

得られたポリマーの末端構造を ¹H NMR スペクトルにより調べた (図 2)。水で停止して得られたポリマー [図 2(B)] には、アルデヒド基の水素のピーク b が見られ、アルデヒドに隣接するメチレン基の水素のピーク c も見られた。しかし、4.9 ppm 付近にアセタールのメチン基に帰属できるピークがわずかに見られた。両ピーク以外には末端構造に帰属されるピークは存在しないことから、両ピークの強度に基づきアセタール末端の存在量を求めると、全末端基のうち 11 % がアセタール末端であることがわかった。

重合を水で停止したにもかかわらず、アセタール末端が生じたのは、カチオン成長末端に水が反応して、ヘミアセタールの生成と脱アルコールを経てアルデヒドがまず生成するが、その末端アルデヒドに反応系中に存在する酸が触媒となり、脱離して生じたアルコールが反応することによりアセタール化するものと考えられる (Scheme 3)。

そこで、停止反応によって遊離する酸をトラップするため、停止剤に塩基性のアンモニアを含むアンモニア水を用いた。アンモニア水によって停止したポリマーの ¹H NMR スペクトルでは、アルデヒド基

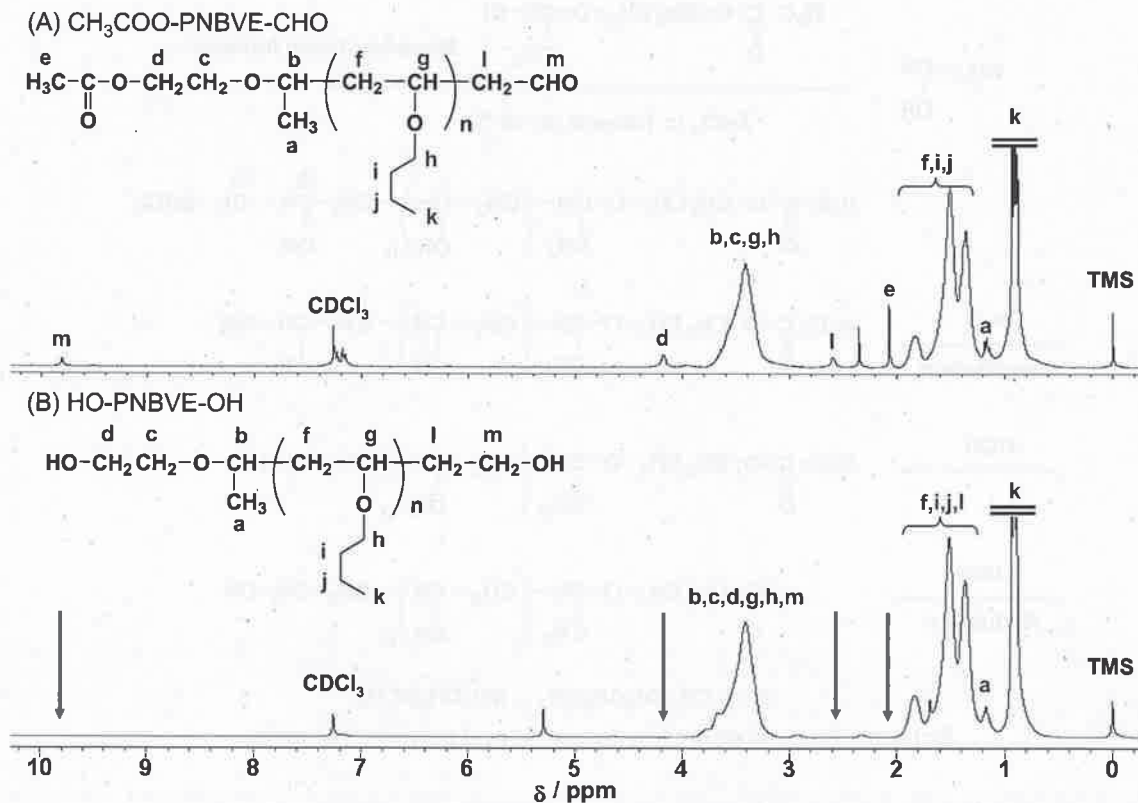


Figure 6. ^1H NMR spectra of (A) $\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}$ (code 3 in Table 1) and (B) HO-PNBVE-OH (code 4 in Table 1) in CDCl_3 . Reaction conditions: (A) $[\text{NBVE}]_0 = 0.38 \text{ M}$, $[\mathbf{2}]_0 = 20.0 \text{ mM}$, $[\text{ZnCl}_2]_0 = 2.0 \text{ mM}$, conversion = 100 %, in toluene at -30°C ; (B) $[\text{LiAlH}_4]_0/[\text{CH}_3\text{COO}$ and CHO in $\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}]_0 = 5$, in diethyl ether at room temperature.

の水素ピーク b と隣接するメチレン基の水素のピーク c がはっきりと見られる [図 2(C)]. 一方、アセタールのピークは全く見られなかった。したがって、停止剤にアンモニア水を用いることによりアセタール末端の生成を完全に抑制できることがわかった。

3.2 アルデヒド末端のヒドロキシ末端への変換：ポリオール HO-PNBVE-OH 合成

得られたアルデヒド末端ポリマー (OHC-PNBVE-CHO) をヒドロキシ基末端ポリマー (HO-PNBVE-OH) に変換した。^{[3]-[5]} 図 3 の GPC カーブに示すように、反応の前後でポリマーの分子量及び分子量分布にほとんど変化がないことがわかる。図 4 のこの還元反応前後のポリマーの ^1H NMR スペクトルに示すように、反応後はアルデヒドのピークおよびアルデヒドに隣接するメチレン基のピークが完全に消失している。従って、末端のアルデヒド基がヒドロキシ基に変換され、両末端ヒドロキシ基のポリマーが生成したことがわかる。そのポリマーのキャラクターゼーションの結果を表 1 に示す。ヒ

ドロキシ基末端ポリマーのヒドロキシ基含量をアセチル化法により定量し、ポリマー 1 分子当たり 2 個のヒドロキシ基が存在するとして分子量を計算した。その分子量 M_n (Titration) は、目的の構造を持った両末端がヒドロキシ基のポリマー構造の分子量の計算値 M_n (Calc.) にほぼ一致した。

3.3 開始剤 $\mathbf{2}$ を用いた NBVE と MOVE の重合： $\text{CH}_3\text{COO-PNBVE-CHO}$ と $\text{CH}_3\text{COO-PMOVE-CHO}$ の合成とポリオール HO-PNBVE-OH と HO-PMOVE-OH の合成

アルデヒド末端を定量的に与えるリビングポリビニルエーテルと水との反応の条件を確立したので、次に、開始末端にエステル基を持つポリマーを与える一官能性開始剤 $\mathbf{2}$ を用いた NBVE の重合を行い、アンモニア水により重合を停止し、片方の末端にエステル基をもう片方の末端にアルデヒド基を持つポリマーの合成を検討した (Scheme 4)。このポリマーの両末端は還元反応によりヒドロキシ基に変換可能

Table 1. Characterization of Poly(Vinyl Ether)s

Code	Polymer	Conversion %	M_n			M_w/M_n GPC ^{a)}
			Calc.	GPC ^{a)}	Titration ^{b)}	
1 ^{c)}	OHC-PNBVE-CHO	96	3880 ^{h)}	3890	—	1.22
2 ^{d)}	HO-PNBVE-OH	96	3880 ⁱ⁾	4180	4130	1.22
3 ^{e)}	CH ₃ COO-PNBVE-CHO	100	1980 ^{h)}	1920	—	1.18
4 ^{f)}	HO-PNBVE-OH	100	1920 ⁱ⁾	1810	1760	1.13
5 ^{g)}	CH ₃ COO-PMOVE-CHO	100	2010 ^{j)}	2170	—	1.49
6 ^{h)}	HO-PMOVE-OH	100	1960 ^{k)}	2080	1720	1.51

a) Measured by GPC with polystyrene calibration.

b) Measured by acetylation method.

c) [NBVE]₀ = 0.60 M, [1]₀ = 15.0 mM, [Et_{1.5}AlCl_{1.5}]₀ = 60.0 mM, [CH₃COOEt]₀ = 1.0 M, in toluene at 0 °C.

d) [NaBH₄]₀/[CHO in OHC-PNBVE-CHO]₀ = 43, in ethanol at room temperature.

e) [NBVE]₀ = 0.38 M, [2]₀ = 20.0 mM, [ZnCl₂]₀ = 2.0 mM, in toluene at -30 °C.

f) [LiAlH₄]₀/[CH₃COO and CHO in CH₃COO-PNBVE-CHO]₀ = 5, in diethyl ether at room temperature.

g) [MOVE]₀ = 0.38 M, [2]₀ = 20.0 mM, [ZnCl₂]₀ = 2.0 mM, in toluene at -30 °C.

h) [LiAlH₄]₀/[CH₃COO and CHO in CH₃COO-PMOVE-CHO]₀ = 5, in diethyl ether at room temperature.

i) Based on $M_n(\text{Calc.}) = 144.21 + (\text{MW of monomer}) \times \{[M]_0/[1]_0 \times (\text{monomer conversion})/100 - 2\} + 86.09$.

j) Based on $M_n(\text{Calc.}) = 144.21 + (\text{MW of monomer}) \times \{[M]_0/[1]_0 \times (\text{monomer conversion})/100 - 2\} + 90.12$.

k) Based on $M_n(\text{Calc.}) = 131.15 + (\text{MW of monomer}) \times \{[M]_0/[2]_0 \times (\text{monomer conversion})/100 - 1\} + 43.04$.

l) Based on $M_n(\text{Calc.}) = 89.11 + (\text{MW of monomer}) \times \{[M]_0/[2]_0 \times (\text{monomer conversion})/100 - 1\} + 31.03$.

である。^[3] 開始剤 **2** を用いる重合では、塩化亜鉛 (ZnCl₂) と組み合わせてビニルエーテルのリビング重合が可能である。^[3] 塩化亜鉛は、先の重合で使ったエチルアルミニウムセスキクロライド (Et_{1.5}AlCl_{1.5}) より酸性度が低く取り扱いやすく、また **2** と組み合わせると少量の使用でビニルエーテルのリビング重合を起こすことが可能であるという利点がある。^[3]

図 5(A) に示すように、分子量 1920、多分散度 1.18 と分子量分布の狭いポリマーが得られた。図 6 の ¹H NMR スペクトルに示すように、ポリマー中には末端基として、酢酸エステル基の水素のピーク d, e と、アルデヒドの水素のピーク m とアルデヒドに隣接するメチレン基水素のピーク l がはっきりと見られた。一方、アセタール末端の存在を示すピークは全く見られなかった。従って、開始末端にエステル基を停止末端にアルデヒド基を持つポリマー CH₃COO-PNBVE-CHO が合成できたことが分かった。

このポリマーの開始末端であるエステル基と停止末端のアルデヒド基を LiAlH₄ を用いヒドロキシ基に変換した。^[3] 反応の前後でポリマーの分子量及び分子量分布にほとんど変化がなかった (図 5)。図 6

のこの還元反応前後のポリマーの ¹H NMR スペクトルに示すように、反応後はエステル末端基とアルデヒド末端基のピークが完全に消失している。従って、両末端ヒドロキシ基のポリマーが生成したことがわかる。そのポリマーのキャラクターゼーションの結果を表 1 に示す。ヒドロキシ基末端ポリマーのヒドロキシ基含量をアセチル化法により定量し、ポリマー 1 分子当たり 2 個のヒドロキシ基が存在するとして分子量を計算した。その分子量 M_n (Titration) は、目的の構造を持った両末端がヒドロキシ基のポリマーの分子量の計算値 $M_n(\text{Calc.})$ にほぼ一致した。

同様に、側鎖に親水性のオキシエチレン鎖を有するポリマー CH₃COO-PMOVE-CHO と HO-PMOVE-OH の合成を行った。HO-PMOVE-OH のヒドロキシ含量に基づく分子量は、目的の構造を持った両末端がヒドロキシ基のポリマーの分子量の計算値にほぼ一致した (表 1)。

4. 結論

NBVE をモノマーに用いたリビングカチオン重合を水により停止させると、アルデヒド末端ポリビニルエーテルが得られるかを検討した。NBVE のリビ

ングカチオン重合は, $1/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}/\text{CH}_3\text{COOEt}$ の開始剤系を用いてトルエン中, 0°C で二官能性リビングポリマーを生成し, また, $2/\text{ZnCl}_2$ の開始剤系を用いてトルエン中, -30°C で一官能性リビングポリマーを生成した. それらリビングポリマーの停止剤にアンモニア水を用いると, 定量的にアルデヒド末端ポリマーが得られた. 一方, 同じ条件で停止剤に純水を用いると, 少量のアセタール末端が生じた. また, MOVE をモノマーに用いても, $2/\text{ZnCl}_2$ の開始剤系によりトルエン中, -30°C の反応条件で重合を行うとアルデヒド基末端のポリマーが合成できた. さらに, それらのポリマーの両末端基は, 還元反応によりヒドロキシ基に変換でき, NBVE または MOVE からなるポリビニルエーテルポリオールを合成することができた.

参考文献

- [1] D. Randall and S. Lee: *The Polyurethanes Book*, Wiley, New York, Chapter 6, p.89 (2002).
- [2] 松永 勝治 監修: 最新ポリウレタン材料と応用技術—ポリウレタン創製への道—, シーエムシー出版, 第2章, p.23 (2005).
- [3] T. Hashimoto, S. Iwao, and T. Kodaira: *Makromol. Chem.*, **194**, 2323 (1993).
- [4] T. Hashimoto, H. Aizawa, and T. Kodaira: *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 521 (1995).
- [5] T. Hashimoto, A. Takahashi, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 1641 (2010).
- [6] V. Heroguez, A. Deffieux, and Fontanille, M: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **32**, 199 (1990).
- [7] T. Hashimoto, A. Suemoto, K. Okano, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1921 (1995).
- [8] V. Bennevault, F. Larrue, and A. Deffieux: *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3075 (1995).
- [9] 徳永 理子, 漆崎 美智遠, 阪口 壽一, 橋本 保: 高分子学会第58回北陸支部研究発表講演会講演要旨集, **24**, A1-11 (2009).
- [10] S. Aoshima, T. Nakamura, N. Uesugi, M. Sawamoto, and T. Higashimura: *Macromolecules*, **18**, 2097 (1985).
- [11] J. A. Marshall, N. H. Anderson, and A. R. Hochstetler: *J. Org. Chem.*, **32**, 113 (1967).
- [12] T. Hashimoto, A. Umehara, K. Ishizuka, and T. Kodaira: *Proc. Jpn. Acad., Ser B*, **77**, 63 (2001).
- [13] T. Hashimoto, H. Mori, and M. Urushisaki: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1893 (2008).