

分岐点間距離を制御した長鎖分岐高分子の合成
Synthesis of long-branched polymers with controlled branching density

代表研究者 秋田大学 寺境光俊

Akita University Mitsutoshi JIKEI

Long-branched polymers with controlled branching density were prepared by the self-polycondensation of the AB₂ macromonomers. In this strategy, the linear segment length of the AB₂ macromonomer is directly related to the distance between the branching points. Branched polylactides and branched poly(ether sulfone)s were investigated in this study. Branched polylactides were prepared from 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid as a branching component and L-lactide as a monomer for the ring-opening polymerization. When the degree of polymerization of polylactides in the AB₂ macromonomer was small, the resulting branched polylactides showed the low viscosity, the small branching factor (g) and the small Mark-Houwink Sakurada parameter (α). The increase in g and α were observed with increasing the degree of polymerization of the AB₂ macromonomer. These data suggest that the branched polylactides have intermediate architecture between the linear and hyperbranched polymers. Long-branched poly(ether sulfone)s were prepared by the self-polycondensation of the AB₂ macromonomers. The AB₂ type compound as a terminating agent was added to polymerization mixture of 4-chloro-4'-(4-hydroxyphenoxy)diphenylsulfone to form the AB₂ macromonomers. The degree of polymerization of the AB₂ macromonomer affected the solubility and solution viscosity of the resulting polymers. The long-branched poly(ether sulfone) showed unique rheological behavior, which is similar to long-branched polyethylenes.

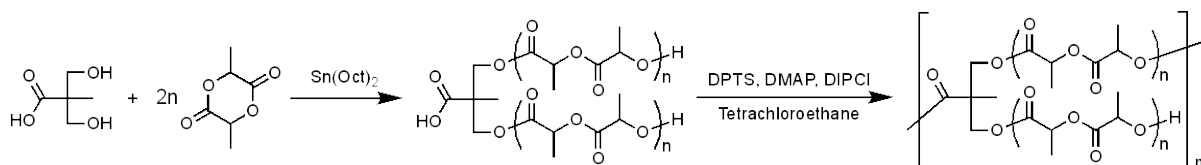
緒言

分岐構造は高分子鎖の溶液中における分子形態や熔融状態での分子鎖絡み合いに重大な影響を与えることが知られており、基礎・応用の両面で重要である。特に直鎖高分子に少量の分岐点を導入した長鎖分岐高分子は特異なレオロジー特性とそれに基づく優れた加工性を示すことが知られており、ポリエチレンで実用化されている。分岐構造を導入する代表的手法である重合系に多官能性モノマーを少量添加する方法では線状高分子に少量分岐点を均一に導入することは不可能であり、実際、長鎖分岐高分子に関する研究はポリエチレン以外ほとんど報告されていない。本研究ではあらかじめ分岐点を導入したマクロモノマー (AB₂型マクロモノマー) の自己重縮合によりこの問題を解決し、分岐点間距離を制御した長鎖分岐高分子の合成を行った。AB₂型マクロモノマーにおける直鎖部分の分子鎖長が分岐点間距離と密接に関係すること、全ての高分子鎖に分岐点を導入できることが特徴である。研究期間内ではポリ乳酸と芳香族ポリスルホンについて、分岐点間距離を制御した分岐高分子を合成し、構造・特性解析を実施したので報告する。

結果と考察

1) 長鎖分岐ポリ乳酸の合成と特性

2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (bis-MPA) を分岐成分, L-ラクチドをモノマーとして AB₂型マクロモノマーを合成し, 得られた AB₂型マクロモノマーの自己重縮合により分岐点間距離を制御した分岐ポリ乳酸を合成した。



AB₂型マクロモノマーの構造および重合度は ¹H NMR 測定により確認した (Table 1)。末端基定量法により算出された重合度 (DP) は開始剤 (bis-MPA) に含まれるヒドロキシル基とラクチドのモ

ル比から期待される重合度とほぼ一致した。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定により評価した Mw/Mn は 1.15 程度であり, 分子量分布が狭いことを確認した。

AB₂型マクロモノマーの縮合剤を用いた自己重縮合により分岐点間距離を制御した分岐ポリ乳酸の合成を行った (Table 2)。光散乱法を用いた GPC 測定による絶対分子量 (重量平均分子量) はいずれも 10⁵ 以上であり, 高分子量体が高収率で得られたことを確認した。溶液中での固有粘度は AB₂型マクロモノマーの直鎖部重合度が小さい場合が最も低く, 直鎖部重合度の増加とともに大きくなった。密に多分岐したハイパーブランチポリマーでは固有粘度が極端に小さくなることが知られており, 本研究で合成した分岐ポリ乳酸がハイパーブランチポリマ

Table 1. Preparation of the AB₂ macromonomers.

[M]/[I]	Yield (%)	DP ¹⁾	M _n ¹⁾	M _w /M _n ²⁾
10	88	8.4	2640	1.16
20	93	19	5610	1.14
30	91	29	7620	1.15

¹⁾ Calculated from ¹H NMR spectra.

²⁾ Determined by GPC in Chloroform.

Table 2. Self-polycondensation of the AB₂ macromonomers.

	Yield (%)	M _w ¹⁾ (g/mol)	M _w /M _n ¹⁾	η ²⁾ (dL/g)
n = 8.4	92	1.05 × 10 ⁵	2.20	0.48
n = 19	95	1.08 × 10 ⁵	2.02	0.70
n = 29	90	1.36 × 10 ⁵	2.00	0.80
PLLA	-	6.82 × 10 ⁴	2.22	1.14

¹⁾ Determined by GPC-MALLS in HFIP. ²⁾ Chloroform, 30 °C, 0.5 dL/g.

一と直鎖ポリマーの中間的性質を示していると考えられる。

分岐点間距離が溶液中の分子鎖形態に関連したパラメータを Table 3 に示す。一般に、分岐高分子は直鎖高分子よりセグメント密度が高い高分子となるため、回転半径 (分子鎖の広がり) が小さくなることが知られている。

同一分子量の直鎖状ポリマー鎖に対する回転半径の比 (分岐因子 g) は AB_2 型マクロモノマーの直鎖部重合度が小さい場合が最も小さく、直鎖部重合度の増加とともに 1 に近づく値となった。また、希薄溶液における極限粘度と分子量の関係式 $[\eta] = KM^\alpha$ の α は Mark-Houwink-Sakurada 指数と呼ばれ、直鎖高分子では 0.5-1.0 であることが知られている。本研究で合成した分岐ポリ乳酸は 0.47-0.58 であり、分岐点間距離の増加とともに大きくなった。溶液中での分子形態がコンパクトな形状からランダムコイル状態に近づいていると考えられる。

分岐点の導入は高分子の結晶化挙動にも大きな影響を与える。直鎖ポリ乳酸は結晶性であるが、分岐点を導入することで結晶化が抑制された。Figure 1 の DSC 曲線では、分岐点間距離が短い場合、結晶の融解に起因する吸熱ピークが全く観察されなかった。分岐点間距離の増加とともに結晶化に由来する発熱ピークと結晶の融解に由来する吸熱ピークが観察された。同様の結晶化抑制効果は広角 X 線回折分析でも確認された。分岐点を導入すると回折ピークが小さくなり、分岐点間距離を大きくしたとき回折ピーク強度も大きくなった。また、分岐点導入により新しい回折ピークは観察されなかった。

Table 3. Solution parameters for the branched PLLAs.

n	$M_w (x 10^5)^a)$	$R_g \text{ branched}^a)$	$g^b)$	$\alpha^c)$
8.4	1.05	20.5	0.75	0.47
19	1.08	22.8	0.80	0.50
29	1.36	31.8	0.82	0.58

^{a)} determined by GPC-MALLS in HFIP

^{b)} $\langle R_g \text{ linear}^2 \rangle^{1/2} = 0.023 M_w^{0.6}$, $g = \langle R_g \text{ branched}^2 \rangle / \langle R_g \text{ linear}^2 \rangle$

^{c)} Mark-Houwink-Sakurada parameter

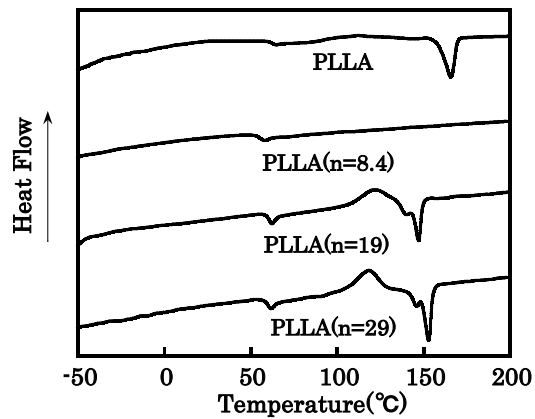
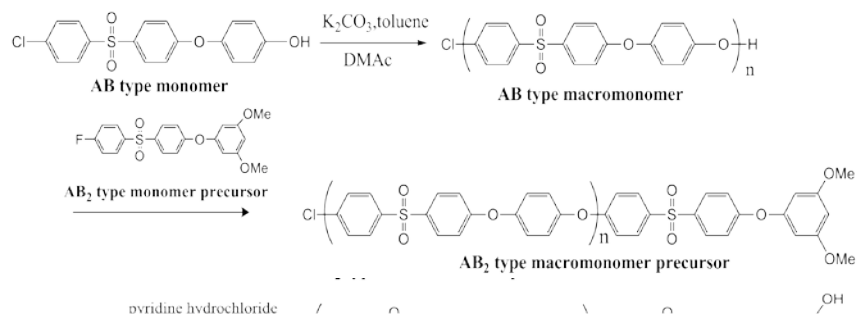


Figure 1. DSC curves of the branched PLLAs.

2) 長鎖分岐芳香族ポリスルホンの合成

ジクロロジフェニルスルホンとメトキシフェノールを出発物質として芳香族求核置換反応により AB 型モノマーを合成した。 AB 型モノマーの自己重縮合によりオリゴマー分子を合成し、反応後期に別途合成した AB_2 型モノマー前駆体を添加して AB_2 型オリゴマー前駆体を得た。このオリゴマー中のメトキシ基をヒドロキシル基に変換することで AB_2 型マクロモノマーを合成した。

AB 型モノマーの自己重



縮合では、 $^1\text{H NMR}$ により重合度を算出し、目的となる重合度になってから AB_2 型モノマー前駆体を添加した。Figure 2 中のピーク 1 は末端のクロロ基が結合したベンゼン環プロトンに相当し、これと主鎖芳香族プロトンとの積分強度によりオリゴマーの重合度が算出できる。また、 AB_2 型モノマー前駆体由来のベンゼン環プロトンピーク 18 とピーク 1 の積分強度比がほぼ 1:1 となったことより、目的とする AB_2 型マクロモノマーが合成できたことを確認した。NMR から算出した分子量と GPC-MALLS から算出したマクロモノマーの分子量を Table 4 に示す。分子量が低いときは NMR と GPC-MALLS からの分子量は比較的近くなるが、分子量が大きくなるとその値の違いが大きくなった。 M_w/M_n は 1.2-1.6 であり、比較的分子量分布が狭いオリゴマーであることが明らかとなった。

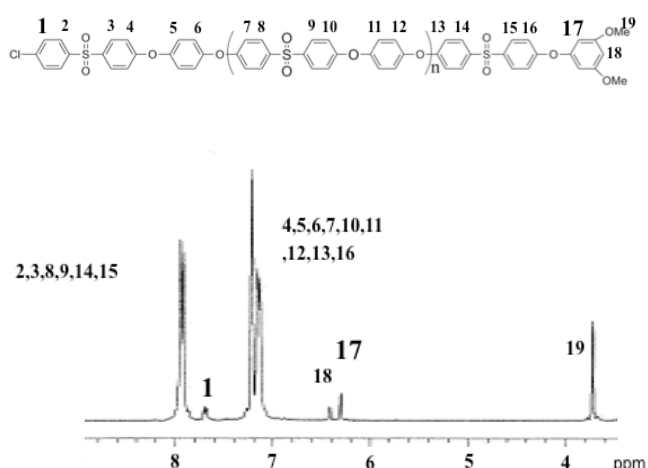


Figure 2. $^1\text{H NMR}$ spectrum of the AB_2 macromonomer. The x-axis is labeled in ppm from 8 to 4. The peaks are labeled with their corresponding proton numbers from the chemical structure.

Table 4. Molecular weight and inherent viscosity of the AB_2 macromonomers.

Molecular weight (calculated by $^1\text{H NMR}$)	GPC-MALLS			η (dL/g)
	M_n	M_w	M_w/M_n	
3000	5070	6140	1.21	0.10
9800	17800	21800	1.22	0.29
14000	15800	22900	1.45	0.55
27000	31800	50700	1.60	0.61
36000	39400	60900	1.55	0.56
67000	92400	139000	1.50	1.00

1) Measured in NMP at 40 °C、 $dn/dc:0.1499$

Table 5. Molecular weight of the AB_2 macromonomer and the long-branched poly(ether sulfone)s.

AB ₂ macromonomer			Long-branched poly(ether sulfone)	
$M_n(\text{NMR})$	$M_w(\times 10^5)^{a)}$	$M_w/M_n^{a)}$	$M_w(\times 10^4)^{a)}$	$M_w/M_n^{a)}$
3000	6.14	1.21	21.1	2.15
9800	21.8	1.22	11.4	1.57
27000	50.7	1.60	27.7	2.37
36000	60.9	1.55	22.0	2.34
67000	139	1.50	25.6	1.71

^{a)} determined by GPC-MALLS in NMP at 40°C.

AB₂マクロモノマーの自己重縮合により長鎖分岐ポリエーテルスルホン合成した。¹H NMR 測定により末端基由来ピークが消失していること、GPC 測定により分子量の増加が確認されたことから、重合の進行を確認した (Table 5)。Mw/Mn は重合前より大きくなっており、分子量分布が広がっていることがわかる。GPC 曲線ではピークの高分子量側にショルダーピークが観察された。分岐点を導入したポリエーテルスルホンの固有粘度 (NMP 中、30°C) とマクロモノマー重合度の関係を Figure 3 に示す。分岐点間距離が短い場合、ハイパーブランチポリマーと同様に固有粘度が低い。分岐点間距離の増加とともに固有粘度が高くなり、マクロモノマー分子量 3 万程度で最も高くなった。マクロモノマー分子量が非常に大きくなると固有粘度の低下が観察された。この値は直鎖ポリスルホンと同等の値である。長鎖分岐構造を導入した場合に最も高い固有粘度が観察された。

レオロジー測定 (280°C) における貯蔵弾性率 (G') の周波数依存性を Figure 4 に示す。高周波数側では直鎖および長鎖分岐ポリスルホン (直鎖部分分子量 36,000) はほとんど差がみられないが、低周波数側で明確な差が観察された。長鎖分岐ポリスルホンの方が明らかに高い貯蔵弾性率を示し、緩和の長い成分が存在することが示唆される。この現象は長鎖分岐ポリエチレンで観察された挙動と類似しており、長鎖分岐構造導入の効果と考えられる。

まとめ

AB₂型マクロモノマーの自己重縮合により分岐ポリ乳酸と長鎖分岐ポリエーテルスルホン合成した。ポリ乳酸では、ハイパーブランチポリマーと直鎖ポリ乳酸の中間的性質をもつポリ乳酸が得られ、分岐点間距離に応じた分岐因子 g 、Mark-Houwink-Sakurada 指数 α の変化が観察された。ポリエーテルスルホンでは長鎖分岐高分子特有のレオロジー挙動が観察された。高分子における分岐点が力学特性など物理的特性に与える影響はいまだ詳細には明らかになっていない。AB₂型マクロモノマーの重合は分岐点間距離を変えた様々な高分子に適用可能な手法であるため、今後の分岐高分子研究に大きな波及効果を与えることが期待できる。

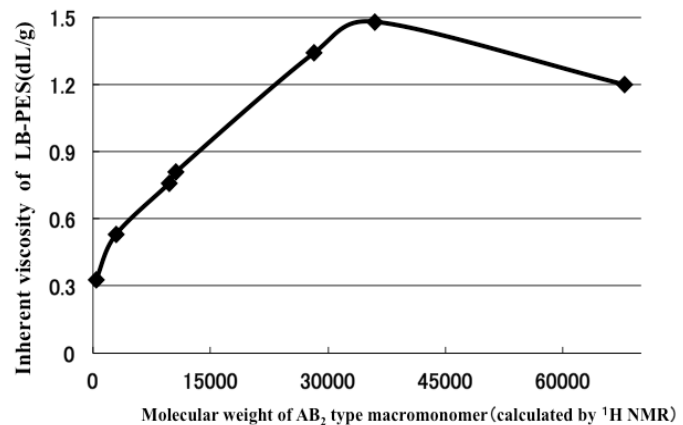


Figure 3. Relationship between molecular weight of the AB₂ macromonomer and the inherent viscosity of long-branched poly(ether sulfone)s.

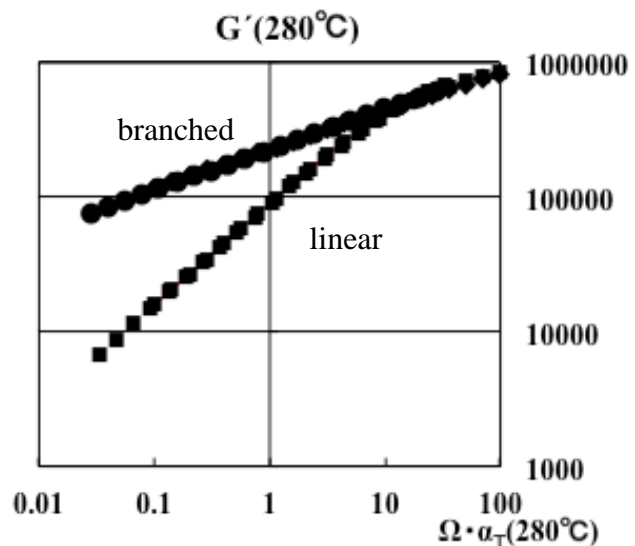


Figure 4. Frequency dependence curves of storage moduli of poly(ether sulfone)s.

研究発表

口頭発表

- 1 寺境光俊「分岐点密度を制御した縮合系多分岐高分子の合成」化学系学協会東北大会, 2010年9月(盛岡)
- 2 寺境光俊, 内田大介, 甲斐拓也, 春田悠貴, 松本和也「自己縮合性モノマーを用いた直鎖および分岐ポリスルホンの合成」平成22年度繊維学会秋季研究発表会(米沢)2010年9月
- 3 内田大介, 甲斐拓也, 松本和也, 寺境光俊「 AB_2 型マクロモノマーの自己重縮合による長鎖分岐ポリエーテルスルホンの合成」第59回高分子討論会(札幌)2010年9月
- 4 鈴木真希, 伊藤邦敏, 松本和也, 寺境光俊「 AB_2 型分岐オリゴマーの自己重縮合による長鎖分岐ポリ乳酸の合成と特性」第60回高分子年次大会(大阪)2011年5月
- 5 古室仁, 甲斐拓也, 松本和也, 寺境光俊「AB型モノマーの自己重縮合によるポリエーテルスルホンの合成と特性評価」第60回高分子年次大会(大阪)2011年5月
- 6 内田大介, 松本和也, 寺境光俊「長鎖分岐ポリエーテルスルホンの合成と物性評価」第60回高分子年次大会(大阪)2011年5月
- 7 春田悠貴, 内田大介, 高橋佑季, 松本和也, 寺境光俊「ハイパーブランチポリエーテルスルホンの合成と特性解析」第60回高分子討論会(岡山)2011年9月
- 8 鈴木真希, 松本和也, 寺境光俊「分岐点間距離を制御した分岐ポリ乳酸の合成と特性」第60回高分子討論会(岡山)2011年9月

誌上

- 1 Mitsutoshi Jikei, Daisuke Uchida, Yuuki Haruta, Yuuki Takahashi, Kazuya Matsumoto
“Synthesis and properties of hyperbranched poly(ether sulfone)s prepared by self-polycondensation of novel AB_2 monomer” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 投稿中