

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

秋田大学 寺境 光俊

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(AB_2 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。 AB_2 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。

長鎖分岐ポリ乳酸を合成するため、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、かつ、開始剤としてL-ラクチドの開環重合により AB_2 型マクロモノマーを合成した。モノマー/開始剤比により分子量(すなわち分岐点間距離)の制御が可能であり、ラクチド重合度が10, 20, 30について AB_2 型マクロモノマーの自己重縮合により分岐ポリ乳酸を合成した。分岐ポリ乳酸は分岐点間距離により分岐因子(g)とMark-Houwink-Sakurada指数(α)が変化し、分岐点間距離が小さいときはハイパーブランチポリマーと同様に溶液中でコンパクトな形状、分岐点間距離が増加すると徐々に直鎖高分子に近づいていくことが明らかとなった。

長鎖分岐ポリエーテルスルホンでは AB 型モノマーの自己重縮合系に AB_2 型停止剤を添加することで AB_2 型マクロモノマーを合成した。分子量数千から数万程度のマクロモノマーが得られ、この自己重縮合により長鎖分岐ポリエーテルスルホンを合成した。得られた長鎖分岐ポリエーテルスルホンは分岐点間距離の増加とともに溶液中の固有粘度が高くなった。レオロジー測定では貯蔵弾性率について低周波数側に長鎖分岐導入特有の変化が見られた。

AB_2 型マクロモノマーの自己重縮合はマクロモノマー重合度により分岐点間距離を意図的に制御できることが利点であり、また、様々な重合系に展開可能な手法である。分岐点の高分子物性に対する影響は未解明の部分が多く、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。