

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13788

研究課題名(和文) 環状ポリエステル流動誘起エステル交換反応を用いた分子量制御と結晶化核剤への応用

研究課題名(英文) Molecular Weight Control of Cyclic Polyester via Transesterification and its Usability as Nucleating Agents for Linear Analog

研究代表者

山崎 慎一 (Yamazaki, Shinichi)

岡山大学・環境管理センター・准教授

研究者番号：40397873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、環状ポリエステルに流動を印加してエステル交換反応を誘起させ、そのエステル交換反応を介した分子間環拡大または自己縮環反応によって環状ポリエステルの分子量を自在に制御することである。この過程で得られた分子量の制御された環状ポリエステルの同種直鎖状ポリエステルに対する結晶化核剤としての利用可能性を検討した。具体的な検討事項は、環状ポリ乳酸の合成とキャラクタリゼーション(初期分子量の決定)、流動有機エステル交換反応後の試料の分子量およびその分布測定、分子量が制御された環状ポリエステルの結晶化核剤としての能力検証である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is to control the molecular weight of cyclic polyesters via shear induced transesterification. It is expected that ring expansion or ring division will be occurred by transesterification of cyclic polyesters. We investigated the applicability of cyclic polyester with controlled molecular weight obtained in this process as a crystallization nucleating agent for homogeneous linear polyester. Detailed examinations are as follows: (1) Synthesis and characterization of cyclic poly(L-lactide) and determination of initial molecular weight, (2) Measurement of molecular weight and distribution of the sample after shear induced transesterification reaction, (3) Availability test of cyclic polyester controlled in molecular weight as a nucleating agent for linear analogues.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：高分子構造・物性 高分子結晶化 ポリ乳酸 エステル交換 結晶化核剤 ずり流動 環状高分子

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は直鎖状ポリエステル類の結晶化において、エステル交換反応を介して鎖の絡み合いが解消され、結晶化が促進される場合があることや、流動場においてはそのエステル交換反応を介した絡み合い解消が鎖の伸長を抑制し繊維状結晶(シシケバブ構造)の生成を阻害するといった、非常にユニークなエステル交換反応を介した絡み合い解消が結晶化に及ぼす影響を報告してきた。(Euro. Polym. J., 2010, 46, 58-68, 高分子論文集, 2009, 66, 475-482) 本研究の斬新なアイデアやチャレンジ性は、環状や直鎖状ポリエステルのようなエステル基を有する化合物に普遍的な反応であるエステル交換反応に着目し、エステル交換反応が環状ポリエステルで起こる場合には、反応前後で高分子トポロジーは不変であるから、反応が分子間で起こるならば環拡大反応が、分子内で起こるならば縮環反応となることが予想される。したがって、環状ポリエステルでは、直鎖状ポリエステルとは異なり、エステル交換反応を介して分子量制御が可能であると考えた。

さらに、本研究代表者は、環状ポリエチレンの静置下結晶化は環状高分子の方が直鎖状よりも著しく速いことを見いだしており(高分子論文集, 2011, 68, 694-701)、本研究で調製可能な分子量制御された環状ポリエステルを同種の直鎖状ポリエステルに添加することによって、結晶化核剤としての機能するのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、環状ポリエステルに流動を印加してエステル交換反応を誘起させ、そのエステル交換反応を介した分子間環拡大または自己縮環反応によって環状ポリエステルの分子量を自在に制御しようとする試みである。そのようにして得られた分子量の制御された環状ポリエステルの同種直鎖状ポリエステルに対する結晶化核剤としての利用可能性を検討する。この目的を達成するために、

環状ポリ乳酸の合成とキャラクタリゼーション(初期分子量の決定)

流動印加後試料の分子量およびその分布測定

分子量が制御された環状ポリ乳酸の直鎖状ポリ乳酸に対する結晶化核剤としての能力検証を行う。

3. 研究の方法

環状ポリエステル試料として、1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (IMes)を用いたL-ラクチドの環拡大重合によって調製される環状ポリ乳酸(C-PLLA)を用いた。この重合方法は既に確立された方法であり、従来法である直鎖状高分子前駆体の両末端基のカップリング反応を経由した環状高分子合成法に比べ、収率が高く、環状高分子と未反応直鎖状高分子前駆体等とを分別する必要がないという優れた利点がある。本研究では、出発原料として直鎖状ポリエステルの混入のない高純度の環状ポリエステルを必要とするため、本重合方法が最適である。一方、直鎖状ポリ乳酸(L-PLLA)は、広く用いられている2-エチルヘキサン酸スズを触媒とした重合方法によって調製した。

調製した試料の化学構造をNMRおよび赤外吸収分光計で確認し、分子量とその分布を固有粘度測定及びゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定した。調製した試料の初期分子量は、C-PLLAが粘度平均分子量 $M_v=23000$ および 36500 、L-PLLAが $M_v=28600$ であった。また、調製したC-PLLAおよびL-PLLAの平衡融点の決定は、示差走査型熱量計(DSC)を用いて行った。

初期分子量評価の完了した環状ポリ乳酸に対し、所定の融液保持温度にてせん断流動を印加し、流動誘起エステル交換反応を試料に生じさせた。ここで、せん断流動によってエステル交換反応の頻度を制御しようという発想は、せん断流動によってポリエステル類のエステル交換反応が促進され、エステル交換頻度が流動速度(ひずみ量 ε)に依存するという報告(I. K. Yang, C. Y. Hong, P. H. Pan, Int. Polym. Process XVIII 2003, 3, 273-276)を参考にした。流動誘起エステル交換反応によってC-PLLAの分子間環拡大と自己縮環反応のいずれが支配的に起こるかは、そのときの濃度に依存すると考えられる。そこで本研究では、流動誘起エステル交換反応を、溶融状態(バルク中)と濃度の異なる濃厚溶液状態の2種類の状態で行うこととした。溶融状態における流動誘起エステル交換処理は、以下の手順で行った。調製したC-PLLA($M_v=36500$)のフィルムを溶液キャスト法により作製し、そのフィルムを平衡融点(T_m^0)以上で融解した後、結晶化温度に達する直前に、せん断速度 $\dot{\gamma}=0-50\text{ s}^{-1}$ 、印加時間 $t_d=3\text{ s}$ 、ひずみ量 $\varepsilon(=\dot{\gamma}\times t_d)=0, 24$ および 150% の条件でせん断を印加し、エステル交換処理を行った。一方、濃厚溶液における流動誘起エステル交換

反応は、以下の手順で行った。ホットステージを 100°C まで昇温した後に、ステージ上で C-PLLA ($M_w=23000$) を *o*-xylene に溶解させて均一にしたのち、 $\gamma=0-150\text{ s}^{-1}$ 、 $t_d=3\text{ s}$ 、 $\varepsilon=150$ 、300 および 450 % の条件でせん断を印加し、エステル交換処理を行った。このときの試料濃度は 20 および 30 wt% とした。エステル交換処理を行ったサンプルは、GPC 測定によってポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を求め、 ε に対する変化を追跡した。

C-PLLA の L-PLLA に対する結晶化核剤能を評価するために、エステル交換処理によって分子量制御した C-PLLA を L-PLLA に濃度 1 および 10 wt% で添加してブレンド試料を調製した。結晶化核剤能は試料中の分散状態に強く依存するので、試料の良好な混合を担保する必要がある。そこで、通常利用される混練法ではなく、溶液キャスト法によって試料を調製した。調製した試料を高感度・高解像度偏光顕微鏡画像記録システムに据え付けられた加熱冷却が可能なホットステージ上において、平衡融点 (T_m^0) 以上で融解した後、結晶化温度 ($T_c=90^\circ\text{C}$) で等温結晶化させ、その結晶化挙動を観察した。L-PLLA 単体とブレンド試料を結晶化時間 t に対する球晶 (結晶核が巨視的に成長したもの) の単位体積当たりの生成量 N を求め、 t に対する変化から核生成速度 $I (=dN/dt)$ を算出した。また、DSC 測定により、融点 (T_m) と融解エンタルピー (ΔH_f) を測定した。

4. 研究成果

C-PLLA のエステル交換処理

エステル交換反応前後の試料の GPC 測定結果を Fig. 1 に示した。バルク中においては、重合直後の試料の $M_w=1.15\times 10^5$ に比べ、エステル交換処理を行った M_w (ポリスチレン換算分子量) は、 $\varepsilon=24\%$ の場合は $M_w=9.2\times 10^4$ 、 $\varepsilon=150\%$ の場合は $M_w=8.8\times 10^4$ まで低下しており、 ε の増加、すなわち、エステル交換頻度の増加に伴い、 M_w は著しく減少することがわかった。このことから、分子内エステル交換反応による縮環反応が支配的に起こることが推察された。

濃厚溶液中においては、重合直後の試料の $M_w=8.2\times 10^4$ に比べ、エステル交換処理を行った試料は、溶液濃度が 20 および 30 wt% のいずれの場合でも、 ε の増加とともに M_w はゆるやかに増加して極大を示したのち、減少することが分かった。 M_w が極大を示す ε は、前者では約 150 %、後者では約 300 % であった。この結果より、分子内・分子間エステル交換

反応の選択率は、濃度や ε の大きさによって変化すると示唆された。いずれの場合でも、 ε が小さい場合は分子間エステル交換反応が、そして、 ε が大きい場合は、分子内エステル交換反応が支配的に起こることが推察された。

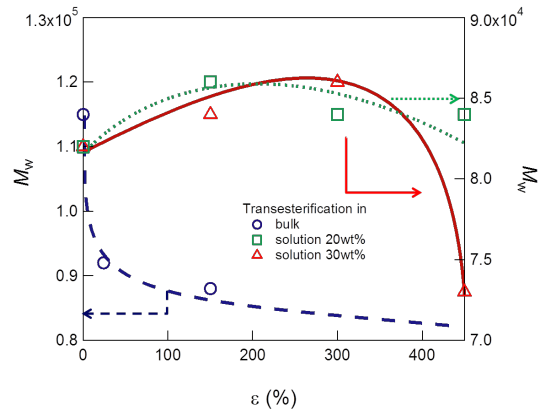


Fig. 1 Plots of M_w of C-PLLA after transesterification in bulk and solution vs. ε

C-PLLA の L-PLLA に対する結晶化核剤能

Fig. 2 に L-PLLA 単体、重合直後の C-PLLA ($M_w=1.2\times 10^5$) を L-PLLA に添加 (添加量 1 および 10 wt%) およびバルク中 $\varepsilon=150\%$ でエステル交換反応させた C-PLLA ($M_w=8.8\times 10^4$) を L-PLLA に添加 (添加量 10 wt%) したブレンドサンプルの $T_c=130^\circ\text{C}$ における N の t に対するプロットである。直線の傾きは核生成速度 I を表しており、重合直後の C-PLLA を L-PLLA に添加したときの I は L-PLLA 単体のそれより大きくなり、さらに、添加量の増加とともに I は大きくなった。また、エステル交換処理によって M_w の小さくなった C-PLLA を添加すると、重合直後の C-PLLA を添加したときよりさらに I が大きくなった。

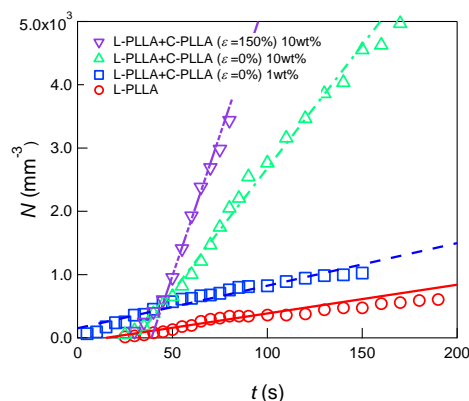


Fig. 2 Plots of N vs. t for L-PLLA added without and with C-PLLA ($M_w=1.2\times 10^5$ as polymerized and after transesterification process)

これらの結果より、ブレンドサンプルでは L-PLLA 単体よりも核生成は促進され、今回用いた L-PLLA に対しては、添加する C-PLLA

の M_w が下がるとその効果が大きくなること
がわかった。また、核数も有意に増加してい
ることから、C-PLLA の添加は、結晶化を促
進していると示唆された。

DSC 測定から、それぞれの試料を $T_c=90^\circ\text{C}$
で等温結晶化したのちの昇温過程における
融解ピークから、 T_m と ΔH_f を見積もった。そ
の結果、L-PLLA の $T_m=175^\circ\text{C}$ であるのに対し、
重合直後の C-PLLA ($M_w=1.2 \times 10^5$) を 1 wt% 添
加すると $T_m=177^\circ\text{C}$ 、10 wt% 添加すると
 $T_m=176^\circ\text{C}$ と、ほとんど変化は見られなかつた。
一方、L-PLLA の $\Delta H_f=45 \text{ J/g}$ であるのに対し、
先述の C-PLLA を 1 wt% 添加すると $\Delta H_f=43$
J/g、10 wt% 添加すると $\Delta H_f=41 \text{ J/g}$ と、 T_m 同様
にあまり変化は見られなかつた。C-PLLA が
結晶化核剤としてよく知られているタルク
と同様の働きをするのであれば、L-PLLA の
結晶化が促進されて結晶化度が上昇し、 ΔH_f
が大きくなるはずである。しかし、C-PLLA
を添加した場合は結晶化度の上昇は見られ
なかつた。これより、C-PLLA を添加すると、
結晶化度は低下する傾向にあると推察され
た。

本研究によって明らかにできた新しい原
理や方法論の提案は、以下の通りである。

一般に、環状高分子は直鎖状高分子前駆体
の両末端基のカップリング反応や環拡大重
合法によって調製されているため、高度な分
子量制御と高収率の両立は未だ達成できて
いない。また、高分子の分子량制御は基本的
には重合段階で行われ、ポリエステル類のよ
うな加水分解性官能基を有する高分子の場
合においてのみ加水分解を利用した低分子
量化が行われている。このような分子量制御
技術の現状に対し、エステル交換反応が起こ
るときにそのトポロジーが変化しない環状
ポリエステルを利用して、全く新しい分子
量制御技術を確立できたことは特筆すべきで
ある。

本研究における卓越した成果は、以下の通
りである。

現在、高分子は高性能・高機能で環境適合
型材料として重要性を増している。特に、ポ
リ乳酸に代表される生分解性ポリエステルは、
先端医療材料などへの用途開発が非常に盛
んである。しかしながら、例えばポリ乳酸
では、その低い成形加工性、寸法安定性や耐
熱性のために十分普及しているとはいいが
たい。これらの問題を解決するために、結晶

化核剤が添加されるのであるが、この結晶化
核剤は無機化合物や有機低分子化合物など
であり、生体適合性などを考慮すると望まし
くない。直鎖状高分子と化学構造が同じでそ
のトポロジーだけが異なる環状高分子が結
晶化核剤として優れた能力を発揮できるこ
とを明らかにしたことは、画期的である。ま
た、本研究で扱ったポリエステルだけにとど
まらず、ポリオレフィン類に対してもトポロ
ジーが異なる高分子を結晶化核剤として利
用するという応用が可能であり、その波及効
果は極めて大きいと考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

Saori Yoshida, Noritaka Yuki, Hironori
Atarashi, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura,
Change of molecular weight of cyclic PLLA via
transesterification and its availability as
nucleating agents for linear PLLA, IPC2016, Dec.
13-16, 2016, Fukuoka, Japan

吉田 沙央莉, 幸 則孝, 新 史紀, 山崎 慎
二, 木村 邦生, 環状ポリ乳酸のエステル交
換反応による分子量の変化と結晶化核材と
しての有用性の検討, 第 65 回高分子学会高
分子討論会, 2016 年 9 月 14-16 日, 神奈川大学

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 慎一 (YAMAZAKI SHINICHI)
岡山大学・環境管理センター・准教授
研究者番号: 40397873

(2) 研究分担者

木村 邦生 (KIMURA KUNIO)
岡山大学・大学院環境生命科学研究所・教授
研究者番号: 40274013

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

吉田 沙央莉 (YOSHIDA SAORI)
岡山大学・大学院環境生命科学研究所・大学
院生
研究者番号: なし