

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14079

研究課題名(和文) モデルポリアルキルスチレン類を利用した分子構造と粘弾性パラメータの相関解析

研究課題名(英文) Investigation of correlation between molecular structure and viscoelastic parameters of Poly(alkylstyrene)s

研究代表者

高野 敦志 (Takano, Atsushi)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00236241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単分散ポリ(4-n-アルキルスチレン)試料(アルキル炭素数=1~8)を用いて各種物性測定を行った。

まず、ガラス転移温度 T_g の側鎖長依存性を評価した結果、側鎖長の増加につれて T_g は低下することが確認された。これは運動性の高いアルキル基の側鎖への導入により、主鎖の運動性も高まり、 T_g が低下するためと考えられる。また、動的粘弾性測定を行い、絡み合い点間分子量 M_e の側鎖長依存性を調べたところ、側鎖長の増加に伴い、 M_e は増加することが確認された。側鎖長の増加で分子鎖の高さが増し、実質的に分子鎖が太くなって、絡み合いが生じ難くなっていく(M_e が増加する)ことが原因と考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, a series of poly(n-alkylstyrene)s with the different number of carbon atoms (n) in the side alkyl groups (n=1-8) were synthesized by an anionic polymerization, and the glass transition temperature (T_g) and the viscoelasticity of the polymers were investigated. Molecular weight dependence of T_g for poly(n-alkylstyrene)s were investigated by DSC. As the length of the alkyl side chain increases, the T_g of the poly(n-alkylstyrene)s decreases monotonically. It is considered that as the alkyl side chain increases, backbone chain mobility (segmental mobility) increases as well. Furthermore entanglement molecular weights (M_e) for poly(n-alkylstyrene)s were investigated by dynamic viscoelastic measurements. As the length of the alkyl side chain increases, the M_e s of the poly(n-alkylstyrene) increases monotonically. It is considered that as the length of side chain of the poly(n-alkylstyrene) increases, molecular chain size becomes thicker.

研究分野：高分子物性

キーワード：ポリ(アルキルスチレン) ガラス転移温度 粘弾性 相溶性

1. 研究開始当初の背景

これまで数多くの高分子について粘弾性データの蓄積がなされ、分子構造と粘弾性パラメータ（絡み合い分子量、パッキング長、およびガラス転移温度など）の相関が議論されている。例えば、Fetters らによるパッキング長理論では数多くの高分子種についてパッキング長と絡み合い分子量の関係が求められ、その普遍性が報告されている。(Macromolecules, 1999)しかし、その一方でデータにはかなりのばらつきがあり、まだ十分なデータがそろったとは言い切れないのが現状である。こうした問題を解決するためには、高分子量で分子量分布が狭く、さらに主鎖、側鎖の構造を系統的に変えた一連のモデル高分子を利用して粘弾性データを取り、これまでのデータと併せて、比較していくことが重要であると考えられる。このモデル高分子としては、例えば、一連のポリ(n-アルキルメタクリレート)のような主鎖の分子構造は同じで側鎖のみが系統的に異なる試料群が挙げられる。以前、Mandelkern らによりアルキル炭素数 1~12 を持つポリ(n-アルキルメタクリレート)の試料合成が行われ、そのガラス転移温度のアルキル炭素数依存性が報告されている。(J. Chem. Phys. 1957)しかし、そこで使用された試料はいずれも単分散ではなく、高分子量領域にわたる試料が用いられていない。さらにその粘弾性測定は行われていない。すなわち、分子構造を系統的に変化させ、かつ単分散な試料群を高分子量領域まで用意して、丁寧に粘弾性データやガラス転移温度を調べた報告は未だなされていないのが現状である。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究では側鎖として炭素数の異なる n-アルキル基 (C 数: 1~8) を持つ一連の 4-n-アルキルスチレンを合成した。そしてこれらモノマーのリビングアニオン重合を行うことにより、単分散試料群の精密合成を行い、さらにそれら試料群を用いた粘弾性測定、ガラス転移温度測定を行うことにより分子構造と粘弾性パラメータ (特にガラス転移温度と絡み合い分子量) の相関関係を詳しく調査した。

3. 研究の方法

本研究では、(1)2 系列の単分散ポリ(n-アルキルスチレン)試料群の精密合成と(2)それらモデル試料群を用いた粘弾性測定、ならびにガラス転移温度測定が研究の二本柱となる。

(1) 試料の合成

まず、Figure 1 に示すような一連の試料群を合成した。これらのモノマー合成は、Scheme 1 のように、いずれも 4-ブロモスチレンのグリニャール試薬と n-アルキルプロマイドのカップリング反応を塩化銅リチウムを触媒として行い、合成した。また、合成

されたモノマー類は Scheme 2 にしたがって、高真空下、sec-ブチルリチウムを開始剤、溶媒を THF としてリビングアニオン重合により重合を行った。

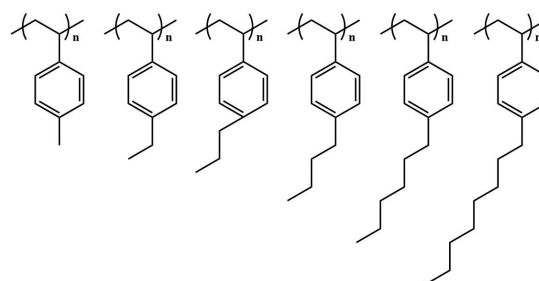
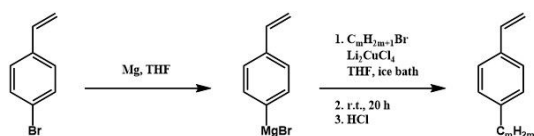


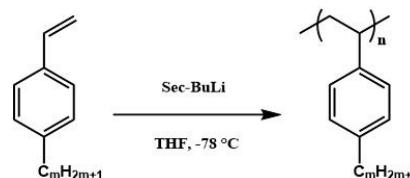
Figure 1 The molecular structure of the polymers used in this study.

Scheme 1. Synthesis of 4-n-alkylstyrenes.

(m = 2, 3, 4, 6, 8)



Scheme 2. Synthesis of poly(4-n-alkyl styrene)s.



(2) キャラクターゼーション

モノマーの同定には、NMR、ならびにガスクロマトグラフィーを用いた。また、ポリマーは分子量を光散乱法、分子量分布を GPC により分子特性評価を行った。光散乱測定は、溶媒として THF、温度を 35 で行い、この条件における全ての試料の dn/dc を示差屈折率計を用いて求めた。ポリマー試料の分子量分布は少なくとも $M_w/M_n = 1.10$ の試料を合成し、分子量は少なくとも絡み合い分子量 (Me) の 5 倍以上の分子量を有する高分子量試料まで調製した。

(3) 物性測定

DSC (TA インストルメント社製 Q2000 使用、昇温速度 10K/min) を利用して各試料のガラス転移温度を求めた。また、回転型レオメータ (TA インストルメント社製 ARES-G2、8mm パラレルプレート、窒素雰囲気下、ひずみ 1~8%) を用いて、各試料の周波数分散測定を行った。

4. 研究成果

合成した各試料のうち、最も分子量の大き

い試料の分子特性を Table 1 に示す。いずれの試料も $M_w > 200k$, $DP > 1000$ の高分子量体であり、かつ M_w/M_n 1.1 の狭い分子量分布を有する試料であることが確認された。

Table 1. Molecular characteristics of samples.

polymer	M_w	M_w/M_n	T_g (°C)
PC2St	362,000	1.03	86.2
PC3St	246,000	1.05	56.9
PC4St	464,000	1.05	31.7
PC6St	974,000	1.09	-2.7
PC8St	717,000	1.06	-20.6

1) Determined by MALS. 2) Determined by SEC. 3) Estimated from DSC.

まず各ポリマーの T_g の分子量依存性を調べたところ、 T_g と分子量の関係は Fox-Flory の経験式により概ね記述できることが確認された。

$$T_g(M_n) = T_{g,\infty} - \frac{X}{M_n}$$

ここで $T_{g,\infty}$ は分子量無限のときの T_g , X は高分子固有の値である。その結果、Table 1 に示した分子量の最も高い試料の T_g はほとんど分子量には依存しない値に達していることが示された。そこでこの一定値に達していると考えられる T_g とアルキル炭素数の関係を Figure 2 に示す。

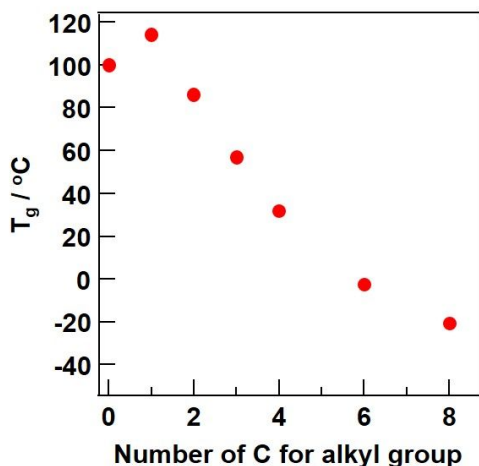


Figure 2 T_g of Poly(4-n-alkylstyrene)s.

このアルキル鎖長の範囲内では、アルキル側鎖が長くなるにつれて T_g が低下することが分かる。これは運動性の高いアルキル側鎖がモノマーユニットに対して導入されることで、主鎖の運動性も高まり、結果としてセグメントの運動性が大きくなるためだと考えられる。Figure2 には示されていないが、以前の研究により得られた T_g 値と比較してみると、本研究により得られた値の方が 20

以上も高いことが示された。以前の研究では屈折率の温度依存性から T_g を求めており、そのときの冷却速度は約 2K/min であった。ガラス転移は緩和現象であることから測定方法の違いにより値に差が見られたと考えられる。また以前の研究では分子量分布が比較的広く、また分子量も低い試料を使用していた可能性もある。

Figure 3 に PC2St の周波数分散測定から得られた貯蔵弾性率 G' 、および損失弾性率 G'' の合成曲線を示す。合成曲線は測定領域内で滑らかに重なっており、温度時間換算側が成立している。また、単分散でかつ十分な絡み合いを持つ高分子の特徴を反映してゴム平坦領域は約 3 桁の広い周波数領域で存在していることが分かる。他のポリ(4-n-アルキルステン)試料においても同様の結果が得られた。Me = RT/GN_0 (N_0 は $\tan\delta$ 最小値をとる時の G' として見積) の式から、絡み合い点間分子量 Me を見積もったところ、アルキル側鎖が長くなるにつれて Me は単調増加することが分かった(同様に Me に相当する重合度も単調増加している)。

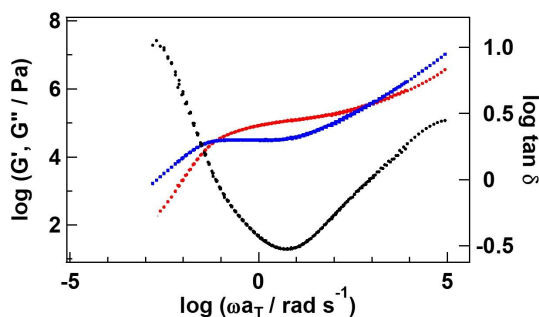


Figure 3. Master curves of storage modulus G' and loss modulus G'' for PC2St at $T_r = 146$ °C.

以上の結果から、アルキル側鎖が長くなると主鎖の運動性が高まり、セグメントの運動性が増大し、可塑化効果が働くことで T_g が低下するものの、分子鎖レベルではアルキル側鎖が存在する分、分子鎖自体が太くなり、絡み合いが生じにくくなると解釈することができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

[1] Precise Synthesis of a Series of Poly(4-n-Alkylstyrene)s and Their Glass Transition Temperatures. S.Matsushima, A.Takano, Y.Takahashi, and Y.Matsushita *J.Polym.Sci. Part B Polym.Phys.* **2017**, 55, 757-763

[2] Alkyl Side Chain Length Dependent Compatibility of Poly(4-n-alkylstyrene)s and 1,4-Rich Polyisoprene Blends. S.Matsushima,

A.Takano, and Y.Matsushita J.Polym.Sci. Part B Polym.Phys. 2017, 55, 1791-1797

[3] Dynamic Viscoelasticity of a Series of Poly(4-n-alkylstyrene)s and Their Alkyl Chain Length Dependence. S.Matsushima, A.Takano, Y.Takahashi, and Y.Matsushita Polym. 2017, 133, 137-142

〔学会発表〕(計 2件)

[1] 一連のモデルポリ(4-n-アルキルスチレン)の精密合成と粘弾性 松島智、高野敦志、松下裕秀、高橋良彰、伊藤賢志 レオロジー討論会予稿集

[2] 一連のポリ(4-n-アルキルスチレン)類の自由体積評価 松島智、高野敦志、松下裕秀、高橋良彰、増淵雄一 第65回日本レオロジー学会第43年会予稿集

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/member-takano.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高野 敦志 (TAKANO ATSUSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00236241

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし