

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550106

研究課題名（和文） 長鎖分岐構造をもつ縮合系高分子の合成

研究課題名（英文） Synthesis of Long-Branched Polycondensates

研究代表者

寺境 光俊（JIKEI MITSUTOSHI）

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：70251618

研究成果の概要（和文）：

分岐点をもつオリゴマーの自己重縮合により長鎖分岐高分子を合成し、分岐構造が分子形態や物理特性に与える影響を検討した。芳香族ポリスルホンでは分岐点間距離を大きくすることにより粘度の上昇が観察された。ポリ乳酸では分岐点間距離により溶液中の分子形態が大きな影響を受けることを明らかにした。高分子鎖への分岐点の導入が分子形態に大きな影響を与えることを実験的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Long-branched polycondensates were prepared by self-polycondensation of branched macromonomers. Inherent viscosity of the branched poly(ether sulfone)s increased with increasing the molecular weight of the macromonomers. The radius of gyration of the branched poly(L-lactide)s in HFIP were much smaller than those of the linear PLLA with the corresponding weight-average molecular weight. It is experimentally revealed that the introduction of branching strongly affects the molecular architecture of the resulting polymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成，長鎖分岐，縮合系高分子

1. 研究開始当初の背景

分岐構造は高分子鎖の絡み合いやレオ

ロジー特性に重大な影響を与えることが古くから知られている。特に、直鎖高

分子に数個程度の分岐点をもつ長鎖分岐高分子は直鎖高分子よりも高い分子鎖絡み合いが期待でき、特異なレオロジー特性、高い力学特性を示すと考えられる。これまで報告された長鎖分岐高分子はフィリップス触媒をもちいたポリエチレンなどごく一部に限られる。このポリエチレンでは長鎖分岐由来の特異なレオロジー特性と良好な成形加工性が認められている。

縮合系高分子に分岐点を導入する方法として、1) 同じ官能基を3個以上もつ架橋剤を直鎖高分子重合系に添加する、2) 直鎖高分子を架橋剤により分岐(架橋)させる、などがある。方法1)では架橋剤を多量に添加するとゲル化や分子量低下を引き起こし、また、少量添加すると架橋剤と反応する分子は全体のごく一部分となってしまう、分岐点導入の効果が見られなくなる。方法2)では直鎖部分分子量は高くできるものの、分岐点を均一に導入することは不可能であり、架橋剤添加量を少なくすると架橋剤と反応した分岐高分子と直鎖高分子の混合物となってしまう。つまり、縮合系高分子材料に少量の分岐点を均一に導入することはこれまで不可能であった。

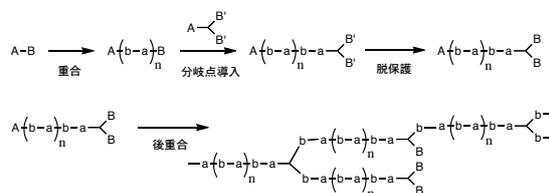
2. 研究の目的

直鎖部分の分子量を制御した AB₂ 型マクロモノマーを合成し、その自己重縮合により長鎖分岐高分子を合成する。あらかじめ末端に AB₂ 型分岐点を導入したマクロモノマーを合成することですべての分子鎖に分岐点導入を可能とする。分子量の大きな AB₂ 型マクロモノマーの自己重縮合からは長鎖分岐高分子の生成が期待できるため、これまでにない高い分子鎖絡み合いを

もつ高分子材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

AB₂ 型マクロモノマーを合成し、この後重合によりすべての分子鎖に分岐点をもつ長鎖分岐高分子を合成する。期間内では芳香族ポリエーテル、ポリ乳酸を主鎖とする長鎖分岐高分子を合成する。生成重合体の構造解析(分子構造、分岐、分子量)、特性解析(レオロジー測定、力学特性測定)を行い、分岐点間距離と分子鎖絡み合いに対する知見を得る。高度な絡み合いを達成するための直鎖部分分子量の最適化を行うことでこれまでにない高い分子鎖絡み合いをもつ新材料の創成を目指す。さらに幅広い分岐点間距離をもつ長鎖分岐高分子を合成し、分子鎖絡み合いを詳細に検討することで、分岐点導入が分子鎖絡み合いに与える影響を解明する。

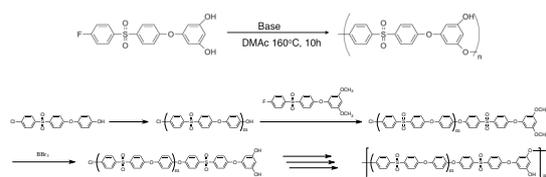


4. 研究成果

芳香族ポリエーテル、ポリ乳酸、芳香族ポリアミド、ポリサルコシンについて、分岐点を導入した高分子の合成についての検討を行った。

芳香族ポリスルホンでは新規AB₂型モノマーの合成と自己重縮合によるハイパーブランチポリエーテルスルホンの合成について研究成果を論文にまとめた。重合に使用する塩基の違いが分岐度に影響を与えること、加熱により熱架橋することを見いだした。分岐点をもつAB₂型オリゴマーを合成し、自己重縮合による長鎖分岐ポリスルホンの合成を行った。オリゴマー分子量の増

加とともに固有粘度の増大が観察された。薄膜を作成し、力学特性評価を行ったところ、長鎖分岐ポリスルホンは破断強度と弾性率の向上が見られ、破断伸びが小さくなった。レオロジー測定では低周波数側に遅い緩和成分が観察され、長鎖分岐特有の挙動が観察された。



ポリ乳酸では分子量の異なるAB₂型マクロモノマーを合成し、自己重縮合により多分岐ポリ乳酸を合成し分子特性解析を行った。光散乱実験を用いた分子形態検討により溶液中の分子半径がランダム分岐モデルに従うことを実験的に証明し論文にまとめた。

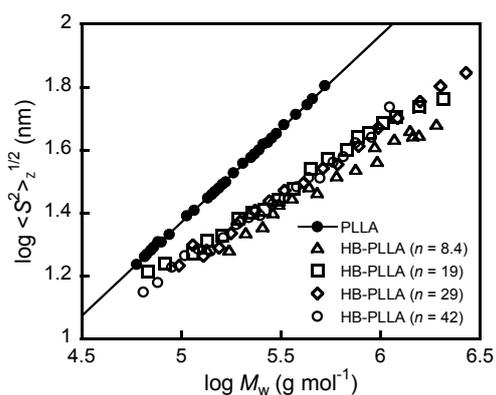
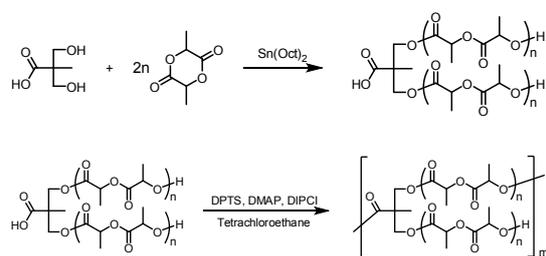


Figure 1. Double logarithmic plots of $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ with M_w of the HB-PLLAs in HFIP at 25 °C; $n = 8.4$ (Δ), $n = 19$ (\square), $n = 29$ (\diamond) and $n = 42$ (\circ). The data (\bullet) of

linear PLLA are also shown for comparison.

芳香族ポリアミドでは連鎖重縮合により直鎖部分重合度を制御したAB₂型マクロモノマーの合成に成功し、学会発表を行った。ポリサルコシンについて、AB₂型開始剤による開環重合にてAB₂型オリゴマーを合成し、学会発表を行った。

長鎖分岐高分子の研究はポリスチレンなどビニルモノマーを出発物質とした連鎖重合による高分子がほとんどであり、縮合系高分子に対する研究例は世界的にも少ない。分岐点間距離と分子鎖絡み合いについては未だ不明な点が多く、本研究を更に発展させることにより分岐点導入効果から得られる新知見が新材料の創製に結びつくことが期待される。

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 5 件)

- 1) M. Jikei, D. Uchida, Y. Haruta, Y. Takahashi, K. Matsumoto, Synthesis and properties of hyperbranched poly(ether sulfone)s prepared by self-polycondensation of novel AB₂ monomer, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 50, 2012, 3830–3839 (査読有)
- 2) M. Jikei, M. Suzuki, K. Itoh, K. Matsumoto, Y. Saito, S. Kawaguchi, Synthesis of hyperbranched poly(L-lactide)s by self-polycondensation of AB₂ macromonomers and their structural characterization by light scattering

measurements, *Macromolecules*, 45, 2012, 8237-8244 (査読有)

3) M. Jikei, Nonlinear polycondensates, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 5, 2012, 239-246 (査読無)

4) H. Tsushima, K. Matsumoto, M. Jikei, Solid-phase synthesis of aromatic polyamide dendrons, *Polym. Adv. Tech.*, 22, 2011, 1292-1296 (査読有)

5) 寺境光俊, 松本和也, 分岐度を制御したハイパーブランチポリマーの合成, *未来材料*, 10, 2010, 33-38 (査読無)

[学会発表] (計 10 件)

1) M. Jikei, M. Suzuki, K. Itoh, K. Matsumoto, Y. Saito, S. Kawaguchi, Synthesis of hyperbranched poly(L-lactide)s by self-polycondensation of AB₂ macromonomers, The 9th SPSJ International Polymer Conference, 平成 24 年 12 月 13 日 (神戸)

2) 野尻拓実, 春田悠貴, 伊藤誠, 松本和也, 寺境光俊, 連鎖重縮合によるプロピルフェニル基を有する芳香族ポリアミドの合成, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 平成 24 年 9 月 16 日 (秋田)

3) ハートラム, 多田弥生, 松本和也, 寺境光俊, NCA 開環重合による長鎖分岐ポリサルコシンの合成, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 平成 24 年 9 月 16 日 (秋田)

4) M. Jikei, M. Suzuki, K. Itoh, K. Matsumoto, S. Kawaguchi, Synthesis of hyperbranched poly(L-lactide)s by self-polycondensation of AB₂ macromonomers and their structural characterization by light scattering measurements, *Polycondensation 2012*, 平成

24 年 9 月 18 日, (米国サンフランシスコ)

5) 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, 平成 23 年 5 月 26 日 (大阪)

6) 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, 平成 23 年 5 月 26 日 (大阪)

7) 鈴木真希, 伊藤邦敏, 松本和也, 寺境光俊, AB₂ 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, 平成 23 年 5 月 25 日 (大阪)

8) 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, 平成 22 年 9 月 26 日, (盛岡) (招待講演)

9) 内田大介, 甲斐拓也, 松本和也, 寺境光俊, AB₂ 型マクロモノマーの重縮合による長鎖分岐型ポリエーテルスルホンの合成, 第 59 回高分子討論会, 平成 22 年 9 月 16 日 (札幌)

10) 春田悠貴, 内田大介, 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 59 回高分子年次大会, 平成 22 年 5 月 27 日 (横浜)

[図書] (計 3 件)

1) 寺境光俊, 第一章 dendrimer の合成, 第二章ハイパーブランチポリマーの合成, *Dendritic Polymers*, 2013, 1-34 (分担執筆)

2) M. Jikei, M. Kakimoto, *Polycondensation of AB₂ monomers, Hyperbranched Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., 2011, 27-77 (分担執筆)

3) 寺境光俊, 第 2 編第 3 章 ハイパーブランチポリマー, *新訂最新ポリイミド-基礎と応用*, エヌティーエス, 2010, 2110-221 (分担執筆)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

〔その他〕

<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~mjikei/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺境 光俊 (JIKEI MITSUTOSHI)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：70251618

(2) 研究分担者

杉本 昌隆 (SUGIMOTO MASATAKA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10361271

川口 正剛 (KAWAGUCHI SEIGOU)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00204694

松本 和也 (MATSUMOTO KAZUYA)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・助教

研究者番号：70467025