

## 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 6日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550111

研究課題名（和文） 新奇ポリマクロモノマーの形態と溶液構造に関する研究

研究課題名（英文） Studies on configuration and solution structure of novel polymacromonomers

研究代表者 中村 洋 (YO NAKAMURA)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90243162

研究成果の概要（和文）： アニオン重合法により側鎖がポリスチレンからなり主鎖にジエン構造を持つポリマクロモノマーを合成し、溶液中のキャラクタリゼーションを行ない、この高分子の主鎖剛直性を見積もった。さらに、この高分子の濃厚溶液の粘弾性および誘電測定を行い、分子の運動性を評価した。

研究成果の概要（英文）： A polymacromonomer consisting of a polydiene main chain with polystyrene side chains is synthesized by anionic polymerization. Solution characterization of this polymer was taken to determine the stiffness parameter of the main chain. Viscoelastic and dielectric measurements of concentrated solutions of this polymer was also made to study its mobility.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：楕型高分子，ポリマクロモノマー，剛直性，広がり，粘弾性，誘電緩和

## 1. 研究開始当初の背景

直鎖高分子の末端に重合官能基を持つマクロモノマーを重合してできたポリマクロモノマーは側鎖密度が非常に高い楕型高分子の一種である。その高い側鎖密度のために、主鎖が剛直性を帯びるといった特性を有する。この特性のため、ポリマクロモノマーは種々の特異な物性を示す。

これまででは、主鎖と側鎖が同じような化学構造をもつポリマクロモノマーについて主に研究されてきたが、主鎖と側鎖が異なる化学構造を持つポリマクロモノマーの場合、構

造の違いがその性質に及ぼす影響について深く考察された例はなかった。また、主鎖の幾何学構造が変化した際、どのように物性が変化するか調べられた例もほとんどなかった。これらについて研究することは、ポリマクロモノマーの物性を理解する上で、不可欠であった。

## 2. 研究の目的

本研究では次のポリマクロモノマーについて研究することを目的とした。

- ・主鎖にポリジエン構造を持つポリスチレン

### ポリマクロモノマー (BS-PM)

- ・主鎖に星型構造を持つポリマクロモノマー (Star-PM)

BS-PM は主鎖がポリイソプレンに似た構造を持つ。ポリイソプレンは主鎖に沿ったダイポールモーメントを持つことが知られている。これにより、誘電測定を行うことにより、主鎖末端間距離の揺らぎを測定することができる。粘弾性測定と合わせて行うことで、ポリマクロモノマーの分子運動について詳細に調べることができると考えられる。

Star-PM は主鎖の結合点から等間隔にポリマクロモノマー分子が伸びていると考えられる。この分子の対称性から、濃厚溶液または熔融体が、特異な構造体を帯びると予想される。これについて調べることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) BS-PM の合成

ベンジルリチウムを開始剤として、スチレンを重合し、これに 6-ブromo-3-メチレン-3-ヘキセンを反応させて末端にジエンを結合したポリスチレンからなるマクロモノマーを合成した。このマクロモノマーの重量平均分子量  $M_w$  および  $M_w$  と数平均分子量の比  $M_w/M_n$  はそれぞれ 2270, 1.03 であった。得たマクロモノマーを *n*-ブチルリチウムを用いて重合し、6 つの重合度の異なるポリマクロモノマー試料を得た。これらは未反応のマクロモノマーを含んでいたため、ベンゼン中に溶解し、沈殿剤であるメタノールを加えて、沈殿することにより、それらを取り除いた。ポリマクロモノマーを  $CDCl_3$  に溶解し、NMR 測定をおこなうことにより、主鎖構造が 1,4 結合からなることを確認した。

#### (2) BS-PM に対する測定

BS-PM のシクロヘキサン (34.5°C) およびトルエン (15.0°C) 溶液に対し、Fica50 型光散乱光度計を用い、入射光波長 436nm で、光散乱測定をおこなった。還元散乱光強度を Berry の平方根プロットを用いて解析し、 $M_w$ 、平均二乗回転半径( $S^2$ )、第 2 ビリアル係数  $A_2$  を求めた。さらに、同溶液に対し、ユベロード型粘度計を用いて、粘度測定を行い、固有粘度  $[\eta]$  を測定した。

$M_w$  が  $4.0 \times 10^5$  (F-3) および  $5.9 \times 10^5$  (F-1) の BS-PM 試料にポリスチレン 3 量体 (東ソー社 A300) を約 30% (w/w) 混合し、これを直径 27 mm の円形電極に挟み、Solatron 社製インピーダンスアナライザー 1260A+1296 を用いて、100 - 140°C の温度範囲で誘電測定を行い、角振動数  $\omega$  が  $10^{-1}$  から  $10^2$  の範囲で、誘電率  $\epsilon'$  および誘電損失  $\epsilon''$  を決めた。同じ試料に対し、Rheometric Science 社製レオメーター ARES を用いて、90 - 140°C の温度範囲で粘弾性測定をおこなった。

### (3) Star-PM の合成

(1) で作成したものと同一マクロモノマーを *n*-ブチルリチウムを用いて重合し、末端がリビングの状態、スチレンを加えた。これにより、各末端に 10 残基程度のポリスチレンを導入した。さらに、反応溶液に 4 官能性のカップラーであるビストリクロロシリルエテンを加え、4 本腕 Star-PM の合成を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) BS-PM の希薄溶液物性

BS-PM のシクロヘキサン溶液の  $A_2$  は 29.0°C で 0 となった。これは、直鎖ポリスチレンのシクロヘキサンのシータ温度 34.5°C に比べて 5.5°C 低く、同溶媒中でポリスチレン側鎖とポリジエン構造を持つ主鎖との相互作用が無視できないことが明らかにされた。

シクロヘキサンおよびトルエン中の BS-PM の  $\langle S^2 \rangle$  および  $[\eta]$  の分子量依存性をみみず鎖に基づく理論を用いて解析し、それぞれの溶媒中における主鎖剛直性パラメータ  $\lambda^{-1}$  を求めた。Figure 1 に  $\lambda^{-1}$  の側鎖重合度  $n$  に対するプロットを示す。図中、○がトルエン中の●がシクロヘキサン中の BS-PM の  $\lambda^{-1}$  を示す。図中の□と■はそれぞれトルエン中とシクロヘキサン中における主鎖、側鎖共にポリスチレンからなるポリマクロモノマー (PS-PM) に対する  $\lambda^{-1}$  を表わす。図より、同じ  $n$  で比較すると、BS-PM の  $\lambda^{-1}$  は PS-PM に比べて小さくなっていることが分かる。この違いは、BS-PM の側鎖間隔が PS-PM に比べて広く、側鎖間の相互作用が緩和されたことによるものと考えられた。

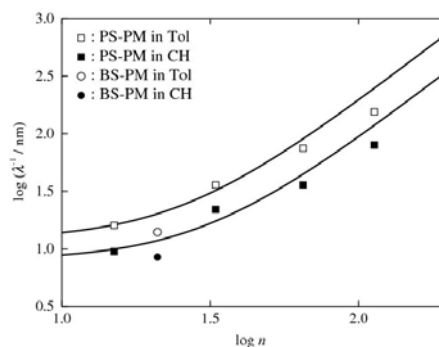


Figure 1. ポリマクロモノマーの剛直性パラメータの側鎖重合度依存性。

#### (2) BS-PM のダイナミクス

Figure 2 に BS-PM 試料 (F-3) に対する誘電測定 (120°C) の結果を示す。  $\omega < 1 \text{ s}^{-1}$  で誘電損失  $\epsilon''$  が傾き -1 に従って減少している。これはイオン性不純物による直流電導成分によるものと考えられ、この寄与を図中の実線

( $\epsilon_{dc}''$ )で表す。 $\epsilon''$ から $\epsilon_{dc}''$ を差し引くことにより、ポリマクロモノマーに由来すると考えられる成分 $\epsilon_{PM}''$ を得た。図に示すように $\epsilon_{PM}''$ は極大を示した。この極大値付近で、誘電率 $\epsilon'$ はわずかに減少した。

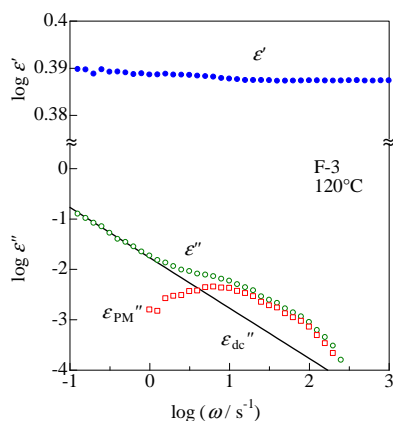


Figure 2. BS-PM (F-3)に対する誘電測定結果.

異なる温度(110, 100°C)においても同様のデータを得た。それらに対し、粘弾性測定より得た移動因子  $a_T$  を用いて重ねあわせを試みた結果を、粘弾性測定結果とともに Figure 3 に示す。ただし、120°Cを基準温度  $T_r$  とし、図中の  $b_T$  は  $T/T_r$  を表す。重ねあわせが実験データのばらつき範囲で成立し、ほぼ同じ周波数域で末端粘弾性緩和と誘電緩和が起きていることから、この誘電緩和成分がポリマクロモノマーの末端間ベクトルの揺らぎを反映していると考えられる。

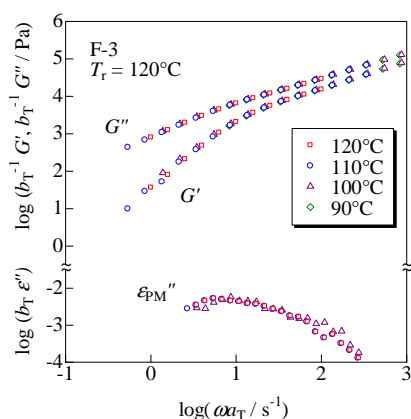


Figure 3. BS-PMに対する粘弾性および誘電率測定結果.

## 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 7 件)

①H. Okada, S. Matsumoto, Y. Nakamura, Second and Third Virial Coefficients of Low-Molecular-Weight Polystyrene with a Benzyl End in Toluene, *Polym. J.*, 査読有, **42**, 386-390 (2010).

DOI: 10.1038/pj.2010.11

②H. Iwawaki, T. Inoue, Y. Nakamura, Rheo-Optical Study on Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomer Consisting of Polystyrene, *Macromolecules*, 査読有, **44**, 5414-5419 (2011).

DOI: 10.1021/ma2008332

③Y. Nakamura,

Intermolecular Interactions of Brush-Like Polymers, *Polym. J.*, 査読有, **43**, 757-761 (2011).

DOI: 10.1038/pj.2011.61

④H. Kanda, Y. Nakamura,

Effects of Side-Chain Ends on the Stiffness and Excluded-Volume Parameters of Polymacromonomers, *Polym. J.*, 査読有, **44**, 252-256 (2012).

DOI: 10.1038/pj.2011.132

⑤近藤泰史, 中村 洋,

SEC-MALS 測定における分子量分布の影響について, 高分子論文集, 査読有, **69**, 387-391 (2012).

DOI: 10.1295/koron.69.387

⑥H. Iwawaki, O. Urakawa, T. Inoue, Y. Nakamura,

Rheo-Optical Study on Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomer Consisting of Polystyrene. II. Side Chain Length Dependence on Dynamical Stiffness of Main Chain, *Macromolecules*, 査読有, **45**, 4801-4808 (2012).

DOI: 10.1021/ma300269b

⑦Y. Hatanaka, Y. Nakamura,

Dilute-Solution Properties of Polymacromonomer Consisting of Polybutadiene Backbone and Polystyrene Side Chains, *Polymer*, 査読有, **54**, 1538-1542 (2013).

DOI: 10.1016/j.polymer.2013.01.007

[学会発表] (計 17 件)

①Y. Nakamura, Y. Hatanaka,  
Dilute Solution Properties of Poly(styrene macromonomer) with Polybutadiene Backbone, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜 (神奈川県).

②山本誠治, 井上耕太, 中村 洋  
ポリイソプレンからなるポリマクロモノマーの第 2 ビリアル係数, 第 56 回高分子研究発表会 (神戸), 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館 (兵庫県).

③中村 洋  
ポリマクロモノマーの第 2 ビリアル係数, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15 日, 北海道大学 (北海道).

④Y. Nakamura, Y. Hatanaka,  
Characterization of Polymacromonomer Consisting of Polyisoprene Backbone with Polystyrene Side Chains, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 20 日, Honolulu Hawaii (U. S. A.).

⑤中村 洋, 畑中悠史, 山本誠治, 松宮由実, 渡辺 宏  
主鎖にポリイソプレン構造を持つポリスチレンポリマクロモノマーの誘電緩和測定, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 26 日, 大阪国際会議場 (大阪府).

⑥大橋泰良, 井上耕太, 中村 洋  
 $\theta$  溶媒中における低分子ポリイソプレンの第 2 ビリアル係数, 第 57 回高分子研究発表会 (神戸), 2011 年 7 月 15 日, 兵庫県民会館 (兵庫県).

⑦中村 洋, 長谷川祐介  
ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを側鎖とするポリマクロモノマーの水溶液中における拡がり, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 30 日, 岡山大学 (岡山県).

⑧Y. Nakamura,  
Inter- and Intramolecular Interactions of Brush-Like Polymers, KIPS-ESPCI Workshop on Polymer Science 2011 (招待講演), 2011 年 11 月 29 日, 京都大学桂キャンパス (京都府).

⑨北河佑介, 中村 洋  
ポリスチレンスルホン酸ナトリウムからなるポリマクロモノマーの希薄溶液中における拡がりの塩濃度依存性, 第 61 回高分子学会年会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜 (神奈川県).

⑩井手啓太, 中村 洋  
ポリスチレンスルホン酸ナトリウムからなるポリマクロモノマーの光散乱測定, 第 58 回高分子研究発表会 (神戸), 2012 年 7 月 13 日, 兵庫県民会館 (兵庫県).

⑪森本逸朗, 中村 洋  
側鎖重合度が 100 を超えるポリスチレンポリマクロモノマーの液晶形成, 第 58 回高分子研究発表会 (神戸), 2012 年 7 月 13 日, 兵庫県民会館 (兵庫県).

⑫Y. Nakamura,  
Inter- and Intramolecular Interactions of Brush-Like Polymers, Gordon Research Conference, Polymer Physics 2012, 2012 年 7 月 22 日, Mount Holyoke College, MA (U. S. A.).

⑬大橋泰良, 井上耕太, 中村 洋  
 $\theta$  溶媒中における低分子ポリイソプレンの第 2 ビリアル係数, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学 (愛知県).

⑭井上正志, 岩脇 寛, 中村 洋  
ボトルブラシ状高分子のダイナミクス: 側鎖末端基種および主鎖分岐密度の効果, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学 (愛知県).

⑮近藤泰史, 中村 洋  
SEC-MALS 測定における分子量分布の影響について, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学 (愛知県).

⑯Y. Nakamura,  
Inter- and Intramolecular Interactions of Brush-Like Polymers, Joint Symposium of 5th International Symposium on Polymer Materials Science & 8th Osaka University Macromolecular Symposium, 2012 年 11 月 10 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府).

⑰Y. Nakamura,  
Inter- and Intramolecular Interactions of Brush-Like Polymers, The 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012 年 12 月 11 日, 神戸国際会議場 (兵庫県).

[図書] (計 1 件)

Y. Nakamura, T. Norisuye,  
Polymer Properties in Solutions, In K. Matyjaszewski and C. Möller Eds, Polymer Science: A Comprehensive Reference, Volume 2, Chapter 2.02, pp. 5-32 (28 pages),

Elsevier BV, 2012.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 洋 (YO NAKAMURA)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90243162

(2) 研究分担者

吉崎 武尚 (TAKENAO YOSHIKAZI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90230705

長 昌史 (MASASHI OSA)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：50332721

(平成 22 年度まで)