

高分子量・高純度環状ポリブタジエンを用いた環状高分子の粘弾性挙動の解明

1. 研究内容

環状高分子は「末端を持たない」ことから、トポロジ的な拘束により線状高分子とは様々な物性が異なることが予想されている。例えば、分子の運動性が関係する粘弾性がある。これまでにいくつかの研究グループにより環状高分子の合成がなされ、その粘弾性の報告が行われてきた。その結果、実験的には(1) 分子量 25 万以下の高純度環状ポリスチレン (PS) の粘弾性スペクトルには明確なゴム状平坦領域が現れず、分子鎖同士が絡みにくいこと、(2) 環状高分子に対する極少量の同分子量線状高分子を添加することによって粘弾性緩和が著しく遅延されることなどが確認されている[1]。一方、理論的には lattice-animal モデル[2]や Fractal loopy globule (FLG) モデル[3]などが提案され、粘弾性パラメータの分子量依存性が予測されている。これらの理論の妥当性を定量的に議論するためには、実験的に粘弾性パラメータの分子量依存性を求める必要があり、広い分子量領域にわたる環状高分子の粘弾性挙動、特に高分子量領域に及ぶ環状高分子の粘弾性挙動を調べる必要がある。しかし、実際には $M_w=30$ 万以上の環状 PS 試料を利用した実験的検討では高温の粘弾性測定時に分子鎖切断が起こることが確認され、粘弾性解析は困難であることが明らかとなった。そこで、低温での粘弾性測定が可能である高分子種としてガラス転移温度 T_g が低く、また、絡み合い分子量 M_e が小さいポリブタジエン (PB) の利用を考えた。

本研究では、以上のような背景から PB を用いて環状高分子の合成を行い、SEC、相互作用クロマトグラフィー (IC)、ならびに多孔性金属錯体 (MOF) を用いた分離精製を行った。そして、得られた環状 PB 試料が高純度であることを定量的に確認したうえで粘弾性測定を行い、比較的広い分子量領域 ($M_w=10k\sim120k$) における高純度環状高分子の粘弾性挙動について考察した。

環状 PB の合成は以下の手順で行った。①両末端成長開始剤である α -メチルスチレンダイマージカリウムを用いて、THF/ヘキサン (50/50 vol%)、 -38°C の条件でブタジエンを高真空下リビングアニオン重合し、末端修飾により両末端に 1,1-ジフェニルエチレン (DPE) 型ビニル基を有するテレケリック PB を合成した。②これを THF 希薄溶液中でナフタレンカリウムにより環化反応を行った。③得られた環化反応生成物を SEC 分取、IC 分取により高純度環状試料の単離を行った。④分取により得られた試料の環純度評価を IC 測定により行った。得られた試料の周波数分散測定は ARES-G2 レオメータ (TA インストルメント社製) を用い、パラレルプレート (直径 8 mm) を用いて、 N_2 雰囲気下、歪み 1~3% の線形領域で行った。参照温度は -15°C とした。

2. 成果の本文

合成された線状 PB (PBL) のマイクロ構造や T_g はすべての試料において類似していることが確認された (Table 1)。

PBL-120k の粘弾性測定

Table 1. Molecular characteristics of linear PBs.

Sample	$10^{-4}M_w^{a)}$	$M_w/M_n^{b)}$	1,4-content ^{c)}	$T_g^{d)}$
PBL-11k	1.1	1.05	31%	-33
PBL-20k	2.0	1.06	31%	-34
PBL-50k	4.93	1.07	34%	-37
PBL-63k	6.30	1.05	33%	-36
PBL-120k	11.6	1.05	31%	-35

Determined by ^{a)}SEC-MALS, ^{b)}SEC, ^{c)}¹H-NMR, ^{d)}DSC.

から求められた PBL の絡み合い点間分子量 $M_{e,linear}=2100$ から線状 PB の絡み合い数 (Z) を求めると、 $11k \leq M_w \leq 120k$ の範囲では $5.3 \leq Z \leq 55$ の範囲に相当することが分かった。

次いで、線状 PB の環化反応、SEC・IC 分取により得られた環状 PB (PBR) の環純度評価を IC 測定により行った。PBR-20k、50k では線状 PB 由来のピークが見られず、高純度 ($\geq 99.5\%$) であることが確認された。一方、高分子量の PBR-63k、120k は IC 測定において線状、環状 PB のピークが重なっており、IC 分取による環状 PB の分離は困難であることが分かった。

高純度であることが確認された PBR-20k、50k の動的粘弾性測定を行い、時間-温度換算則 (基準温度: -15°C) を用いてマスターカーブを作成した。その結果、PBR-20k ではゴム状平坦域が見られなかった。一方、PBR-50k では Figure 1 に示すように PBL-50k よりもかなり低いゴム状平坦域を有していることが確認された。なお、SEC 測定結果からすべての試料は粘弾性測定による主鎖切断が生じていないことが確認された。

また、マスターカーブから最長緩和時間 τ_1 とゼロずり粘度 η_0 の算出を行った。PBL/PBR-20k、50k の M_w と τ_1 の両対数グラフを Figure 2 に示す。さらに η_0 を PBL の特性分子量 $M_{c,linear}$ における η_0 ($=\eta_{0,M_{c,linear}}$) で割った値 $\eta_0/\eta_{0,M_{c,linear}}$ と $M_w/M_{c,linear}$ の両対数グラフを先行研究による PS のデータ[4]とともに Figure 3 に示す。

PBL の τ_1 と η_0 は共に 3.4 乗則に従っているが、PBR では PBL よりも τ_1 は傾きが大きく、 η_0 は急激に増加している。また、PBR の η_0 は指数関数的に増加している可能性があり、このような増加傾向は分岐高分子にもみられる傾向である。

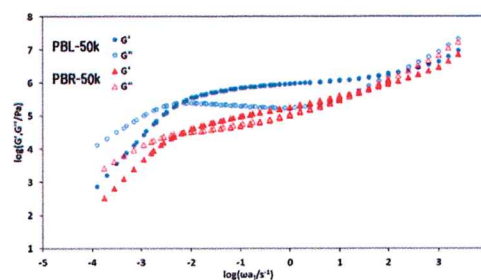


Figure 1. Master curves of G' and G'' for PBL-50k and PBR-50k.

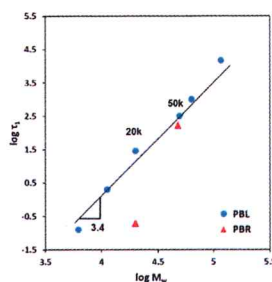


Figure 2. Double-logarithmic plot of τ_1 vs. M_w of PBL and PBR.

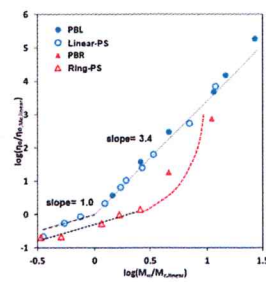


Figure 3. Double-logarithmic plot of $\eta_0/\eta_{0,M_{c,linear}}$ vs. $M_w/M_{c,linear}$ of PBL/Linear-PS and PBR/Ring-PS.

さらに、マスターカーブから定常状態コンプライアンス J_e^0 の算出も行い、 J_e^0 と M_w の両対数グラフを Figure 4 に示す。線状高分子は M_c より少し高い分子量 M_c' を境に、 $M_w < M_c'$ である場合は J_e^0 が分子量の 1 乗に比例し、 $M_w > M_c'$ である場合は J_e^0 が分子量に依存しないことが知られており、そのような分子量依存性が PBL でも見られた。一方、PBR ではプロット点が 2 点なので依存性を議論することはできないが、線状鎖とは異なる緩和モード分布の変化をしていることが明らかとなった。

これまで比較的低い絡み合い数を持つ分子量領域 ($M_w \leq 14M_{e,linear}$) における η_0 、ならびに τ_1 の値は、同分子量の線状分子と比べて環状分子のそれらは小さく、緩和が早いことが確認されていた。一方、PBL/PBR-50k では両者の緩和が同じ大きさになっている点から、環状分子においても「絡み合い」が生じ始めていることが確認されたと言える。すなわち、環状高分子は高分子量になると部分的な折りたたみ鎖を有する分岐高分子のような形態をとり、その折りたたみ鎖が他の分子と貫入して絡み合うのではないかと考えられる。

IC による線状鎖と環状鎖の分離が困難であった PBR-63k、PBR-120k では、MOF を用いた分離精製を試みた。Figure 5a に示すように細孔径を線状 PB のみが導入できるように制御された MOF を用いて細孔内に線状 PB を捕捉させ、捕捉されない環状 PB を回収することで精製を行った。Figure 5b に PBR/PBL-120k 混合物の MOF 精製前後の SEC クロマトグラムを比較した結果を示す。精製後の試料は精製前と比べて 14 分付近の肩ピークが消失したことから MOF により線状 PB を取り除くことができることが確認された。

また、先述したように高分子量試料になると IC 測定を用いた環純度評価が困難であることが分かった。そこで、新たな評価方法として (1) 温度勾配相互作用クロマトグラフィー (TGIC) を用いる方法、および (2) 超遠心機による沈降パターンを用いる方法を現在検討している。

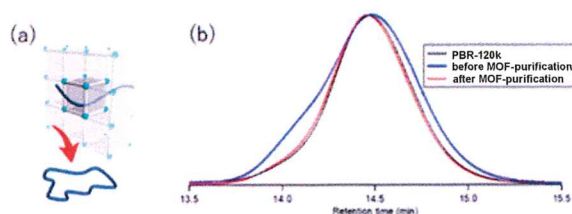


Figure 5. (a) Schematic illustrations of MOF-purification. (b) SEC chromatograms of before and after MOF-purified product and PBR-120k.

3. 参考文献

- [1] Y. Doi et al. *Rheologica Acta* **2017**, 56, 567
- [2] M. Rubinstein, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 24, 3023
- [3] T. Ge et al. *Macromolecules*. **2016**, 49, 708-722
- [4] Y. Doi et al. *Macromolecules*. **2015**, 48, 3140-3147