

ソフトな長鎖分岐をもつ生分解性熱可塑性エラストマーの合成

秋田大学大学院理工学研究科

寺境光俊

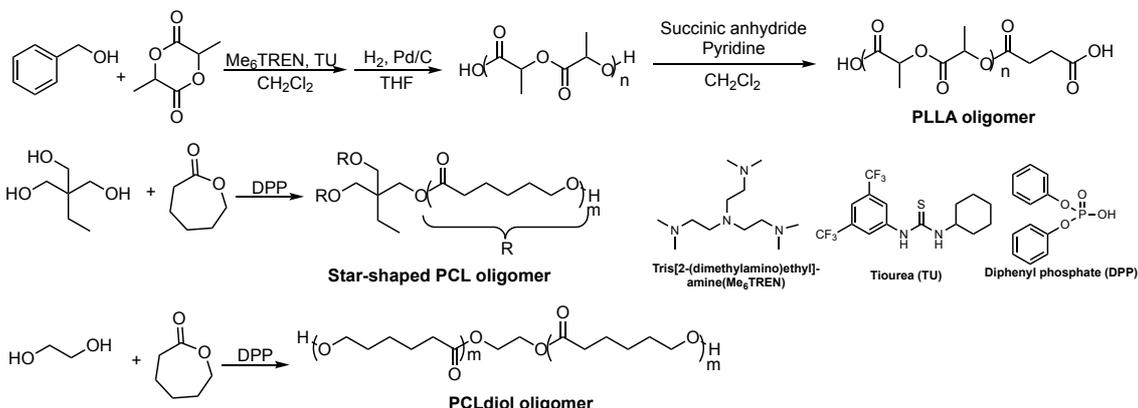
6 研究内容及び成果の本文

< 緒言 >

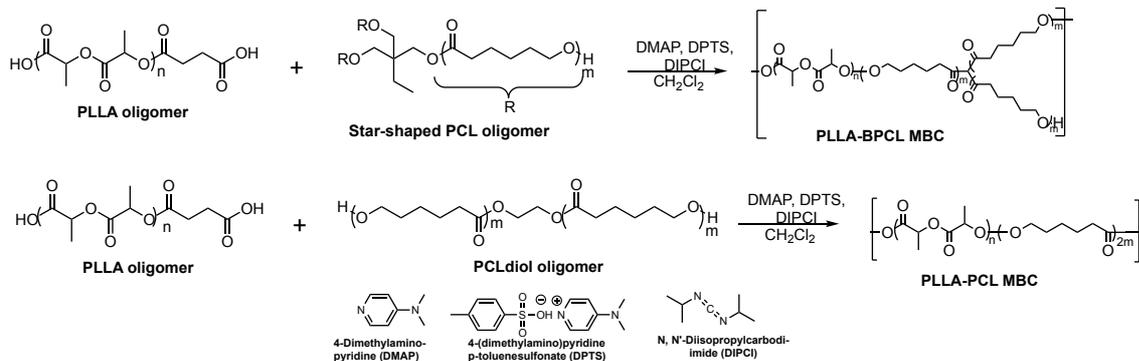
分岐点は高分子の物性に大きな影響を与える因子であり、これを制御して導入することは学術的、工業的にも重要である。特に、長鎖分岐構造は分子鎖の強いからみ合いを引き起こすことが知られており、長鎖分岐ポリエチレンとして実用化されている。我々は高性能高分子の長鎖分岐高分子に関する研究において、長鎖分岐によるからみ合いが動的架橋点として振る舞うことを明らかにした。¹⁾本研究では生分解性高分子の長鎖分岐高分子を対象とし、特にガラス転移温度が低いソフト部（ポリカプロラクトン）に長鎖分岐を導入した新規熱可塑性エラストマーの合成と特性について検討した。

< 実験 >

以下の反応式に従い、A₂型オリゴマー（ポリ乳酸（PLLA）、ポリカプロラクトン（PCL））、B₃型オリゴマー（PCL）を合成した。



A₂型オリゴマーと B₃型オリゴマーの縮合剤を用いたカップリング反応により、長鎖分岐ポリマー(PLLA-BPCL MBC)を合成した。分岐点をもたない比較ポリマーとして対応する直鎖ポリマー(PLLA-PCL MBC)もあわせて合成した。



<結果と考察>

1. 長鎖分岐ポリ乳酸マルチブロック共重合体の合成

あらかじめ A₂ 型, B₃ 型オリゴマーをジフェニルリン酸を触媒とした開環重合により合成した (Table 1)。スター型 PCL はマルチブロック共重合体において分岐点となる部分であり, 分岐鎖 1 本当たりの重合度は 48 であった。

Table 1. Preparation of A₂ and B₃ oligomers.

	Yield (%)	monomer/initiator ^{a)}	DP ^{b)}	M _w ^{c)} (g/mol)	M _w /M _n ^{c)}
PLLA (A ₂)	99	130	136	14,600	1.19
PCL (B ₂)	99	100	99	56,900	1.52
PCL (B ₃)	96	150	144	68,100	1.72

a) Molar ratio of monomer and benzyl alcohol.

b) Degree of polymerization determined by ¹H NMR measurements.

c) Calculated on the basis of polystyrene standards.

オリゴマー同士を縮合剤を用いてカップリングすることによりポリ乳酸マルチブロック共重合体を合成した (Table 2)。分岐 PCL オリゴマーから長鎖分岐マルチブロック共重合体 (PLLA-BPCL MBC), 直鎖 PCL オリゴマーから直鎖マルチブロック共重合体 (PLLA-PCL MBC) が得られた。NMR 測定から算出した組成比はオリゴマー仕込み比からの計算値とほぼ一致した。

Table 2. Synthesis of PLLA and PCL multiblock copolymers.

	PLLA/PCL ^{a)}	M _w ^{b)} (g/mol)	M _w /M _n ^{b)}
PLLA-BPCL MBC	27.2/72.8	327,000	1.87
PLLA-PCL MBC	28.9/71.1	208,000	1.57

a) Determined by ¹H NMR measurements.

b) Calculated on the basis of polystyrene standards.

2. レオロジー測定, 伸長粘度測定

長鎖分岐および直鎖ポリ乳酸マルチブロック共重合体のレオロジー測定を行った。180°Cにおけるマスターカーブを Figure 1 に示す。直鎖マルチブロック共重合体では一般的高分子と同様に低周波数側で貯蔵弾性率が低下して貯蔵弾性率と損失弾性率の交点が観察された。一

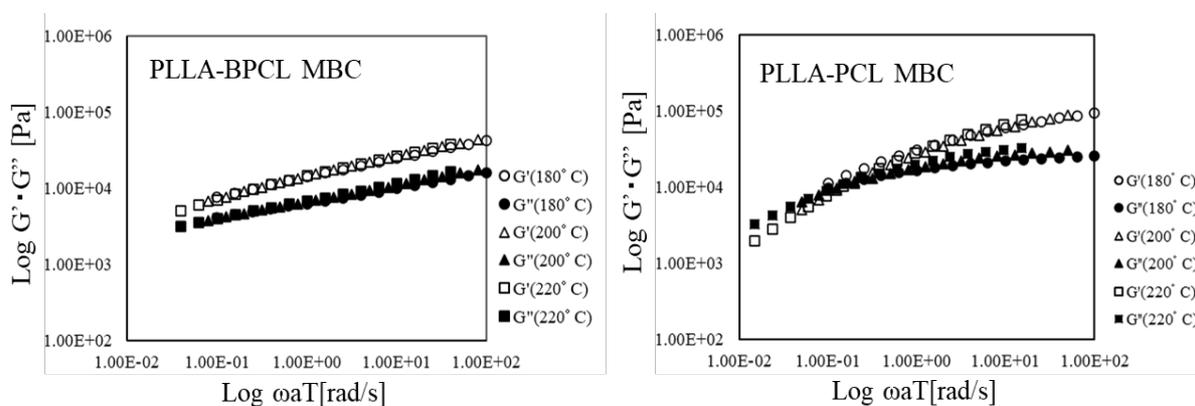


Figure 1. Master curves of the storage modulus (G') and loss modulus (G'') of PLLA-BPCL MBC and PLLA-PCL MBC at 180 °C.

方、長鎖分岐マルチブロック共重合体では低周波数側でも貯蔵弾性率が高く、測定範囲では貯蔵弾性率が常に損失弾性率より高くなった。これは長鎖分岐の導入により強い分子鎖のからみ合いが発現し、緩和が遅い成分が存在していることが原因と考えられる。この溶融挙動は長鎖分岐高分子に対する従来研究でも観察されている。^{2,3)}

長鎖分岐および直鎖ポリ乳酸マルチブロック共重合体の薄膜を作製し、伸長粘度測定を行った (Figure 2)。長鎖分岐マルチブロック共重合体では測定時間の増加とともに伸長粘度の上昇が観察されたが、直鎖マルチブロック共重合体では長時間側で伸長粘度の低下が観察された。これはレオロジー測定と同様に分子鎖の強いからみ合いが反映したと考えられる。一方、長鎖分岐ポリエチレンなど一般的長鎖分岐ポリマーで観察される伸長粘度の急激な増加は観察されなかった。これは今回合成した長鎖分岐ポリ乳酸の分岐点間距離が十分に長くなかったためと考えられる。今回合成した長鎖分岐マルチブロック共重合体の分岐成分 (PCL) の一本鎖当たりの分子量は約 5,000 であり、これを直鎖成分 (PLLA) で連結すると分岐点間分子量は 30,000 程度となる。ポリカプロラク톤の絡み合い点間分子量は 3,600 と報告されており、⁴⁾ 絡み合い点間分子量の 8.5 倍程度であるが、長鎖分岐ポリエチレン (10 倍以上) と比較して分岐点間距離が短いことが影響したと考えられる。

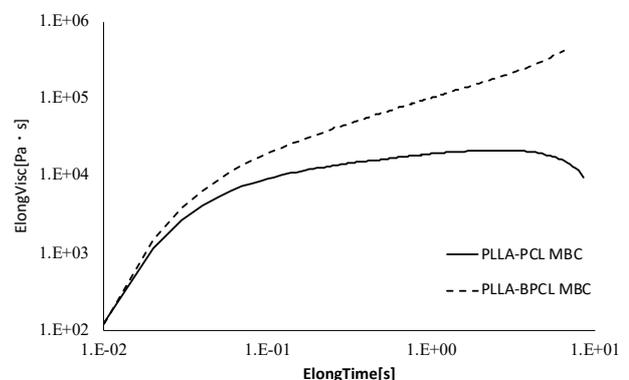


Figure 2. Elongational viscosity of multiblock copolymers at 200 °C. Strain rate: 0.3 S⁻¹.

3. 引張試験

長鎖分岐および直鎖ポリ乳酸マルチブロック共重合体の室温における応力-ひずみ曲線を Figure 3 に示す。いずれのフィルムもポリ乳酸セグメントとポリカプロラク톤セグメントが相分離した熱可塑性エラストマー的な曲線 (高い弾性率と伸び) を示した。長鎖分岐ポリ乳酸マルチブロック共重合体の破断強度と弾性率は直鎖よりやや低くなり、分岐によりポリカプロラク톤セグメントの結晶化が抑制されたためと考えられる。

引っ張り特性の温度依存性について、Figure 4 に示す。弾性率はポリカプロラク톤セグメントの融点 (60 °C) から大きく低下した。60 °C、90 °Cにおいて長鎖分

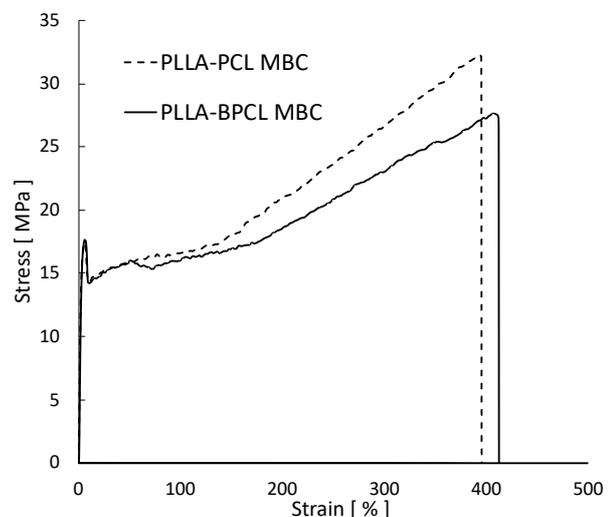


Figure 3. Stress-strain curves of PLLA-BPCL and PLLA-PCL MBCs at room temperature.

岐共重合体の伸びは直鎖共重合体より高かったが、全体的に室温における引張試験と同様の傾向であった。高温下での顕著な物性向上は認められなかったが、これはレオロジー測定において長鎖分岐マルチブロック共重合体で顕著なひずみ硬化現象が観察されなかったことに対応する。

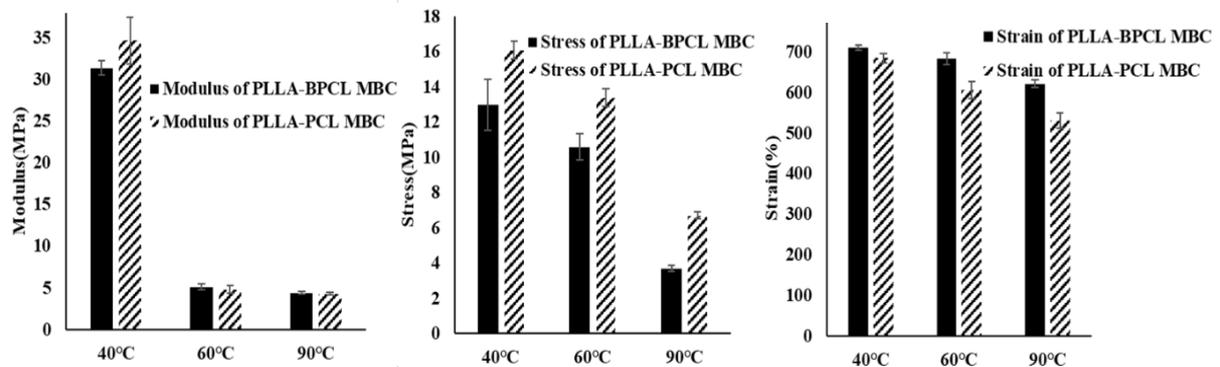


Figure 4. Effect of temperature on the tensile properties of PLLA-BPCL and PLLA-PCL MBCs.

<まとめ>

A₂型オリゴマー (PLLA) と B₃型オリゴマー (PCL) の縮合反応により長鎖分岐ポリ乳酸マルチブロック共重合体を合成し、特性解析を行った。カプロラクトン部に分岐点を導入することでレオロジー測定では長鎖分岐特有の高い貯蔵弾性率が観察された。一方、ひずみ硬化現象は観察されず、また、高温の引張試験においても力学特性の向上は観察されなかった。ポリカプロラクトンの絡み合い点間分子量を考慮すると、分岐点間距離の分子量が十分でなかったことが原因と考えられる。長鎖分岐の導入により力学特性が向上した例はいまだ報告例がなく、熱可塑性エラストマーは相分離構造の形成によりハード、ソフトドメインがそれぞれ独立に振る舞うことが特徴である。熱可塑性エラストマーのソフト部に分岐点間分子量が十分大きな分岐をもつポリマーを合成できればひずみ硬化現象を生かした世界初の材料の創製が期待できる。

<参考文献>

- 1) M. Jikei, D. Uchida, K. Matsumoto, R. Komuro, M. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 1825-1931 (2014)
- 2) M. Jikei, A. Sato, L. T. Ha, K. Matsumoto, M. Sugimoto, H. Sato, G. Matsuba, *Polym. J.*, **52**, 179-188 (2020)
- 3) M. Jikei, C. Terata, K. Matsumoto, *Mater. Today Commun.*, **20**, 100528 (2019)
- 4) N. Noroozi, J. A. Thomson, N. Noroozi, L. L. Schafer, S. G. Hatzikiriakos, *Rheol. Acta*, **51**, 179-192 (2012)