

鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成と接着性評価

EGASHIRA, Outa / 江頭, 桜太

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

54

(発行年 / Year)

2015-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2015-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(理工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2014 年度 修士論文

鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成と接着性評価

SYNTHESIS AND ADHESIVE PROPERTY OF STAR-SHAPED POLYSTYRENE
END-FUNCTIONALIZED WITH CARBOXYLIC ACID END-GROUPS

指導教員 杉山賢次 教授

法政大学大学院 理工学研究科

応用化学専攻 修士課程

13R2106

エガシラ オウ タ
江頭 桜太

目次

第1章 序論.....	1
第2章 実験	
2.1. 試薬	9
2.2. 測定機器及びサンプル作製	12
2.3. 鎖末端カルボキシ化ポリスチレンの合成	14
2.4. DVB を用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成.....	16
2.5. DIPB を用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成	17
第3章 鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成	
3.1. はじめに	18
3.2. 鎖末端カルボキシ化ポリスチレンの合成	20
3.3. DVB 用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成.....	31
3.4. DIPB を用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成	36
3.5. まとめ	40
第4章 接着性評価	
4.1. はじめに	41
4.2. 接着性評価	44
4.3. まとめ	49
第5章 結言	50
参考文献	52

第1章 序論

ポリマーの物理的性質は、主として分子量や主鎖の化学構造に依存するが、さらに近年の研究によって、ポリマー鎖末端に導入された体積分率のわずかな極性官能基がその性質に大きな影響を及ぼすことが明らかになってきた。このような鎖末端官能基化ポリマーを得る手段としてリビングアニオン重合が最も効果的である。リビングアニオン重合とは、通常の連鎖重合と異なり、その素反応が開始反応、成長反応のみから成り立っている。したがって副反応である停止反応と連鎖移動反応が存在しないため、モノマー消費後も活性種である成長鎖末端カルバニオンの活性が保たれていることが特徴である。この特徴を活かし、重合完結後に求電子試薬や異種モノマーを反応させることで、鎖末端官能基化ポリマーやブロック共重合体を得ることができる。

しかし、リビングアニオン重合の活性種は強塩基のアニオン種であるため、水酸基やカルボキシ基といった酸性プロトンを含む官能基が共存する系では重合反応を行うことができない。そこで、上記のような酸性プロトンを有する官能基をポリマー鎖中に導入する方法として、保護基が多く用いられている。すでに様々な官能基を保護したジフェニルエチレン誘導体を用いてポリマー鎖末端に水酸基、カルボキシ基、アミノ基、等の有用な極性官能基が定量的に導入されている¹⁻²。さらに、成長鎖末端カルバニオンと求電子試薬の反応によって官能基導入が報告されている。例として、リビングポリマーとエチレンオキシド、あるいは CO_2 との反応により、水酸基やカルボキシ基を鎖末端に有するポリマーの合成が行われている³。

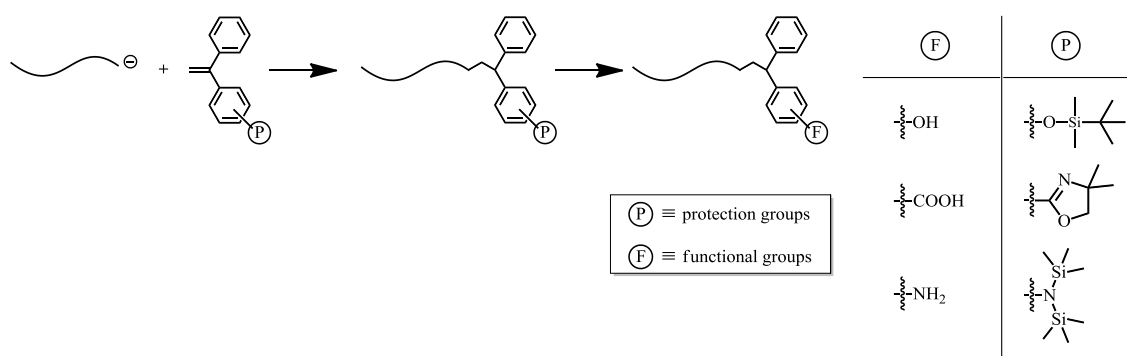


Fig. 1.(a) Synthesis of end-functionalized polymers by reaction of living anionic polymers with functionalized DPE derivatives

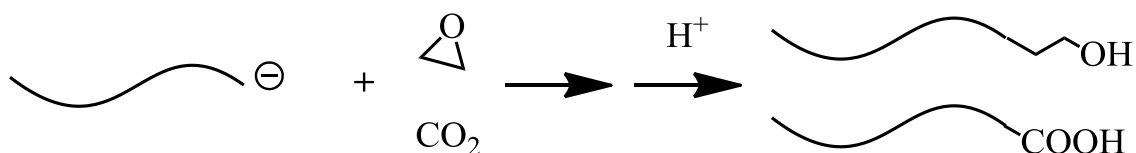


Fig. 1.(b) Synthesis of end-functionalized polymers by termination reaction of living anionic polymers with electrophilic reagent

また、酸無水物やアミノ基、水酸基等の官能基はエステル化やアミド化反応の前駆体であるため、このような官能基を鎖末端に有するポリマーはビルディングブロックとして有用である。特に環状酸無水物と脂肪族アミンの反応性は高く、ポリマー鎖末端に環状酸無水物を有するポリスチレンと脂肪族アミンを有するポリブタジエンの熱混練を行ったところ、定量的にブロックコポリマーが得られたものとの報告がなされている⁴⁻⁵。

このように鎖末端官能基化ポリマーは反応前駆体として有用であると同時に、末端変性ゴムに代表されるようにそれ自身も優秀な高分子材料である。末端変性ゴムは鎖末端を極性官能基で変性することで、ゴムに添加した無機フィラーとの親和性が向上し、転がり摩擦や強度等の物性が大きく向上する。

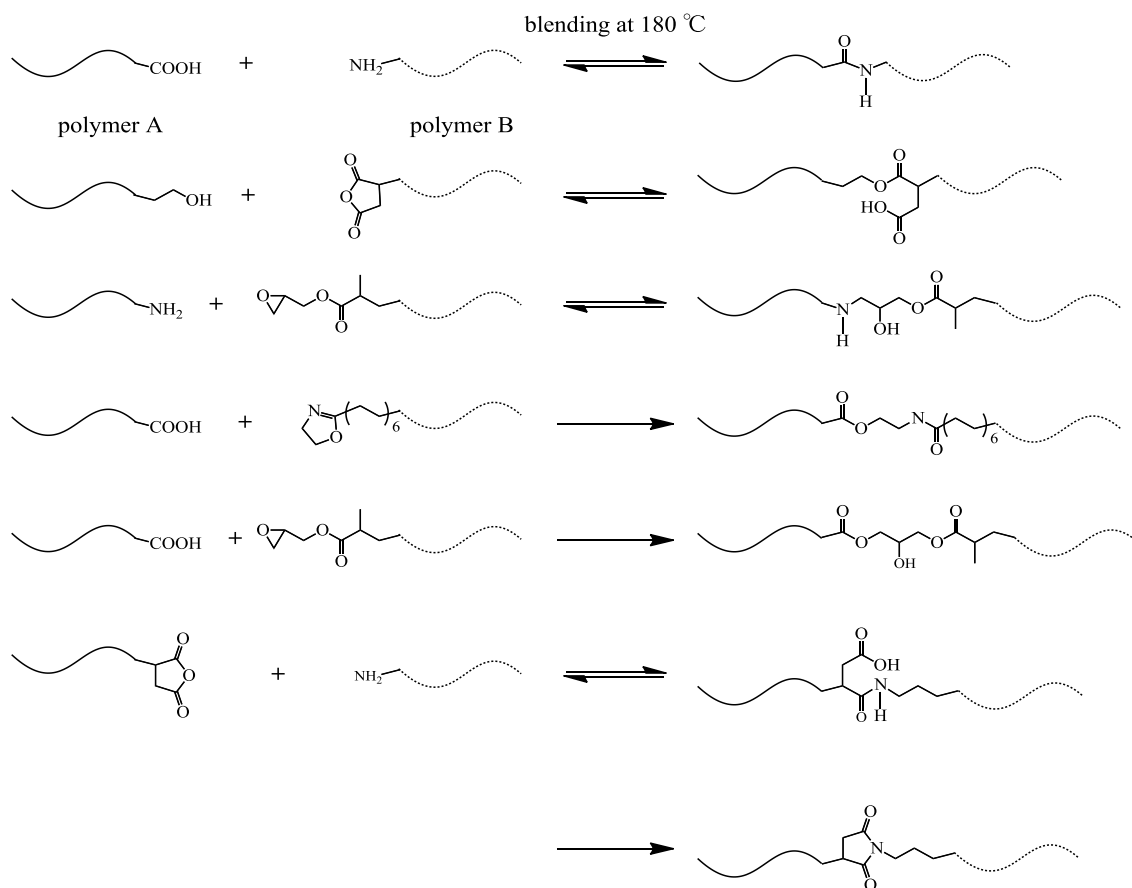


Fig. 1.(c) Chemical reactions between functional groups

ところで、分子中の官能基を利用した高分子材料のひとつとして接着材料が挙げられる。接着とは異組成の固体材料を一体化して分離しないようにすることであり、接着現象は接着層と被接着材料界面または接着材料同士の界面での分子の相互作用によって起こる。接着の原因となる相互作用は以下に示す通りである⁶。

1) アンカー(投錨)効果

被接着材料の界面の凹部に他の材料の突起が入り込み、引っ掛かりを生じることによって接着現象が起こる。通常は、被接着材料間に液状の接着層前駆体を塗布して重合、固化することで界面で引っ掛かりを形成する。機械的な効果で接

着現象が起こるため、被接着材料の化学種に依存せず幅広い材料に適応可能である。接着層強度が不十分な場合、接着層内部から破壊が起こる可能性があること、接着層の固化に養生時間を要することが欠点として挙げられる。

2) 化学結合

接着界面で被接着材料分子中の官能基が化学反応によって化学結合を形成することで接着現象が起こる。被接着材同士は反応性の官能基を有していること、界面で官能基が濃縮し、反応収率が高いなど条件は厳しい。しかし、起因する結合が化学結合であるため、高接着力を期待できるのが特徴である。

3) 物理的相互作用

接着界面で被接着材料中の官能基同士がイオン結合や水素結合等の非化学結合を形成することで接着現象が起こる。化学反応を経由していない分、養生時間や化学反応のための熱処理を省くことができるのが利点である。接着に起因する相互作用が水素結合やイオン結合であるため、化学結合と比較して高接着

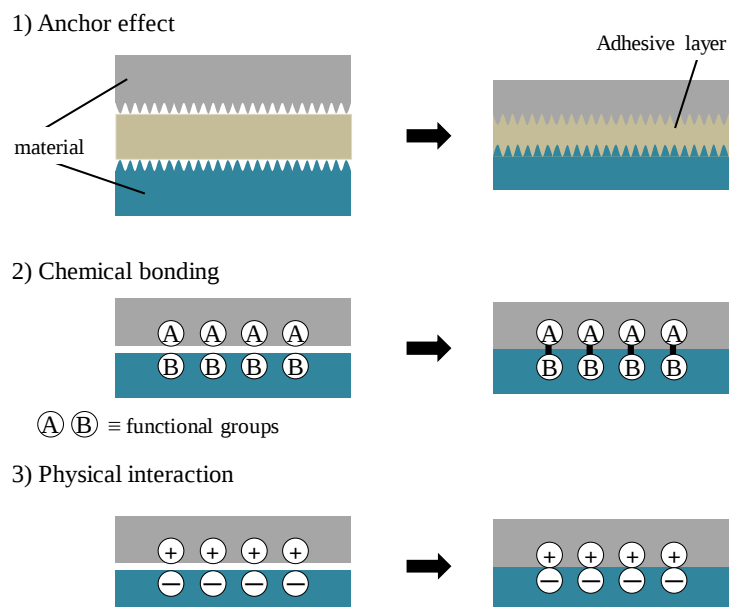


Fig. 1.(d) Theory of adhesion

力を期待するのは難しい。

接着理論から分かるように、水酸基やカルボキシ基、アミノ基のような水素結合を形成する官能基を被接着材料の分子中に導入することで、接着層を介さずに極性ポリマーと接着性を発現する高分子材料を得ることが可能である。実際、接着性高分子の分子中の極性官能基の濃度を高くすることで、接着力が向上することが知られている⁷。

ここで単一分子中の官能基を増やす方法としては、極性官能基を有するモノマーを用いた共重合が考えられるが、元の被接着材料の物性を大きく変えてしまう恐れがある。そこで本研究では、主鎖骨格を星型にすることで単一分子の末端数を増やし、鎖末端に極性官能基を導入することを検討した。

星型構造の高分子はスターポリマーと呼ばれ、中心分岐点から放射状に高分子鎖が伸びた形状の高分子である。スターポリマーの合成法は次に挙げる 3 種類がよく用いられている⁸。

1) core-first 法

多官能性開始剤を用いてスターポリマーを得る方法。

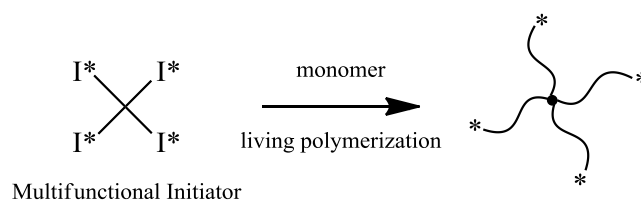
2) arm-first 法

リビングポリマーと多官能性停止剤の反応によってスターポリマーを得る方法。

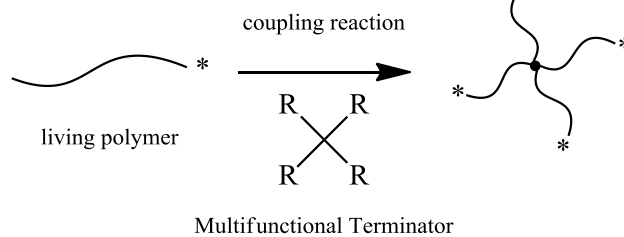
3) cross-linking 法

リビングポリマーとジビニル化合物の架橋反応によってスターポリマーを得る方法。

1) core-first



2) arm-first



3) cross-linking

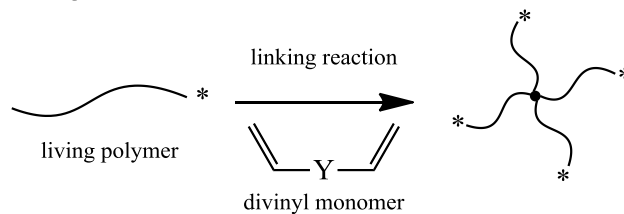


Fig. 1.(e) Synthesis of star-shaped polymers

これらの合成法のうち **core-first** 法は、分子鎖末端に活性点が存在するため続く末端官能基化反応を簡便に行うことができる。過去に Quirk らは *sec*-BuLi とジフェニルエチレン誘導体である 1,3,5-tris(1-phenylethenyl)benzene によって調製された三官能性アニオン開始剤と CO₂ の停止反応によって三本腕の鎖末端カル

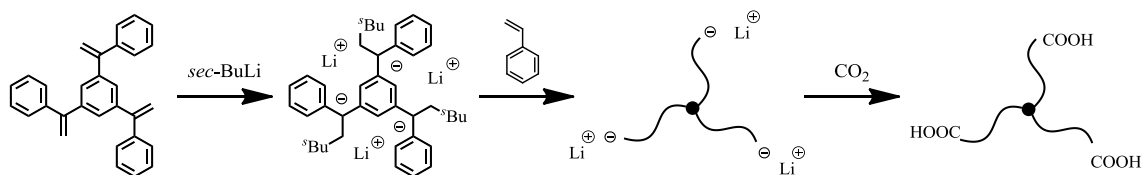


Fig. 1.(f) Synthesis of three arm star-shaped polystyrene with carboxylic acid by polymerization initiated with 1,3,5-tris(1-phenylethenyl)benzene

ボキシ化スターポリスチレンの合成を行っている⁹。カルボキシ基の導入率は90 %以上であり、分子量分布は $M_w / M_n = 1.07$ と制御された鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成が得られている。しかしながら、1,3,5-tris(1-phenylethenyl)benzene のような多官能性開始剤の前駆体は、多段階の有機合成を要するため、接着性高分子の生産性を著しく下げることとなる。

そこで本研究では多官能性開始剤を簡便に得る手段としてジビニル化合物の架橋反応性に注目した。ジビニル化合物の重合反応は **self-condensing vinyl polymerization(SCVP)** と呼ばれ、ジビニル化合物のオリゴマーが他のオリゴマー側鎖に存在する未反応のビニル基と反応することで、活性点を複数有する樹木状のリビングポリマーを形成することが知られている¹⁰⁻¹¹。ジビニル化合物と開始剤の反応物は分子中にアニオン活性種と未反応のビニル基を有することから開始剤とモノマーの両方の性質を併せ持つためにイニマー(inimer)と呼ばれる。

この樹木状リビングポリマーを開始剤に用いてスターポリマーの合成に応用した報告がある。Lutz らは potassium naphthalenide (KNaph) と *p*-divinylbenzene の

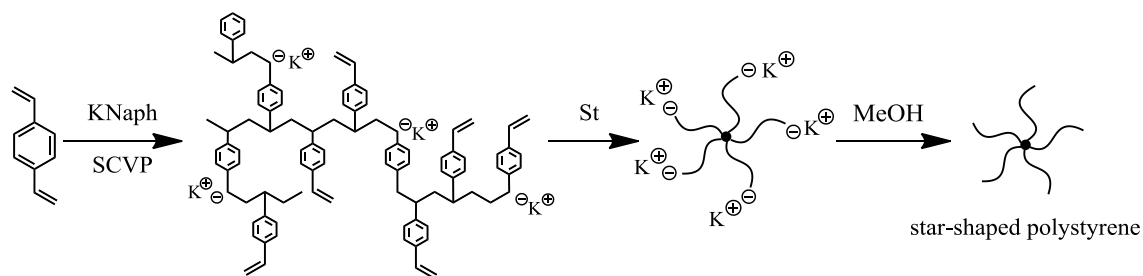


Fig. 1.(g) Synthesis of star-shaped polystyrene by self-condensing vinyl polymerization

SCVP によって調製した多官能性アニオン開始剤を用いたスターポリスチレンの合成に成功している¹²。

以上を踏まえて、本研究では極性ポリマーと接着性を示す新規高分子材料として鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成を試みた。合成経路の簡略化のため、KNaph とジビニル化合物の SCVP によって調製した多官能性アニオン開始剤によりスター型のリビングポリスチレンを得たのち、CO₂ との停止反応を行う手法を採用した。また、ジビニル化合物には divinylbenzene と 1,3-diisopropenylbenzene の 2 種類を用いて、開始剤の反応性について考察を行う。さらに、得られたポリマーを用い、PET への接着性評価を引張試験によって定量化し、分子中の鎖末端カルボキシ基濃度と接着性の関係性について考察を行った。

第 2 章 実験

2.1. 試薬

特に記述の無い試薬、溶媒は市販品をそのまま使用した。

- tetrahydrofuran (THF)

市販品を Na 存在下で 5 時間還流し、デカンテーションした。さらに LiAlH_4 存在下で 2 時間還流した後、蒸留した(bp:66 °C)。N₂ 雰囲気下でナトリウム、特級ナフタレンと共に真空バルブ付き丸底フラスコに入れ、凍結、脱気した。ナトリウムナフタレンの緑色が呈するのを確認した後、trap-to-trap 法により蒸留し、モノマーの希釈および重合溶媒として用いた。

- heptane (hep)

市販品 500 mL に *conc.*H₂SO₄ 約 15 mL を加え一晩攪拌し、デカンテーションによって有機層を分取し、精製水で洗浄後、得られた液体を無水 MgSO₄ で乾燥した。MgSO₄ を濾別し、P₂O₅ を加え一晩乾燥した。デカンテーションによって有機層を分取し、1.6 M *n*-BuLi / hexane (3.2 mmol) と DPE 数滴を加え N₂ 雰囲気下で還流、溶液が橙色に呈色するのを確認したのち、蒸留した。

さらに N₂ 雰囲気下、真空バルブ付丸底フラスコに heptane を 1.6 M *n*-BuLi /hexane (3.2mmol)と DPE とともに加え、凍結、脱気した。この溶液を 40 °C で 24 時間攪拌し、反応を完結させ DPE を完全に消費させた後、trap-to-trap 法により蒸留し、*sec*-BuLi の希釈に用いた。

- styrene (St)

市販品 40 mL を 5.0 wt.% NaOH *aq.* 50 mL で 3 回、精製水 50 mL で 1 回洗浄を行い、重合禁止剤を除去した。無水 MgSO_4 で 1 h 乾燥した後、 MgSO_4 を濾別し、 CaH_2 存在下で減圧蒸留した(bp:59 °C/59 kPa)。これを真空バルブ付き丸底フラスコに移し、1.0 M Bu_2Mg / heptane (3.0 mmol)を加え、凍結、脱気した。高真空下、 Bu_2Mg 存在下から trap-to-trap 法によって蒸留し、THF で濃度約 3M に希釈して重合に用いた。

- divinylbenzene (DVB)

市販品に CaH_2 を加えて攪拌した。その後、高真空下で蒸留(bp:52 °C/0.3 kPa)し、THF で濃度約 0.1 M に希釈して重合に用いた。

- 1,3-diisopropenylbenzene (DIPB)

市販品 40 mL を 5.0 wt.% NaOH *aq.* 50 mL で 3 回、精製水 50 mL で 1 回洗浄を行い、重合禁止剤を除去した。無水 MgSO_4 で 1 h 乾燥した後、 MgSO_4 をろ別し、 CaH_2 存在下で減圧蒸留(bp:43 °C/0.3 kPa)した。これを真空バルブ付き丸底フラスコに移し、1.0 M Bu_2Mg /heptane (3.0 mmol)を加え、凍結、脱気した。高真空下、 Bu_2Mg 存在下から trap-to-trap 法によって蒸留し、THF で希釈して重合に用いた。

- potassium naphthalene (KNaph)

N_2 雰囲気下でカリウム 2.80 g、72.0 mmol と特級ナフタレン 11.0 g、86.0 mmol を真空バルブ付き溶媒管に入れた。高真空下、THF を trap-to-trap 法によって 80 mL 加えて、KNaph / THF を調製した。開始剤の濃度はスチレンの重合を行い、

得られたポリスチレンの分子量と用いた開始剤の物質質量($M/I=n$)から求めた。具体的な手順を次に示す。

真空バルブ付き丸底フラスコに KNaph を 1.0 mL、THF を 3.0 mL 加えた。hexane:acetone = 1:1 混合溶液で系内を -90 °C に冷却した後に 0.096 M St / THF を 2.0 mL、0.19 mmol 滴下し、10 min 攪拌した。反応溶液がスチリルアニオン特有の暗赤色を呈したことから重合の開始を確認した。次に、1.9 M St / THF を 4.9 mL、9.31 mmol 滴下して 20 min 攪拌した。攪拌後、少量の MeOH を系内に加えて反応を停止した。この溶液を大過剰の MeOH に注ぎ込み、ポリマーを沈殿させた。一晩風乾後、得られたポリマーの GPC 測定を行い、以下の式から開始剤の濃度を求めた。

$$2M / I = n, I = 1976 / M_{n \text{ GPC}}$$

• *sec*-BuLi

市販品(1.07 M, sol. Hexane / cyclohexane)を高真空下、heptane を用いて希釈した。濃度は以下の手順で求めた。

sec-BuLi を開始剤として用い、*tert*-Butylbenzene を溶媒として styrene のリビングアニオン重合を行った。合成した polystyrene の GPC 測定から絶対分子量 M_n を決定し、以下の式より開始剤濃度を求めた。

$$M / I = n, I = 998.6 / M_{n \text{ GPC}}$$

2.2. 測定機器及びサンプル作製

• Gel Permeation Chromatography (GPC)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、40 °C で送液速度は 1.0 mL / min とした。分析カラムには TSKgel G5000H_{XL}、G4000H_{XL}、G3000H_{XL} を直列配管で用いた。標準ポリスチレンを用いてキャブレーションカーブを作成し、相対分子量($M_{n\text{ GPC}}$)と分子量分布(M_w / M_n)を求めた。

絶対分子量($M_{n\text{ MALS}}$)の測定は光散乱検出器(MALS)を搭載した GPC を用いた。溶離液は THF とし、40 °C で送液速度は 1.0 mL / min とした。分析カラムには TSKgel G MH_{HR}-H を 2 本直列配管で用いた。また、試料の dn / dc は 0.185 とした。

• Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

BRUKER AVANCE III 400 (400 MHz, BRUKER)を用いて測定した。測定は重クロロホルム中、25 °Cで行った。基準の化学シフトは CHCl₃ (¹H : 7.24 ppm)とした。

• ポリマーフィルムの製膜

ショージ社製プレス成型機を用いた。鏡面加工した金板で合成したポリマー粉末を挟み込み、240 °C で 4 min、余熱を行った。その後 5 MPa で圧縮、ガス抜きを 3 回繰り返し行った。続いて 10 MPa で圧縮、ガス抜きを 3 回繰り返し行った。10 MPa で 2 min 圧縮しながら冷却し、ポリマーフィルムを作製した。

・引張試験サンプルの作製

ショージ社製プレス成型機を用いた。作製したポリマーフィルムを市販のPETフィルムで挟んだ積層体を鏡面加工した金板で挟み込み、240 °Cで4 min 余熱を行った。圧縮(0.10 MPa または 1 MPa)、ガス抜きを3回繰り返し行った。その後、2 min 圧縮(0.10 MPa または 1 MPa)しながら冷却し、接着面積が1 cm×1 cm となるように切削し、引張試験サンプルを作製した。

・引張試験

ORIENTEC 社製 TENSILON RTC-1210A を用いた。引張試験はサンプルの端を治具に固定し、100 mm / min で治具を上昇させて発生した荷重を測定した。引張試験を各ポリマーについて4 - 6 回行い、引張荷重の平均値を求めて接着性を考察した。

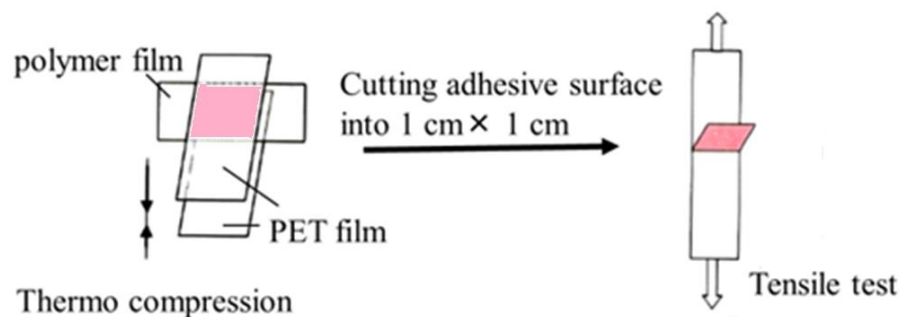
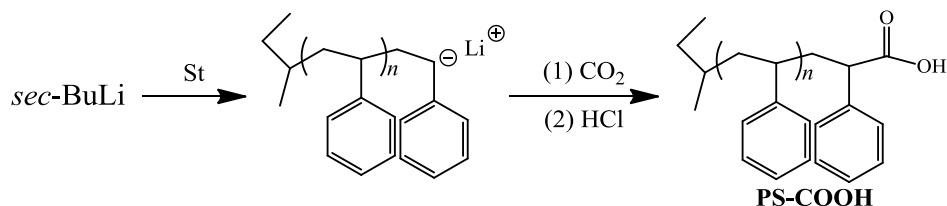


Fig. 2.2. Tensile test

2.3. 鎖末端カルボキシ化ポリスチレンの合成

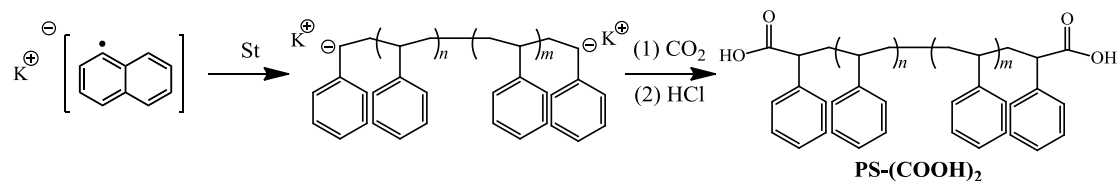
2.3.1. 片末端カルボキシ化ポリスチレンの合成



Scheme 2.3.1. Synthesis of **PS-COOH**

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤である *sec*-BuLi / hep を加え、系を -90 °C に冷却した。その後、開始剤に対して約 2 当量の St / THF を加え 10 min 攪拌した。すると、溶液がカルバニオン特有の黄色を呈し、反応の進行を確認した。さらに所定量の St / THF を加えて 30 min 攪拌した。この間、充分に脱気して Ar 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に Ar を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl *aq.* を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の MeOH に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH で再沈殿を行った後、benzene 溶液から凍結乾燥を行い、白色粉末の目的のポリマー(**PS-COOH**) 2.94 g、収率 81% で得た。

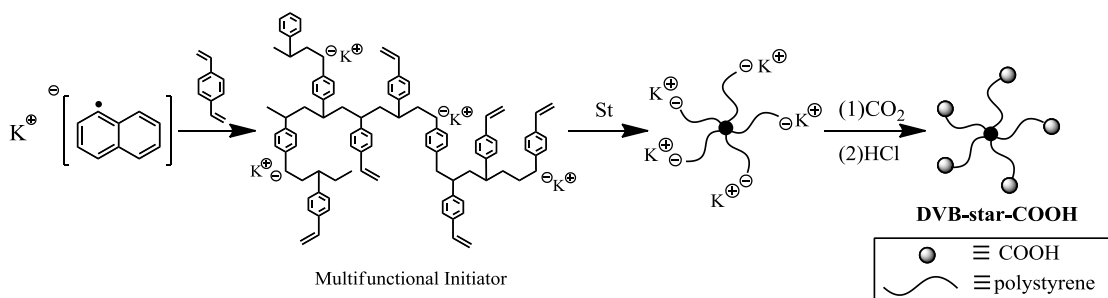
2.3.2. 両末端カルボキシ化ポリスチレンの合成



Scheme 2.3.2. Synthesis of **PS-(COOH)₂**

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤である KNaph / THF を量りとり、THF を加えて希釈し、系を $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した。開始剤に対して 3 当量の St / THF を加え 10 min 攪拌した。すると、溶液はスチリルアニオン特有の赤橙色を呈し、反応の進行を確認した。さらに所定量の St / THF を加えて 20 min 攪拌した。この間、十分に脱気して Ar 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に Ar を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl *aq.*を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の冷 MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH を用いた再沈殿操作により精製し、目的のポリマー(**PS-(COOH)₂**)を得た。

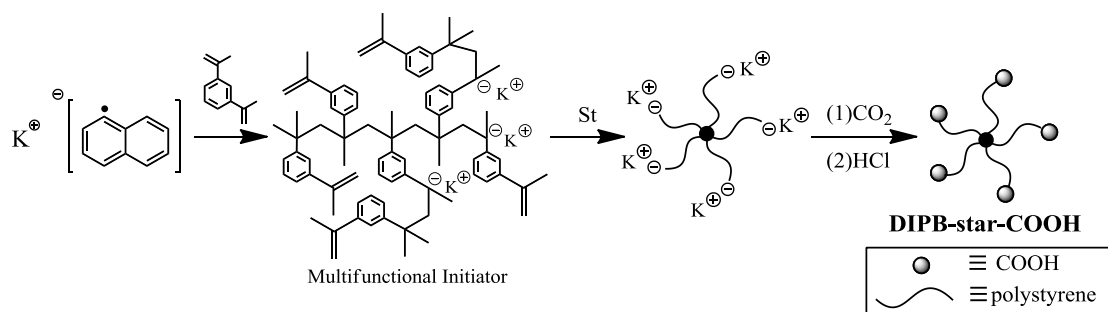
2.4. DVB を用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成



Scheme 2.4. Synthesis of **DVB-star-COOH**

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤である **KNaph** / THF を量りとり、THF を加えて希釈し、系を $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した。DVB / THF を加え、所定時間攪拌した。すると、溶液がカルバニオン特有の暗赤色を呈し、反応の進行を確認した。続いて、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で St / THF を加えて 5 min 攪拌した。St / THF の滴下後、反応溶液はポリスチリルアニオン特有の赤橙色の呈色を示した。この間、充分に脱気して N_2 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に N_2 を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl *aq.* を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の冷 MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH を用いた再沈殿操作により精製し、目的のポリマー(**DVB-star-COOH**)を得た。

2.5. DIPB を用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成



Scheme 2.5. Synthesis of **DIPB-star-COOH**

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤で KNaph / THF を量りとり、THF を加えて希釈し、系を -30 °C に冷却した。DIPB / THF を加え、90 min 攪拌した。すると、溶液がカルバニオン特有の暗赤色を呈したことから反応の進行を確認した。続いて、-60 °C で St / THF を加えて 15 min 攪拌した。St / THF の滴下後、反応溶液はスチリルアニオン特有の赤橙色の呈色を示した。この間、充分に脱気して Ar 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に Ar を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl *aq.* を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の MeOH に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH を用いた再沈殿を行い、白色粉末の目的のポリマー(**DIPB-star-COOH**) を 3.96 g、粗収率 108 % で得た。

第3章 鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成

3.1. はじめに

近年の研究によって、分子量に加え、鎖末端に導入された官能基がポリマーの物性に影響与えることが明らかになってきた。このような鎖末端官能基化ポリマーの合成は古くからおこなわれており、すでにリビングアニオン重合法を用いて水酸基やアミノ基、カルボキシ基等の様々な官能基の定量的な導入が報告されている。

その中でもカルボキシ基は代表的な極性官能基であり、アミノ基や水酸基とのアミド化やエステル化反応を起こすことはよく知られている。このため、カルボキシ基を分子中に有するポリマーはその反応性を活かしたビルディングブロックや接着材料として用いられている⁴。リビングアニオン重合を用いた鎖末端へのカルボキシ基の導入方法は主に二種類存在する。一つ目は、リビングポリマーとカルボキシ基の保護基を有するジフェニルエチレン誘導体を反応させ、脱保護する方法である¹³。二つ目はリビングアニオン重合の停止剤として CO_2 を用いる方法である³。いずれの方法も鎖末端への定量的なカルボキシ基の導入が可能といった知見が得られている。

すでにポリマー鎖末端にカルボキシ基を導入する方法は確立されているが、いずれの手法も単一分子に導入できるカルボキシ基は最大で2つであるために、十分な官能基効果を期待することは難しい。分子鎖中のカルボキシ基の数を増加させるためには、側鎖にカルボキシ基を有するモノマーを共重合させることが単純な方法ではあるが、この場合ポリマーの性質は大きく変わってしまう。そこで本研究では代表的な分岐ポリマーであるスターポリマーに着目した。

各々の分子鎖末端にカルボキシ基を導入することで、1 分子中のカルボキシ基の数を増加させることが可能となり、且つ主鎖となるポリマーに対して体積分率わずかであるため、溶解性等の全体の性質に大きな影響は与えないことが期待される。

スターポリマーの合成法は 1) core-first 法、2) arm-first 法、3) cross-linking 法の三種類に大分される⁸。中でも core-first 法は多官能性開始剤を用いて重合を行うことでスターポリマーを得る手法で、三種類の合成法で唯一、活性種がスターポリマーの鎖末端に存在する。したがって、core-first 法は鎖末端の活性種との反応によって鎖末端に官能基が導入されたスターポリマーを簡便に得ることができるといった利点がある。

以上を踏まえて本研究では鎖末端にカルボキシ基を有するスターポリスチレンの合成を行うこととした。鎖末端にカルボキシ基を導入することを考慮し、core-first 法を用いてスターポリマーを合成する。さらに、KNaph とジビニル化合物として DVB と DIPB を用い、多官能性アニオン開始剤の調製について検討する。多官能性アニオン開始剤の生成と得られたスターポリマーの構造から、core-first 法の特徴を明らかにする¹²。

3.2. 鎖末端カルボキシ化ポリスチレンの合成

3.2.1. 片末端カルボキシ化ポリスチレンの合成

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤である *sec*-BuLi / hep を加え、系を $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した。その後、開始剤に対して約 2 当量の St / THF を加え 10 min 攪拌した。すると、溶液がカルバニオン特有の黄色を呈し、反応の進行を確認した。さらに所定量の St / THF を加えて 30 min 攪拌した。この間、充分に脱気して Ar 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に Ar を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl *aq.* を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の MeOH に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH を用いた再沈殿を行った後、benzene 溶液から凍結乾燥を行い、白色粉末の目的のポリマー (PS-COOH) 2.94 g、収率 81% で得た。結果を Table 3.2.1. にまとめる。

収率は 81% とやや低い値であるが、これはリビングポリマーの溶液を CO_2 置換したナスフラスコに注ぐ時に完全に反応溶液の一部を移すことができないためである。通常この条件で、モノマーの消費率は定量的である。

得られたポリマーの GPC カーブを Fig. 3.2.1.(a) に示す。分子量分布 $M_w / M_n = 1.05$ と非常に狭い値を示した。このことから副反応を伴わずに重合が進行したと考えられる。しかしながら、GPC 測定による実測分子量は $M_n = 47600$ であり、計算分子量 $M_n = 34400$ よりも大きな値となった。これは系内に St を加えた際に St 中の除去しきれなかった不純物によって開始剤である *sec*-BuLi の一部が失活したためである。

^1H NMR スペクトルを Fig. 3.2.1.(b)に示す。カルボキシ基隣接メチン基 (-CH(Ph)-COOH) 由来のシグナルが 3.2 ppm 付近に観察され、鎖末端へのカルボキシ基の導入が確認された。開始末端の *sec*-ブチル基のメチル基 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3\text{)-}$, 0.6-0.8 ppm)を基準とし、カルボキシ基の隣接メチン基の積分強度比から官能基導入率を計算した結果、カルボキシ基の導入率は 47 %であった。

Table 3.2.1. Synthesis of **PS-COOH**

Run	<i>sec</i> -BuLi [mmol]	St [mmol]	Yield [%]	$M_n \times 10^{-3}$		M_w / M_n
				calc.	GPC	
PS-COOH	0.11	34.7	81	34.4	47.6	1.05

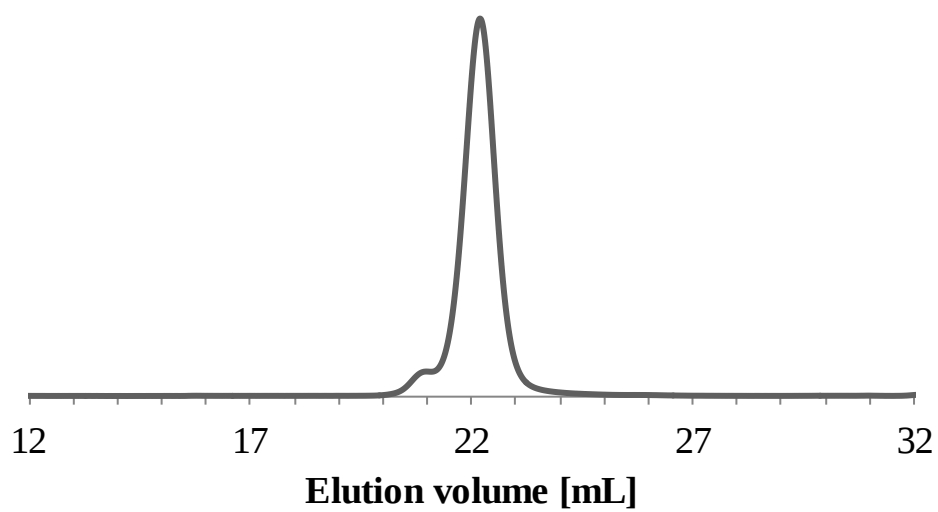


Fig. 3.2.1. (a) GPC curve of **PS-COOH**

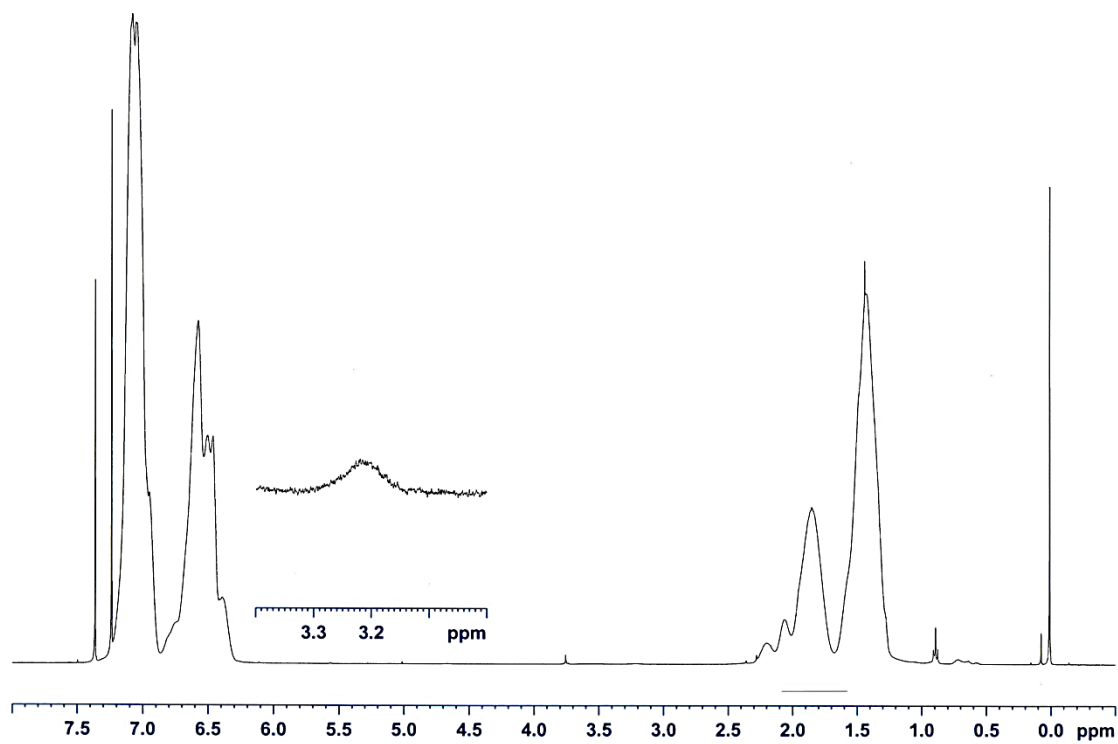


Fig. 3.2.1. (b) ^1H NMR spectrum of **PS-COOH**

3.2.2. 両末端カルボキシ化ポリスチレンの合成

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤である KNaph / THF を量りとり、THF を加えて希釈し、系を $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した。開始剤に対して 3 当量の St / THF を加え 10 min 攪拌した。すると、溶液はスチリルアニオン特有の赤橙色を呈し、反応の進行を確認した。さらに所定量の St / THF を加えて 20 min 攪拌した。この間、充分に脱気して Ar 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に Ar を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl aq.を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の冷 MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH を用いた再沈殿操作により精製し、目的のポリマー(**PS-(COOH)₂**)を得た **PS-(COOH)₂-3** のみ、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い、精製した。今回、分子量の異なる 3 つの両末端カルボキシ化ポリスチレンの合成を行ったので、それぞれについて考察を行う。

・**PS-(COOH)₂-1** について

分子量が約 10 万の両末端カルボキシ化ポリスチレンの合成を目指し、計算分子量 $M_n = 126000$ となるように試薬を用意した。開始剤に少量の St を加えた時はポリスチリルアニオン特有の赤橙色を呈したが、さらに St を加えると反応系の赤橙色は徐々に消失していった。得られたポリマーの粗収率は 45 %であった。Fig. 3.2.2.(a)に GPC カーブを示す。得られたポリマーの GPC カーブは二峰性で各ピークの測定分子量($M_n = 417000, 257000$)はいずれも計算分子量より大きかった。したがって、大過剰の St を添加した時にモノマーの精製度が不足していた

ために開始剤となるスチレンオリゴマーの失活が起きたこと、また、温度制御が不十分であったため、温度上昇や重合進行に伴う発熱によってカップリング反応が併発したことが考えられる。このため、モノマーが完全に消費されず低収率かつ二峰性の GPC カーブが得られたものと考えられる。Fig. 3.2.2.(b)に ^1H NMR スペクトルを示す。3.2 ppm 付近にカルボキシ基の隣接メチン基由来のシグナルが観察されなかった。これは前述の通り、重合進行中にほとんどのアニオンが失活し、 CO_2 との反応が起こらなかったためである。

以上から分子量が 10 万と高分子量体の両末端カルボキシ化ポリスチレンの合成は初期の開始剤濃度が低いため、重合制御および末端の活性の保持が困難であると判断し、設計分子量を約 5 万として **PS-(COOH)₂-2** と **PS-(COOH)₂-3** の合成を行った。

・**PS-(COOH)₂-2** について

計算分子量 $M_n = 51100$ に設定してスチレンの重合を行った。開始剤に少量の St を加えるとポリスチリルアニオン特有の赤橙色を呈し、反応溶液は重合反応停止時まで、赤橙色を保っていた。得られたポリマーの粗収率は 107 %であった。Fig. 3.2.2.(c)に GPC カーブを示す。測定分子量が $M_n = 75700$ と計算分子量に比べて大きな値を示し、重合の初期段階で開始剤の一部が失活したともと思われる。しかし、得られた GPC カーブは単峰性であり、分子量分布は $M_w/M_n = 1.09$ と狭かったことから副反応を伴わずに重合が進行したものと考えられる。Fig. 3.2.2.(d)に ^1H NMR の測定結果を示す。カルボキシ基隣接メチン基 (-CH(Ph)-COOH) 由来のシグナルが 3.2 ppm 付近に観察され、鎖末端へのカルボキシ基の導入が確認された。このシグナルと主鎖のフェニル基(-CH(CH₃)-, 6.3-7.3 ppm)との積分強度比から求めた鎖末端の官能基導入率は、43%であった。

・**PS-(COOH)₂-3** について

計算分子量 $M_n = 54000$ となるように重合を行った。開始剤に少量の St を加えた際にポリスチリルアニオン特有の黄色を呈したが、大過剰の St を加えると徐々に黄色が消失していった。得られたポリマーの収率は 68 %であった。Fig. 3.2.2.(e)に示す通り、得られたポリマーの GPC カーブは二峰性でいずれのピークの測定分子量($M_n = 317000, 156000$)も計算分子量より大きい値を示した。これは **PS-(COOH)₂-1** と同様、大過剰の St 添加した時にモノマーの精製不足が原因で、ポリスチリルアニオンの大部分が失活して重合が進行したことと、温度制御不足であったため、温度上昇や重合進行に伴う発熱によってカップリング反応が併発したために、モノマーが完全に消費されず、低収率となり、二峰性の GPC カーブを示したものと推定している。

Fig. 3.2.2.(f)に ^1H NMR スペクトル。3.2 ppm 付近にカルボキシ基の隣接メチン基由来のシグナルが観察ず、カルボキシ基は全く導入されなかった。

Table 3.2.2. Synthesis of **PS-(COOH)₂**

Run	KNaph [mmol]	St [mmol]	Yield [%]	$M_n \times 10^{-3}$		M_w / M_n
				calc.	GPC	
PS-(COOH)₂-1	0.06	33.5	45 ^{a)}	126	265	1.20
PS-(COOH)₂-2	0.11	30.0	107 ^{a)}	51.1	75.7	1.09
PS-(COOH)₂-3	0.11	28.5	68	54.0	173	1.05

a) Crude

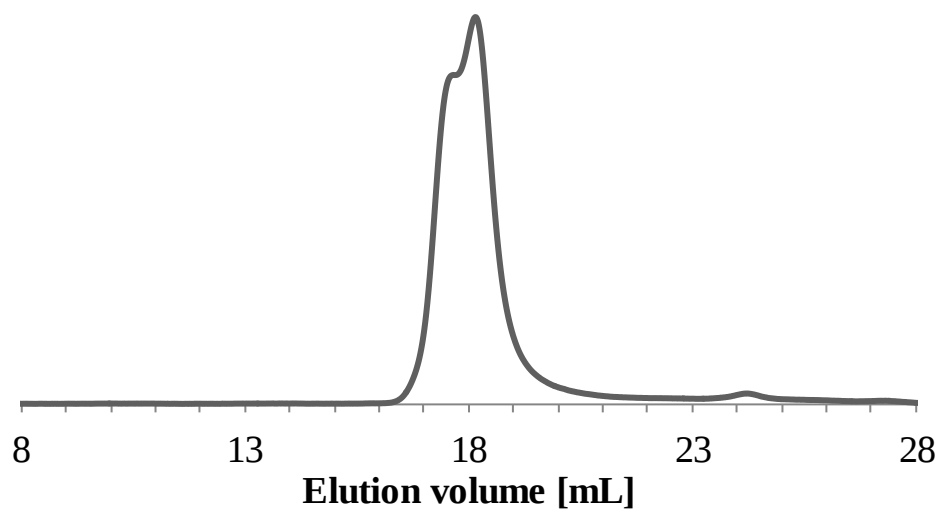


Fig. 3.2.2.(a) GPC curve of **PS-(COOH)₂-1**

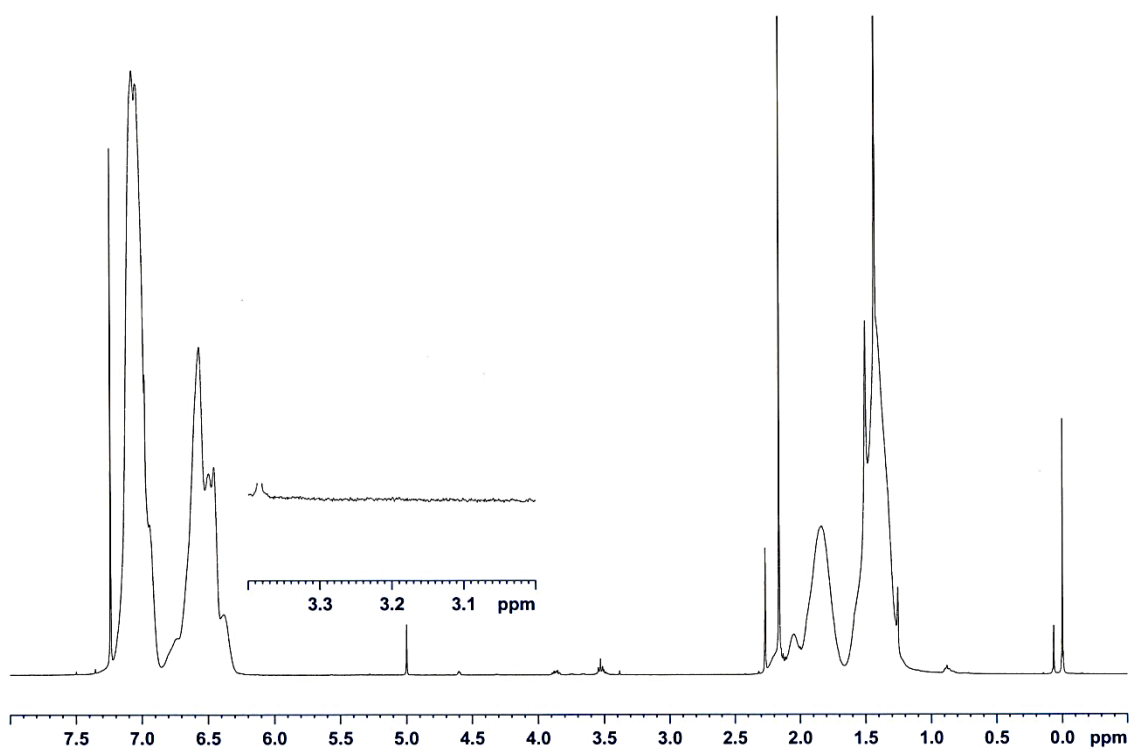


Fig. 3.2.2. (b) ¹H NMR spectrum of **PS-(COOH)₂-1**

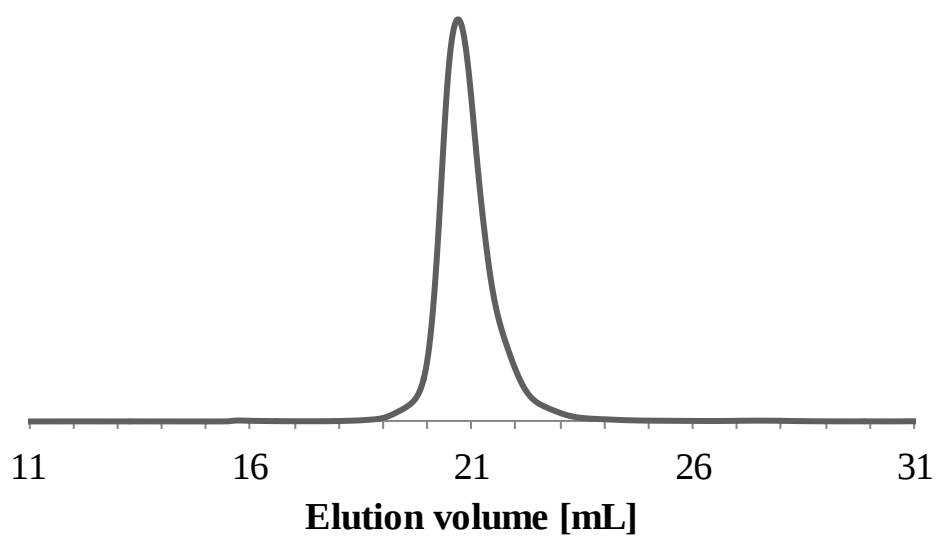


Fig. 3.2.2.(c) GPC curve of **PS-(COOH)₂-2**

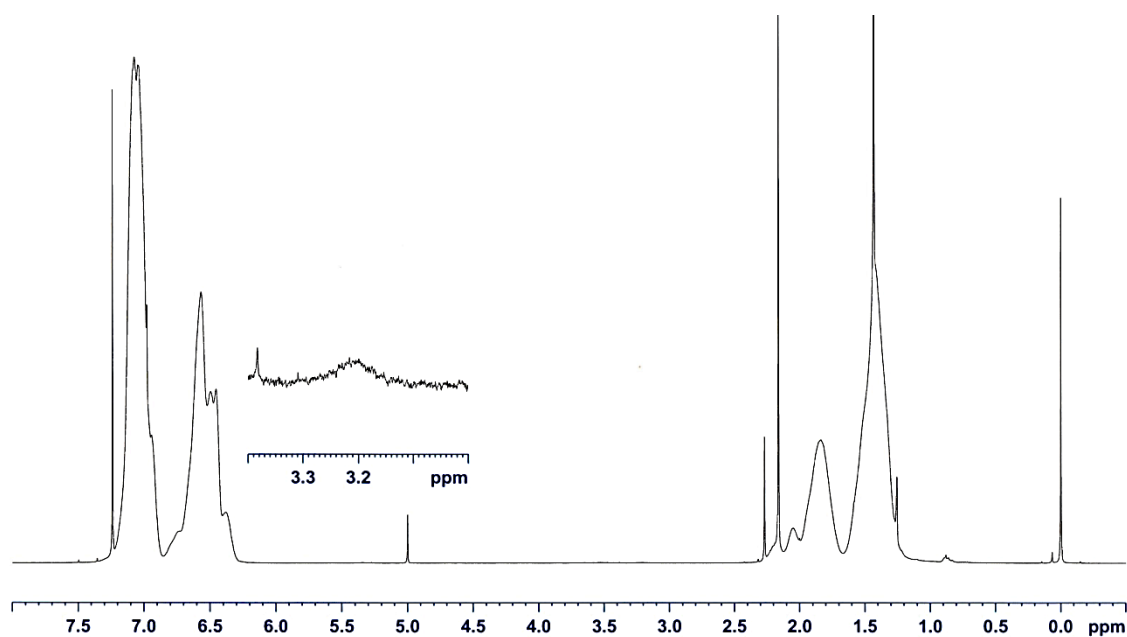


Fig. 3.2.2. (d) ¹H NMR spectrum of **PS-(COOH)₂-2**

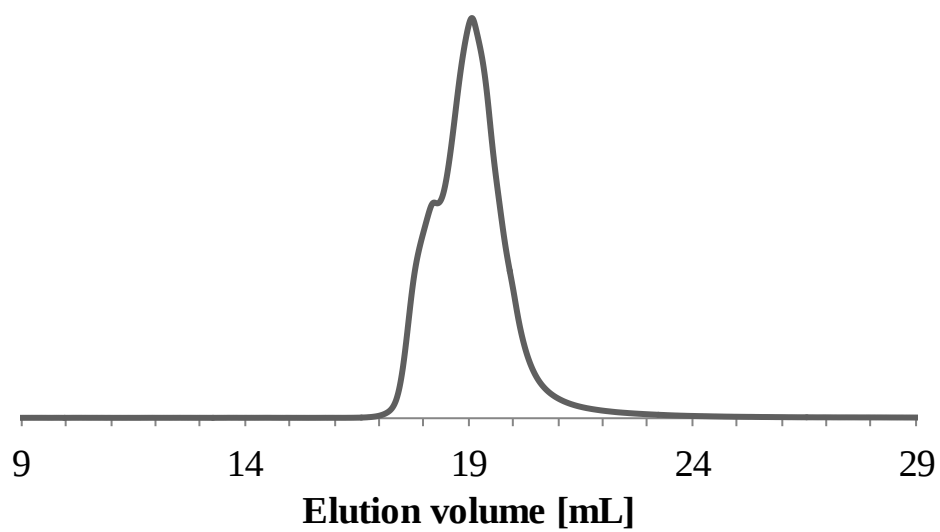


Fig. 3.2.2.(e) GPC curve of **PS-(COOH)₂-3**

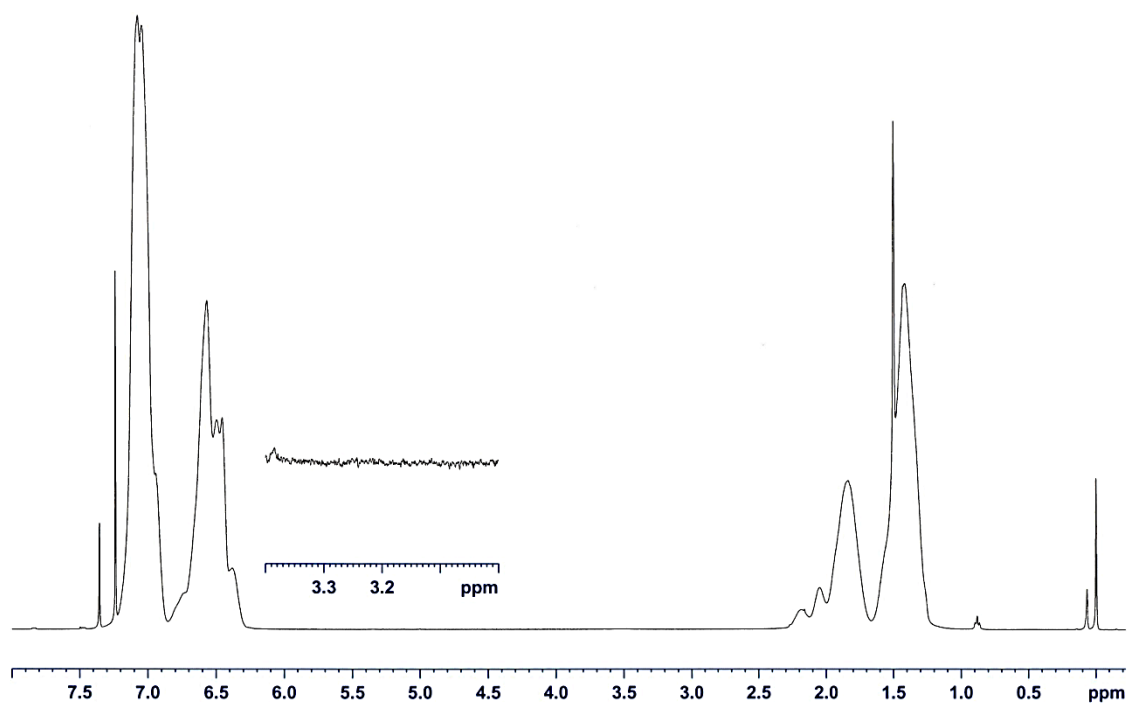


Fig. 3.2.2. (f) ¹H NMR spectrum of **PS-(COOH)₂-3**

3.3. DVB 用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤である KNaph / THF を量りとり、THF を加えて希釈し、系を $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した。DVB / THF を加え、所定時間攪拌した。すると、溶液がカルバニオン特有の暗赤色を呈し、反応の進行を確認した。続いて、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で St / THF を加えて 5 min 攪拌した。St / THF の滴下後、反応溶液はポリスチリルアニオン特有の赤橙色の呈色を示した。この間、十分に脱気して N_2 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に N_2 を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl *aq.*を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の冷 MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH を用いた再沈殿操作により精製し、目的のポリマー(**DVB-star-COOH**)を得た。

本実験では DVB と KNaph の反応時間を 10 min と 5 min でスターポリスチレンの合成を行ったのでそれぞれについて考察を行う。

・ **DVB-star-COOH-1** について

DVB と KNaph の反応時間を 10 min としスターポリスチレンの合成を行った。ポリマーの収率は 68 %であった。Fig. 3.3.(a)に GPC カーブを示す。GPC カーブの分子量分布は $M_w / M_n = 1.37$ とやや広いものの、単峰性のピークを示した。GPC で求めた相対分子量は $M_n = 11100$ であった。また、MALS により求めた絶対分子量は $M_n = 12000$ であった。いずれの分子量も腕セグメントの計算分子量 $M_n = 4400$ よりも大きい。今回行った GPC 測定は、直鎖構造のポリスチレンの測定結果を基準値として分子量を求めている。ポリマーの流体力学半径が等しい場合、分岐構造のポリマーは直鎖構造のポリマーと比較して、分子鎖が高密度

に存在するため、分岐数が大きいほど分子量が大きくなる。したがって、MALS の絶対分子量が GPC の相対分子量よりも大きいと、測定したポリマーは分岐構造を有する。ゆえに今回合成したポリマーの MALS の絶対分子量が GPC の測定分子量よりも大きいため、スターポリマーの合成に成功と考えている。また、 ^1H NMR スペクトル(Fig. 3.3.(b))にはカルボキシ基隣接メチン基由来のシグナルが 3.2 ppm 付近に観察されたため、鎖末端へのカルボキシ基の導入が確認された。以上から、鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成に成功した。

・ DVB-star-COOH-2 について

DVB と KNaph の反応時間を 5 min としてスターポリスチレンの合成を行った。収率は 89 %であった。Fig. 3.3.(c)に GPC カーブを示す。得られた GPC カーブは多峰性であり、分子量分布は $M_w / M_n = 1.81$ と広く、DVB-star-COOH-1 と大きく異なる結果となった。これは、DVB と KNaph の反応時間が 5 min と非常に短かったために、多官能性アニオン開始剤の調製の際に DVB が完全に消費されず、残存したため St の成長反応時に腕セグメントに取り込まれ、未反応のビニル基と成長鎖末端のアニオンが反応してカップリング反応が起こったためであると考えられる。

DVB-star-COOH-1 と同様に MALS により求めた絶対分子量測定 $M_n = 950000$ が GPC より求めた相対分子量 $M_n = 147000$ よりも大きいことから、分岐構造のポリマーであることが分かった。しかし、網目構造に近い主鎖骨格となつていられると思われる。また、NMR 測定の結果(Fig. 3.3.(d))から鎖末端へのカルボキシ基の導入が確認された。

Table 3.3. Synthesis of **DVB-star-COOH**

Run	KNaph [mmol]	DVB [mmol]	St [mmol]	Yield [%]	$M_n \times 10^{-3}$			M_w / M_n		f ^{b)}
					arm ^{a)}	GPC	MALS	GPC	MALS	
DVB-star-COOH-1	0.56	0.21	26.2	68	4.40	11.1	12.0	1.54	2.9	2.5
DVB-star-COOH-2	0.14	0.12	14.0	89	10.4	147	950	1.81	2.2	14

a) calculated value, b) number of arms.

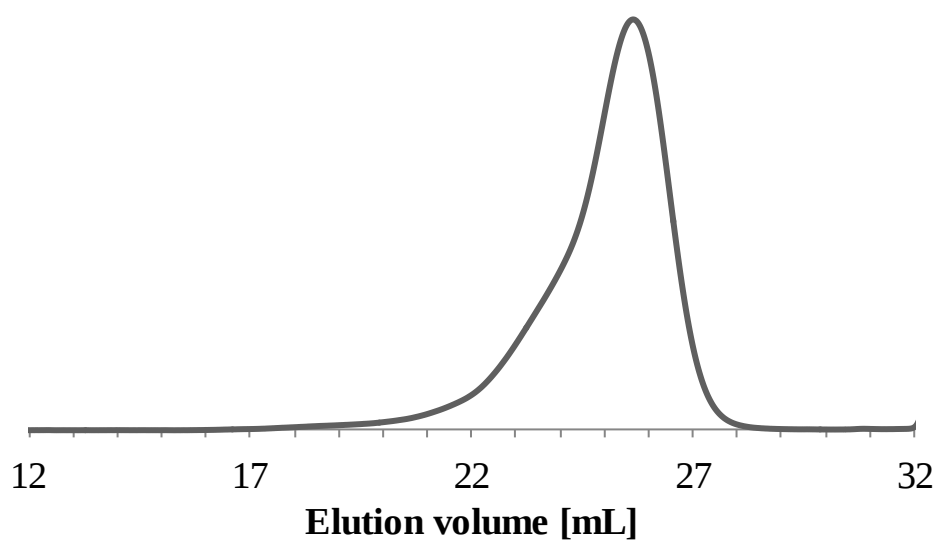


Fig. 3.3.(a) GPC curve of **DVB-star-COOH-1**

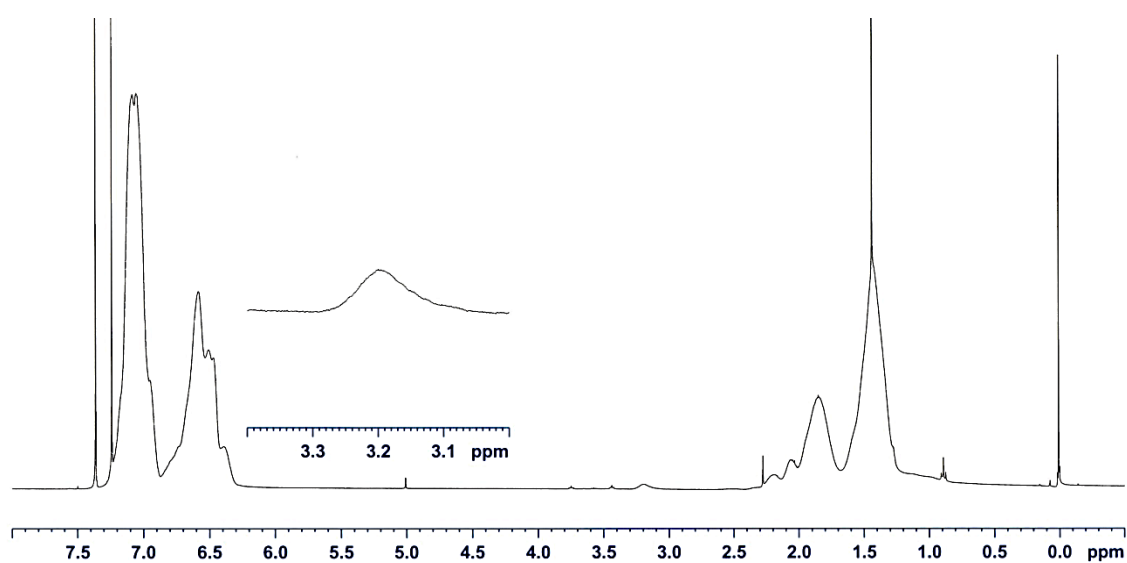


Fig. 3.3.(b) ¹H NMR spectrum of **DVB-star-COOH-1**

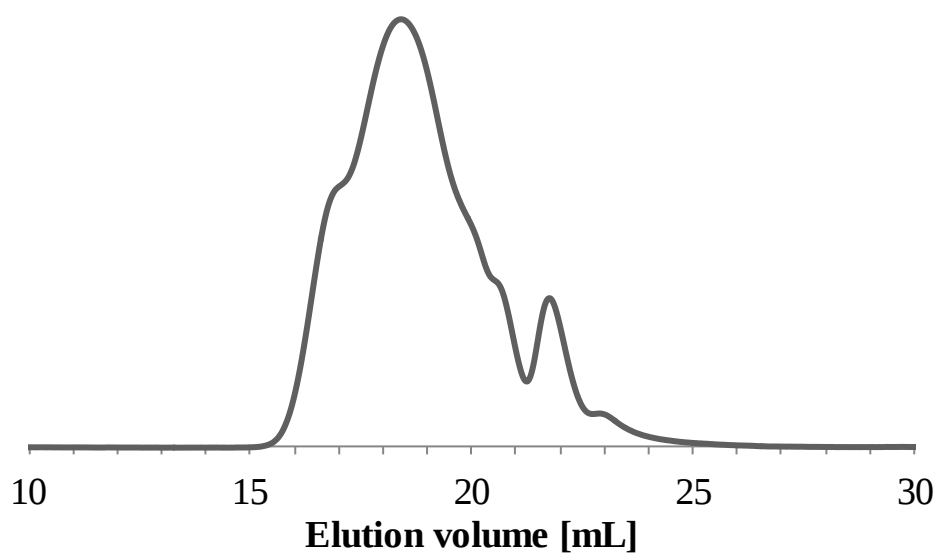


Fig. 3.3.(c) GPC curve of **DVB-star-COOH-2**

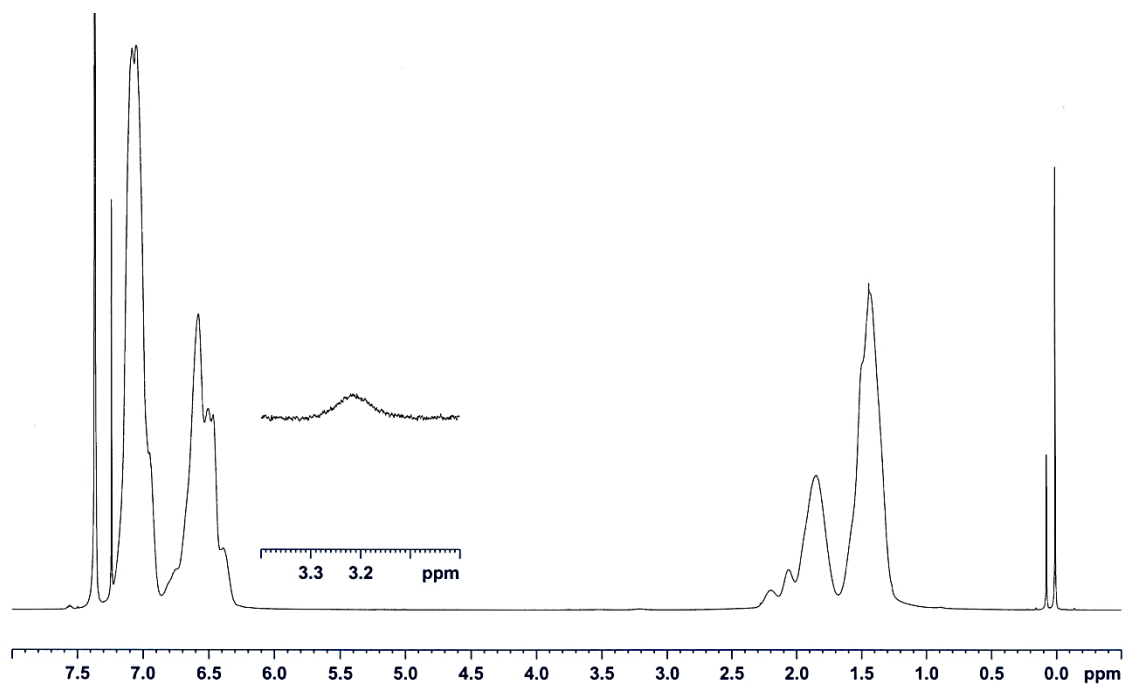


Fig. 3.3.(d) ¹H NMR spectrum of **DVB-star-COOH-2**

3.4. DIPB を用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成

高真空下、真空バルブ付き丸底フラスコに開始剤で KNaph / THF を量りとり、THF を加えて希釈し、系を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した。DIPB / THF を加え、90 min 攪拌した。すると、溶液がカルバニオン特有の暗赤色を呈したことから反応の進行を確認した。続いて、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で St / THF を加えて 15 min 攪拌した。St/THF の滴下後、反応溶液はスチリルアニオン特有の赤橙色の呈色を示した。この間、充分に脱気して Ar 置換した 300 mL ナスフラスコにドライアイスを用意しておく。先の重合溶液に Ar を導入し、ドライアイスを入れたナスフラスコに反応溶液を注ぎ込んだ。ドライアイスの発泡が止まった後、得られたポリマー溶液に少量の 2 M HCl *aq.* を加えて末端のカルボキシラートを中和した。この溶液を大過剰の MeOH に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。さらに THF / MeOH を用いた再沈殿を行い、白色粉末の目的のポリマー(DIPB-star-COOH) を 3.96 g、粗収率 108 % で得た。

Fig. 3.4.(a)に得られたポリマーの GPC カーブを示す。3つのピークが観察され、各ピークの実測分子量は $M_n = 178000, 123000, 60200$ と、いずれも腕セグメントの計算分子量 $M_n = 33000$ よりも大きい。このことから、単一分子中の複数の活性点から重合反応が進行したことが分かる。したがって、スターポリマーの合成に成功したと考えている。各ピークの分子量分布は $M_w / M_n = 1.03, 1.01, 1.04$ といずれも狭く、全体の分子量分布は $M_w / M_n = 1.11$ であり、DVB 用いた場合 ($M_w / M_n = 1.37, 1.81$)と比較して狭い値となった。これは、DIPB は α 位にメチル基が存在するため、メチル基の立体障害によって成長反応が DVB と比べて遅いと考えられる。したがって、多感応性アニオン開始剤のアニオン種の数分布が狭くなるために、腕セグメントの本数の揃ったスターポリマーが得られる。

以上から DIPB を用いた多官能性アニオン開始剤を用いて得られたスターポリマーはDVBを用いた場合と比較して分岐数の制御が簡便であることが分かった。また、 ^1H NMR 測定の結果からカルボキシ基隣接メチン基($-\text{CH}(\text{Ph})-\text{COOH}$) 由来のシグナルが 3.2 ppm 付近に観察され、鎖末端へのカルボキシ基の導入が確認された。以上から、鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成に成功したと考えている。

Table 3.4. Synthesis of **DIPB-star-COOH**

Run	KNaph [mmol]	DIPB [mmol]	St [mmol]	Yield [%]	$\frac{M_n \times 10^{-3}}{\text{arm}^b)}$	GPC	M_w / M_n	f ^{c)}
DIPB-star-COOH	0.11	0.17	34.9	108 ^{a)}	33.0	131	1.11	4.0

a) Crude, b) calculated value, c) number of arms.

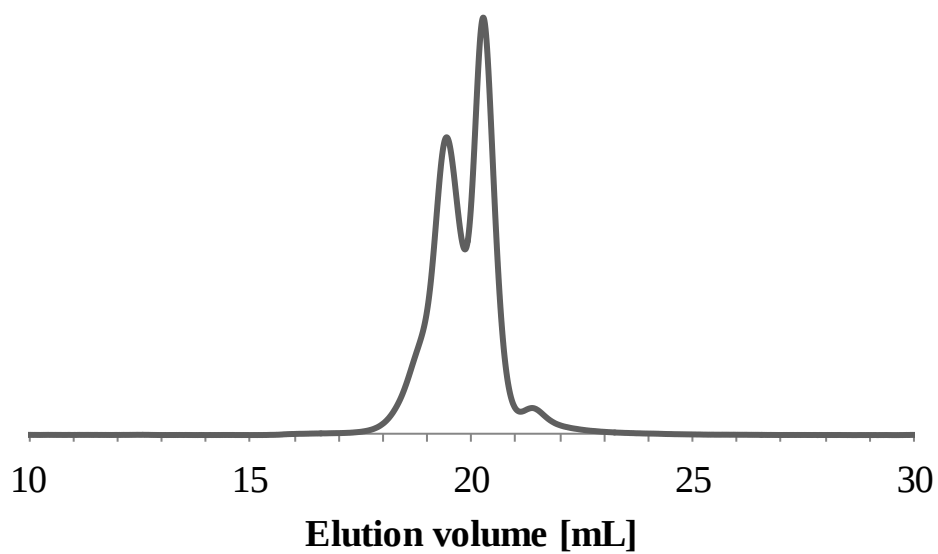


Fig. 3.4.(a) GPC curve of **DIPB-star-COOH**

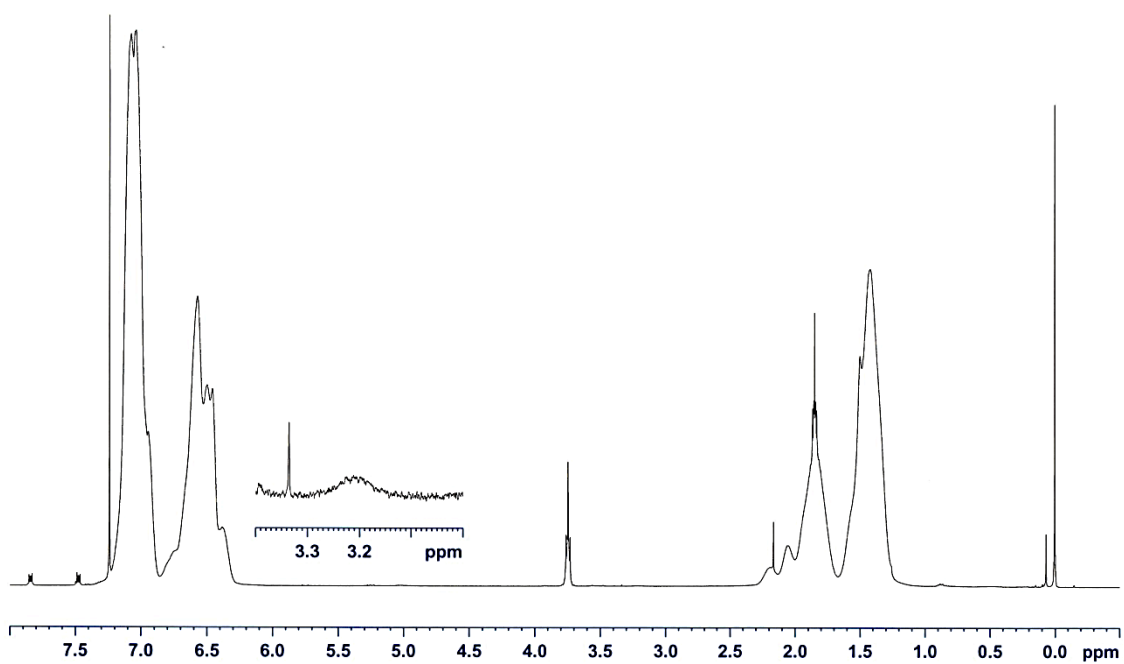


Fig. 3.4.(b) ^1H NMR spectrum of **DIPB-star-COOH**

3.5. まとめ

本章ではリビングポリスチレンと CO_2 との定量的な反応を用いた鎖末端カルボキシ化ポリスチレンの合成について検討した。 ^1H NMR と GPC 測定の結果より、片末端カルボキシ化ポリスチレン、両末端カルボキシ化ポリスチレンの合成に成功した。但し、目的とするポリスチレンの分子量が大きい系($M_n > 100000$)においては、用いる開始剤の物質量が少量となるため、モノマー添加時に併発する開始剤の失活を防ぐことが困難であり、計算分子量と比較して大きな分子量を持つポリマーが生成する傾向があった。

さらに、ジビニル化合物とカリウムナフタレンの反応で調製した多官能性アニオン開始剤を用いた鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成について検討した。DVB と DIPB の二種類のジビニル化合物を用いてスターポリマーの合成を行い、反応性の比較を行った。DIPB を用いて合成したスターポリマーは DVB を用いた系と比較して、狭い分子量分布を示した。これは DIPB の成長反応は α 位の立体障害により、DVB と比較して遅いと考えられる。したがって、DIPB を用いた系は多感応性アニオン開始剤のアニオン種の数制御が簡便であるため、分子量分布の狭いスターポリマーが得られると思われる。

また、DIPB と DVB のいずれのジビニル化合物を用いた系についても鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成に成功した。

第4章 接着性評価

4.1. はじめに

接着とは主に組成の異なる材料同士を一体化する操作であり、接合界面での分子の相互作用や結合によって起こる。接着はその実用性の高さから、古くから研究が行われている。しかし、純粋な接着力の測定が困難であることや剥離過程の再現性が低いこと、分子組成や界面状態等の接着に関与する因子が多いことから接着現象が起こる正確な原因は明らかになっていない。

現在、接着現象の過程を説明する有力な説として次の3点が挙げられる⁶。

1) アンカー効果説

被接着材料界面に液状モノマーを塗布し、界面で重合を行い、界面の微細な凹凸に生成したポリマーが入り込み、引っ掛かりを形成することで接着が起こる。

2) 化学結合説

被接着材料中の官能基が界面で反応し、共有結合を形成することで接着が起こる。

3) 物理的相互作用説

被接着材料中の官能基が水素結合やイオン結合等の弱い結合を形成することで接着が起こる。

したがって、1) アンカー効果、2) 化学結合、3) 物理的相互作用、のいずれかが発現するように分子設計を行うことで接着性材料の開発が可能である。

また、接着性材料は接着力を発現する過程で化学変化を伴うか否かで反応型と非反応型に分けられる。アンカー効果と化学結合による接着は接着過程で重合や官能基同士のカップリング反応を伴うため、反応型となる。一方、物理的相互作用による接着は接着界面に相互作用を起こす官能基が濃縮すればよいいため化学反応を伴わず、非反応型となる。反応型の接着材料は新しく化学結合を形成するため、強力な接着力を期待できるが、接着層自体が必要以上に固くなってしまい、材料の柔軟性を損なってしまう可能性がある。さらには、反応に時間を要するため養生時間が長くなるといった欠点がある。対して非反応型は、接着に起因する結合が水素結合等であるため、接着界面の著しい硬化が起こらずに被接着材料本来の加工性の保持が可能である。

具体的に非反応型接着材料に用いられている官能基は、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エステル結合、カルボニル基等の極性官能基である。極性官能基間で形成した水素結合によって接着力を発現する。特に近年ではイガイ類の接着性タンパク質(MAPs)に注目が集まり、その接着過程の解明と応用についての研究が盛んに行われている。MAPsの接着は分子中のカテコール基の水素結合によるものであり、最近の研究では MAPs を模した生分解性と生体適合性を有する接着性高分子の合成に成功し、ウシ心膜に対して従来の医療用接着剤を上回る接着力を示したとの結果が得られている¹⁴。

また、接着材料分子中の極性官能基濃度と接着力には相関性があり、一般に官能基濃度の増加に伴い、接着力は向上する。分子中にカルボキシ基を有するポリマーのセルロースに対する接着力はカルボキシ基の濃度の増加とともに高くなり、吸着式と同様の相関となることが知られている。したがって、非反応型高分子接着材料の設計を行う際には極性官能基濃度を高くすることが重要である。

本章では、鎖末端官能基化ポリマーの更なる展開として接着分野に注目した。代表的な極性ポリマーである PET との自己接着性を示す新規材料として前章で合成した鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンを用いた、接着性評価を行う。鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンに加え、片末端カルボキシ化ポリスチレンと両末端カルボキシ化ポリスチレンについて PET との接着性評価を行い、鎖末端のカルボキシ基濃度と接着性の相関について考察する。

4.2. 接着性評価

前章で合成したポリマーのフィルムと市販の PET フィルムを熱圧着させて試験サンプルを作製した。このサンプルを用いて引張試験を行い、剥離時に発生した荷重を測定した。

今回の測定では試験サンプル作成時に圧着圧力を 0.1 MPa と 1 MPa の異なる条件に設定して行った。尚、試験の性質上、測定毎に荷重の値にばらつきがあるため、コントロールして末端未変性の直鎖状ポリスチレン(APS)の結果を基準値として各サンプルの実測値を評価する。

・ DVB-star-COOH と APS の比較

合成した鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンと APS の引張試験を行った。0.1 MPa で圧着したサンプルを用いた。Fig. 4.2.(a)に結果を示す。今回合成した **DVB-star-COOH** の引張荷重の平均値(33.4 mN, 45.7 mN)はいずれも APS(126 mN)よりも低い値となった。これはサンプルに用いた **DVB-star-COOH** のフィルムの強度によるものであると推定している。すなわち、ポリスチレンの強度は分子量の増加とともに高くなり、十分な強度を発現するには分子量 $M_w = 70000$ 以上が望ましいとされる。これは、高分子鎖同士の絡み合いによる疑似架橋が強度に影響を与え始める分子量だとされている。今回合成した **DVB-star-COOH-1** は分子量 $M_w = 17100$ と比較的、低分子量である。**DVB-star-COOH-2** は分子量が $M_w = 26500$ と大きいものの、腕セグメントの計算分子量は $M_n = 10400$ であるために分子間で十分な絡み合いが起らなかったものと思われる。したがって合成したいずれのポリマーも接着層自身の強度が足

りずに接着界面で破壊が起こらずに、接着層内部で破壊が起こったため、低い引張荷重を示したものと考えられる。

・ **PS-(COOH)₂** と APS の比較

合成した両末端カルボキシ化ポリスチレンと APS の引張試験を行った。0.1 MPa で圧着したサンプルを用いた。Fig. 4.2.(b)に結果を示す。**PS-(COOH)₂-1** と APS の引張荷重の平均値(0.365 mN, 0.466 mN)は同様の値となった。一方で **PS-(COOH)₂-2** は 1.55 mN と他のポリマーと比較して大きな値となった。これは鎖末端のカルボキシ基の有無によるものだと考えられる。**PS-(COOH)₂-1** は NMR でカルボキシ基の存在が確認されず、鎖末端にカルボキシ基が導入されていない可能性がある。したがって、APS と同様の結果となったと思われる。対して、**PS-(COOH)₂-2** は鎖末端にカルボキシ基の存在が確認できたため、カルボキシ基の効果によって PET との接着性が向上したものと思われる。

・ 末端基数についての比較

末端基数の比較のため、**PS-COOH**、**PS-(COOH)₂-3**、**DIPB-star-COOH** の引張試験を行った。1 MPa で圧着したサンプルを用いた。直鎖状ポリマーの場合、鎖末端へのカルボキシ基の導入の有無によらず、同様の引張荷重(1.86, 1.96, 2.02 mN)を示した。**PS-COOH** は片末端のみカルボキシ基を導入しているために末端基効果が低かったことが一因であると考えられる。また、分子量は $M_w = 50200$ であり、**DVB-star-COOH** と同様、接着層の強度が不足したために接着力が向上しなかったものと考察している。**PS-(COOH)₂** に関しては **PS-(COOH)₂-1** と同様、NMR でカルボキシ基の存在が確認されず、鎖末端にカルボキシ基が導入されていないあるいは、ごく一部のポリマーのみにカルボキシ基が導入されていると

思われる。よって、カルボキシ基の効果が発現せずに末端未変性の APS と同様の結果となったと考えられる。

一方で **DIPB-star-COOH** の引張荷重の平均値(6.26 mN)は高い値を示した。これは分子量 $M_w = 145000$ 、腕セグメントの計算分子量 $M_n = 33000$ と高く接着層の強度が十分であったこととポリマー1分子の鎖末端濃度が高いため、カルボキシ基由来の接着性が発現したものと考えられる。また、**DIPB-star-COOH** の3回目の引張荷重の値(13.2 mN)が非常に高い値となった。これは、ポリマーサンプルと PET 樹脂の界面でカルボキシ基が他のサンプルよりも高濃度に濃縮し、カルボキシ基による接着性向上がより効果的に発現したためであると現在のところ推定している。

4.2.(a) Tensile test of **DVB-star-COOH**

Run	$M_{n,am} \times 10^{-3}$ a)	$M_w \times 10^{-3}$	Applied force [mN]					
			①	②	③	④	⑤	⑥ average
DVB-star-COOH-1	4.40	17.1	37.5	46.8	16.0	37.2	-	- 34.4
DVB-star-COOH-2	10.4	265	81.3	40.4	30.9	38.7	37.3	- 45.7
APS	-	231	157	131	123	92.7	125	- 126

a) calculated value.

Fig. 4.2.(b) Tensile test of **PS-(COOH)₂**

Run	$M_w \times 10^{-3}$	Applied force [mN]					
		①	②	③	④	⑤	⑥ average
PS-(COOH)₂-1	317	0.453	0.354	0.196	0.365	-	- 0.365
PS-(COOH)₂-2	82.8	0.152	0.765	0.427	0.250	4.09	3.66 1.55
APS	231	0.150	0.583	0.370	0.541	0.687	- 0.466

Fig. 4.2.(c) Tensile test of end-carboxylated polystyrenes

Run	$M_{n,arm} \times 10^{-3}$ a)	$M_w \times 10^{-3}$	Applied force [mN]					average
			①	②	③	④	⑤	
PS-COOH	-	50.2	2.07	1.94	1.33	1.48	2.49	1.86
PS-(COOH)₂-3	-	206	1.96	2.64	1.23	2.05	1.90	1.96
DIPB-star-COOH	33.0	145	6.23	2.72	13.2	7.45	1.72	6.26
APS	-	231	1.27	1.45	2.67	1.92	2.80	2.02

a) calculated value.

4.3. まとめ

本章では鎖末端カルボキシ化ポリスチレンの新規用途の開拓として、PET との接着性の評価を行った。十分な接着力を得るためには、高い接着層強度が要求されることを明らかにした。鎖末端に導入されたカルボキシ基は PET との接着性の向上に効果的であり、鎖末端濃度の増加によって接着力は高くなった。したがって、高い接着力を発現するためには接着層強度を保持しつつ、分子中の極性官能基濃度を高くする必要がある。このような要求を実現するために、鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンは有用であることを示した。

また、鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンは直鎖状の鎖末端カルボキシ化ポリスチレンと異なり、非常に高い接着力を示したサンプルが存在した。これは、接着層界面にカルボキシ基が高濃度に濃縮したために、カルボキシ基による接着力の向上が効果的に発現したためであると考えられる。このことから、接着界面に効率よくカルボキシ基を配向させることで更なる接着力の向上が期待される。

第5章 結言

PET と接着性を示す新規材料として、鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成し、接着性評価を行った。

鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンは合成経路を簡略化するために KNaph とジビニル化合物で調製した多官能性アニオン開始剤を用いて styrene のリビングアニオン重合を行った。生成したスター型ポリスチリルアニオンと CO_2 を反応させることで、鎖末端にカルボキシ基の導入を行った。DVB と DIPB の 2 種類のジビニル化合物を用いた系で合成を行い、いずれも鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成に成功した。DVB と比較して、DIPB を用いた系の方が重合制御は簡便であった。

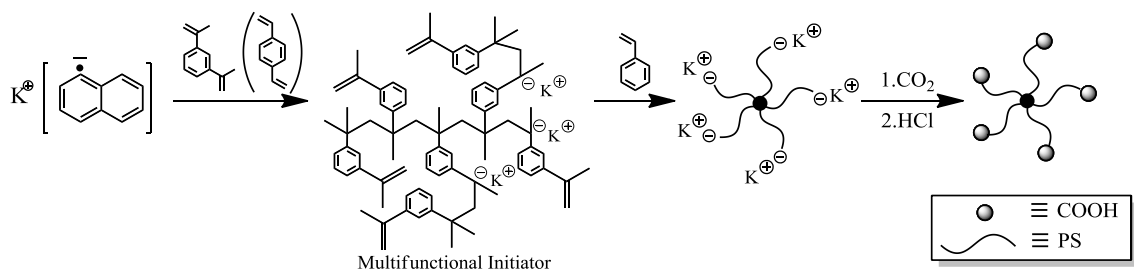


Fig. 5. Synthesis of star-shaped polystyrene with carboxylic acid end-groups by SCVP initiated with 1,3-diisopropenylbenzene

合成した鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの PET への接着性評価を行った。鎖末端未変性ポリスチレン、片末端、および両末端カルボキシ化ポリスチレンとの比較結果、鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンが最も高い接着力を示した。これは高分子量、且つ単一分子当たりの鎖末端カルボキシ基濃度

が高いため、接着層強度の保持とカルボキシ基による極性ポリマーとの親和性の向上の両立がしたためと考えられる。

参考文献

- [1] A. Hirao, M. Hayashi, N. Haraguchi, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1171-1184.
- [2] R. P. Quirk, T. Lynch, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1206-1212.
- [3] R. P. Quirk, Q. Zhuo, S. H. jang, Y. Lee, G. Lizarrage, In Applications of Anionic Polymerization Reserch: ACS Symposium Series **1998**, 1-27.
- [4] C. A. Orr, J. J. Cernohous, P. Guegan, A. Hirao, H. K. Jeon, C. W. Macosko, *Polymer* **2001**, *42*, 8171-8178.
- [5] T. D. Jones, J. S. Schulze, C. W. Macosko, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7212-7219.
- [6] 荒井 溪吉, 接着 理論と応用, 接着科学委員会, **1959**.
- [7] A. D. McLaren, *Symposium on Adhesives*, Cleveland **1952**.
- [8] Nikos Hadjichristidis, Marinos Pitsikalis, Stergios Pispas, Hermis Iatrou, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747-3792.
- [9] R. P. Quirk, Y. Tsai, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8016-8025.
- [10] D. Baskaran, *Polymer* **2003**, *44*, 2213-2220.
- [11] D. Baskaran, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1569-1575
- [12] P. Lutz, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 1051-1060.
- [13] G. J. Summers, R. P. Quirk, *Polym. Int.* **1996**, *40*, 79-86.
- [14] J. L. Murphy, L. Vollenweider, F. Xu, and B. P. Lee, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2976-2984.