

N-6

## グリセリン骨格を用いた新規高分子化合物の合成 Synthesis of New Polymeric Compounds with Glycerin Skeleton

○高田真麻<sup>1</sup>, 佐々木大輔<sup>2</sup>, 星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>  
Martha Takada<sup>1</sup>, Daisuke Sasaki<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>

Abstract: In recent years, there is an increasing demand for biodiesel. The effective utilization of glycerin as a byproduct has been studied. However, there is no report of the polymer material with the glycerin skeleton. We focused the star-shaped polymer having different properties from the linear polymer. In this study, we attempted polymerization of new polymeric compounds by atom transfer radical polymerization using mono-glycerin, di-glycerin and tetra-glycerin initiators.

### 1. 緒言

高分子合成化学の進展により、分子構造を精密に制御した星型高分子や多分岐高分子が数多く合成され、その特徴が線状高分子とは全く異なることが明らかになってきた。多分岐高分子は直鎖状の高分子に比べて粘度が低く、末端の官能基数が多いため、その末端基を修飾することによって触媒能など様々な機能をもたせることができるという利点があり、近年では非相溶なセグメントから成る複雑な構造を持つ星型高分子の合成などが数多く報告されている。

近年、地球温暖化対策や資源循環型社会の構築に向けバイオディーゼル(BDF)を軽油の代替燃料に使用する取り組みが増えている。廃食用油から BDF を製造する際に、約 15~20%の副生成物グリセリンが発生するが、ほとんど廃棄物として扱われており、リサイクルを含めた処理が課題である。副生成物グリセリンの有効利用法は現在検討されているが、グリセリン骨格を利用した高分子材料への検討は報告されていない。

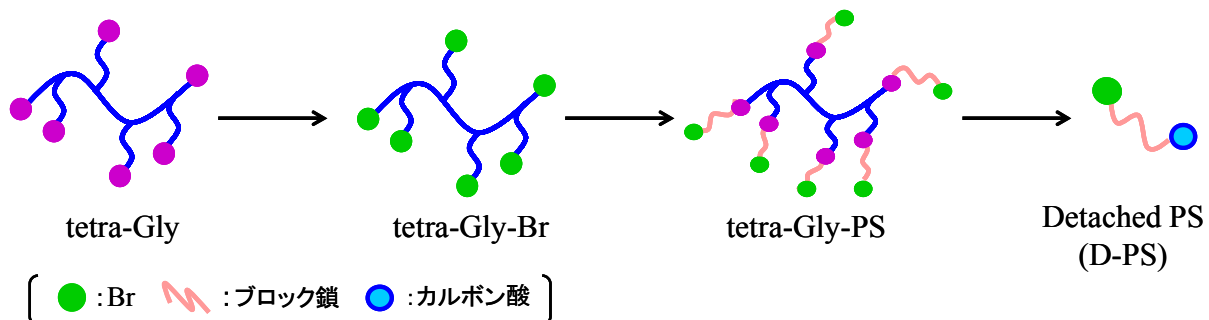
ポリスチレン(PS)は、大量生産されているポリマーであり他の汎用樹脂に比べ加工領域が広く押出成形、発泡成形、射出成形、ブロー成形等幅広い加工方法に適応し、その用途は食品容器、家電部品、建材など広範囲に及んでいる。押出、発泡、ブロー成形等の工程の中で欠かすことのできない延伸工程で分岐構造を有する樹脂が好適であることが知られており、種々の分岐構造の導入が検討されてきた。<sup>[1]</sup>

そこで、本研究では開始点の数の異なった 3 種類のグリセリン(モノグリセリン、ジグリセリン及びテトラグリセリン)を開始剤に利用した原子移動ラジカル重合(ATRP)により新規高分子化合物の重合を試みた。

### 2. 実験方法

市販テトラグリセリン(tetra-Gly)をトルエン溶媒中、触媒として *p*-トルエンスルホン酸を用いた 2-ブロモイソ酪酸とのフィッシャーエステル化によって ATRP 開始点である末端に臭素基を導入した tetra-Gly-Br を得た。tetra-Gly-Br をマクロ開始剤としてモノマーにスチレンを用いた ATRP はトルエン溶媒中、触媒系として CuBr と 2,2'-ビピリジル(bpy)をシュレンク管に仕込み、窒素雰囲気下にて 80°C で 24 時間で行った。反応終了後、重合溶液をメタノールに滴下して再沈殿精製し、沈殿物を減圧乾燥し、tetra-Gly-PS を得た。この tetra-Gly-PS をメタノール-THF 中、水酸化カリウム存在下、80°C で加熱して加水分解し、分離したスチレンブロック鎖(D-PS)を回収した。

市販モノグリセリン(mono-Gly)及びジグリセリン(di-Gly)でも同様の方法で実験を行った。



Scheme.1 Synthesis of tetra-Gly-PS copolymer by ATRP of styrene with tetra-Gly macroinitiator and hydrolysis of tetra-Gly-PS.

1 : 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U.    2 : 三栄興業, San-ei Kogyo Corp

3 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

Table 1 molecular characteristic of the resulting polymer

Sample	Number of initiating points	Gly-PS <sup>(a)</sup>		D-PS <sup>(a)</sup>		$g^{(b)}$	$g^{* (c)}$	$T_g^{(d)}$	
		$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$			Gly-PS	D-PS
Mono-Gly	3	22.0	1.3	10.2	1.2	0.72	0.85	99.1	93.9
Di-Gly	4	23.1	1.3	8.8	1.2	0.66	0.76	96.7	93.9
Tetra-Gly	6	21.4	1.1	5.4	1.1	0.65	0.63	92.4	93.3

(a) Estimated by GPC (THF) based on monodisperse PS standard, (b)  $g = M_{w, Gly-PS} / (M_{w, D-PS} \times \text{number of initiating points})$   
 (c)  $g^*$ : Reported by Douglas et al.<sup>[2]</sup>, (d) Determined by DSC

3. 結果・考察

Fig. 1 に tetra-Gly, tetra-Gly-Br 及び tetra-Gly-PS の IR スペクトルを示す. tetra-Gly では第一級アルコールの O-H 間の伸縮振動が観測されたが, tetra-Gly-Br では消失し, 新たにエステル結合の吸収が出現した. また, tetra-Gly-PS ではフェニル基由来の吸収が出現した. IR スペクトルの結果から, tetra-Gly から tetra-Gly-PS までの合成が確認された. 同様に mono-Gly 及び di-Gly から対応する生成物の合成が確認された.

Table 1 に mono-Gly, di-Gly 及び tetra-Gly の ATRP 後と加水分解後の重量平均分子量( $M_w$ )及び分散度( $M_w/M_n$ ), 分岐パラメーター $g$ , Douglas ら<sup>[2]</sup>の報告による分岐パラメーター $g^*$ 及び DSC 測定によって求めたガラス転移温度( $T_g$ )を示す.

Fig. 2 に tetra-Gly-Br, tetra-Gly-PS 及び D-PS の GPC 曲線を示す. tetra-Gly-PS の曲線は tetra-Gly-Br より高分子量側にシフトし,  $M_w=21.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.1$  であった. D-PS は  $M_w=5.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.1$  で GPC 曲線が単峰性であることから, それぞれの開始サイトから均一にリビング重合が進行したと考えられる. また, tetra-Gly-PS の分子量は D-PS の 6 分子と tetra-Gly-Br の 1 分子に相当すると仮定すると tetra-Gly-PS の分子量は  $M_{w,calc}(M_{w,D-PS} \times 6) = 33.0 \times 10^3$  と求められ, GPC の実測値との比 ( $M_{w,tetra-Gly-PS}/M_{w,calc}$ )すなわち分岐パラメーター $g$ の値は 0.65 である. これは, Douglas ら<sup>[2]</sup>の報告した溶液中における同一分子量をもつ分岐高分子と線状高分子の固有粘度 $[\eta]$ の比( $[\eta]_{branch}/[\eta]_{linear}$ )すなわち分岐パラメーター $g^*$ は 6 本腕星型高分子の場合 0.63 と報告されており, この値とほぼ一致した. このことから, tetra-Gly-PS は tetra-Gly-Br 全ての開始サイトからスチレンのリビング重合が均一に進行した星型高分子と考えられる. Table 1 より分岐数が増えるほど分岐パラメーター $g$ が

Douglas らのした分岐パラメーター $g^*$ と一致することがわかった. これは, 分岐数が多いほど分散度が低いことから, 同一分子量でも分岐点からの分子鎖長が短く, 分子鎖が制御された星型高分子ができることを示唆している.

$T_g$ において, Gly-PS では分子量がほぼ同程度であるにも関わらず, 分岐数の増加に伴い  $T_g$ が低下した. これは, 単位体積あたりの分子鎖末端の数の増加によると考えられる. また, D-PS の  $T_g$ は分子量が著しく変化しているにも関わらず, いずれも 93°C程度を示した. これは, 加水分解時に生じた末端カルボキシル基の水素結合によって高分子鎖の分子運動が抑制されたことに起因すると考えられる.

4. 参考文献

- [1] 山崎裕之, 「分岐構造を有するポリスチレンの合成と応用」, DIC Technical Review, vol.12, pp.21-27, 2006.
- [2] Jack F. Douglas et al., *Macromolecules*, **23**, 4168 (1990).

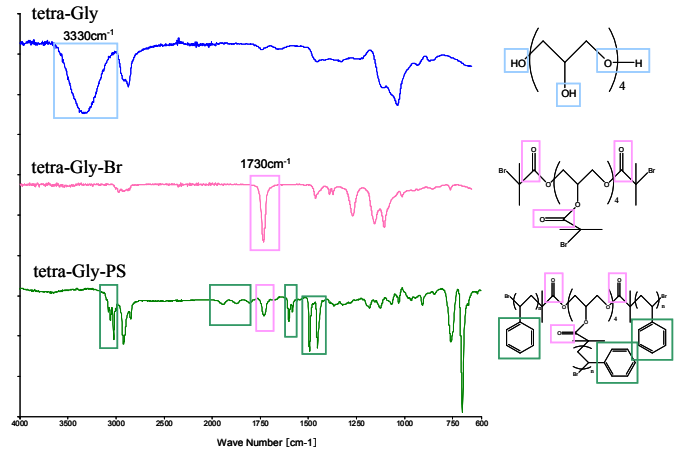


Fig.1 IR spectra of tetra-Gly, tetra-Gly-Br and tetra-Gly-PS.

- Gly-Br:  $M_w=0.94 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.1$
- Gly-PS:  $M_w=21.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.1$
- D-PS:  $M_w=5.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.1$

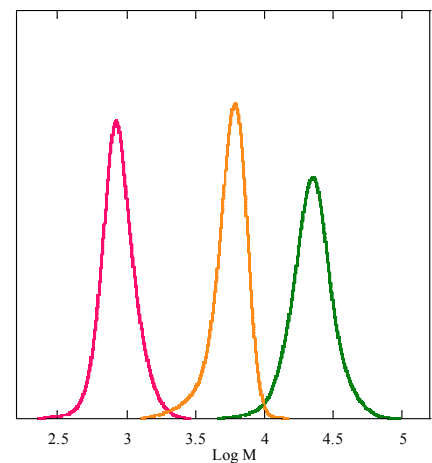


Fig. 2 GPC curves of tetra-Gly-Br, tetra-Gly-PS and D-PS.