

多分岐ポリマー系ナノハイブリッド材料の開発と応用

横澤 勉* 池原 飛之* 山田 保治** 花畑 誠*** 工藤 宏人***

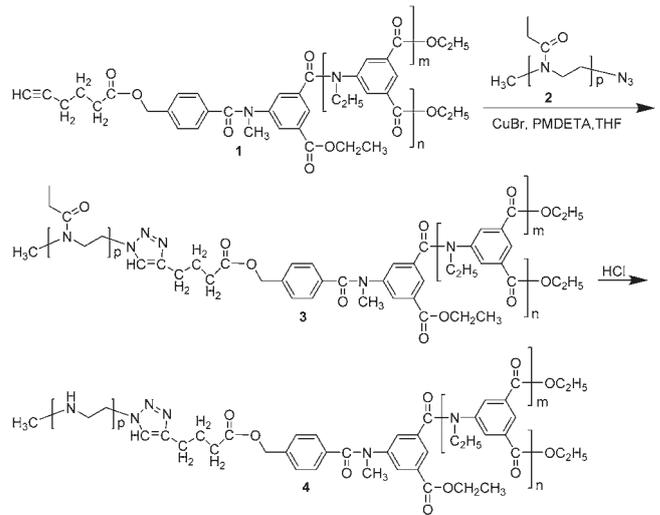
Development and Application of Nano Hybrid Materials from Hyperbranched Polymers

Tsutomu YOKOZAWA* Takayuki IKEHARA* Yasuharu YAMADA** Makoto HANABATA** Hiroto KUDO***

1. 緒言

有機成分と無機成分をナノレベルで複合化した有機-無機ナノハイブリッド材料の研究は様々な分野で注目されている。これまでにポリ(3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート)とポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)とのブロック共重合体のゾルゲル反応を塩酸存在下で行うと、ブロック共重合体の組成比によって形状の異なるシリカが得られている^[1]。一方、金らは直鎖状ポリエチレンジイミン(LPEI)の結晶表面がテトラアルコキシシランからのシリカ化の触媒となることに注目し、同一分子量のLPEIから結晶条件を変えることによって得られる様々な構造のLPEI結晶を転写して形状の異なるシリカを得ている^[2,3]。また、開始剤存在下で5-(*N*-アルキルアミノ)イソフタル酸ジエステルAB₂モノマーの連鎖縮重合を行うと、分子量と分子量分布および末端構造の制御されたハイパーブランチポリアミド(HBPA)が得られることも報告している^[4]。そのため、HBPAとLPEIとのブロック共重合体(HBPA-*b*-LPEI)が合成できれば、疎水性の高いHBPA部分が存在するため、水中と有機溶媒中でそれぞれ親水性のLPEIのホモポリマーの場合とは異なる自己組織体が形成され、形状の異なるシリカが得られると考えた。この複合シリカはHBPAが多数の空孔を持つことから分子の吸着や透過の制御が可能で高性能分離材料として応用が期待される。

昨年度までは臭化ベンジル部位を有するHBPAマクロ開始剤から2-メチル-2-オキサゾリン(MOZ)の開環重合を行った後に加水分解することで、HBPA-*b*-LPEIを合成してきた^[5,6]。しかし、HBPAマクロ開始剤を純度よく合成しないとMOZの単独重合体もブロック共重合体に含まれる問題点があった。そこで今年度は種々の重合度のHBPAとLPEIのブロック共重合体を容易に合成するために2つの成分のクリック反応を検討し、HBPA-*b*-LPEIの合成を行った(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of HBPA-*b*-LPEI via click reaction.

2. 結果と考察

まず、AB₂モノマーの連鎖縮重合を行い、末端官能基化することでアルキン末端を有するHBPA 1 ($M_n(\text{MALLS})=9100$)を得た。次に、MOZの開環重合を行った後にアジ化ナトリウムを作用させて、アジド末端のPMOZ 2 ($M_n(\text{MALLS})=4900$)を得た。得られた1と2を用いて臭化銅(I)と配位子存在下でクリック反応を行った。ホモポリマーのPMOZが水に溶ける性質を利用し、粗生成物を少量の酢酸エチルに溶かし、水に加えて、減圧下で溶液中の酢酸エチルを留去した際の析出物を回収して3a(組成比:PMOZ/HBPA=35/65)を得た。次に、組成比の異なる3を合成するために、1 ($M_n(\text{MALLS})=8300$)と2 ($M_n(\text{MALLS})=15000$)のクリック反応を行い、上記と同様の精製法を試みたが析出しなかったため、分取

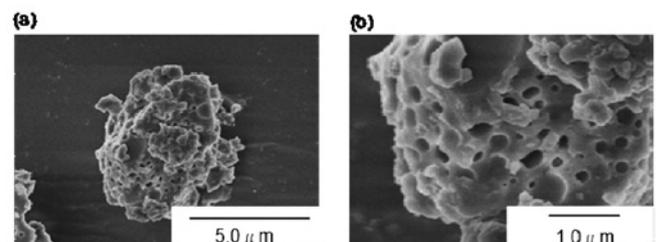


Figure 1. SEM images of self-assembled structure of 4a in H₂O.

*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering

***客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

****准教授 関西大学工学部

Associate Professor, Faculty of Engineering, Kansai University

HPLC (溶離液: クロロホルム) によって精製して, **3b** (組成比: PMOZ/HBPA=64/36) を得た.

まず, **3a** を3M 塩酸によって加水分解し, LPEI とのブロック共重合体**4a** を得た. 蒸留水を加えて加熱し, 溶解後に氷を加えて急冷し, 析出した固体を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した. その結果, 丸い穴が開いたような, 塊状の構造体が観察された (Figure 1).

これにテトラメトキシシラン (TMOS) を作用させて2時間攪拌してシリカ化し, 得られた固体の SEM 測定を行った結果, 塊状の構造体であり, ナノ構造体は観察されなかった (Figure 2).

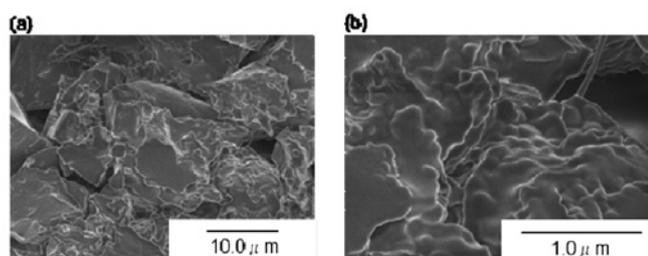


Figure 2. SEM images of (a) silica @4a and (b) magnified image from (a).

続いて, PMOZ 鎖が長いブロック共重合体**3b** も同様に3M 塩酸によって加水分解し, LPEI とのブロック共重合体**4b** とした. 蒸留水を加えて加熱し, 溶解後に氷を加えて急冷し, 析出した固体を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した. その結果, LPEI に由来すると思われる盤上の微細凝集構造物が見られた (Figure 3).

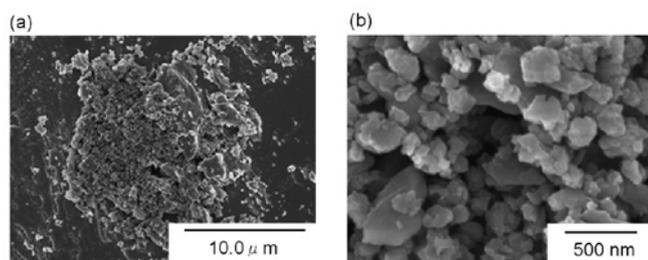


Figure 3. SEM images of self-assembled structure of 4b in H₂O.

これに TMOS を作用させて2時間攪拌してシリカ化し, 得られた固体の SEM 測定を行った結果, ネットワーク構造を有する塊状のシリカが観察された (Figure 4a). さらに拡大して観察すると球状のシリカが連なってネットワークを形成しているように見えた (Figure 4b). これは, TMOS を加えて加水分解縮合が進行すると,

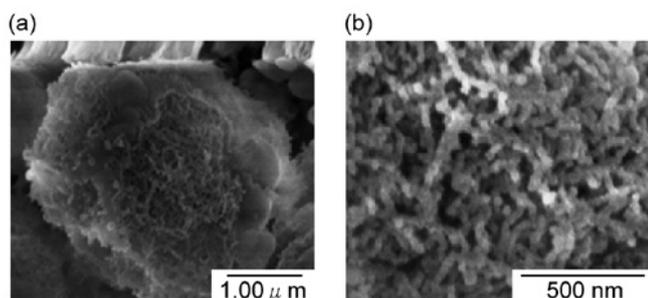


Figure 4. SEM images of (a) silica @4b and (b) magnified image from (a).

脱離成分としてメタノールが生成するため, **4b** の凝集体がメタノールによって, 徐々にほどけて球状のミセルができつつシリカ化が起こり, 球状ミセルが繋がったようなネットワーク状のシリカが形成されたと思われる.

3. 結論

クリック反応を利用して, HBPA と LPEI のそれぞれ長さの異なるブロック共重合体が容易に合成できるようになり, その自己組織化とシリカ化が検討できるようになった. その結果, ほぼ同じ分子量の HBPA セグメントに対し, 分子量の低い LPEI セグメントを持つブロック共重合体では, その自己組織体もシリカ複合体もナノ構造体は観察できなかった. 一方, 分子量の高い LPEI セグメントを持つブロック共重合体では, その自己組織体は盤上のナノ構造体が, シリカ複合体は球状シリカが連なったネットワーク状のナノ構造体が観察できた. HBPA は結晶性がないことからナノ構造体は LPEI の結晶構造に基づいていると思われる. すなわち, 疎水性の高い HBPA を多く含むブロック共重合体では LPEI の結晶化を阻害, または結晶部位を包摂してナノ構造体が観察されなかったと思われる. しかしながら, 今回は水溶液中におけるブロック共重合体の自己組織化とシリカ化を検討したことから, もう少し HBPA も溶媒和されて LPEI が結晶化できる溶媒を見出せば, このブロック共重合体に特有な自己組織体とシリカ複合体を構築できるものと思われる. 今後は HBPA を含むシリカ複合体の高性能分離材料としての応用を検討していく.

参考文献

- [1] K. Zhang, L. Gao, and Y. Chen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1800-1807.
- [2] R.-H. Jin and J.-J. Yuan, *Chem. Commun.* **2005**, 1399-1401.
- [3] R.-H. Jin and J.-J. Yuan, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 2160-2170.
- [4] Y. Ohta, S. Fujii, A. Yokoyama, T. Furuyama, M. Uchiyama, and T. Yokozawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5942-5945.
- [5] Y. Ohta, K. Sakamoto, D. Inoue, M. Saito, R.-H. Jin, and T. Yokozawa, *Polym. Prepr. Jpn.* **2015**, *64*, 1Pg007.
- [6] 柳田一樹, 平成 27 年度神奈川大学工学部物質生命化学科卒業論文.