

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*

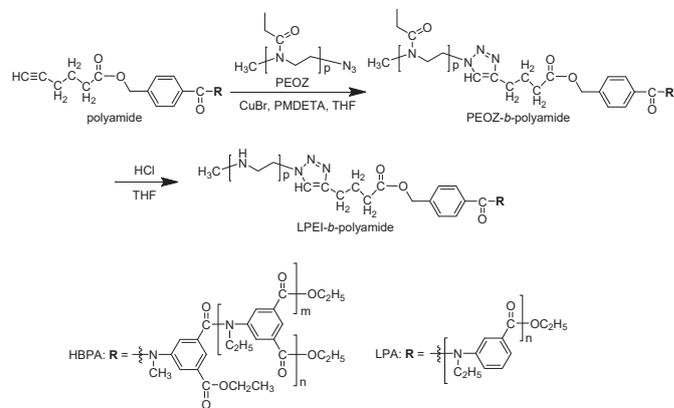
Yasuharu YAMADA** Makoto HANABATA** Hiroto KUDO***

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ched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、LPEI と HBPA とのブロック共重合体 (LPEI-*b*-HBPA) 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。

一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、LPEI-*b*-HBPA 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。そこで昨年度から種々の重合度の LPEI と HBPA 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、LPEI-*b*-HBPA の合成を行ってきた^[7]。今年度は組成比の異なる LPEI と HBPA とのブロック共重合体、および対応するリニアポリアミド (LPA) とのブロック共重合体 (LPEI-*b*-LPA) を合成し、それらを用いたシリカ化を検討した。(Scheme 1)。



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

2. 結果と考察

まず、AB₂ モノマーまたは AB モノマーの連鎖縮重合をそれぞれ行い、末端官能基化することでアルキン末端を有する HBPA ($M_n(\text{MALLS}) = 7960$, $M_w/M_n = 1.19$) および LPA ($M_n(\text{MALLS}) = 8830$, $M_w/M_n = 1.08$) を得た。次に、エチルオキサゾリン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、種々の分子量のアジド末端のポリオキサゾリン (PEOZ) を得た。得られたポリアミドと PEOZ を用いて臭化銅(I) と配位子存在下でクリック反応をそれぞれ行い、PEOZ-*b*-HBPA と PEOZ-*b*-LPA を得た (Table 1, Entries 1-4)。続いて、それらに 3 M 塩酸を作用させて加水分解し、LPEI-*b*-HBPA と LPEI-*b*-LPA を得た。それらを DMSO に溶かし、水中に滴下して自己組織化した後にテトラメトキシシランを作用させてシリカ化し、

*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

生成物の SEM を測定した。その結果、LPEI₄₂-*b*-HBPA₃₆ の場合は球状のシリカが連なってネットワーク構造を有するシリカ (Figure 1a) が、LPEI₄₂-*b*-LPA₅₀ の場合は無秩序な塊状のシリカ (Figure 1b) がそれぞれ観察された。一方、LPEI 成分の重合度を高くすると、LPEI₁₉₀-*b*-HBPA₃₆ の場合は、無秩序な塊状のシリカ (Figure 1c) が、LPEI₁₉₀-*b*-LPA₅₀ の場合は、層状構造を有するシリカ (Figure 1d) がそれぞれ観察された。LPEI₁₉₀-*b*-HBPA₃₆ は結晶性の LPEI が長いにもかかわらず秩序構造が観察できなかったのは、急速な結晶成分の凝集によるものと考え、水中にブロック共重合体の DMSO 溶液を加えるのではなく、逆にブロック共重合体の DMSO 溶液に水を加えてからシリカ化を検討した。その結果、非常に大きな、ねじれた棒状のシリカが観察された (Figure 2)。

Table 1. Synthesis of PEOZ-*b*-polyamide and LPEI-*b*-polyamide

Entry	Sample name	$M_n(\text{MALLS})^a) (M_w/M_n)^b)$		DP ^{a)}
		PEOZ	Block copolymer (PEOZ/polyamide)	
1	PEOZ ₄₂ - <i>b</i> -HBPA ₃₆	4190 (1.12)	9760 (1.12)	42/36
2	PEOZ ₁₉₀ - <i>b</i> -HBPA ₃₆	19000 (1.15)	32600 (1.10)	190/36
3	PEOZ ₄₂ - <i>b</i> -LPA ₅₀	4190 (1.12)	9690 (1.07)	42/50
4	PEOZ ₁₉₀ - <i>b</i> -LPA ₅₀	19000 (1.15)	20100 ^{b)} (1.13)	190/50

a) Determined by GPC-MALLS. b) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF).

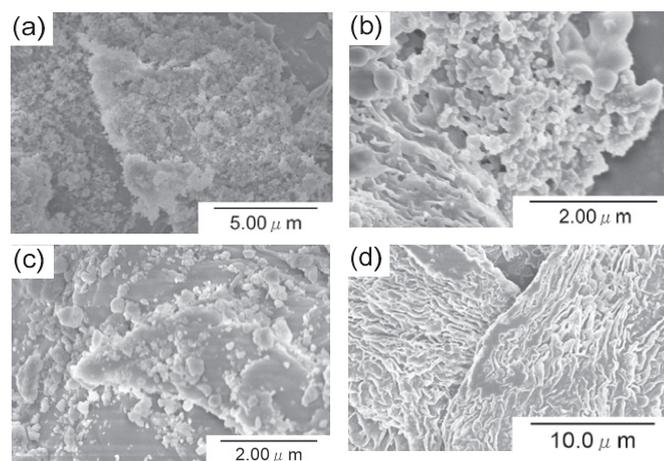


Figure 1. SEM images of (a) silica@LPEI₄₂-*b*-HBPA₃₆, (b) silica@LPEI₄₂-*b*-LPA₅₀, (c) silica@LPEI₁₉₀-*b*-HBPA₃₆, and (d) silica@LPEI₁₉₀-*b*-LPA₅₀.

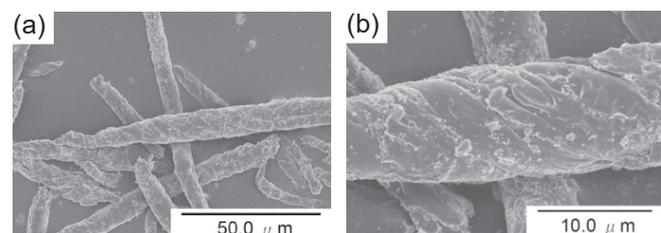


Figure 2. SEM images of (a) silica@LPEI₁₉₀-*b*-HBPA₃₆ and (b) magnified image of (a).

3. 結論

クリック反応を利用して、HBPA または LPA 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、ブロック共重合体の 1 成分がハイパーランチポリマーの場合と鎖状ポリマーの場合と比較検討できるようになった。その結果、分子量の低い LPEI セグメントと同程度の分子量のポリアミドセグメントとのブロック共重合体のシリカ複合化において、HBPA セグメントのブロック共重合体が組織化構造を与えたのに対して、LPA セグメントのブロック共重合体は無秩序の凝集体を与えた。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、逆に HBPA セグメントを持つブロック共重合体が無秩序凝集体を与え、LPA セグメントを持つブロック共重合体が層状構造のナノ構造体を与えることを明らかにした。しかしながら、これらのブロック共重合体の自己組織化は、水中にブロック共重合体の DMSO 溶液を加えて急速に沈殿させていたため自己組織化の十分な時間を与えていなかったと考え、最後の分子量の高い LPEI セグメントと HBPA セグメントとの自己組織化をポリマーの溶液中に水を加えて行ったところ、巨大な棒状の組織化体を得ることに成功した。今後はこれらのシリカ複合体の特性を明らかにしていく。

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.
- [7] 小泉知也, 平成 28 年度神奈川大学工学部物質生命化学科卒業論文.