

# 球状多分岐構造を結び目とした直鎖高分子の合成と特性

秋田大学大学院理工学研究科 松本和也

## 1. はじめに

高分子材料の力学特性は高分子鎖間の絡み合いに大きく左右される。例えば、直鎖高分子は分子鎖間の絡み合いが多いために力学特性に優れるが、多分岐高分子では絡み合いが少ないために力学物性に劣ることが知られている。また、高分子鎖間の絡み合いの度合いは、高分子の剛直性や高分子のもつ形に大きく影響される。そのため、高分子の剛直性や形を制御することにより、高分子の力学特性を制御できることが期待される。本研究では、球状多分岐構造である dendrimer を「結び目」として持つ直鎖高分子を合成し、特異な一次構造に起因する絡み合い挙動が力学特性に与える影響を検討する。長い直鎖と球状多分岐構造からなる高分子は、ある間隔で「結び目」を持ったひも状の構造を有し、これまで報告のない特異な一次構造となる。このような構造では、「結び目」の影響により、通常の直鎖高分子とは異なる絡み合い挙動および力学特性を示すことが期待される。また、「結び目」の間隔が分子の剛直性や絡み合いの度合いに大きく影響することが考えられる。本研究で得られる知見は、高分子材料の高強度化に繋がる新たなコンセプトとなることが期待される。

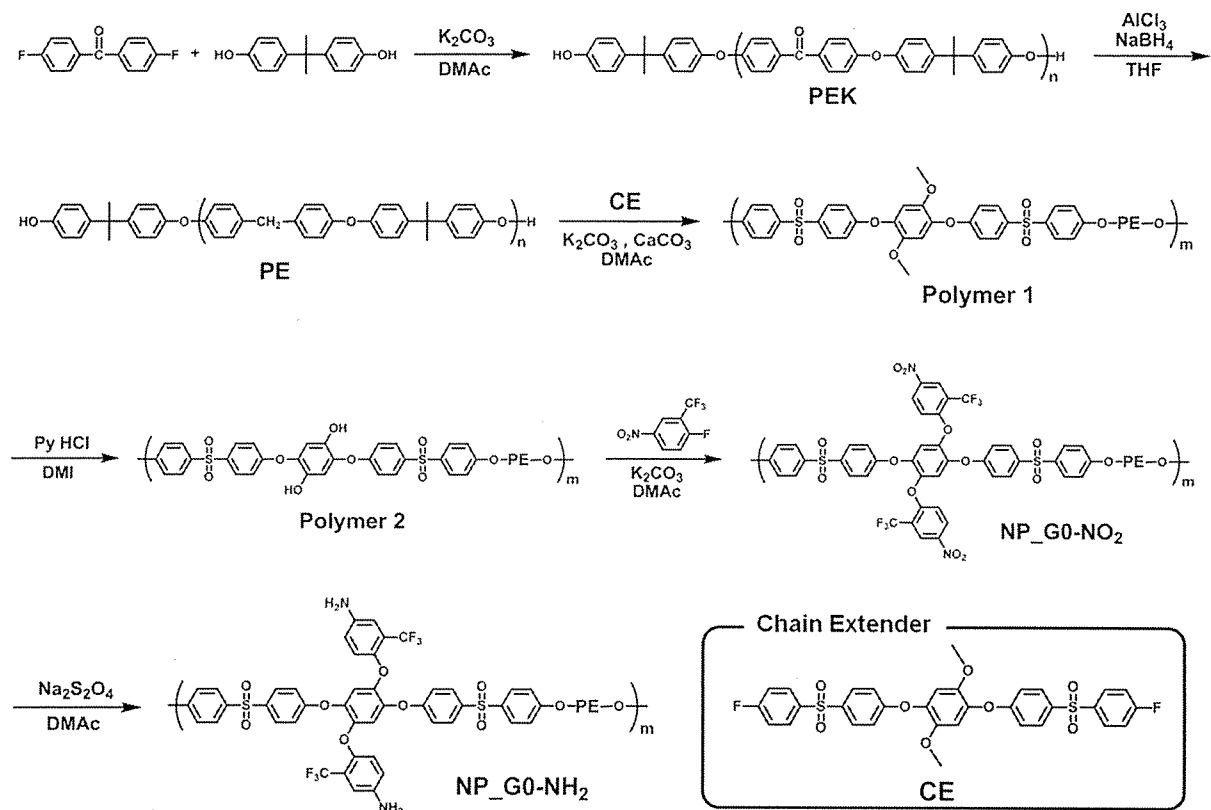
本研究では、球状多分岐構造間の間隔の異なる直鎖高分子を合成する。球状多分岐構造の間隔が狭いものでは dendronized polymer に似た構造となり、嵩高い球状多分岐構造が密に存在することにより分子鎖間の絡み合いが減少することが予想される。一方、球状多分岐構造の間隔が広い場合には、分子鎖間の絡み合いは通常の直鎖高分子と同様でありつつ、外部応力により絡み合いが解消される際には、球状多分岐構造が分子鎖に引っ掛かるために絡み合いが解消されにくくなることが予想される。このような「結び目」の引っ掛かりは疑似的な架橋点として見なすことができ、力学特性の向上に寄与する一方、溶媒に可溶で成型加工性に優れる点は化学架橋を有するゴムなどとは大きく異なる。本研究では、「結び目」である球状多分岐構造の導入による分子の剛直性や力学物性への効果を詳細に調査する。

## 2. 結果と考察

### 2-1 直鎖高分子の合成

dendrimer のコアとなるユニットを有する直鎖高分子の合成を行った (Scheme 1)。まずは、芳香族求核置換反応により分子量の異なる 2 種類のポリエーテルケトンオリゴマーを合成した。ビスフェノール A を過剰量用いることにより、末端がヒドロキシル基であるオリゴマーとした。合成したオリゴマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) は 5,500 および 12,000 であった。次に、還元反応によりオリゴマーのカルボニル基をメチレン基に変換してポリエーテルオリゴマーを得た。還元前後の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルより、カルボニル基のオルト位に由来するシグナルが完全に消失し、新たにメチレン基由来のシグナルが観測されたことから、還元反応が進行したことが確認された (Fig. 1)。合成したポリエーテルオリゴマーを鎖延長剤と反応させた後、メトキシ基の脱メチル化、2-フルオロ-5-ニトロベンゾトリフルオリドとの求核置

換反応およびニトロ基の還元反応を行うことで dendrimer のコアとなるユニットを有する直鎖高分子を得た。メトキシ基の脱メチル化反応は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいてメトキシ基のシグナルが消失したことから確認した。また、ニトロ基の還元反応の進行は、還元前後において  $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルのピークのシフトが見られたことから確認された (Fig. 2)。



Scheme 1. 直鎖高分子の合成

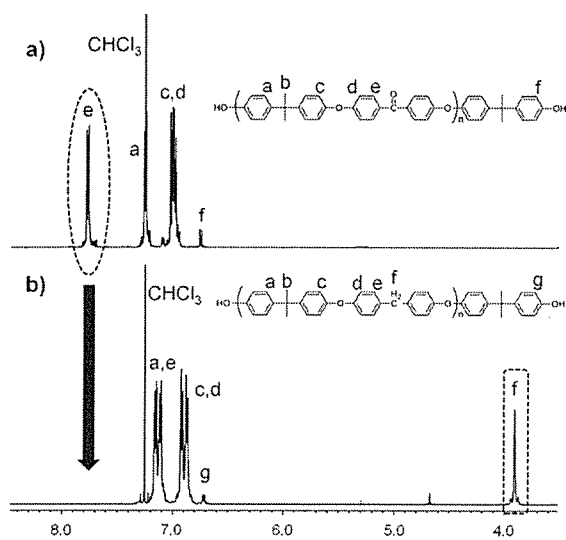


Fig. 1. オリゴマーの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

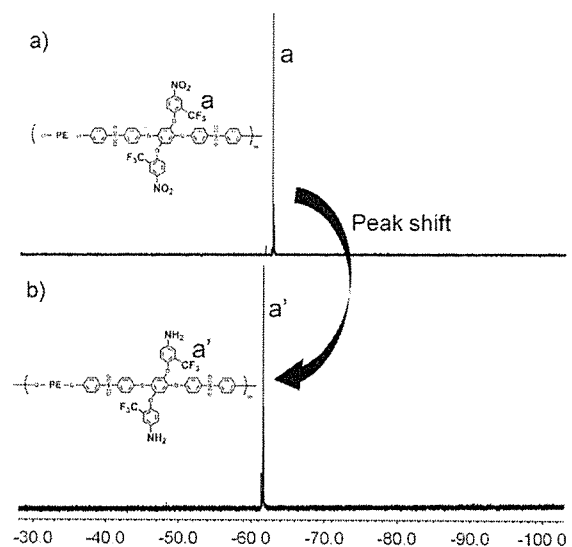
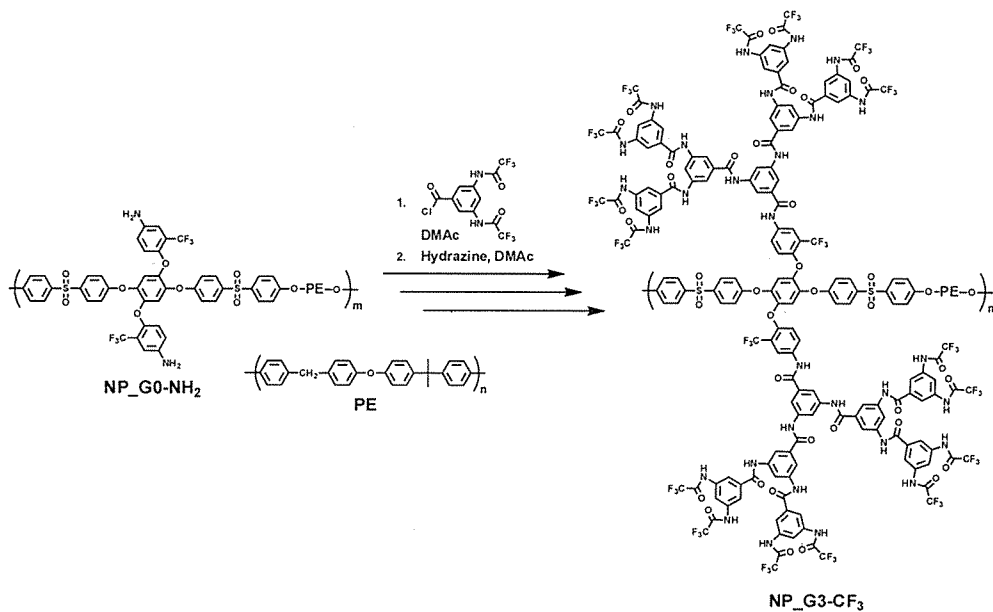


Fig. 2. 直鎖高分子の  $^{19}\text{F}$  NMR スペクトル

## 2-2 球状多分岐構造を有する直鎖高分子の合成

2-1 で合成した直鎖高分子と AB<sub>2</sub> 型分子を反応させることにより、球状多分岐構造として dendrimer を有する直鎖高分子の合成を行った (Scheme 2)。まずは、直鎖高分子上のアミノ基と AB<sub>2</sub> 型分子の酸クロリドとの縮合反応により第一世代 dendrimer を有する高分子を得た。次に、dendrimer の末端であるトリフルオロアセトアミド基をヒドラジンによりアミノ基に変換後、AB<sub>2</sub> 型分子と反応させることで dendrimer を成長させて第二世代とし、さらに同様の手順にて第三世代 dendrimer とした。得られた第三世代 dendrimer を有する直鎖高分子の <sup>19</sup>F NMR スペクトルを測定したところ、コアのトリフルオロメチル基に由来するシグナルと dendrimer 末端のトリフルオロアセトアミド基に由来するシグナルの積分強度比が 6 : 48 となり、目的とする第三世代 dendrimer を有する直鎖高分子であることが確認された (Fig. 3)。



Scheme 2. 球状多分岐構造を有する直鎖高分子の合成

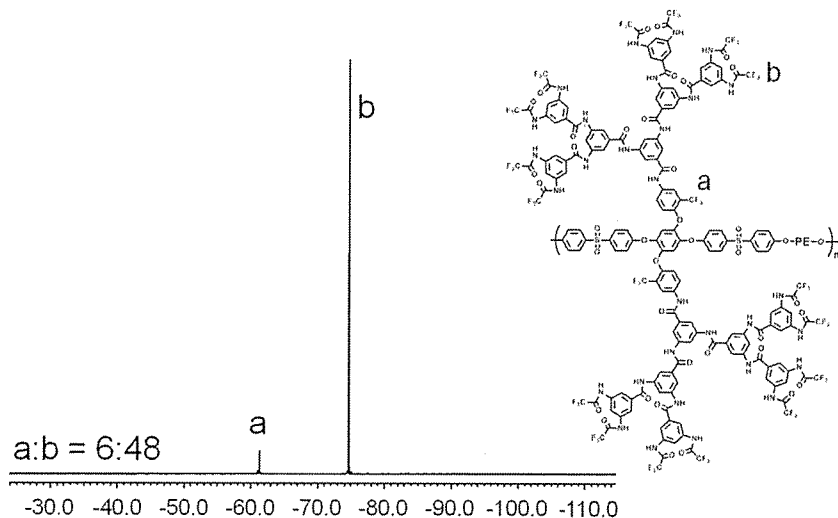


Fig. 3. 第三世代 dendrimer を有する直鎖高分子の <sup>19</sup>F NMR スペクトル

### 2-3 TEM 観察による形状の評価

2-2で合成した高分子が目的とする構造となっていることを視覚的に確認するためTEM観察を行った。末端がアミノ基である第三世代 dendroliマーを有する直鎖高分子を塩化パラジウムの塩酸水溶液に浸すことで、 dendroliマーのみをパラジウムにより染色した。観察された TEM 像を Fig. 4 に示す。染色された球状の dendroliマーが一行に並んでいる様子が観察され、目的とする構造となっていることが確認された。また、 dendroliマーの間隔は合成に用いたオリゴマーの分子量が大きいほど広くなっており、その間隔はオリゴマーの予想される長さと同じ一致を示した (Table 1)。

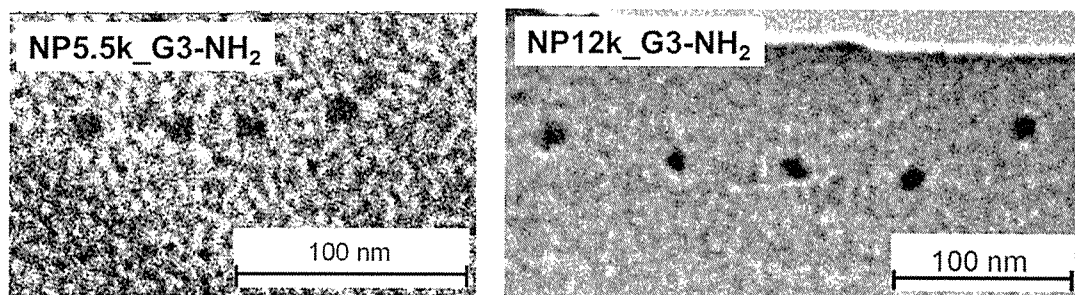


Fig. 4. 第三世代 dendroliマーを有する直鎖高分子の TEM 像

Table 1. dendroliマーサイズおよび dendroliマー間隔

Sample	$D_{den}^a$ (nm)	$D_{PE}^a$ (nm)	$D_{PE}^b$ (nm)
NP5.5k_G3-NH <sub>2</sub>	12.4±0.7	31.9±4.2	30
NP12k_G3-NH <sub>2</sub>	12.8±0.6	58.3±4.4	60

<sup>a)</sup> Determined by TEM images.

<sup>b)</sup> Calculated values from molecular modeling.

### 2-4 希薄溶液特性の評価

合成した高分子の希薄溶液中における特性を評価するため、慣性半径 ( $R_g$ ) および流体力学的半径 ( $R_h$ ) を測定した。 $R_g$  は静的光散乱測定により求め、 $R_h$  は動的光散乱測定により求めた。また、希薄溶液中における分子形態は  $R_g/R_h$  の値から評価した。一般に、 $R_g/R_h = 0.775$  では分子鎖を剛体球とみなすことができ、 $R_g/R_h = 2$  に近づくにつれて剛直な棒状分子となることが分かっている。Table 2 に示すように、 dendroliマーの間隔が狭い高分子のみ  $R_g/R_h$  の値が大きく、棒状に近い分子形態となっていることが分かる。この結果より、 dendroliマーの間隔を制御することにより、分子形態が変化することが分かった。

Table 2. 希薄溶液中における特性

Sample	$M_w$ <sup>1)</sup>	$R_g$ <sup>2)</sup> (nm)	$R_h$ <sup>3)</sup> (nm)	$R_g/R_h$
NP5.5k_G0-NH <sub>2</sub>	41300	11.4	8.2	1.39
NP5.5k_G3-CF <sub>3</sub>	105000	18.2	10.6	1.72
NP12k_G0-NH <sub>2</sub>	53700	12.6	9.1	1.38
NP12k_G3-CF <sub>3</sub>	93800	14.6	10.5	1.39

<sup>1)</sup> Determined by GPC-MALS in 0.01 M LiBr-DMAc.

<sup>2)</sup> Determined by SLS in 0.01 M LiBr-DMAc.

<sup>3)</sup> Determined by DLS in DMAc.

## 2-5 力学特性評価

デンドリマーの間隔が異なる高分子を THF に溶解させ、フィルムを作製した。得られたフィルムの引っ張り試験を行った結果を Fig. 5 および Table 3 に示す。デンドリマーの間隔が広いものは高強度、高弾性率を示したが、デンドリマーの間隔が狭いものでは強度や弾性率が低い値であり、非常に脆いフィルムであることが分かった。2-4 の分子形態の評価結果からデンドリマーの間隔が狭い高分子は棒状であり、分子鎖の絡み合いが起こりにくいことが想定されるが、力学特性の結果はこれを支持するものであった。

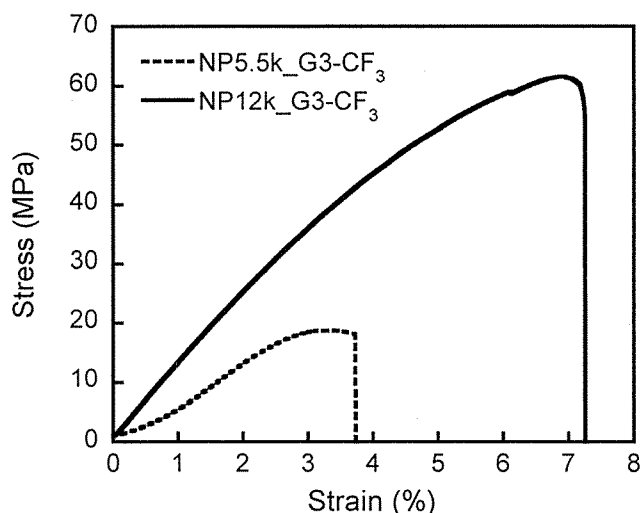


Fig. 5. 応力ひずみ曲線

Table 3. 力学特性評価結果

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile Modulus (MPa)
NP5.5k_G3-CF <sub>3</sub>	18.5±1.6	3.38±0.8	894±47
NP12k_G3-CF <sub>3</sub>	68.0±4.8	6.95±1.0	1361±41

## 3. 総括

本研究では、球状多分岐構造としてデンドリマーを有する直鎖高分子の合成を行った。得られた高分子の分子形態や力学特性はデンドリマーの間隔に大きく依存し、デンドリマーの間隔が狭いものでは分子鎖は棒状となり、絡み合いが起こりにくくなった結果、力学特性の低下が見られた。本研究において、デンドリマーの間隔が広いものでは通常の直鎖高分子と同等の力学特性を示したが、さらに間隔が広いものでは絡み合いが解消されにくい構造となり、力学特性が向上するのではないかと想定している。今後、さらにデンドリマー間隔の広い高分子の合成とその評価を行っていく。