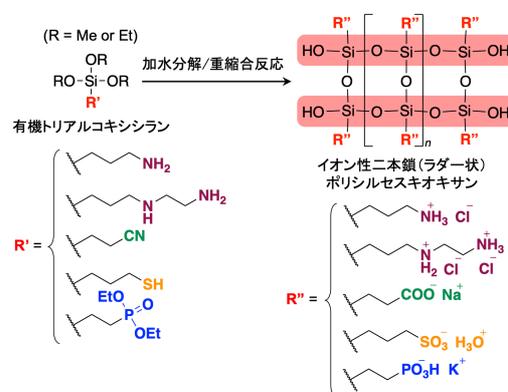


ラダー状無機高分子の新展開

鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系
金子 芳郎
ykaneko@eng.kagoshima-u.ac.jp

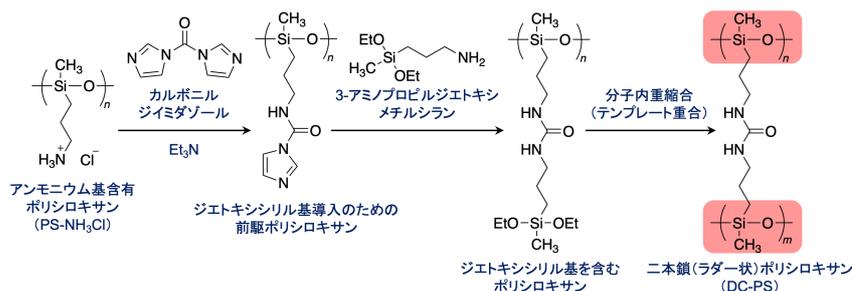
1. はじめに

二本の主鎖が平行になって架橋された構造をもつラダー状ポリマーは、通常的一本鎖のポリマーに比べてコンフォメーション変化が起こりにくく、剛直な性質を有する。二本鎖の有機高分子の合成法の1つとして、ベースとなる高分子の側鎖に重合基を導入し、これらの重合基を分子内で重合する方法であるテンプレート重合が知られている¹⁾。一方で、無機高分子の分野では、有機トリアルコキシシランを原料に用いた加水分解/重縮合反応(ゾル-ゲル反応)による、二本のSi-O-Si結合主鎖からなるラダー状ポリシルセスキオキサン(PSQ)の合成に関する研究が知られる。しかし、明確なラダー構造の証明が難しいなど課題も多い。我々はこれまでに、様々な官能基を有する有機トリアルコキシシランの加水分解/重縮合反応により、規則的な積層構造を形成可能なラダー状 PSQ の合成および機能材料としての応用について報告してきた(図 1)²⁾。本シンポジウムでは、ラダー状無機高分子の新展開として、テンプレート重合によるラダー状ポリシロキサンおよび両親媒性異種二本鎖ラダー状ポリマーの合成および特性について紹介したい。

図 1 種々のイオン性二本鎖(ラダー状)ポリシルセスキオキサンの合成²⁾。

2. テンプレート重合法によるラダー状ポリシロキサンの合成と特性

我々は、アンモニウム基含有ポリシロキサン(PS-NH₃Cl)³⁾の側鎖に重合基としてジアルコキシシリル基を導入後、分子内重縮合(テンプレート重合)を行うことで、二本鎖ラダー状ポリシロキサン(DC-PS)が得られることを見出した(図 2)⁴⁾。希薄溶液中で分子内重縮合を行うことが重要なポイントである。

図 2 テンプレート重合法によるラダー状ポリシロキサンの合成⁴⁾。

構造解析は主に、FT-IR、¹H&²⁹Si NMR、GPC および TEM 測定により行った(合成法および構造解析の詳細はシンポジウム当日に説明する)。

TGA より 10%重量減少温度(T_{d10})は 407°Cであり、DC-PS は熱安定性に優れることがわかった。二本鎖構造にすることで分子鎖の熱運動が起こりにくくなり、熱安定性が向上したと考えている。

DC-PS のキャスト膜を作成し、水接触角を測定したところ 98°であり、ウレア結合のような極性基を有するにもかかわらず比較的高い撥水性を示した。さらに、クロスカット法により DC-PS はガラスと比較的高い付着性を示すことがわかった。以上の結果より、DC-PS のウレア結合はガラス基板との付着性や DC-PS 分子同士の凝集力に関与する一方で、メチルシロキサン鎖はおそらく DC-PS キャスト膜表面で空気側を向いて存在し、撥水性に寄与したと推察している。

3. テンプレート重合法による異種二本鎖からなる両親媒性ラダー状ポリマーの合成と特性

界面活性剤(両親媒性分子)は、水中でミセルなどのナノ集合体を形成し、その内部に水には溶けない有機物を内包し可溶化することができる。界面活性剤には、イオン性と非イオン性のものが存在するが、その中で非イオン性界面活性剤は、塩を含む水中でも安定にミセルを形成できるなどの特徴を有することから、広く利用されている。非イオン性界面活性剤の親水性セグメントとして、例えばポリエチレングリコール(PEG)鎖をもつものがよく知られているが、PEG鎖は温度の影響を受けやすいことから、高温下で安定にミセルを形成できるものは限られる。非イオン性両親媒性分子を用いた高温下での安定なミセル形成に関する研究として、両親媒性の環状高分子が、比較的高温下(70°C)でも安定にミセル形成を維持できることが報告されている⁵⁾。すなわち、両親媒性ポリマーの形状の違いが、形成されるナノ集合体の安定性に影響を与えることを明らかにしている。

そこで我々は、二本鎖という特異な形状が、ミセルやベシクルなどのナノ集合体の安定性に影響を与えると考え、新たな構造の非イオン性両親媒性共重合体として、親水性セグメントであるポリアクリルアミド(PAAm)鎖と疎水性セグメントであるポリアルキルメチルシロキサン(PS)鎖が“並列”に連結したラダー状ポリマー(PAAm-PS)の合成を検討した。

PAAm-PSの合成は、まずアクリルアミド基とジメトキシシリル基を含むモノマー(AAm-DS)を合成し、このモノマーのラジカル重合、続いて生成ポリマー側鎖のジメトキシシリル基の分子内重縮合(テンプレート重合)により行った(図3)⁶⁾。前述のDC-PSの合成と同様に、希薄溶液中で分子内重縮合を行うことが重要なポイントである。構造解析は主に、FT-IR、¹H&²⁹Si NMR、GPC、XRDおよびTEM測定により行った(合成法および構造解析の詳細はシンポジウム当日に説明する)。

PAAm-PSはDMSO、DMFおよびC_nH_{2n+1}OH(n=1~6)に可溶であったが、水には溶解しなかった。しかし、わずかにメタノールが含まれる水[水/メタノール(9/1, v/v)混合溶媒]には可溶であり、この混合溶液からメタノールを除去してもPAAm-PSが溶解したままであったことから、PAAm-PSは両親媒性分子であることを確認した。

DLSおよびSEM測定より、PAAm-PSは水中で約50~100 nmの集合体を形成、比較的極性の高い溶媒であるDMSO、DMFおよびメタノール中では粒径が約1 nmであったことからユニマーとして溶解、一方C_nH_{2n+1}OH(n=2~5)中では約20~40 nmの集合体を形成したことを確認した。水中ではミセル or ベシクル、C_nH_{2n+1}OH中では逆ミセル or 逆ベシクルを形成したと考えているが、詳細については現在検討中である。

PAAm-PSの水溶液を90°Cまで加熱しても析出や白濁は見られず、高温下でもナノ集合体が安定していることが確認された。さらに、水/DMF混合溶媒(9:1 v/v)中で形成されるナノ集合体中に、この水系混合溶媒には溶けない疎水性色素(テトラフェニルポルフィリン:TPP)が内包され可溶化することも可能で、80°Cまで加熱しても集合体の崩壊はなくTPPの可溶化状態に変化がないことを確認している。また、高塩濃度下(約36%NaCl水溶液中)でも濁らず集合体の形成が維持されていた。

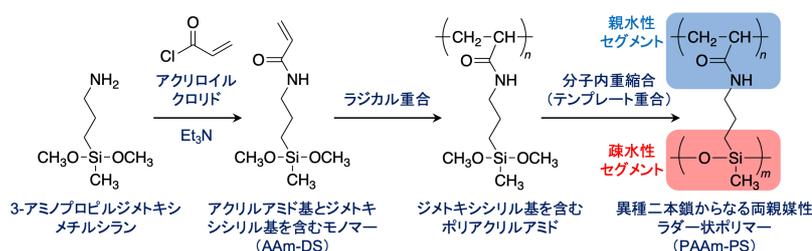


図3 テンプレート重合法によるポリアクリルアミド鎖とポリアルキルメチルシロキサン鎖からなる両親媒性異種二本鎖ポリマーの合成⁶⁾。

1) R. Jantas et al., *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **1986**, 24, 1819; R. Saito et al., *Polym. Adv. Technol.*, **2009**, 20, 280 など. 2) Y. Kaneko et al., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3417; *Polymer*, **2018**, 144, 205 など. 3) S. Kinoshita, S. Watase, K. Matsukawa, and Y. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 5061. 4) M. Nobayashi, K. Shikinaka, and Y. Kaneko, *Polym. J.*, **2022**, 54, 11. 5) S. Honda, T. Yamamoto, and Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10251. 6) 相田勝郁, 金子芳郎, 第70回高分子討論会, 2021年9月, 2D07; 第40回無機高分子研究討論会, 2021年11月, No. 5 など.