

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イオニックスターポリマー群の設計と秩序構造形成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	古川泰一
Author(English)	Taiichi Furukawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6046号, 授与年月日:2005年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石津浩二
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6046号, Conferred date:2005/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G2004
H

平成十六年度 学位論文

イオニックスターポリマー群の設計と
秩序構造形成に関する研究

東京工業大学

理工学研究科 有機・高分子物質専攻

古川 泰一

目次

第1章 序論	1
1-1 スターポリマーおよび高分子ブラシの流体力学的性質	3
1-2 デンドリティックポリマーの構造特性と秩序構造形成	5
1-3 多分岐ポリマーのダイナミクス	8
1-4 荷電を有するポリマー群の溶液・流動挙動	9
1-5 ナノ構造高分子の機能材料への展開	10
 第2章 両親媒性スターポリマーの合成と格子構造形成への表面荷電効果	 21
2-1 緒言	22
2-2 実験	23
2-2-1 試薬	23
2-2-2 マクロモノマーの合成	24
2-2-3 スターポリマーの合成	25
2-2-4 スターポリマーの希薄溶液特性	26
2-2-5 スターポリマーへの荷電の導入	27
2-2-6 解析	28
2-2-7 スター型ポリエチレンオキサイドが形成する格子構造	29
2-3 結果と考察	30
2-3-1 末端メタクリロイル型ポリエチレンオキサイドマクロモノマーの合成	30
2-3-2 スターポリマーの合成	32
2-3-3 希薄溶液特性	37
2-3-4 階層的格子構造形成	44
2-4 結論	52
 第3章 スターポリマーの格子構造形成と拡散挙動	 54
3-1 緒言	55
3-2 実験	56
3-2-1 試薬	56
3-2-2 スターポリマーの合成	57
3-2-3 希薄溶液特性	58
3-2-4 スター型ポリメタクリル酸 <i>tert</i> ブチルが形成する格子構造	58
3-2-5 スターポリマーの拡散挙動	58
3-3 結果と考察	60

3-3-1 スターポリマーの合成	60
3-3-2 希薄溶液特性	65
3-3-3 スター型ポリメタクリル酸 <i>tert</i> ブチルが形成する格子構造	65
3-3-4 スターポリマーの拡散挙動	68
3-4 結論	81
第4章 アニオン性スターポリマーの合成と拡がりに与えるイオン凝縮能の考察	83
4-1 緒言	84
4-2 実験	85
4-2-1 試薬	85
4-2-2 スターポリマーの合成	86
4-2-3 希薄溶液特性	87
4-3 結果と考察	88
4-3-1 スターポリマーの合成	88
4-3-2 希薄溶液特性	91
4-3-3 アニオン性スターポリマーの希薄溶液特性	94
4-4 結論	106
第5章 アニオン性スターポリマーの格子構造形成と粘弾性挙動	108
5-1 緒言	109
5-2 実験	110
5-2-1 試料	110
5-2-2 格子構造解析	110
5-2-3 粘弾性挙動	110
5-3 結果と考察	111
5-3-1 スターポリマーの格子構造形成	111
5-3-2 スターポリマーの粘弾性挙動	117
5-4 結論	127
第6章 金属内包スターポリマーの設計	129
6-1 緒言	130
6-2 実験	131
6-2-1 試薬	131
6-2-2 スター・ブロック共重合体の合成	132
6-2-3 希薄溶液特性	133
6-2-4 金属内包スターポリマーの合成	134

6-2-5 金属内包スターポリマーの特性付け	135
6-3 結果と考察	137
6-3-1 スター・ブロック共重合体の合成	137
6-3-2 希薄溶液特性	141
6-3-3 金属内包スターポリマーの合成	144
6-4 結論	159
第7章 リビングラジカル重合を基盤とするハイパーブランチポリマー群の 合成と格子構造形成	161
7-1 緒言	162
7-2 実験	163
7-2-1 試薬	163
7-2-2 <i>N,N</i> -ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン (inimer) の合成	164
7-2-3 ハイパーブランチポリマーの合成	165
7-2-4 ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性	166
7-2-5 スター・ハイパーブランチポリマーの合成	167
7-2-6 スター・ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性	168
7-2-7 ハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーの形態観察	168
7-2-8 ハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーの格子構造形成	168
7-3 結果と考察	169
7-3-1 <i>N,N</i> -ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン (inimer) の合成	169
7-3-2 ハイパーブランチポリマーの合成	170
7-3-3 ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性	173
7-3-4 スター・ハイパーブランチポリマーの合成	182
7-3-5 スター・ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性	185
7-3-6 格子構造形成	190
7-4 結論	195
第8章 総括	197
発表論文	200
謝辞	

第 1 章

序論

近年、多種類のリビング重合系が見出されてきたことにより、分子量や分子量分布、シーケンスの配列や位置、立体規則性などの一次構造の明確な高分子が合成できる手段が確立されてきており、一次構造—高次構造—機能という一連の理解がよりいっそう重要なものとなってきている。その中で構造の明確な分子を合成し、分子に機能性を付与した機能性高分子材料に関して様々な研究がおこなわれている。現在、ナノメートルサイズの機能性高分子に関する研究が注目を集め、精力的におこなわれている。ナノメートルオーダーサイズの構造をもつ物質はバルクには見られない新しい特性を発現ことが期待されており、様々な分野への応用展開が見込めることが多くの研究者が取り組む目的の一つといえる。

このようなナノサイズの高分子 (ナノ構造高分子) を構築するにはブロックあるいはグラフト共重合体などのような多成分系高分子のマイクロ相分離構造やミセル構造が例として挙げられる。これらは互いに非相溶のシーケンスが共有結合により結合されているために自己組織化により高分子凝集構造を形成する。ブロック共重合体が発現するマイクロ相分離構造は各シーケンスの体積分率にしたがって、スフィア、ラメラ、シリンダーなどの構造が発現され、セグメント密度を一定にする界面の効果と高分子鎖のエントロピーに由来する弾性エネルギーとのバランスによりその構造が一義的に変化する (Fig. 1-1)。¹ また、トリブロック共重合体やシーケンスに剛直性²⁶、結晶性⁷⁻¹⁰、液晶性¹⁵⁻¹⁸、イオン性¹⁹⁻²² セグメントなどを導入することにより無定形のブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造とは異なる凝集構造が観察され、大変興味深い。一方、溶液中においては溶媒との親和性、温度、濃度、ブロック組成などに依存して全体の自由エネルギーを最小化にするミセルを形成する。その構造はマイクロ相分離構造で観察される形態に加えて、ベシクル^{23,24}やヘリカル^{25,26}など特異な構造が発現される。このようなミセルは先述したように外部環境の影響が非常に強いために希薄から濃厚溶液の広い濃度領域においてミセルの凝集数や形状の変化があるため非常に複雑な系であるともいえる。そこで、シェル部分²⁷⁻³⁰またはコア部分³¹⁻³⁴を化学的に架橋することで、ミセルの形状を固定化したナノ構造高分子を構築している研究報告もある。例えば、Meier ら³²は poly(acrylic acid)-block-poly(isoprene) (PAA-*b*-PI) の水中での球形ミセルのシェル部をジアミン架橋、続いてコアのポリイソプレンドメインをオゾン分解することにより pH 応答性を示すナノカプセルを構築している。また、Bates ら³⁰は poly(ethylene oxide)-block- poly(butadiene) (PEO-*b*-PB) を選択溶媒である水中においてシリンダーミセルを形成させ、コアであるポリブタジエンドメインを架橋することにより水中で安定な wormlike ミセルを構築している。

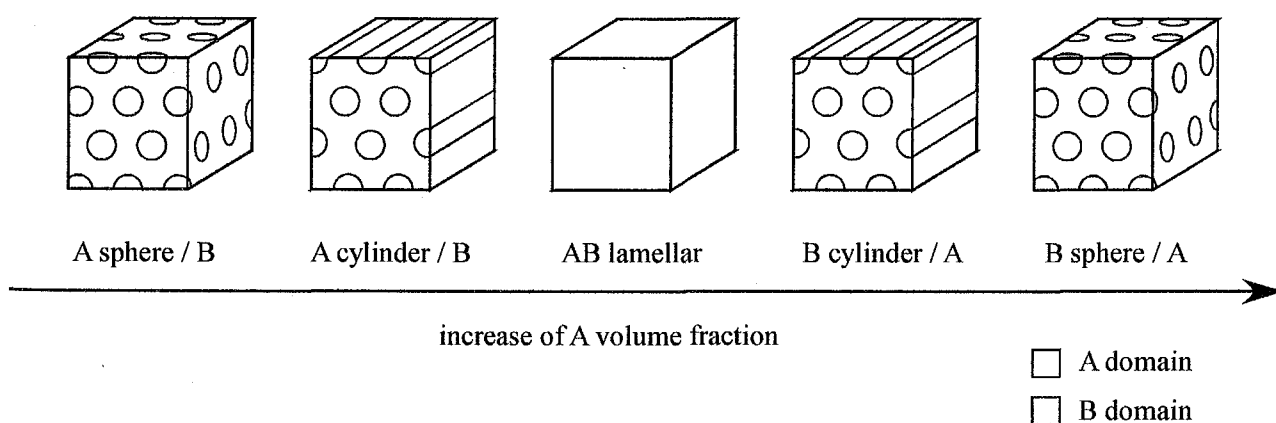


Fig. 1-1 Fundamental morphologies of diblock copolymers.

一方、分子内に分岐鎖を導入することにより構築される単分子でのナノ構造高分子、すなわち多分岐高分子に関する研究も精力的におこなわれている。多分岐高分子は共有結合によりポリマー鎖が密集している構造なのでポリマー鎖の密度や分岐点間距離などによりその形状が異なる。例えば、多分岐高分子の一つであるスターポリマーは分岐ポリマーのモデルとして古くから研究対象となってきた素材である。その合成方法としてはコアとなるマクロ開始剤からモノマーを重合させる”core first 法”と腕ポリマー鎖を始めに合成し、コアとなる多官能試薬とカップリング反応させることにより合成する”arm first 法”とに大きく分けることができる。少ない腕数で分布の狭いスターポリマーを合成する手段としては開始能がある置換基を 4 ~ 8 個程度有する低分子を開始剤として用いた”core first 法”が優れているが、多数の腕数を有し、かつ分布の狭いスターポリマーの合成設計としては”arm first 法”が有用である。Roovers^{35,36}はアニオンリビング重合法により合成したポリブタジエニルアニオンと表面にシリルクロライド結合をもつカルボシランデンドリマーとのカップリング反応により 128 本までのスターポリマーを合成している。この合成設計では非常に構造の明確なスターポリマーを合成できるが、ポリマー鎖の立体障害を押さえるためにモノマーの種類が限定されること、カップリング試薬を別途に合成しなくてはならないことを考えると、スターポリマーを用いた幅広い応用展開が困難である。一方、Rempp^{37,38}や石津^{39,40}は活性末端のポリマーとジビニルベンゼンなどの架橋剤をミセル内での閉じた空間で反応させることにより腕数を多数有し、分布の狭いスターポリマーの合成設計手法を確立している。この手法ではポリマー鎖に制限がなく、ポリマー末端と架橋剤の濃度比やポリマー濃度などを変化させることにより腕数を制御することができることから非常に有用な合成手法である。

以下、多分岐ポリマーの構造と発現する高分子性との観点から、これまでの研究を概観する。

1-1 スターポリマーおよび高分子ブラシの流体力学的性質

スターポリマーは腕ポリマー鎖が中心のコアに共有結合により結合している構造のためにそのコンホメーションや拡がり腕数に依存することになる。この分岐構造はスターポリマーの慣性半径 $\langle R_G^2 \rangle_{br}$ と同一分子量である直鎖状ポリマーの慣性半径 $\langle R_G^2 \rangle_{lin}$ との比により特性付けされる。

$$g = \langle R_G^2 \rangle_{br} / \langle R_G^2 \rangle_{lin} \quad (1-1)$$

Zimm と Stockmayer⁴¹ は最初にスターポリマーのコンホメーションを研究し、全ての鎖がランダムウォークであるという仮定の下でスターポリマーの g 値を計算し、次式の関係を示した。

$$g_{zs} = (3f - 2) / f^2 \quad (1-2)$$

実際に腕数 f が 6 本以下の polystyrene⁴²⁻⁴⁷、polyisoprene⁴⁸ や polybutadiene^{35,36,49} スターポリマーの系では彼らの計算値との一致が見られたが、腕数が 8 本以上のスターポリマーでは実験値との誤差が大きくなることが明らかとなった。これはスターポリマー鎖がランダムウォークではないことを示しており、コア付近の拡がり他の腕ポリマーの存在により伸びた構造であることが原因であると考えられる。そこで Daoud と Cotton⁵⁰ は de Gennes⁵¹ の直鎖状ポリマーのスケーリング理論をスターポリマーに応用することによりスターポリマー鎖の拡がり3つの領域に分けることができることを見出した。すなわち、Fig. 1-2 に示すようにコアである非摂動鎖領域、準希薄溶液での拡がりの領域、希薄溶液での拡がりの領域とに分けたモデル (DC モデル) を提案した。この時 g 値と腕数との関係は、

Flory の指数 ν を用いて

$$g \sim f^{(1-3\nu)} \quad (1-3)$$

と表されることが示された。実際、Rooversら^{36,49}はスター型ポリブタジエンを用いて実験的に g 値を算出したところ、良溶媒中では、 $g \sim f^{0.56}$ ($\nu = 0.552$) ($4 < f < 269$)、 Θ 溶媒中では $g \sim f^{0.64}$ ($\nu = 0.546$) ($3 < f < 270$) となることを報告している。 Θ 溶媒中では若干 DC モデルより大きな値をとるが、良溶媒中では非常に良い一致を見出している。この結果はスターポリマーが腕ポリマーのセグメント密度に関して傾斜構造を有していることを示している。したがって、多数の腕数を導入すれば内部セグメント密度が高くなり、セグメント密度分布が狭くなることが予想される。この二つの効果により多数の腕数を有するスターポリマーは重なり合い濃度 (C^* 濃度) 付近において秩序的な結晶構造である格子構造を発現するであろうということが Wittenら^{52,53}によって理論的に予測されている。実際、Willner⁵⁴や石津ら⁵⁶によりスターポリマーが C^* 濃度以上において格子構造を形成することが報告されている。また、 $(AB)_n$ 型スターポリマー⁵⁷、ジブロック共重合体の球形ミセル^{58,59}、コア-シェル型高分子ミクロスフィア^{60,61}などもスターポリマーと同様に DC モデルに一致したコンホメーションをとり、 C^* 濃度以上の濃度領域において格子構造を発現することが報告されている。このような多分岐高分子は全体の構造としては等方性の球構造をもち、ポリマー性と粒子性をあわせもつハイブリッドなナノ構造高分子と位置づけることができる。

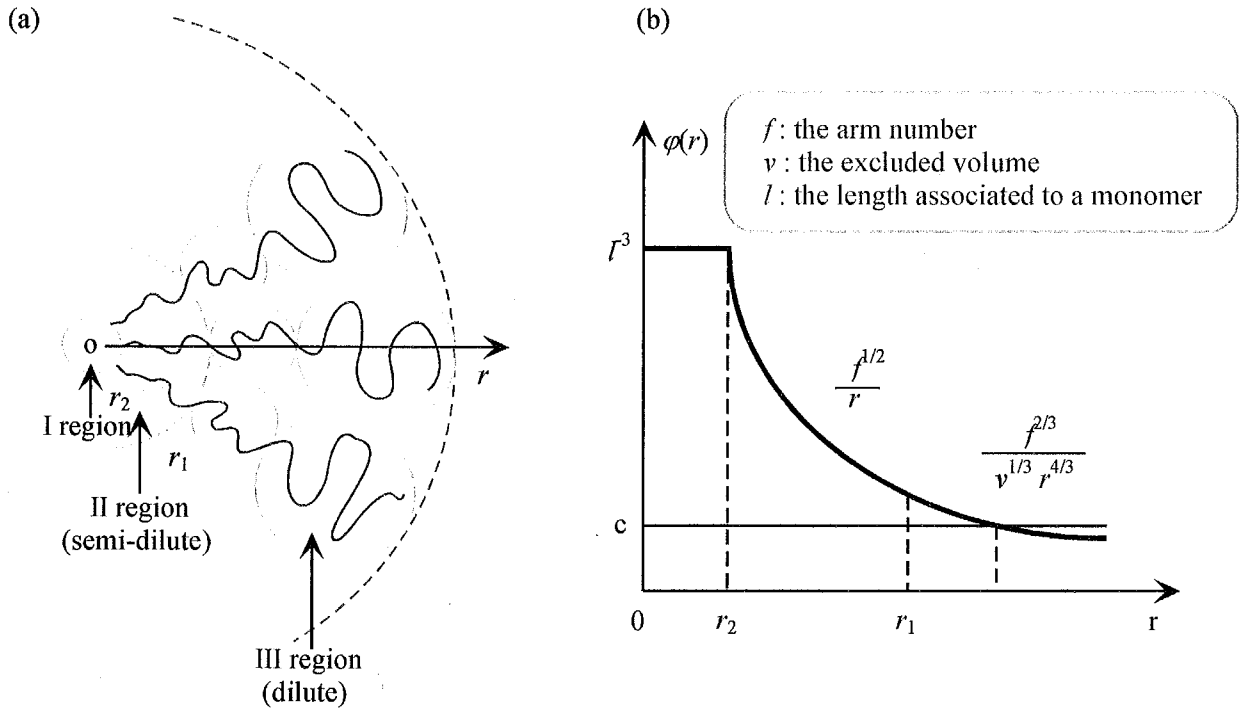


Fig. 1-2 (a) Thermal blob model of star polymer. (b) The segment density profile of star polymer.

一方、コイル形態の直鎖状ポリマーへ密に側鎖がグラフト化された高分子ブラシは、側鎖間の立体反発により主鎖が伸びきりに近くなり、全体として形態に異方性をもち wormlike のコンホメーションをとる。⁶²⁻⁶⁶ 高分子ブラシの合成方法はマクロモノマーの単独重合方法が非常に有用であることが報告されている⁶⁷⁻⁷⁷ が、近年は原子移動ラジカル重合 (atom transfer radical polymerization: ATRP) 法⁷⁸⁻⁸³ やメタロセンタイプの遷移金属を用いた重合方法^{84, 85} が報告されてきており、これらの重合方法の発展により多成分系の高分子ブラシや高分子ブラシを腕ポリマーとするスター・ブラシなどが合成されている。このような形態に異方性をもつ高分子ブラシは濃厚溶液中においてリオトロピック層を形成することが X 線散乱測定や偏光顕微鏡観察により明らかにされている。⁸⁶⁻⁸⁹ この発現の起源は高いグラフト密度をもつ高分子ブラシの単分子性に由来しており、その点においては先述したスターポリマーなどのナノ構造高分子と非常に類似しているといえる。

1-2 デンドリティックポリマーの構造特性と秩序構造形成

多分岐高分子の中にはモノマー単位で分岐構造を有するデンドリティック高分子があり、デンドリマーとハイパーブランチポリマーに大別することができる。デンドリマーは三次元の樹枝状の構造を有しており、Tomalia^{90, 91}、Vögtle⁹²、Newkome⁹³らによる divergent 法あるいは Fréchet^{94, 95} による convergent 法が最も基本的な合成方法である。近年は煩雑なデンドリマー合成をより簡便にする合成手法が提案されてきている。Hult ら⁹⁶ の double-stage convergent 法、Moore ら⁹⁷ の double exponential growth 法や Fréchet ら^{98, 99} の branched monomer 法などが報告されており、いずれも合成のステップ数や精製の工程数などが従来の合成方法よりも減少しているのが大きな特徴である。一方、ハイパーブランチポリマーは AB_x 型のモノマーの自己縮合により合成される。デンドリマーの合成とは異なり one pot 法で合成できる簡便性はあるが、生成した分子の分子量、分岐度、内部セグメント密度分布は広がってしまうため、一義的にハイパーブランチポリマーの構造を述べることは現在のところ不可能である。そのため、このようなデンドリティック高分子の構造に関しては、分子量分布が狭く明確な構造を有するデンドリマーに関する報告例が多数である。

近年、デンドリマーを用いた機能性高分子に関する研究が多数報告されているが、実際のデンドリマーの構造やコンホメーションについては未だに不明瞭なところが多く残っている。de Gennes ら¹⁰⁰ は初めてデンドリマーの構造について self-consistent field (SCF) 法により解析をおこなった。彼らは分岐間のモノマー長が長いデンドリマーを取り上げ、このデンドリマーの良溶媒中におけるセグメント密度は中心付近に最小値をもち、表面に向かって増加していくという”dense-shell model”を提案した。他方、Lescanec と Muthukumar¹⁰¹ は off-lattice simulation により de Gennes らとは逆に、セグメント密度が中心から表面に向かって単調に減少していく”dense-core model”を提案した。この二つのモデルを発端として、Naylor¹⁰²、Murat と Grest¹⁰³、Boris と Rubinstein¹⁰⁴ らによりシミュレーションを用いた研究が報告されてきている。Murat らの解析によると Fig. 1-3(b) に示すように、デンドリマーのセグメント密度は中心付近で最大値をとり、平坦領域を経た後、表面に向かって単調減少していくという”dense-core model”に類似した挙動を示すことが報告されている。また、G8 デンドリマー中での各世代モノマーの存在位置について Fig. 1-3(c) に示す。この図から、低世代 ($G_0 \sim G_4$) のモノマーはコアから離れた場所に局在化しており、かなり伸びた構造をしていることがわかる。一方、高世代 ($G_5 \sim G_8$) のモノマーはデンドリマー内部にほぼ均一に広がっている

ことがわかる。実験的には小角 X 線散乱 (SAXS) や小角中性子散乱 (SANS) を用いて、デンドリマーの内部構造や全体の構造、フラクタル次元、末端基の存在位置、セグメント密度分布などの解析結果が報告されている。Prosa ら^{105,106}は第3世代～第10世代の poly(amidoamine) (PAMAM) デンドリマーの構造について SAXS 測定により議論している。それによると、低世代 (G3 ~ G4) デンドリマーは散乱強度 I が散乱ベクトル q ($= 4\pi/\lambda_0 \sin(\theta/2)$) の $-5/3$ 乗に依存し、直鎖状または低分岐ポリマーと類似の構造を有しているのに対し、高世代 (G5 ~ G10) デンドリマーはポリマーから粒子へと構造転移し、特に G10 のデンドリマーは球状粒子の散乱関数と良いフィッティングができ、 $I \sim q^{-4}$ という剛体球に典型的な挙動を示すことを報告している。Ballauff ら¹⁰⁷は contrast variation 法を用いた SANS 解析により末端基はデンドリマーの内部空間に侵入 (back folding) し、内部に分散していることを見出している。

このようなシミュレーションや実験的な構造解析から、デンドリマーは内部のセグメント密度が高い粒子としての性質を示すことがわかる。すなわち、デンドリマーも先述したスターポリマーなどと同様に C^* 濃度以上の濃度領域において秩序的な格子構造を構築すると予想される。Lue ら¹⁰⁸は G0 ~ G5 までのデンドリマーの希薄溶液から濃厚溶液にわたる領域でのデンドリマーの構造を Monte Carlo simulation により解析をした。希薄溶液中では同一分子量の直鎖状ポリマーと比較してデンドリマー間の相関が小さいのに対し、濃厚溶液中では世代数や濃度の増大とともに分子間の反発力が増していくことを報告している。また、Likos ら^{109,110}は G4 デンドリマーの内部セグメント密度がガウス分布であると仮定して、デンドリマー間の相互作用について計算をしている。彼らは、モノマー数 N 、モノマー間の排除体積パラメーター v として粒子間相互作用の式を算出している。

$$V_{eff}(R) = N^2 \left(\frac{3}{4\pi^2 R_G^2} \right)^{3/2} v_0 k_B T \exp \left(- \frac{3R^2}{4R_G^2} \right) \quad (1-4)$$

しかし、G4 デンドリマーは剛体球粒子とは異なり、弱い構造因子に由来するピークのみが観察されるのみであった。Ramzi¹¹¹、Topp ら¹¹²は G4 あるいは G5 poly(propylene imine) デンドリマーの濃厚溶液中での構造を SANS 測定により解析し、デンドリマーは結晶構造を形成せず局所的な liquidlike ordering を形成していると結論付けている。Likos ら^{109,110}によるとこのようなデンドリマー間の相互作用エネルギーは $10k_B T$ であり、デンドリマーが結晶構造を構築するには $100 k_B T$ の相互作用エネルギーが必要であると示している。¹¹³ このエネルギーは粒子間反発、例としてデンドリマーに荷電を導入することにより補うことができる。実際、伊勢¹¹⁴、Nisato¹¹⁵、Ramzi¹¹⁶らにより荷電を有する PAMAM デンドリマーが粒子間の静電反発によりコロイド粒子に類似した秩序構造を示すことが報告されている。

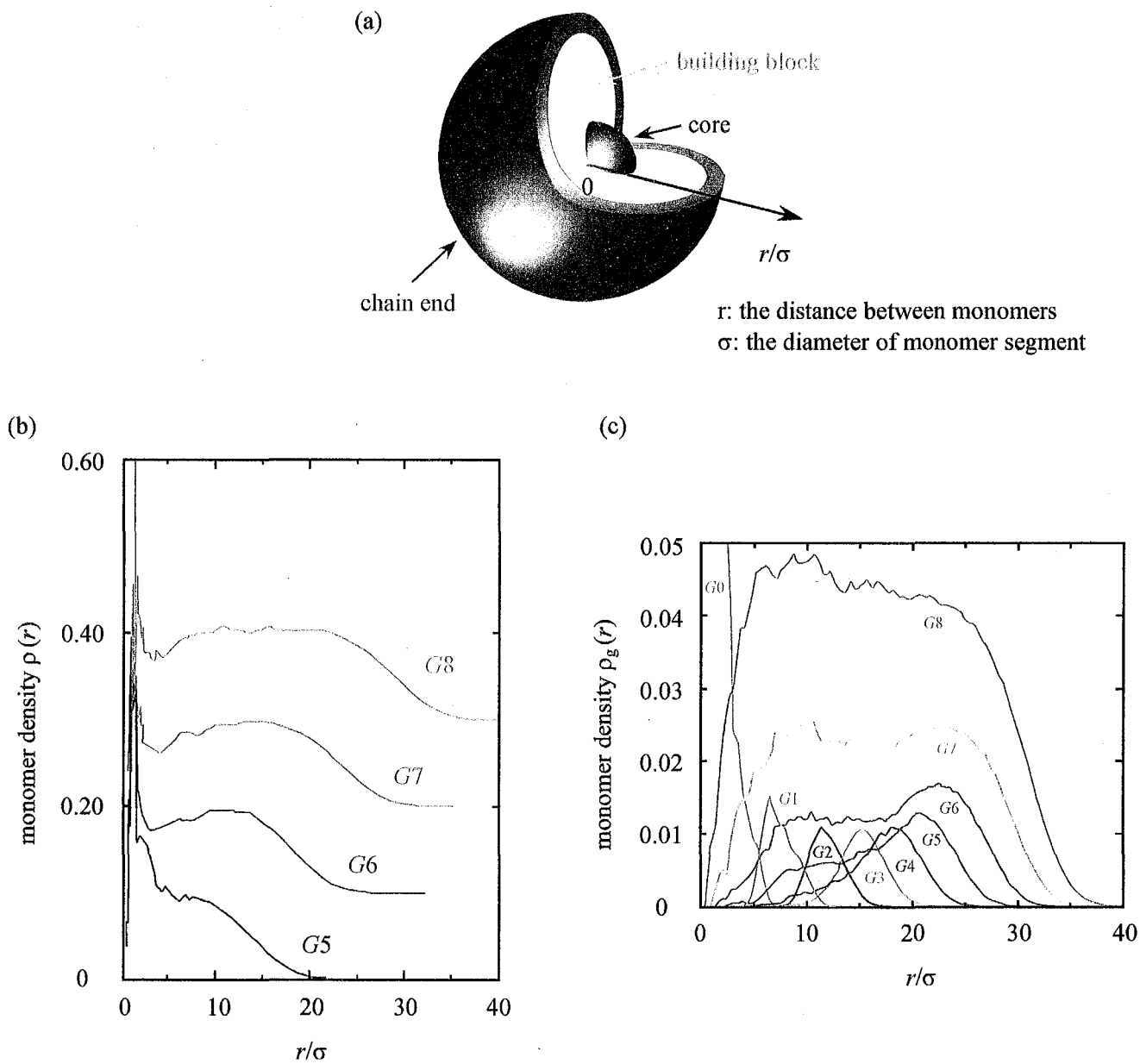


Fig. 1-3 (a) Dendrimer representations. (b) Radial monomer densities of dendrimers in good solvent.
 (c) Contributions to the overall monomer density profile,
 due to monomers of the generation g , for $G8$ dendrimer in good solvent.

1-3 多分岐ポリマーのダイナミクス

分子構造とダイナミクスとの相関に関しては古くから研究がおこなわれている。現在まで屈曲性高分子鎖やコロイド粒子に関して多くの研究がなされており、希薄溶液から分子間相互作用の存在する濃厚溶液、メルトにわたる各々の領域について深い理解がなされている。直鎖状ポリマーは準希薄溶液やメルト中において互いの鎖が相互侵入するため、その粘弾性挙動はからみあい支配的であり、管模型理論^{51, 117}で表される異方性拡散が緩和機構の分子論的素描である。一方、コロイド粒子のダイナミクスは流体力学的相互作用とコロイド粒子間の剛体球相互作用により支配される。このような二つの素材の中間を担うものとして、単分子でナノ構造を形成するスターポリマー、高分子ミクロスフィア、マイクロゲル、高分子ブラシ、デンドリティックポリマーなどが例として挙げられる。実際に、スターポリマーはメタロセン触媒により合成されるランダムに分岐したポリエチレン¹¹⁸などの工業的な素材のダイナミクスの理解のための鍵を担うべく、腕ポリマーの重合度、腕数などをパラメーターとして溶液中やメルト中での構造とダイナミクスとの相関について研究がなされている。特に多分岐なスターポリマーは溶液¹¹⁹⁻¹²⁶またはメルト中¹²²で形成される構造を反映して複雑で、特異な緩和挙動を示す。メルト中の場合、速い緩和と遅い緩和の二種類が観測され、速い緩和はポリマー鎖の流体力学的な相互作用、遅い緩和は構造の再配置に対応するということが見出されている。¹²⁷⁻¹²⁹ また、デンドリティックポリマーはそのコンパクトな形状と表面にある多数の末端基の存在により直鎖状ポリマーと比較して低いゼロずり粘度や高い弾性率、高い溶解性を示す。^{130, 131} 高分子ブラシについてもその異方性のある形状に由来したソフトエラストマーとしての性質など興味深い知見が見出されている。^{132, 133} これらのポリマー群は高分子性と粒子性の二つの性質を示すことが大きな特徴であり、これらの素材のダイナミクスの理解は新規のソフトなマテリアルを生み出す基盤となりうるだろう。

先述したようにブロックあるいはグラフト共重合体のような多成分系高分子はマイクロ相分離構造やミセル構造などの周期構造を形成することを述べた。近年は、このような周期構造とダイナミクスとの相関に関する研究も注目を集め、多くの系で研究がおこなわれている。マイクロ相分離構造ではスフィア、シリンダー、ラメラなどのモルフォロジーと粘弾性挙動との相関に関する研究報告例が多い。¹³⁴⁻¹⁴³ この系では温度、分子構造、分子量、ずり速度などの効果によりモルフォロジーの変化が起こること^{134, 135} 加えて、モルフォロジーと粘弾性挙動との関係はブロック間の機械的強度¹⁴⁴、偏析の強さ¹⁴⁵ などにも依存するため、非常に複雑である。一方、ミセルの系では *polystyrene-block-PB* (PS-*b*-PB)¹⁴⁶⁻¹⁴⁸、*PEO-block-poly(propylene oxide)-block-PEO* (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO)¹⁴⁹⁻¹⁵²、*poly(2-ethoxyethyl vinyl ether)-b-poly(2-hydroxyethyl vinyl ether)* (PEOVE-*b*-PHOVE)^{153, 154} など多数の系が報告されている。特に感温性である PEO-*b*-PPO-*b*-PEO や PEOVE-*b*-PHOVE の系は温度、濃度に依存して単分子ミセルや格子構造の形成や粘度が急激に変化するゾルゲル転移などユニークな刺激応答性を示す。これらの格子構造を形成する素材のダイナミクスの理解は、金属やセラミックスなど¹⁵⁵ 他の材料の理解にもつながるため非常に重要であるだろう。

1-4 荷電を有するポリマー群の溶液・流動挙動

近年、分子構造に機能性基を導入した高機能性高分子材料に関して関心が高まっている。その中で荷電は蛋白質や核酸、多糖類などの生体高分子に含まれる置換基であり、構造と機能の発現という観点では重要な役割を果たしている。荷電を有する高分子として高分子電解質 (polyelectrolyte) とアイオノマー (ionomer) とに分類することができる。高分子電解質は分子中に多数の解離基を有し、水溶液中においてはマクロイオンである高分子イオンと低分子のカウンターイオンとに解離をする。この解離によりポリマーが帯電しているため、その荷電間での反発力により高分子電解質は広がった形態をとる。高分子電解質の場合、その拡がりの持続長は鎖本来の硬さと静電相互作用からの寄与との和とみなされており、多くの系でその妥当性が検討されている。¹⁵⁶⁻¹⁵⁹ また、その構造は溶液の濃度や分子量によっても異なる。すなわち、希薄溶液中では半屈曲鎖で記述されるのに対し、濃度あるいは分子量が増加すると屈曲性をもつこととなる。このような溶液中での構造の記述が de Gennes¹⁶⁰ や Odijk^{161, 162} により報告されている。一方、高分子電解質の特異な動的性質として無塩系での粘度挙動がある。中性の高分子とは異なり、濃度を希釈した時に還元粘度 η_{sp}/c が一定値に近づかず、濃度の減少とともに増加し、極大を経た後減少するという挙動をする。Reed¹⁶³ や西田¹⁶⁴ によりこの特異な挙動と構造との相関について報告されているが、未だに不明瞭なところも多い。

アイオノマーは分子中の解離基の割合が 15 mol%以下である高分子であり、末端のみに解離基をもつテレケリックポリマーもこの範疇に含まれる。アイオノマーは解離基含有量、溶媒の極性などに依存して物性が変化する。Lundberg ら¹⁶⁵ や原ら¹⁶⁶ は部分的にスルホン化したポリスチレンナトリウム塩 (NaPSS) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液について数種類の解離基含量を変化させたサンプルの粘度のポリマー濃度依存性について解析したところ、解離基含量が多いほど低濃度では還元粘度が低くなること、ポリマー濃度 1 wt% でそれは逆転し、高濃度側では逆に高くなることを報告している。この現象は、希薄溶液側では解離基の存在により THF との親和性が低下してポリマーがコンパクトなコンホメーションをとること、また高濃度側では分子間相互作用により凝集体を形成し、粘度が上昇すると結論付けられている。静的光散乱や準弾性光散乱、SANS や SAXS 測定から見かけの流体力学的な拡がりは低濃度では同一分子量のポリスチレンよりも小さく、解離基含量の多いほど大きなサイズの凝集体が形成されることが明らかにされている。¹⁶⁷ 一方、ジメチルホルムアミド (DMF) やジメチルスルホキシド (DMSO) などのような極性溶媒中では還元粘度が濃度の減少とともに増加するという上述した高分子電解質と類似の粘度挙動を示すことが報告されている。¹⁶⁵

一方、コロイド粒子の表面に高分子電解質鎖がグラフトしたコア-シェル微粒子¹⁶⁸⁻¹⁷³、電解質セグメントと疎水セグメントからなるブロック共重合体の水溶液中での球形ミセル¹⁷⁴⁻¹⁷⁹、スター型高分子電解質^{180, 181} などソフトな高分子層を表面に有する微粒子に関して近年関心が高まっている。このような粒子は表面改質剤、レオロジーの安定化剤、生化学や生医学、ドラッグデリバリスシステムなどへの応用発展が期待されている。コア-シェル微粒子はその流動挙動やレオロジーなどのダイナミクスに関する研究が多数報告されており、粒子の有効体積分率、イオンの解離度、デバイ遮蔽長などをパラメーターとして詳細に理論との比較がなされている。^{168, 171, 173} 球形ミセルについては希薄溶液中での構造^{177, 178}、カウンターの分布¹⁷⁶、シェル鎖のコンホメーション¹⁷⁵ など SANS や SAXS、光散乱などを用いた解析結果が報告されている。

スター型高分子電解質に関しては Borisov ら¹⁸²⁻¹⁸⁴による SCF 解析を用いた希薄溶液中でのコンホメーション、Hariharan ら¹⁸⁵⁻¹⁸⁷による DC モデルを拡張したスケーリング則、Jusufi や Likos ら¹⁸⁸⁻¹⁹¹による molecular dynamics (MD) シミュレーションなど理論的な観点からの解析結果が多数報告されている。Borisov らの解析によると強電解質鎖 (quenched polyelectrolyte) と弱電解質鎖 (annealed polyelectrolyte) とでスターポリマーのコンホメーションが異なる。強電解質鎖の場合、カウンターイオン由来の浸透圧と鎖の弾性エネルギーとのバランスにより鎖の広がりが変化し、Fig. 1-4(a)に示すように大きさの等しいブロッブの集まりで記述される。一方、弱電解質鎖の場合はポリマー鎖に沿った荷電が解離定数により解離が抑制され、Fig. 1-4(b)に表されるようにブロッブが中心からの距離によりその大きさが変化する。実験的には、PSS や PAA などの系において、希薄溶液中でのスターポリマーのコンホメーション、準希薄溶液中での秩序構造形成などが SANS、SAXS 解析により報告されている。^{180, 181}これらの系では理論的な解析とは異なり、電解質鎖の強弱でそのコンホメーションに相違が見出されたという結果は得られていない。また、いずれの系においても腕数が 12 本以下と非常に少ない系であり、より多数の腕数を有するスター型高分子電解質の理解が新たなソフト粒子として興味深い素材であると考えられる。

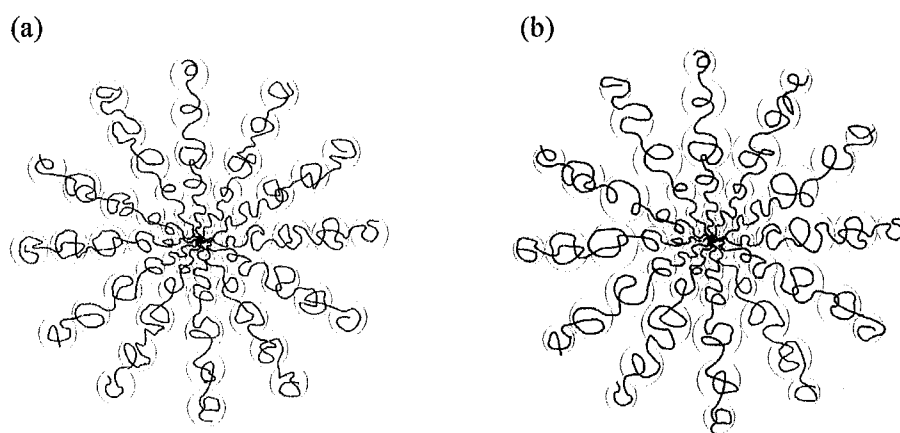


Fig. 1-4 Thermal blob model of the star with (a) a charge-quenched polyelectrolyte, and (b) a charge-annealed polyelectrolyte.

1-5 ナノ構造高分子の機能材料への展開

ナノ構造高分子の構造に着目し、機能性基を導入することで高機能性高分子材料の設計する分野も注目されてきている。乳化重合や分散重合などで簡便に合成できるポリマーコロイドや高分子ミクロスフィアは粒子サイズの均一性、広い表面積、高い拡散性などの粒子としての性質を強く反映し、塗料、コーティング、バインダーなどの分野¹⁹²や生化学、生医学などの分野^{193, 194}といった様々な応用展開が見込まれている素材である。また、光の波長サイズであるという構造を生かし、非線形光学材料、コロイド結晶やレンズなどの光学材料¹⁹⁵⁻¹⁹⁸開発も試みられている。一方、粒子としての性質をもつデンドリマーはビルディングブロックにより合成されるためにコアや内部、表面など任意の位置に機能性基を導入できることから、様々な機能性デンドリマーの合成が報告されている。例えば、コアにポルフィリンや発光性物質であるエルビウムイオン (Er^{3+}) やユーロピウムイオン (Eu^{3+}) を導入した

光捕集機能性^{199,202}、コアにクマリンやチオフェンなどの色素を、表面にオキサジアゾール基を導入した有機発光ダイオード^{203,204}、コアに触媒を導入した光触媒機能をもつ dendrimer²⁰⁵ など、機能性基をコアに導入し、かつ孤立させることが非常に重要なポイントとなっている。また、dendrimer 内部のナノ空間を利用し、dendrimer をホスト分子、低分子をゲスト分子として内包させることにより機能性 dendrimer を構築する設計手法も提案されている。この概念は Meijer ら²⁰⁶ により初めて示されたものであり、彼らは表面をアミノ酸により修飾した poly(propyleneimine) (PPI) dendrimer に有機色素であるローズベンガルを内包させている。このような dendrimer 内部への低分子物質の浸透性が見出されて以来、イオン性色素^{207,208}、金属クラスター²⁰⁹⁻²¹⁹、蛍光や半導体物質^{220,221}などを内包させた dendrimer が設計され、触媒、化学センサー、光メモリーなど様々な応用展開が試みられている。この中で金属クラスターは多くの研究が報告されており、Ag(I)、Cu(II)、Pd(II)、Pt(II)、Ru(III)、Ni(II)などの金属イオンを導入し、還元することでメタロ dendrimer (metallodendrimer) が合成されている。しかし、低世代 dendrimer のサイズは非常に小さいため、内部に金属クラスターを内包することができず、dendrimer 間で金属クラスターを立体安定化させることから、ミセルや界面活性剤などの動的な系と類似の作用をしている。Amis らは dendrimer を鋳型として金クラスターを形成させたところ、G6 以上の高世代 dendrimer でのみ金属クラスターが内包されていることを報告している。

以上の背景を踏まえて、本論分では多岐岐なイオニックスターポリマーやハイパーブランチポリマーなどの等方性の球構造をもつポリマーの合成方法を確立し、その溶液中での構造特性を明らかにするとともに、その構造に由来する高分子性を見出すことを目的とする。リビングアニオン重合やリビングラジカル重合などのリビング系での重合方法を用いることで、腕数、粒径分布の制御されたイオニックスターポリマーおよびハイパーブランチポリマーを合成した。これらのポリマーの溶媒中における格子構造形成と荷電、拡散挙動、粘弾性挙動との相関およびポリマーの粒子性について検討した。また、溶液特性から得られたイオニックスターポリマーの構造特性を利用して金属-ポリマー複合体の構築を試みた。

本論文は 8 章で構成されている。

第 1 章「序論」ではこれまでのナノ構造高分子に関する研究を概観し、本論文の意義および目的について述べた。

第 2 章「両親媒性スターポリマーの合成と格子構造形成への表面荷電効果」ではアニオン重合法により末端メタクリロイル型ポリエチレンオキサイドマクロモノマーを合成し、ミセル内での架橋剤との組織化重合によりスター型ポリエチレンオキサイドを合成した。光散乱測定により希薄溶液特性を調べるとともに、小角 X 線散乱を用いて秩序構造形成に与えるスターポリマーの表面荷電効果を検討した。

第 3 章「スターポリマーの格子構造形成と拡散挙動」では原子移動ラジカル重合法によりスター型メタクリル酸 *tert* ブチルを合成した。このスターポリマーおよび第 2 章で合成したスター型ポリエチレンオキサイドを用いて希薄溶液から準希薄溶液までの格子構造と拡散挙動との相関について ^1H pulsed field gradient spin-echo NMR 法および動的散乱測定により考察した。

第 4 章「アニオン性スターポリマーの合成と拡がりに与えるイオン凝集能の考察」ではスター型ポリアクリル酸を原子移動ラジカル重合法により合成した。希薄溶液中におけるスターポリマーの拡がりイオン凝集能との相関について腕数、pH、イオン強度をパラメーターとして考察した。また、得られた実験値を多分岐高分子電解質の理論と比較し、局所的な鎖の硬さについて考察した。

第 5 章「アニオン性スターポリマーの格子構造形成と粘弾性挙動」では C^* 濃度以上でのスター型ポリアクリル酸の形成する格子構造と流動挙動および粘弾性挙動との相関について考察した。また、シミュレーションにより提出されているモデルを用いてスターポリマーの腕数、荷電密度をパラメーターとした粒子間相互作用を解析し、粘弾性挙動と比較検討した。

第 6 章「金属内包スターポリマーの設計」ではアニオン性スターポリマーのナノカプセル的な機能を生かして銀クラスターを内包したスターポリマーおよびスター・ブロック共重合体を合成した。量子ドットサイズの銀クラスターが内包されているスターポリマーの特性付けおよびスターポリマーの金属内包の鋳型としての有用性を検討した。

第 7 章「リビングラジカル重合を基盤とするハイパーブランチポリマー群の合成と格子構造形成」では光誘起性を示す N,N -ジエチルジチオカルバメート基を有する *inimer* の自己ラジカル付加によりハイパーブランチポリスチレンを合成した。さらに表面からモノマーをグラフト重合することによりスター・ハイパーブランチポリマーへと誘導した。これらのポリマーの希薄溶液中での構造特性を明らかにするとともに、格子構造との相関について考察した。

第 8 章「総括」では以上の結果をまとめ、今後の展望を述べた。

参考文献

1. Molau, G. E. In *Block Polymer*; Aggarwal, S. L., Ed.; Plenum Press: New York, 1979
2. Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; Goncalves, M. C. *Macromolecules* **1993**, 26, 2636.
3. Mogi, Y.; Nomura, M.; Kotsuji, H.; Ohnishi, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1994**, 27, 6755.
4. Abetz, V.; Goldacker, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 16.
5. Yamauchi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Köhler, N.; Knoll, K. *Polymer* **2002**, 43, 3563.
6. Ludwigs, S.; Böker, A.; Abetz, V.; Müller, A. H. E.; Krausch, G. *Polymer* **2003**, 44, 6815.
7. Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Hwang, S. S. *Macromolecules* **1995**, 28, 1688.
8. Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G. -p. *Science* **1996**, 273, 343.
9. Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A. *Science* **1997**, 276, 384.
10. Radzilowski, L. H.; Carragher, B. O.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1997**, 30, 2110.
11. Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, 26, 4640.
12. Nojima, S.; Nakano, H.; Takahashi, Y.; Ashida, T. *Polymer* **1994**, 35, 3479.
13. Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; Naylor, S.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1995**, 28, 1422.
14. Ryan, A. J.; Hamley, I. W.; Bras, W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1995**, 28, 3860.
15. Fischer, H.; Poser, S.; Arnold, M. *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 503.
16. Walther, M.; Finkelmann, H. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 951.
17. Anthamatten, M.; Zhang, W. Y.; Hammond, P. T. *Macromolecules* **1999**, 32, 4838.
18. Anthamatten, M.; Wu, J.-S.; Hammond, P. T. *Macromolecules* **2001**, 34, 8574.
19. Gouin, J.-P.; Williams, C. E.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1989**, 22, 4573.
20. Weiss, R. A.; Sen, A.; Pottick, L. A.; Willis, C. L. *Polymer* **1991**, 32, 1867.
21. Weiss, R. A.; Sen, A.; Pottick, L. A.; Willis, C. L. *Polymer* **1991**, 32, 2785.
22. Venkabhshwaran, L. N.; York, G. A.; DePorter, C. D.; McGrath, J. E.; Wilkes, G. L. *Polymer* **1992**, 33, 2277.
23. Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1998**, 279, 1903.
24. Pochan, D. J.; Chen, Z.; Cui, H.; Hales, K.; Qi, K.; Wooley, K. L. *Science* **2004**, 306, 94.
25. Cornelissen, J. J. L. M.; Fischer, M.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Nolte, R. J. M. *Science* **1998**, 280, 1427.
26. Sommerdijk, N. A. J. M.; Holder, S. J.; Hirons, R. C.; Jones, R. G.; Nolte, R. J. M. *Macromolecules* **2000**, 33, 8289.
27. Thurmond, K. B. II.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6656.
28. Huang, H.; Remsen, E. E.; Wooley, K. L. *Chem. Commun.* **1998**, 13, 1415.
29. Büttin, V.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12135.
30. Won, Y.-Y.; Davis, H. T.; Bates, F. S. *Science* **1999**, 283, 960.

31. Tao, J.; Liu, G.; Ding, J.; Yang, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 4084.
32. Meier, W. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 295.
33. Xu, P.; Tang, H.; Li, S.; Ren, J.; Kirk, E. van; Murdoch, W. J.; Radosz, M.; Shen, Y. *Biomolecules* **2004**, 5, 1736.
34. Jaturanpinyo, M.; Harada, A.; Yuan, X.; Kataoka, K. *Bioconjugate Chem.* **2004**, 15, 344.
35. Zhou, L. L.; Hadjichristidis, N.; Toporowski, P. M.; Roovers, J. *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 303.
36. Roovers, J.; Zhou, L. L.; Toporowski, P. M.; van der Zwan, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1993**, 26, 4324.
37. Zilliox, J. G.; Decker, D.; Rempp, P. *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C.* **1966**, 262, 726.
38. Worsfold, D. J.; Zilliox, J. G.; Rempp, P. *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 3379.
39. Ishizu, K.; Sunahara, K. *Polymer* **1995**, 36, 4155.
40. Furukawa, T.; Ishizu, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 253, 465.
41. Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301.
42. Morton, M.; Helminiak, T. E.; Gadkary, S. D.; Bueche, F. *J. Polym. Sci.* **1962**, 57, 471.
43. Roovers, J. E. L.; Bywater, S. *Macromolecules* **1974**, 7, 443.
44. Berry, G. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1971**, 9, 687.
45. Roovers, J.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1983**, 16, 214.
46. Huber, K.; Buchard, W.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1984**, 17, 541.
47. Khasat, N.; Pennisi, R. W.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 1100.
48. Hadjichristidis, N.; Roovers, J. E. L. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1974**, 12, 2521.
49. Roovers, J.; Toporowski, P.; Martin, J. *Macromolecules* **1989**, 22, 1897.
50. Daoud, M.; Cotton, J. P. *J. Phys. (Paris)* **1982**, 43, 531.
51. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell Un. Press, 1979.
52. Witten, T. A.; Pincus, P. A.; Cates, M. E. *Europhys. Lett.* **1986**, 2, 137.
53. Witten, T. A.; Pincus, P. A. *Macromolecules* **1986**, 19, 2509.
54. Willner, L.; Jucknischeke, O.; Richter, D.; Farago, B.; Fetters, L. J.; Huang, J. S. *Europhys. Lett.* **1992**, 19, 297.
55. Willner, L.; Jucknischeke, O.; Richter, D.; Roovers, L. J.; Huang, J. S.; Lin, M. Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1994**, 27, 3821.
56. Ishizu, K.; Ono, T.; Uchida, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 192, 189.
57. Uchida, S.; Ichimura, A.; Ishizu, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 203, 153.
58. McConnell, G. A.; Gast, A. P.; Huang, J. S.; Smith, S. D. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2102.
59. McConnell, G. A.; Gast, A. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 435.
60. Saito, R.; Kotsubo, H.; Ishizu, K. *Polymer* **1994**, 35, 1580.
61. Ishizu, K.; Sugita, M.; Kotsubo, H.; Saito, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 169, 456.
62. Nemoto, N.; Nagai, M.; Koike, A.; Okada, S. *Macromolecules* **1995**, 28, 3854.

63. Wintermantel, M.; Gerle, M.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Wataoka, I.; Kajiwara, K.; Tsukahara, Y. *Macromolecules* **1996**, 29, 978.
64. Terao, K.; Takeo, Y.; Tazaki, M.; Nakamura, Y.; Norisuye, T. *Polym. J.* **1999**, 31, 193.
65. Terao, K.; Nakamura, Y.; Norisuye, T. *Macromolecules* **1999**, 32, 711.
66. Kawaguchi, S.; Ito, K. *Colloids Surf. A.* **1999**, 153, 173.
67. Tsukahara, Y.; Mizuno, K.; Segawa, A.; Yamashita, Y. *Macromolecules* **1989**, 22, 1546.
68. Tsukahara, Y.; Tsutsumi, K.; Yamashita, Y.; Shimada, S. *Macromolecules* **1989**, 22, 2869.
69. Tsukahara, Y.; Tsutsumi, K.; Yamashita, Y.; Shimada, S. *Macromolecules* **1990**, 23, 5201.
70. Tsutsumi, K.; Okamoto, Y.; Tsukahara, Y. *Polymer* **1994**, 35, 2205.
71. Kawaguchi, S.; Yekta, A.; Duhamel, J.; Winnik, M. A.; Ito, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7891.
72. Ito, K.; Tanaka, K.; Tanaka, H.; Imai, G.; Kawaguchi, S.; Itsuno, S. *Macromolecules* **1991**, 24, 2348.
73. Furuhashi, H.; Kawaguchi, S.; Itsuno, S.; Ito, K. *J. Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 227.
74. Nomura, E.; Ito, K.; Kajiwara, A.; Kamachi, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 2811.
75. Ishizu, K.; Tsubaki, K.; Ono, T. *Polymer* **1998**, 39, 2935.
76. Ishizu, K.; Shen, X. X.; Tsubaki, K. *Polymer* **2000**, 41, 2053.
77. Tsubaki, K.; Ishizu, K. *Polymer* **2001**, 42, 8387.
78. Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, 31, 9413.
79. Cheng, G.; Böker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2001**, 34, 6883.
80. Qin, S.; Matyjaszewski, K.; Xu, H.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* **2003**, 36, 605.
81. Matyjaszewski, K.; Qin, S.; Boyce, J. R.; Shirvanyants, D.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* **2003**, 36, 1843.
82. Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 6746.
83. Zhang, M.; Breiner, T.; Mori, H.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2003**, 44, 1449.
84. Peruch, F.; Lahitte, J. -F.; Isel, F.; Lutz, P. J. *Polym. Prepr.* **2002**, 43, 140.
85. Neiser, M. W.; Okuda, J.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2003**, 36, 5437.
86. Tsukahara, Y. J. *Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem., Macromol. Report* **1995**, A32, 821.
87. Tsukahara, Y.; Ohta, Y.; Senoo, K. *Polymer* **1995**, 36, 3413.
88. Wintermantel, M.; Fischer, K.; Gerle, M.; Ries, R.; Schmidt, M.; Kajiwara, K.; Urakawa, H.; Wataoka, I. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1606.
89. Tsukahara, Y.; Miyata, M.; Senoo, K.; Yoshimoto, N.; Kaeriyama, K. *Poly. Adv. Technol.* **2000**, 11, 210.
90. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Deward, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
91. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Deward, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules* **1986**, 19, 2466.
92. Buhleir, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 155.

93. Newkome, G. R.; Gupta, V. K.; Baker, G. R. Yao, Z. –Q. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
94. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010.
95. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
96. Ihre, H.; Hult, A.; Fréchet, J. M. J.; Gitsov, I. *Macromolecules* **1998**, 31, 4061.
97. Kawaguchi, T.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2159.
98. Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252.
99. Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 82.
100. de Gennes, P. G.; Hervet, H. *J. Phys. (Paris)* **1983**, 44, L351.
101. Lescanec, R. L.; Muthukumar, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 2280.
102. Naylor, A. M.; Goddard III, W. A.; Kiefer, G. E.; Tomalia D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2339.
103. Murat, M.; Grest, G. S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1278.
104. Boris, D.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 7251.
105. Prosa, T. J.; Bauer, B. J.; Amis, E. J.; Tomalia, D. A.; Scherrenberg, R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 2913.
106. Prosa, T. J.; Bauer, B. J.; Amis, E. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 4897.
107. Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Ballauff, M.; Werner, N.; Vögtle, F.; Linder, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 8098.
108. Lue, L. *Macromolecules* **2000**, 33, 2266.
109. Likos, C. N.; Schmidt, M.; Löwen, H.; Ballauff, M.; Pötschke, D.; Linder, P. *Theory and Experiment* **2001**, 34, 2914.
110. Likos, C. N.; Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Ballauff, M.; Werner, N.; Vögtle, F. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1869.
111. Ramzi, A.; Scherrenberg, R.; Brackman, J.; Joosten, J.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1998**, 31, 1621.
112. Topp, A.; Bauer, B. J.; Prosa, T. Y.; Scherrenberg, R.; Amis, E. J. *Macromolecules* **1999**, 32, 8923.
113. Lang, A.; Likos, C. N.; Watzlawek, M.; Löwen, H. *Condens. Matter* **2000**, 12, 5087.
114. Oshima, A.; Konishi, T.; Yamanaka, J.; Ise, N. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 051808
115. Nisato, G.; Ivkov, R.; Amis, E. J. *Macromolecules* **1999**, 32, 5895.
116. Ramzi, A.; Scherrenberg, R.; Joosten, J.; Lemstra, P.; Mortensen, K. *Macromolecules* **2002**, 35, 827.
117. Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Press, New York 1986.
118. Hatzikiriakos, S. G.; Kazatchkov, I. B.; Vlassopoulos, D. *J. Rheol.* **1997**, 41, 1299.
119. Grest, G. S.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Richter, D. *Adv. Chem. Phys.* **1996**, XCIV, 65.
120. Grest, G. S.; Kremer, K.; Milner, S. T.; Witten, T. A. *Macromolecules* **1989**, 22, 1904.
121. Seghrouchni, R.; Petekidis, G.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Semenov, A. N.; Roovers, J.; Fleischer, G. *Europhys. Lett.* **1998**, 42, 271.
122. Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Roovers, J.; Pakula, T.; Fleischer, G. *Faraday Discuss.* **1999**, 112, 225.

123. Semenov, A. N.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Vlachos, G.; Fleischer, G.; Roovers, J. *Langmuir* **1999**, 15, 358.
124. Vlassopoulos, D.; Kapnistos, M.; Fytas, G.; Roovers, J. *Macromol. Symp.* **2000**, 158, 149.
125. Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Pakula, T.; Roovers, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, R855.
126. Fleischer, G.; Fytas, G.; Vlassopoulos, D.; Roovers, J.; Hadjichristidis, N. *Physica A* **2000**, 280, 266.
127. Vlassopoulos, D.; Pakula, T.; Fytas, G.; Roovers, J.; Karatasos, K.; Hadjichristidis, N. *Europhys. Lett.* **1997**, 39, 617.
128. Roovers, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131-133, 793.
129. Pakula, T. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1998**, 8, 21.
130. Dorgan, J. R.; Knauss, D. M.; Al-Muallem, H. A.; Huang, T.; Vlassopoulos, D. *Macromolecules* **2003**, 36, 380.
131. Asteriadi, A.; Sigel, R.; Vlassopoulos, D.; Meier, G.; Dorgan, J. R.; Knauss, D. M. *Macromolecules* **2004**, 37, 1016.
132. Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Loppinet, B.; Isel, F.; Lutz, P.; Benoit, H. *Macromolecules* **2000**, 33, 5960.
133. Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 6746.
134. Colby, R. H. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 454.
135. Fredrickson, G. H.; Bates, F. S. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 501.
136. Kraus, G.; Naylor, F. E.; Rollman, K. W. *J. Polym. Sci., Part A-2* **1971**, 9, 1839.
137. Han, J. H.; Feng, D.; Choi-Feng, C.; Han, C. D. *Polymer* **1995**, 36, 155.
138. Hansen, P. J.; Williams, M. C. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 586.
139. Chung, C. I.; Gale, J. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 1149.
140. Riise, B. L.; Fredrickson, G. H.; Larson, R. G.; Pearson, D. S. *Macromolecules* **1995**, 28, 7653.
141. Sebastian, J. M.; Lai, C.; Graessley, W. W.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 2700.
142. Sebastian, J. M.; Lai, C.; Graessley, W. W.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 2707.
143. Sebastian, J. M.; Graessley, W. W.; Register, R. A. *J. Rheol.* **2002**, 46, 863.
144. Patel, S. S.; Larson, R. G.; Winey, K. I.; Watanabe, H. *Macromolecules* **1995**, 28, 4313.
145. Chen, Z. R.; Kornfield, J. A. *Polymer* **1998**, 39, 4679.
146. Watanabe, H.; Kotaka, T.; Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H. *J. Rheol.* **1982**, 26, 153.
147. Shibayama, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1983**, 16, 16.
148. Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.; Watanabe, H.; Kotaka, T. *Macromolecules* **1983**, 16, 361.
149. Mortensen, K. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1993**, 93, 72.
150. Mortensen, K. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1993**, 91, 69.
151. Mortensen, K.; Brown, W. *Macromolecules* **1993**, 26, 4128.

152. Eiser, E.; Molino, F.; Porte, G.; Pithon, X. *Rheol. Acta* **2000**, 39, 201.
153. Okabe, S.; Sugihara, S.; Aoshima, S.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2002**, 35, 8139.
154. Okabe, S.; Sugihara, S.; Aoshima, S.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2003**, 36, 4099.
155. Owen, D. M.; Langdon, T. G. *Mater. Sci. Eng., A* **1996**, 216, 20.
156. Li, H.; Witten, T. A. *Macromolecules* **1995**, 28, 5921.
157. Barrat, J. L.; Joanny, J. F. *Europhys. Lett.* **1993**, 24, 333.
158. Ha, B. Y.; Thirumalai, D. *Macromolecules* **1995**, 28, 577.
159. Ha, B. Y.; Thirumalai, D. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7533.
160. de Gennes, P. J.; Pincus, P.; Velasco, R. M.; Brochard, F. *J. Physique* **1976**, 37, 1461.
161. Odijk, T. *J. Poly. Sci., A2*, **1977**, 15, 477.
162. Odijk, T. *Macromolecules* **1979**, 12, 688.
163. Reed, W. F. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2515.
164. Nishida, K.; Kaji, K.; Kanaya, T. *Polymer* **2001**, 42, 8657.
165. Lundberg, R. D.; Phillips, R. R. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1982**, 20, 1143.
166. Hara, M.; Wu, J. -L. *Macromolecules* **1988**, 21, 402.
167. Lantman, C. W.; MacKnight, W. J.; Peiffer, D. G.; Sinha, S. K. Lundberg, R. D. *Macromolecules* **1987**, 20, 1096.
168. Guo, X.; Ballauff, M. *Langmuir* **2000**, 16, 8719.
169. de Robillard, Q.; Guo, X.; Ballauff, M.; Narayanan, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 9109.
170. Guo, X.; Ballauff, M. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 051406.
171. Marra, A.; Peuvrel-Disdier, E.; Wittemann, A.; Guo, X.; Ballauff, M. *Colloid Polym. Sci.* **2003**, 281, 491.
172. Ballauff, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 220.
173. Tan, B. H.; Tam, K. C.; Lam, Y. C.; Tan, C. B. *Polymer* **2004**, 45, 5515.
174. Guenoun, P.; Delsanti, M.; Gazeau, D.; Mays, J. W.; Cook, D. C.; Tirrell, M.; Auvray, L. *Eur. Phys. J. B* **1998**, 1, 77.
175. Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A.; van der Maarel, R. C. *Macromolecules* **2000**, 33, 3283.
176. Groenewegen, W.; Lapp, A.; Egelhaaf, S. U.; van der Maarel, J. R. C. *Macromolecules* **2000**, 33, 4080.
177. van der Maarel, J. R. C.; Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A. *Langmuir* **2000**, 16, 7510.
178. Tsitsilianis, C.; Voulgaris, D.; Štěpánek, M.; Podhájecká, K.; Procházka, K.; Tuzar, Z.; Brown, W. *Langmuir* **2000**, 16, 6868.
179. Lee, A. S.; Bütün, V.; Vamvakaki, M.; Armes, S. P.; Pople, J. A.; Gast, A. P. *Macromolecules* **2002**, 35, 8540.
180. Moinard, D.; Taton, D.; Gnanou, Y.; Rochas, C.; Borsali, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 89.

181. Heinrich, M.; Rawiso, M.; Zilliox, J. G.; Lesieur, P.; Simon, J. P. *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 4, 131.
182. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1996**, 29, 2618.
183. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. *Eur. Phys. J. B* **1998**, 4, 205.
184. Wolterink, J. K.; Leermakers, F. A. M.; Fleer, G. J.; Koopal, L. K.; Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1999**, 32, 2365.
185. Biver, C.; Hariharan, R.; Mays, J.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1997**, 30, 1787.
186. Hariharan, R.; Biver, C.; Mays, J.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1998**, 31, 7506.
187. Hariharan, R.; Biver, C.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1998**, 31, 7514.
188. Jusufi, A.; Likos, C. N.; Löwen, H. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 018301.
189. Jusufi, A.; Likos, C. N.; Löwen, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 11011.
190. Likos, C. N.; Hoffmann, N.; Jusufi, A.; Löwen, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, S233.
191. Hoffmann, N.; Likos, C. N.; Löwen, H. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 7009.
192. Yagi, T.; Saito, K.; Oshikura, S. *Prog. Org. Coat* **1992**, 21, 25.
193. Kawaguchi, H.; Tsuruta, T.; Hayashi, T.; Kataoka, K.; Ishihara, K.; Kimura, Y. *Biomedical Applications of Polymeric Materials* Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
194. Kawaguchi, H. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1171.
195. Rundquist, P. A.; Photnos, P.; Jagannathan, S.; Asher, S. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4932.
196. Chang, S. Y.; Liu, L.; Asher, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6739.
197. Wissman, J. M.; Sunkara, H. B.; Tse, A. S.; Acher, A. S. *Science* **1996**, 274, 959.
198. Hayashi, S.; Kumamoto, Y.; Suzuki, T.; Hirai, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 144, 538.
199. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 74.
200. Hecht, S.; Vladimirov, N.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 18.
201. Kawa, M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 286.
202. Kawa, M.; Fréchet, J. M. J. *Thin Film Solids* **1998**, 331, 259.
203. Freeman, A. W.; Koene, S. C.; Malenfant, P. R. L.; Thompson, M. E.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12385.
204. Freeman, A. W.; Fréchet, J. M. J.; Koene, S. C.; Thompson, M. E. *Macromol. Symp.* **2000**, 154, 163.
205. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6959.
206. Janse, J. F. G. A.; de Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Science* **1994**, 266, 1226.
207. Stevelmans, S.; van Hest, J. C. M.; Jansen, J. F. G. A.; van Boxtel, D. A. F. J.; de Brander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7398.
208. Cooper, A. I.; Londono, J. D.; Wignall, G.; McClain, J. B.; Samulski, E. T.; Lin, J. S.; Dobrynin, A.; Rubinstein, M.; Burke, A. L. C.; Fréchet, J. M. J.; DeSimone, J. M. *Nature* **1997**, 389, 368.
209. Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4877.
210. Balogh, L.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7355.

211. Diallo, M.; Balogh, L.; Shafagati, A.; Johnson Jr., J. H.; Goddard III, W. A.; Tomalia, D. A. *Environ. Sci. Techno.* **1996**, 30, 725.
212. Floriano, P. N.; Noble IV, C. O.; Schoonmaker, M.; Poliakoff, E. D.; McCarley, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10545.
213. Gröhn, F.; Bauer, B. J.; Akpalu, Y. A.; Jackson, C. L.; Amis, E. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 6042.
214. Esumi, K.; Suzuki, A.; Yamahira, A.; Torigoe, K. *Langmuir* **2000**, 16, 2604.
215. Gröhn, F.; Bauer, B. J.; Amis, E. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 6701.
216. Manna, A.; Imae, T.; Aoi, K.; Masahiko, O.; Yogo, T. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1674.
217. Ghosh, S. K.; Kawaguchi, S.; Jinbo, Y.; Izumi, Y.; Yamaguchi, K.; Taniguchi, T.; Nagai, K.; Koyama, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 9162.
218. Zheng, J.; Dickson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13982.
219. Kin, Y. -G.; Oh, S. -K.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 167.
220. Sooklal, K.; Hanus, L. H.; Ploehn, H. J.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1083.
221. Vázquez-Olmos, A.; Díaz, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Saniger-Blesa, J. M. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 957.

第 2 章

両親媒性スターポリマーの 合成と格子構造形成への 表面荷電効果

2-1 緒言

スターポリマーは分岐ポリマーのモデルとして古くから研究が行なわれてきた。ラジカル、アニオン、カチオンなど様々な活性種を用いて腕数、粒径分布の制御されたスターポリマーの合成方法確立により希薄溶液中におけるスターポリマーの拡がり、構造に関する研究が行なわれるようになった。特に良溶媒中での腕ポリマーの拡がりには Daoud-Cotton モデル¹で表され、中心から表面に向かって非摂動鎖領域、準希薄溶液領域、希薄溶液領域と3つの領域に分けられる。そのため腕数を多数導入することで内部セグメント密度が増加するために、希薄溶液中においてスターポリマーが剛体球に近い挙動を示すことが予想される。実際、Roovers ら²³はポリブタジエンスターポリマーを用いて光散乱や粘度測定による解析により、剛体球挙動が腕数 18 本と 32 本の間で見出されることを報告している。

このようにスターポリマーはポリマーとしての性質に加えて、ソフトなコロイド粒子としての性質をあわせもつといえる。スターポリマーが示すコロイド粒子の性質として、Witten ら⁴によって最外殻鎖が重なり始める濃度 (C^* 濃度) で秩序的結晶構造を発現するであろうと理論的に予測されている。また、Willner ら⁵⁶は様々な腕数を有するスターポリマーの溶液に関して小角中性子散乱 (SANS) を用いて解析し、 C^* 濃度付近において構造因子に起因するピークを観測し、腕数の増加とともにその強度が増加していくことを報告している。石津、小野ら⁷は腕数 4 ~ 230 本のポリイソプレンスターポリマーを合成し、小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて希薄溶液から固体膜に関して腕数と格子構造との相関を詳細に研究している。それによると腕数 90 本以上のスターポリマーは C^* 濃度付近において無秩序状態から体心立方格子 (bcc) を形成し、濃度の増加とともにより充填密度の高い面心立方格子 (fcc) へと階層的に構造転移していくことを報告している。同様にソフトなコロイド粒子としての性質を示す、ジブロック共重合体が選択溶媒中で形成する球形ミセル⁸⁹、(AB)_n型スターブロック共重合体¹⁰やコア-シェル型マイクロスフェア^{11,12}なども類似の挙動を示すことが報告されている。

一方、ハードなコロイド粒子の格子構造形成に関する研究は古くから行なわれている。1939 年に Kirkwood¹³は、剛体球系による液体構造の議論から、ある程度の濃厚溶液中でこの系において無秩序相から結晶相への転移が起こることを初めて推論した。実験的には、ポリスチレンラテックスを用いた Krieger ら¹⁴の UV 吸収スペクトル解析、蓮ら¹⁵の金属顕微鏡による結晶構造の直接観察などが報告されている。これらのラテックスは粒子表面に負の電荷をもち、それによる粒子間反発力により空間を最も効率よく満たす最密充填構造 (fcc) を構築するといえる。したがって、ソフトなコロイド粒子としての性質を有するスターポリマーの表面に荷電を導入することにより、ハードなコロイド粒子のように静電的相互作用により格子構造を形成することが期待される。

本章では両親媒性であるポリエチレンオキシドを腕ポリマーとし、かつ表面に荷電を有するスターポリマーを設計する。このスターポリマーは α 末端に三級アミノ基、 ω 末端にメタクリロイル基を有するポリエチレンオキシドマクロモノマーが形成するミセル内での架橋剤 (ジビニルベンゼン) とのフリーラジカル共重合 (組織化重合) により合成した。また、格子構造形成に与える腕数、ポリマー濃度、荷電の効果について SAXS 解析により検討した。

2-2 実験

2-2-1 試薬

(a) トルエン

市販一級のトルエンに Na 片を加え一昼夜攪拌脱水し、真空中で溶封し粗精製トルエンとした。さらに脱水剤として *n*-ブチルリチウムを用い完全に脱水した後、蒸留を行い精製した。

(b) 2-[2-(ジメチルアミノ) エトキシ] エタノール

市販の 2-[2-(ジメチルアミノ) エトキシ] エタノール (DAEE) をマグネシウム (Mg) で一昼夜攪拌脱水し、真空蒸留することで精製した。

(c) エチレンオキシド

市販のエチレンオキシドをカルシウムハイドライド (CaH_2) で攪拌脱水し、真空蒸留することで精製した。

(d) メタクリル酸クロライド

市販一級のメタクリル酸クロライドを CaH_2 で攪拌脱水し、真空蒸留することで精製した。

(e) スチレンオキシド

市販一級のスチレンオキシドを CaH_2 で攪拌脱水し、真空蒸留することで精製した。

(f) ジビニルベンゼン

市販のジビニルベンゼン (DVB) (MERCK、ca. 65%、*m*-*p* = 2 : 1) を真空蒸留したものを用いた。また、ガスクロマトグラフィーによって *m*-、*p*-の DVB、エチルスチレンの 4 本のピークを確認し、ピーク面積比から精製 DVB の正確な重量%を決定した。

(g) 2,2'- アゾビス [2-(2-イミダゾリン -2- イル) プロパン] (VA-061)

ラジカル重合の開始剤として用いる VA-061 は市販のものをそのまま使用した。

(h) 光散乱測定用メタノール

光散乱測定に用いるメタノールは、市販特級メタノールを Mg 存在下で蒸留し、Millipore membrane filter (0.2 μm) を用いて光学精製したものを用いた。

(i) 光散乱測定用水

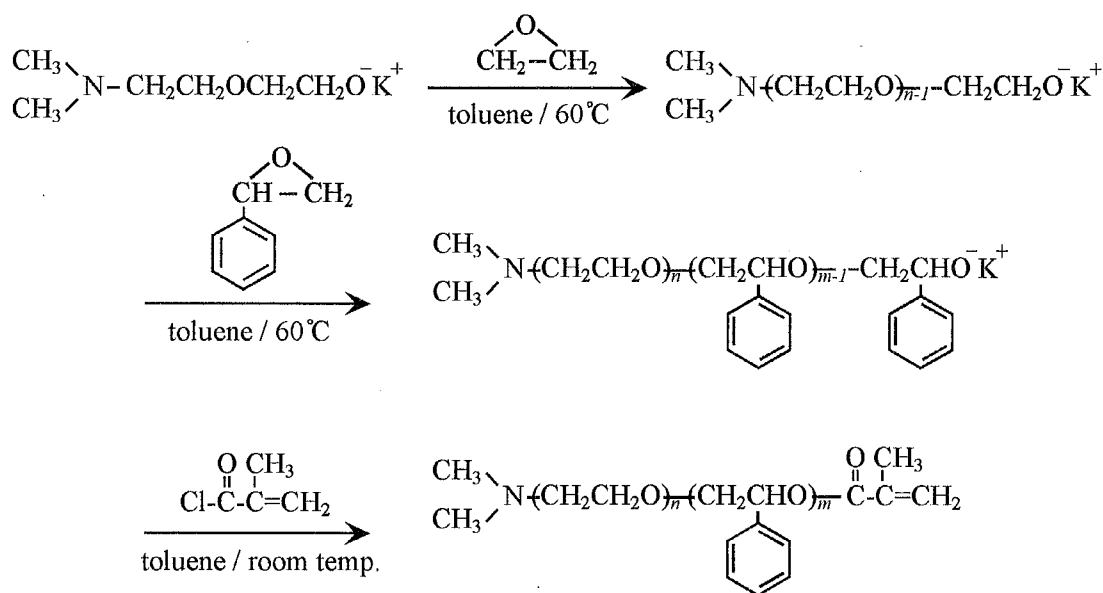
光散乱測定に用いる水は、市販の超純水を Millipore membrane filter (0.2 μm) を用いて光学精製したものを用いた。

2-2-2 マクロモノマーの合成

(a) ポリエチレンオキシドマクロモノマーの合成

エチレンオキシドはポタシウムアルコキシドを開始剤としてリビング的に重合することが知られている。そこで本章では 2 - [2 - (ジメチルアミノ) エトキシ] エタノールを金属カリウム (K) とのメタル化反応で得た 2 - [2 - (ジメチルアミノ) エトキシ] エタノール ポタシウムアルコキシドアニオン (DAEE-K) を開始剤としてエチレンオキシドを重合した。

末端メタクリロイル型ポリエチレンオキシドマクロモノマーの合成は Scheme 2-1 に従っておこなった。DAEE-K を開始剤とした、60°C、トルエン中におけるリビングアニオン重合により 48 時間反応させ、ポリエチレンオキシド (PEO) リビングアニオンを合成した。この際、一部を特性付け用の PEO プレポリマーとして分取した。その後、マクロモノマー末端の疎水性を増すためにスチレンオキシドを 3 時間反応させ、さらにメタクリル酸クロライドと反応させることで、目的のポリマーである末端メタクリロイル型ポリエチレンオキシドマクロモノマーを合成した。PEO プレポリマー、マクロモノマーはメタノールによりアニオンを失活させた後、*n*-ヘキサンを沈殿剤として沈殿精製をおこない、真空乾燥させた。得られたマクロモノマーは冷蔵庫で保管した。



Scheme 2-1 Synthetic scheme of methacryloyl terminated poly(ethylene oxide) macromonomer.

(b) マクロモノマーの特性付け

得られた PEO プレポリマーの数平均分子量 M_n 、および分子量分布 M_w/M_n は TOSOH 製 HLS-8120 型高速液体クロマトグラフィー (GPC; カラム:GMH_{XL}×2・G3000H_{XL}×1、溶媒:DMF/LiBr、温度:40°C、流速:1.0 mL/min) を用いて、PEO standard calibration より算出した。合成したマクロモノマーの末端基数は ¹H-NMR (JEOL GSX-500NMR spectrometer) を用いて末端二重結合のプロトンシグナル $\delta = 5.5, 6.1$ ppm と開始剤断片のメチル基のプロトンシグナル $\delta = 2.3$ ppm の積分比より算出した。

2-2-4 スターポリマーの希薄溶液特性

合成したスターポリマーの分子量、希薄溶液中での拡がりを特性付けるために、光散乱測定と溶液粘度測定をおこなった。静的光散乱 (SLS) より、重量平均分子量 M_w を求め、動的光散乱 (DLS) より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式から得られる、流体力学的半径 R_H を求めた。SLS の解析には次々項 2-2-6 (a) Zimm plot 法を用い、DLS の解析には 2-2-6 (b) Cumulant 法を用いた。また、SLS の測定はメタノール中、25°C で測定をおこない、測定した散乱角は 30° ~ 150° で 5° 間隔で測定をおこなった。屈折率増分値は Photol 製示差屈折計 DRM-1021 ($\lambda_0 = 633\text{nm}$) により算出した値である $dn/dc = 0.134\text{ mL/g}$ を用いた。DLS の測定は水中、25°C で測定をおこない、測定角は 90° で測定をおこなった。

光散乱測定用の溶液は以下の手順に従って調製した。溶媒には 2-2-1 試薬 で記した光学精製メタノール ($n_D^{25} = 1.32$, $\eta^{25} = 0.547\text{ cp}$)、光学精製水 ($n_D^{25} = 1.33$, $\eta^{25} = 0.877\text{ cp}$) を用いた。これらの溶媒を用いて 0.5 wt% の溶液を 3 日間 40°C の恒温槽中で静置し、完全に溶解させる。それを希釈することにより 0.1 ~ 0.5 wt% の希薄溶液を調製し、孔径 0.2 μm の Millipore membrane filter で濾過し光学精製した後、大塚電子(株)製光散乱装置 [Photol TMLS-6000HL (光源: He-Ne レーザー $\lambda_0 = 632.8\text{ nm}$, 5 mA)] を用いて測定をおこなった。

溶液粘度測定は溶媒にメタノールを用いておこなった。試料溶液は光散乱測定と同様に 0.5 wt% の溶液を 3 日間 40°C の恒温槽中で静置し完全に溶解させて調製した後、孔径 5.0 μm の Millipore membrane filter で濾過し細かな埃などを除去した。測定に用いた装置は Ubbelohde 型粘度計で、所定量ずつ溶媒で希釈し、計 5 濃度測定し、以下の Huggins plot、Fuoss-Mead plot を用いて算出される固有粘度を平均して固有粘度 $[\eta]$ を算出した。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (2-1)$$

$$(\ln \eta_{rel})/c = [\eta] + k_K [\eta]^2 c \quad (2-2)$$

ここで、 c は希薄溶液の濃度、 η_{rel} は相対粘度、 η_{sp} は比粘度、 k_H は Huggins 定数、 k_K は Kraemer 定数である。

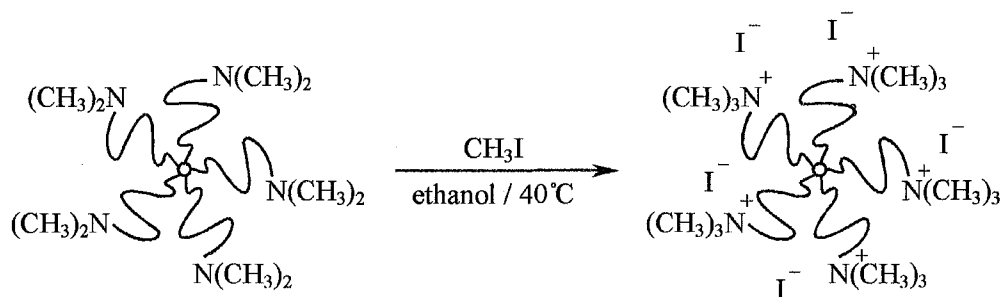
さらにこの固有粘度を用いて、ポリマーを剛体球と仮定した以下の式により粘度半径 R_V を算出した。

$$R_V = \left(\frac{3M_w[\eta]}{10\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (2-3)$$

2-2-5 スターポリマーへの荷電の導入

(a) スターポリマーへの荷電の導入

スターポリマーの表面に存在する三級アミノ基を四級化することでカチオンを導入することができる。反応式を Scheme 2-3 に示す。スターポリマーをエタノールに溶解し約 0.1 wt% 溶液を調製する。三級アミノ基に対して大過剰のヨウ化メチル (CH_3I) を加え、 40°C の湯浴中で 2 日間反応させた。反応生成物は、 n -ヘキサンを沈殿剤として沈殿精製をおこなった。



Scheme 2-3 Derivation to peripherally charged star-shaped poly(ethylene oxide).

(b) 四級化率

スターポリマーの四級化率を次の方法で定量した。まず、ベンゼンからの凍結乾燥により完全に水を除去したスターポリマーを精秤して超純水に溶解させる。次に濃度を定量してある硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液 (0.01 N) を銀イオン (Ag^+) がヨウ素イオン (I^-) に対して過剰になるように加え、一昼夜攪拌してすべての I^- を Ag^+ と反応させる。そして過剰の Ag^+ をチオシアン酸アンモニウムで逆滴定 (Volhard's titration) することにより四級化率を定量した。

(c) 動的光散乱測定

荷電を導入したスター型アイオノマーの希薄溶液中における流体力学的半径 R_H を動的光散乱測定により算出した。測定溶媒は 2-2-1 試薬 で記した光学精製水を用いた。溶液の調製は 2-2-4 で記したスターポリマーの場合と同様に調製した。解析には 2-2-6 (b) に記してある Cumulant 法を用いた。

2-2-6 解析

(a) 静的光散乱 (Zimm plot 法)

希薄溶液の濃度 c 、散乱角 θ での Rayleigh 比 $R(\theta)$ は以下の式のように表される。

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \left[\frac{1}{M_w P(q)} \right] + 2A_2 c + \dots \quad (2-4)$$

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (2-5)$$

ここで、光学定数 K は式(2-5)で表すことができる。 n は溶媒の屈折率、 N_A はアボガドロ定数、 $\partial n / \partial c$ は屈折率増分、 $P(q)$ は粒子散乱関数、 q は散乱ベクトルで $q = (4\pi / \lambda_0) \sin(\theta / 2)$ である。

粒子サイズが小さい場合、粒子散乱関数は式(2-6)で表され、式(2-4)に光学定数、散乱ベクトルを代入すると、

$$P(q)^{-1} = 1 + \frac{R_G^2 q^2}{3} + \dots \quad (2-6)$$

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \left(\frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \right) R_G^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + \dots \right] + 2A_2 c + \dots \quad (2-7)$$

となる。

式(2-7)より $\theta \rightarrow 0$ または $c \rightarrow 0$ と外挿することにより、それぞれ、

$$\left(\frac{Kc}{R(\theta)} \right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \quad (2-8)$$

$$\left(\frac{Kc}{R(\theta)} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \left(\frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \right) R_G^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \quad (2-9)$$

式(2-8)、(2-9)で表され、切片と傾きより重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_G を決定した。

(b) 動的光散乱 (Cumulant 法、Histogram 法)

測定で得られた散乱強度の時間相関関数 $g^{(2)}(q, \tau)$ は以下の Siegert の式で表される。

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + \left| g^{(1)}(q, \tau) \right|^2 \quad (2-10)$$

ここで、 τ は相関時間、 $g^{(1)}(q, \tau)$ は規格化された一次の相関関数である。

単分散な粒子の場合、 $g^{(1)}(q, \tau)$ は単一指数減衰曲線となり、減衰速度 Γ を用いて次式で表される。

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-\Gamma \tau) \quad (2-11)$$

ここで、濃度 c における球形粒子の拡散係数 $D(c)$ と減衰速度の関係は、

$$\Gamma = D(c) q^2 (1 + CR_G^2 q^2 + \dots) \quad (2-12)$$

と定数 C を用いて式(2-12)で表される。粒子径が小さい場合二次以降の項が無視されるので、式(2-12)は

$$\Gamma = D(c) q^2 \quad (2-13)$$

となる。ここで、系中に多くの緩和プロセスが存在する場合、減衰速度の分布関数を $G(\Gamma)$ として、式(2-11)は次式で表される。

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (2-14)$$

Cumulant 法では減衰速度の平均値 $\bar{\Gamma}$ や多分散指数を求めることができる。 $g^{(1)}(q, \tau)$ に対する Cumulant 関数を $K(-\tau; \Gamma)$ として次式で表される。

$$K(-\tau; \Gamma) = \sum_m K_m (-\tau)^m / m! = -K_1 \tau + (K_2/2!) \tau^2 - (K_3/3!) \tau^3 + \dots \quad (2-15)$$

次に、 $g^{(1)}(q, \tau)$ に $\exp[K(-\tau; \Gamma)]$ を fitting することにより K_m が決定できる。 K_m と $G(\Gamma)$ あるいは平均値 $\bar{\Gamma}$ のまわりのモーメント μ_m との関係は、 $K_1 = \mu_1 = \bar{\Gamma}$ 、 $K_2 = \mu_2$ で与えられ、この解析から平均値 $\bar{\Gamma}$ と多分散指数が求まる。この平均値 $\bar{\Gamma}$ を用いて式(2-13)より見かけの拡散係数 $D(c)$ を算出することができる。この見かけの拡散係数 $D(c)$ は次式で表される濃度依存性を示す。

$$D(c) = D_0 (1 + k_D c + \dots) \quad (2-16)$$

各濃度における見かけの拡散係数 $D(c)$ を濃度に対してプロットしその切片から並進拡散係数 D_0 を得た。さらに Stokes-Einstein の式(2-17)から流体力学的半径 R_H を決定した。

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta_s D_0} \quad (2-17)$$

ここで、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 η_s は溶媒の粘度を示す。

粒径分布については Histogram 解析法を用いた。Histogram 法では $G(\Gamma)$ を $\Delta\Gamma = (\Gamma_{\max} - \Gamma_{\min})/M$ と表し、有限個数 M 個の分布を代表させ、非負拘束非線形最小自乗法(NNLS)を用いて以下の式により $g^{(1)}(q, \tau)$ を計算する。

$$g^{(1)}(q, \tau) = \sum_{i=1}^M G_i \int_{\Gamma_i - \Delta\Gamma/2}^{\Gamma_i + \Delta\Gamma/2} \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (2-18)$$

毎回の fitting で得られた各減衰速度 Γ を式(2-13)、(2-17)を用いて粒径に換算し、これを横軸、頻度を縦軸としてヒストグラム表示することで、粒径分布を得た。

2-2-7 スター型ポリエチレンオキサイドが形成する格子構造

スターポリマーが形成する溶液中の構造に関して、小角 X 線散乱測定 [理学電気工業製 Rigaku Denshi Rotaflex RTP300RC (40 kv、100 mA)] により解析をおこなった。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)、カメラ長を 384 mm、2 時間照射することで測定をおこなった。解析には Rigaku Automated X-ray Imaging System を用いておこなった。

測定溶液の調製は次の方法でおこなった。約 1 wt% の水溶液を透析し、水中に含まれる不純物を除去する。さらに凍結乾燥により完全に水を除去してポリマーを精製する。次に流体力学的半径から算出される C^* 濃度付近の溶液、さらに濃厚な溶液を作製し、それぞれキャピラリー ($\phi = 2.0 \text{ mm}$) に封管することで調製した。

2-3 結果と考察

2-3-1 末端メタクリロイル型ポリエチレンオキサイドマクロモノマーの合成

末端メタクリロイル型ポリエチレンオキサイドマクロモノマーの合成は Scheme 2-1 に従い、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノール ポタシウムアルコキサイドアニオンを開始剤としたリビングアニオン重合により合成した。分子量は 6000 程度を目安として合成した。本章ではマクロモノマーの末端であるビニル基近傍の疎水性を増すためにスチレンオキサイドユニットを導入した。ポリエチレンオキサイドリビングアニオンはスチレンオキサイドとの反応により、二級のアлкоキサイドアニオンを生成する。この二級のアлкоキサイドアニオンは立体障害が大きいために求核性が減少し、反応速度が一級のアлкоキサイドアニオンより遅くなり反応時間を 24 時間以上に設定してもスチレンオキサイドユニットの導入率に変化が見られずほぼ 1 程度であった。また、メタクリル酸クロライドとの反応は定量的に進行し、ほぼ 100%でビニル基が導入できた。ここで、スチレンオキサイドユニット、ビニル基の定量は¹H-NMR測定によりおこなった。開始剤断片であるメチル基プロトン(a) $\delta = 2.3$ ppm、ベンゼン環の結合しているメチンプロトン(f) $\delta = 4.3$ ppm、ビニル基プロトン(d) $\delta = 5.5, 6.1$ ppm より、その比が 6:1:2 となることからそれぞれ 1 ユニットずつ定量的に導入されていることがわかる。

合成したマクロモノマーの特性付けを Table 2-1 に、MS70 の¹H-NMR スペクトルを Fig. 2-1 に示す。この結果からほぼ目的通りの分子量を有し、分子量分布が狭く、定量的に末端基の導入されたマクロモノマーが合成できたことがわかる。

Table 2-1 Results of functionalized poly(ethylene oxide) macromonomers.

Sample	PEO precursor		Styrene oxide ^b (number per molecule)	Functionality ^b (number per molecule)
	$\bar{M}_n$ ^a	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ^a		
MS70	6800	1.02	0.98	0.99
MS61	5900	1.03	0.99	0.97

a Determined by GPC in DMF.

b Determined by ¹H-NMR in CDCl₃.

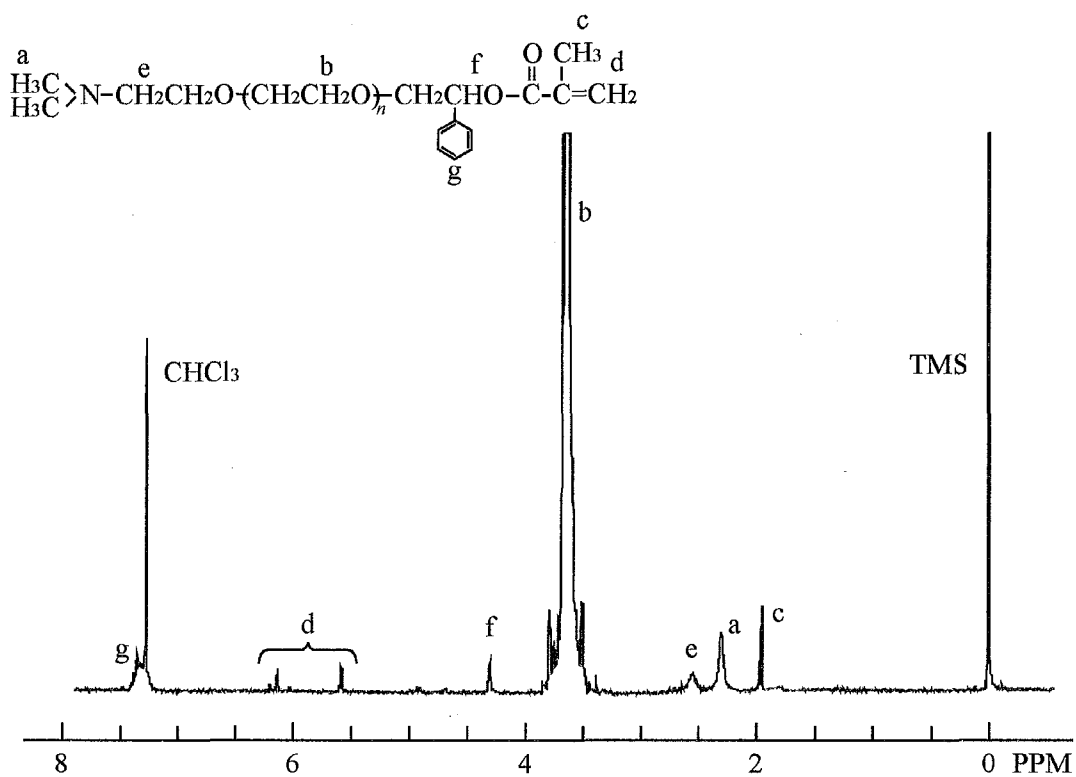


Fig. 2-1 ¹H-NMR spectrum of PEO macromonomer MS70 in CDCl₃.

2-3-2 スターポリマーの合成

本章ではポリエチレンオキシドの両親媒性という性質を利用して、水中で形成されるミセル内での組織化重合によりスター型ポリエチレンオキシドを合成した。まず、マクロモノマーが水溶液中においてミセルを形成することを紫外・可視吸収スペクトル測定 [日本分光製: JASCO Ubest-35] により解析を行なった。疎水性試薬としてナフタレンを用い、0.1 wt%のポリマー (MS61) 水溶液を調製し測定をおこなった。(a) マクロモノマーMS61、(b) ナフタレン、(c) MS61/ナフタレンの紫外・可視吸収スペクトル結果を Fig. 2-2 に示す。マクロモノマーのみでは末端のベンゼン環由来の吸収が 250 nm 付近に見られ、ナフタレンのみでは弱い吸収が 385 nm 付近に見られる。一方、マクロモノマー/ナフタレン混合物ではナフタレン環由来の 385 nm 付近に単体のみよりも強い吸収が見られる。この結果はナフタレンがマクロモノマーにより水溶液中において立体安定化されていることを意味している。

この結果から疎水性試薬として二官能性の架橋剤を用い、マクロモノマーにより立体安定化されたミクロな反応場で重合することでスターポリマーを合成できると考えられる。そこで、開始剤に VA-061、架橋剤にジビニルベンゼンを用い、マクロモノマー濃度と架橋剤濃度比を変化させてスターポリマーを合成した。この重合方法はジビニルベンゼンの二つのビニル基の反応性の差が重要なキーとなっている。すなわち重合初期はマクロモノマーとジビニルベンゼンとの反応によりブロック共重合体に似た構造を形成する。次にペンダントのビニル基が反応しミクロゲルを形成することでスターポリマーが合成される。このときの重合条件と結果を Table 2-2 に示す。GPC 測定から PEO 換算による見かけの分子量分布を算出した。実際の数平均分子量 M_n を直接測定することができないが、GPC プロファイルや、また後で示す動的光散乱測定から今回合成したスターポリマーの粒径分布は非常に狭いものといえる。また、今回の重合系ではマクロなゲル化や不溶物は観察されなかった。これらの結果はミセル内での組織化重合を反映しているといえる。また、転化率はそれほど高くはないが、およそ 40~50% 程度であった。

Fig. 2-3 に重合前後の GPC プロファイルを示す。ここでは MS61、それを重合して得られた (MS61)₁₄₉、さらに沈殿分別法により分別したサンプルについて示してある。単峰性であるマクロモノマーを重合した結果、二峰性からなる混合物が得られた。高分子量側はスターポリマーに由来するピークであり、低分子量側は未反応のマクロモノマーの流出パターンと同一であった。この混合物を沈殿分別法によりスターポリマーのみを単離精製し、GPC 測定により未反応のマクロモノマーが完全に除去できた確認をした。一方、未反応マクロモノマーのみを沈殿分別法により単離し、重クロロホルム中での ¹H-NMR 測定をしたところ、反応前とまったく同一のプロトンシグナルを検出し、ビニル基が残存していることから、未反応のマクロモノマーは反応に関与していないことがわかる。

マクロモノマーの重合特性としてマクロモノマー濃度と架橋剤濃度比 ($[DVB] / [M]$) の依存性について調べた (Fig. 2-4)。マクロモノマー濃度は $20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ に固定して、架橋剤濃度の腕数への効果を検討したところ、開始剤の濃度の違いにより結果が一つのプロットとして表すことができなかったが、それぞれのマクロモノマーは架橋剤の濃度が上昇するほど腕数が多く導入できることがわかる。これは架橋剤の量に比例してミセルの大きさが大きくなっていることに起因していると説明できる。

以上の結果から、マクロモノマー濃度と架橋剤濃度比を変化させることにより様々な腕数をもつスターポリマーを合成できる。また、ミセル内での組織化重合を反映して、スターポリマーの見かけの分子量分布は非常に狭いものが合成できた。

Table 2-2 Free-radical copolymerization conditions and results of PEO macromonomer with DVB.^a

Sample	Feed concentration (mol/l)			[DVB]/[M] (mol/mol)	$10^{-5} \bar{M}_w^c$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^d$	Conversion (%)	f^e
	$10^3[M]$	$10^3[DVB]$	$10^2[I]^b$					
(MS70) ₇₂	20	0.05	2	1/400	5.0	1.13	38.2	72.1
(MS70) ₁₀₄	20	0.1	2	1/200	7.3	1.13	39.2	104
(MS61) ₃₇	20	10	0.2	1/2	2.2	1.24	47.7	36.7
(MS61) ₁₄₉	20	20	0.2	1	8.9	1.17	53.6	149

a Polymerized in water at 60°C for 24h under high vacuum.

b Concentration of VA-061.

c Determined by SLS in methanol.

d Determined by GPC using PEO standard calibration.

e Number of arms.

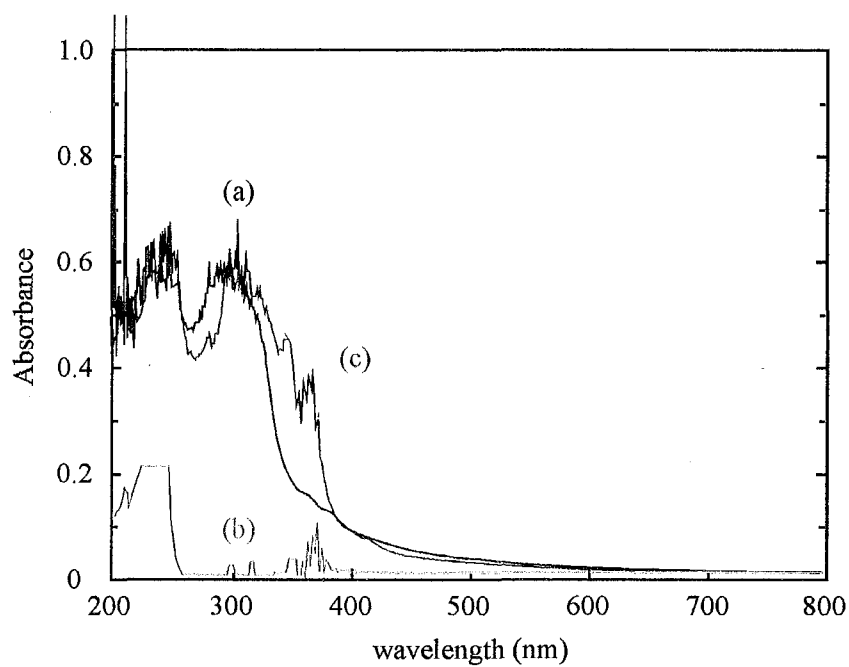


Fig. 2-2 UV-vis spectra of PEO macromonomer, naphthalene, PEO macromonomer / naphthalene in aqueous solution;
(a) PEO macromonomer MS61 (b) naphthalene (c) PEO macromonomer / naphthalene.

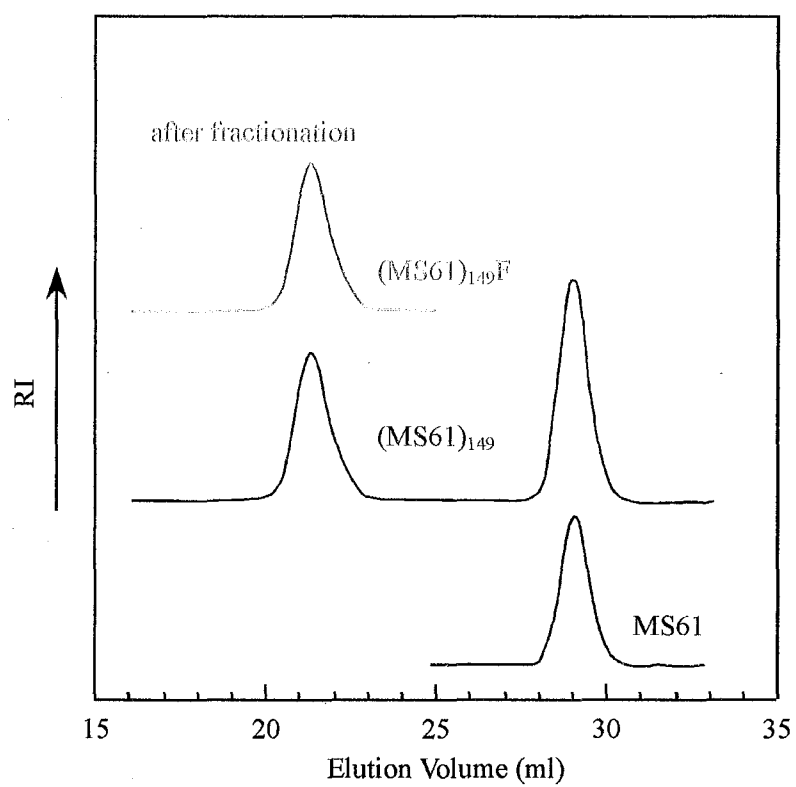


Fig. 2-3 GPC profiles of MS61 and $(MS61)_{149}$.

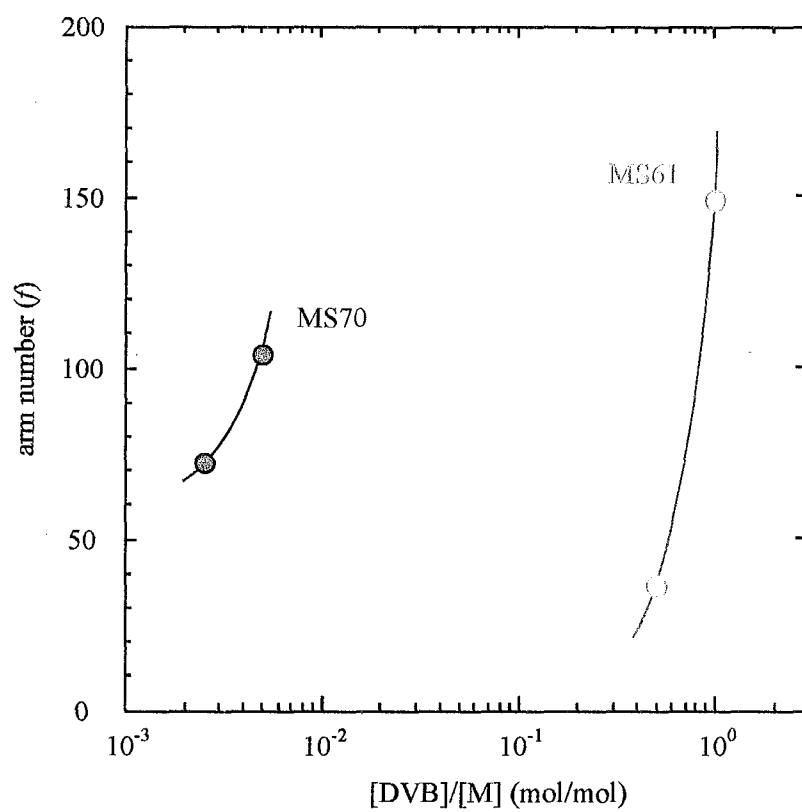


Fig. 2-4 Relationship between arm number and the feed ratio of $[DVB]/[M]$ ($[M]=20$ mmol/l).

2-3-3 希薄溶液特性

(a) スター型ポリエチレンオキサイドの希薄溶液特性

スター型ポリエチレンオキサイドの希薄溶液特性を調べるため、沈殿分別法によりマクロモノマーを除去し、スターポリマーのみを単離精製した。希薄溶液特性として、静的光散乱による Zimm plot 解析により求まる重量平均分子量 M_w 、動的光散乱により並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式より得られる流体力学的半径 R_H を求めた。また、Ubbelohde 型粘度計により測定した固有粘度 $[\eta]$ とポリマーを剛体球近似により得られた粘度半径 R_v を求めた。Fig. 2-5 に代表的なサンプルである (MS61)₁₄₉F の Zimm plot を示す。スターポリマーの希薄溶液特性を Table 2-3 にまとめる。

希薄溶液中におけるスターポリマーの単分子安定性について考察するために、各濃度における見かけの拡散係数 $D(c)$ を濃度 c に対してプロットしたものを Fig. 2-6 に示す。ここでは代表的なサンプルである (MS70)₇₂F と (MS61)₁₄₉F を示してある。いずれのサンプルとも見かけの拡散係数に濃度依存性が見られないことがわかる。つまり、希薄溶液中において会合や凝集挙動はなく、単分子として存在していることがわかる。この結果は (AB)_n 型スターポリマー¹⁶、ポリマクロモノマー^{17,18} などの結果と一致し、多数導入された腕ポリマーによる立体安定化、他ポリマーとの相互作用の小ささを反映しており、多分岐ポリマーに特有の性質であると説明できる。

次に、スターポリマーの構造について考察する。スターポリマーは分岐構造に由来する収縮のために、腕数に関する拡がりの依存性は以下に示すような無次元単位の分岐パラメーターとして議論することができる。

$$g' = [\eta]_*/[\eta] \quad (2-19)$$

ここで、 $[\eta]_*$ 、 $[\eta]$ はそれぞれスターポリマーと同一分子量の直鎖状ポリマーの固有粘度を表す。 $[\eta]_*$ はメタノール中での次式の値¹⁹を用いて求めた。

$$[\eta]_* = 4.33 \times 10^{-2} M_w^{0.679} \text{ (ml/g)} \quad (2-20)$$

腕数と分岐パラメーターの両対数プロットを Fig. 2-7 に示す。緒言でも述べたように Daoud-Cotton によって提案されたスターポリマー鎖の拡がりに関するモデルは分岐パラメーターと腕数の間にスケーリング則が成り立つと予想している ($g' \sim f^\alpha$)。Fig. 2-7 に示すような直線関係が得られた結果は、希薄溶液中において腕ポリマーのセグメント密度に関して傾斜構造をとっていることを示している。

(b) 表面に荷電を導入したスターポリマーの希薄溶液特性

スターポリマーの表面に存在する三級アミノ基をエタノール中においてヨウ化メチルと反応させることで四級化し、カチオンを導入した。ヨウ素イオンの導入によりポリマーが薄いオレンジ色に変化するが、不溶物などは観察されなかった。過剰に加えたヨウ化メチルはエタノール-*n*-ヘキサン系での沈殿回収を繰り返すことで完全に除去した。四級化したサンプルについてはサンプル名の後ろに”T”を記したものである。Volhard’s 滴定により四級化率を算出し、いずれのサンプルもスターポリマーの表面に存在する三級アミノ基の 95 %以上が四級化されていることがわかった。

次に荷電を導入したことによる水溶液中での流体力学的特性について、動的光散乱測定により解析をおこなった。本研究の系のようにイオン性基を含む場合には系中の不純物とくに塩に強い影響を受ける。そのためサンプルの調製には注意が必要であり、系中からそのような不純物を除去することが必要不可欠である。

まず、単分子安定性について塩無添加系における見かけの拡散係数 $D(c)$ の濃度依存性について測定をおこなった。Table 2-4 に測定結果とともに荷電導入前の流体力学的特性も合わせて示す。それによると、拡散係数は濃度に依存せずほぼ同一の値をとること、また、荷電導入前後で拡散係数の値に大きな変化は見られずほぼ同一の拡散係数を有していることがわかった。次に 0.1 M NaCl を含む水溶液中においても同様の測定をおこなったところ、塩無添加系と同様の結果が得られた。つまり、これらの結果をまとめると、スターポリマーの表面に荷電を導入することでカウンターイオンの解離にともなう電気二重層的な効果はこの測定においては検出されず、荷電導入前後でほぼ同一の流体力学的粒径を有しているといえる。しかし、今回測定した濃度領域 (0.1 ~ 0.5 wt%) では、高分子電解質効果である長距離相互作用はみられず、表面に荷電を導入したスターポリマーは水溶液中で安定に単分子で存在していることがわかった。

Table 2-3 Characteristics of star-shaped poly(ethylene oxide)s in methanol.

Sample	$10^{-5} \bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n^b$	$D_0 \times 10^{-7} \text{ (cm}^2/\text{s)}^c$	$R_H \text{ (nm)}^d$	$[\eta] \text{ (ml/g)}^e$	$R_V \text{ (nm)}^f$	g'^s
(MS70) ₇₂ F	5.0	1.13	3.2	12.4	29.2	12.4	0.13
(MS70) ₁₀₄ F	7.3	1.13	2.3	17.0	50.0	17.0	0.12
(MS61) ₃₇ F	2.2	1.24	3.2	12.4	44.4	12.4	0.24
(MS61) ₁₄₉ F	8.9	1.17	2.1	18.6	46.8	18.6	0.098

a Determined by SLS.

b Determined by GPC using PEO standard calibration.

c Determined by DLS.

d $R_H = kT / 6\pi\eta_s D_0$.

e Intrinsic viscosity; determined by Ubbelohde viscometer.

f $R_V = (3\bar{M}_w[\eta] / 10\pi N_A)^{1/3}$.

g $g' = [\eta] / [\eta]_l$.

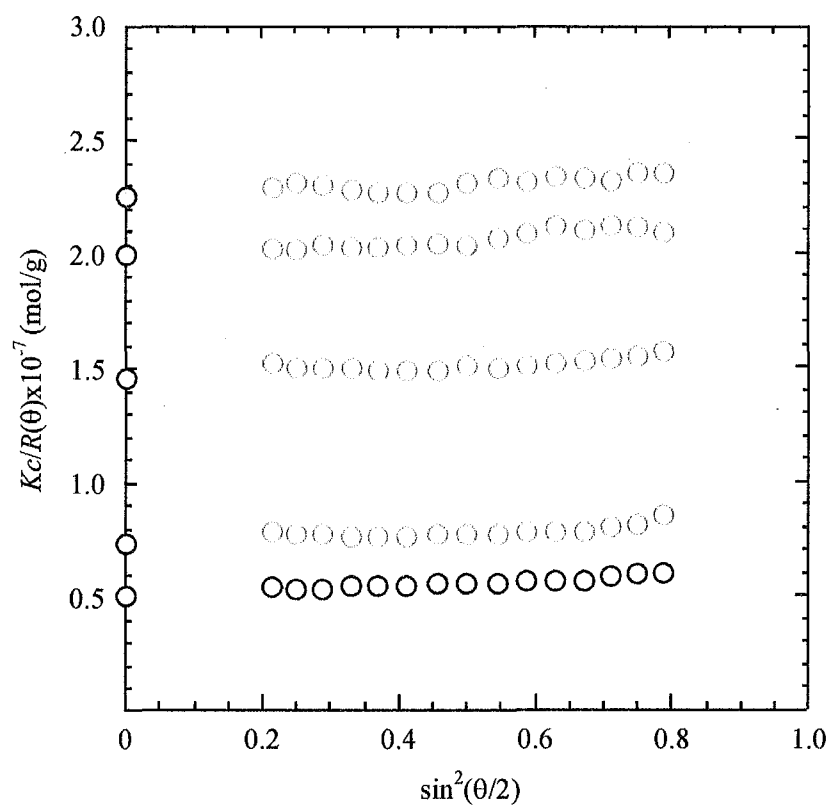


Fig. 2-5 Zimm plot of star-shaped PEO (MS61)₁₄₉F in methanol at 25°C.

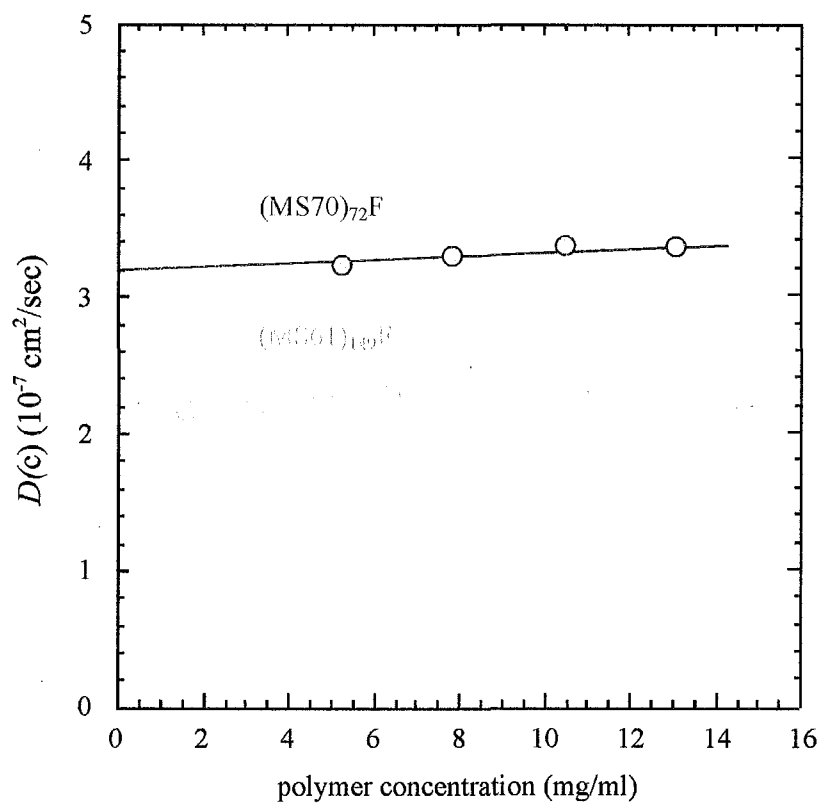


Fig. 2-6 Plots of translational diffusion coefficient $D(c)$ as a function of polymer concentration.

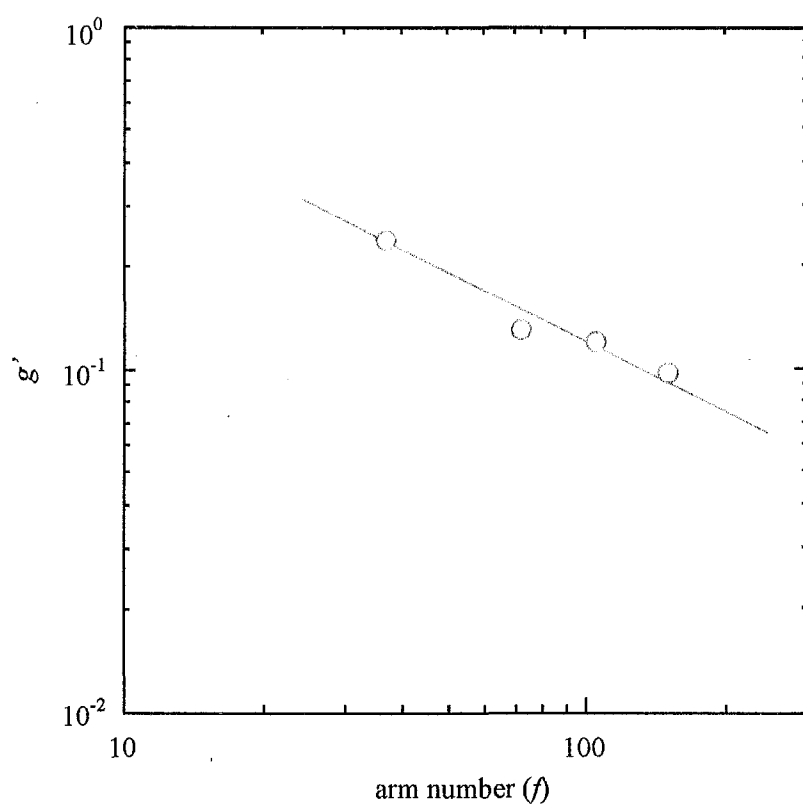


Fig. 2-7 Double-logarithmic plot of branching factor g' against arm number.

2-3-4 階層的格子構造形成

(a) スター型ポリエチレンオキサイドが形成する格子構造

緒言でも述べたように高分岐なスターポリマーは最外殻の鎖が重なり合う濃度 (C^* 濃度) で秩序的結晶構造である格子構造を発現することが Witten ら⁴によって理論的に予測されている。そこでまず荷電を導入する前のスター型ポリエチレンオキサイドの水溶液中での構造に関して小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて解析をおこなった。 C^* 濃度については流体力学的半径 R_H を用いて以下の Helfand の式²⁰により算出し、それぞれのサンプルの値を Table 2-4 に示す。

$$C^* = \frac{3M_w}{4\pi R_H^3 N_A} \quad (2-21)$$

まず腕数が37本であるサンプル(MS61)₃₇Fの2 wt%および8 wt%の水溶液を調製し SAXS 測定をおこなった。それぞれ C^* 濃度以下かつ以上の濃度であるが、いずれの濃度においても規則的な散乱ピークを検出できず、秩序的な構造を形成していない。次に腕数が149本である(MS61)₁₄₉Fの SAXS 測定結果を Fig. 2-8 に示す。ここでは、散乱ベクトル $q (= 4\pi \sin\theta/\lambda)$ に対して散乱強度をプロットしている。矢印とその括弧内の値は散乱強度の最大値に対応する q 、ブラッグの反射式より求まる面間隔の比をそれぞれ示している。 C^* 濃度以下 (< 5.5 wt%) では無秩序状態であったのに対し、 C^* 濃度以上である 9 wt%において体心立方格子 (bcc) における (110)、(200)、(211)面からの散乱に由来する $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ という q の比が発現している。さらに濃度の上昇した 18 wt%、41 wt%においては、bcc における (110)、(200)、(211)、(220)面からの散乱に由来する $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4}$ の比と、面心立方格子 (fcc) における (111)、(200)、(220)、(311)面からの散乱に由来する $1 : \sqrt{4/3} : \sqrt{8/3} : \sqrt{11/3}$ の比が混在した系へと転移していることがわかる。また、一次ピークの位置は濃度の上昇にともなって広角側へシフトしていることから、それぞれの格子面間隔の距離が縮まっていっていることがわかる。

腕数が72本である(MS70)₇₂F、104本である(MS70)₁₀₄Fのサンプルにおいても同様の結果が得られた。以上の結果をまとめると、スター型ポリエチレンオキサイドは腕数が72本以上有する場合に C^* 濃度以上において bcc 構造を形成し、さらに濃度が上昇するにともなって bcc 構造と fcc 構造の混在系へと階層的に構造転移するといえる。

bcc 構造、fcc 構造ともに最隣接球間距離 D_s はブラッグの反射式より求まる第一面間隔 d_1 と以下の式で関係づけられる。

$$D_s = \sqrt{3/2} d_1 \quad (2-22)$$

Table 2-5 に(MS60)₁₄₉Fの SAXS 測定結果を、Fig. 2-9 に d_1 と D_s のポリマー濃度依存性についてプロットしたものを示す。9 wt%において形成された bcc 構造において D_s は 35 nm であるが、この値は希薄溶液中で DLS により算出された $D_H (= 37.2 \text{ nm})$ よりも小さい値を示している。つまり、スターポリマーの最外殻鎖は相互に侵入し

ており、その腕ポリマーのセグメント間の反発により粒子が安定化され格子構造を形成していることがわかる。また、濃度の上昇とともに粒子のパッキング密度が上昇していき、 d_1 と D_s の値がともに減少していくことがわかる。Fig. 2-10 には D_s とポリマー濃度の関係について両対数プロットで示している。このプロットより、 D_s はポリマー濃度の約-1/3 乗でスケールリングされており、これはポリマーの濃縮とともにスターポリマーが等方的に収縮してパッキング密度が上昇していることを意味している。

(b) 表面に荷電を導入したスターポリマーの格子構造形成

荷電を導入したサンプルについて同様に SAXS 測定により水溶液中での構造解析をおこなった。Fig. 2-11 に、荷電を導入した(MS61)₃₇FI の SAXS 測定結果を示す。前述したように荷電を導入していない場合には規則的構造を形成しなかったのに対し、荷電を導入することにより腕数が 37 本のサンプルにおいても格子構造を形成することがわかる。 C^* 濃度以上である 15 wt%において bcc 構造、さらに濃度の上昇した 23 wt%では bcc と fcc 構造の混在系という結果は先ほど述べた(MS60)₁₄₀F の挙動と類似している。一方、荷電を導入することによる効果は C^* 濃度以下において顕著に現れ、とくに 2 wt%という比較的希薄な溶液中においても bcc 構造を形成していることを見出した。Fig. 2-12 に示したプロット図からもわかるように、1 ~ 10 wt%の濃度領域において D_s は 43.2 nm ~ 25 nm の値をとっている。この値は希薄溶液中での DLS 測定から求まる D_H (= 24.4 nm) よりも大きな値となっている。これはスターポリマーの表面に存在するカウンターイオンの解離にともなう電気二重層の厚みに由来するのではないかと推察される。そこで、この系に一価の無機塩(ヨウ化カリウム: KI) を添加することによる効果について検討した。約 50 mM 以下の塩濃度では弱いながらも一次ピークが観察されたが、それ以上の塩濃度においては無秩序状態となっていることが SAXS 測定によりわかった。つまり、荷電を導入することにより粒子間の静電的反発により粒子が安定化されて格子構造を形成しているといえる。Fig. 2-10 に示した D_s とポリマー濃度の両対数プロットから D_s がポリマー濃度の約-1/3 乗でスケールリングされていることがわかる。希薄な溶液中と同様に C^* 濃度以上の準希薄溶液中においてもスターポリマーは粒子間の静電反発によって格子構造を維持しており、かつポリマー濃度の上昇とともにスターポリマーが等方的に収縮して密にパッキングしていることが明らかにできた。

本章では多数の腕数を有するスターポリマーの格子構造形成に与える表面荷電の効果について検討した。荷電導入前のスターポリマーは Daoud-Cotton モデルであらわされる最外殻鎖の相互侵入にともなうセグメント間の反発が格子構造形成の driving force となっているのに対し、荷電を導入したスターポリマーは表面の電気二重層に由来する静電的相互作用が driving force となっていることを見出した。この結果はスターポリマーの粒子性を反映しており、特に荷電を導入することにより、その挙動はコロイド粒子の系にみられるものと極めて類似していることが明らかにできた。

Table 2-4 Characteristics of star-shaped PEO and peripherally charged stars.

Sample	$10^{-5} \bar{M}_w^a$	$R_H(\text{nm})^b$	$C^*(\text{wt}\%)^c$
(MS70) ₇₂ F	5.0	12.6	9.9
(MS70) ₇₂ FI		12.6	9.9
(MS70) ₁₀₄ F	7.3	17.5	5.4
(MS70) ₁₀₄ FI		17.8	5.1
(MS61) ₃₇ F	2.2	12.7	4.3
(MS61) ₃₇ FI		12.2	4.8
(MS61) ₁₄₉ F	8.9	18.6	5.5
(MS61) ₁₄₉ FI		18.7	5.5

a Determined by SLS in methanol.

b Determined by DLS in water.

c Overlap threshold was calculated from equation: $C^*=3\bar{M}_w/(4\pi N_A R_H^3)$.

Table 2-5 Physical values on spatial packing of cubic lattices of (MS60)₁₄₉F star in aqueous solution.

polymer concentration (wt%)	q_1 (nm ⁻¹) ^a	d_1 (nm) ^b	D_s (nm) ^c	lattice structure
4	-	-	-	Disorder
9	0.220	28.55	34.96	bcc
13	0.235	26.72	32.73	bcc
18	0.263	23.88	29.24	bcc
23	0.277	22.67	27.76	bcc + fcc
28	0.313	20.06	24.57	bcc + fcc
41	0.334	18.80	23.03	bcc + fcc

a Calculated by $q_1 = 4\pi\sin\theta/\lambda$.

b Calculated by $d_1 = 2\pi/q_1$.

c Determined by $D_s = (\sqrt{3}/2)d_1$.

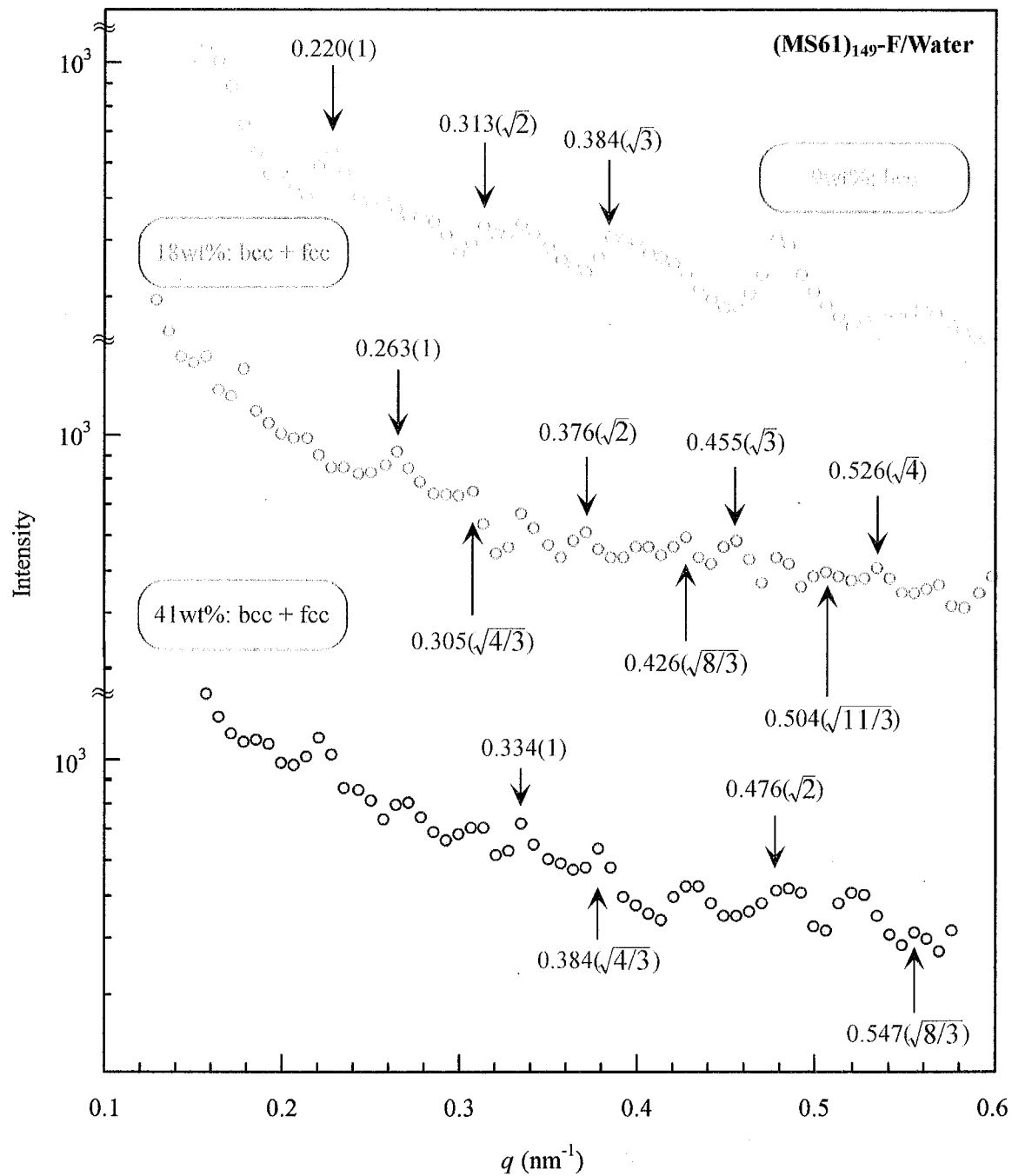


Fig. 2-8 SAXS intensity profiles of (MS61)₁₄₉F in aqueous solution.

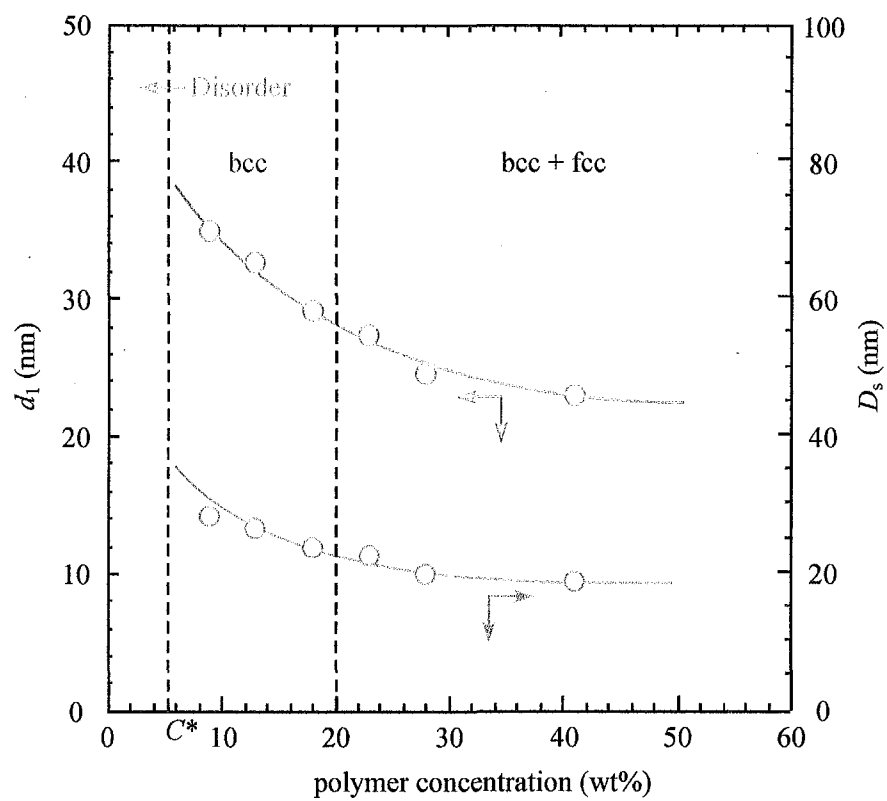


Fig. 2-9 Relationship between d_1 or D_s and polymer concentration for (MS61)₁₄₉F.

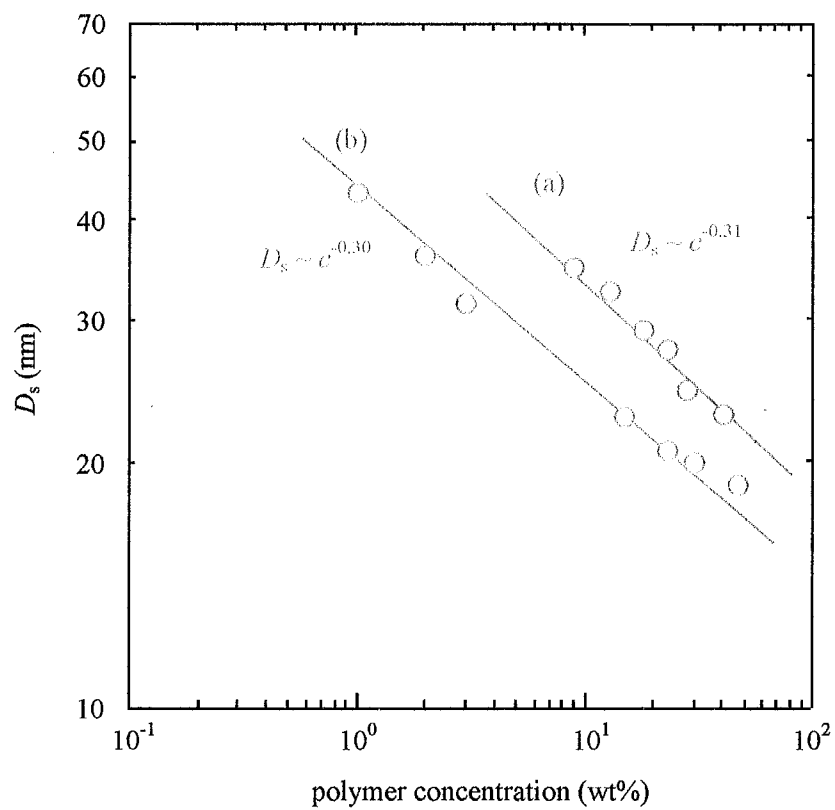


Fig. 2-10 Double-logarithmic plots of D_s as a function of polymer concentration: (a) $(MS61)_{149}F$; (b) $(MS61)_{37}FI$.

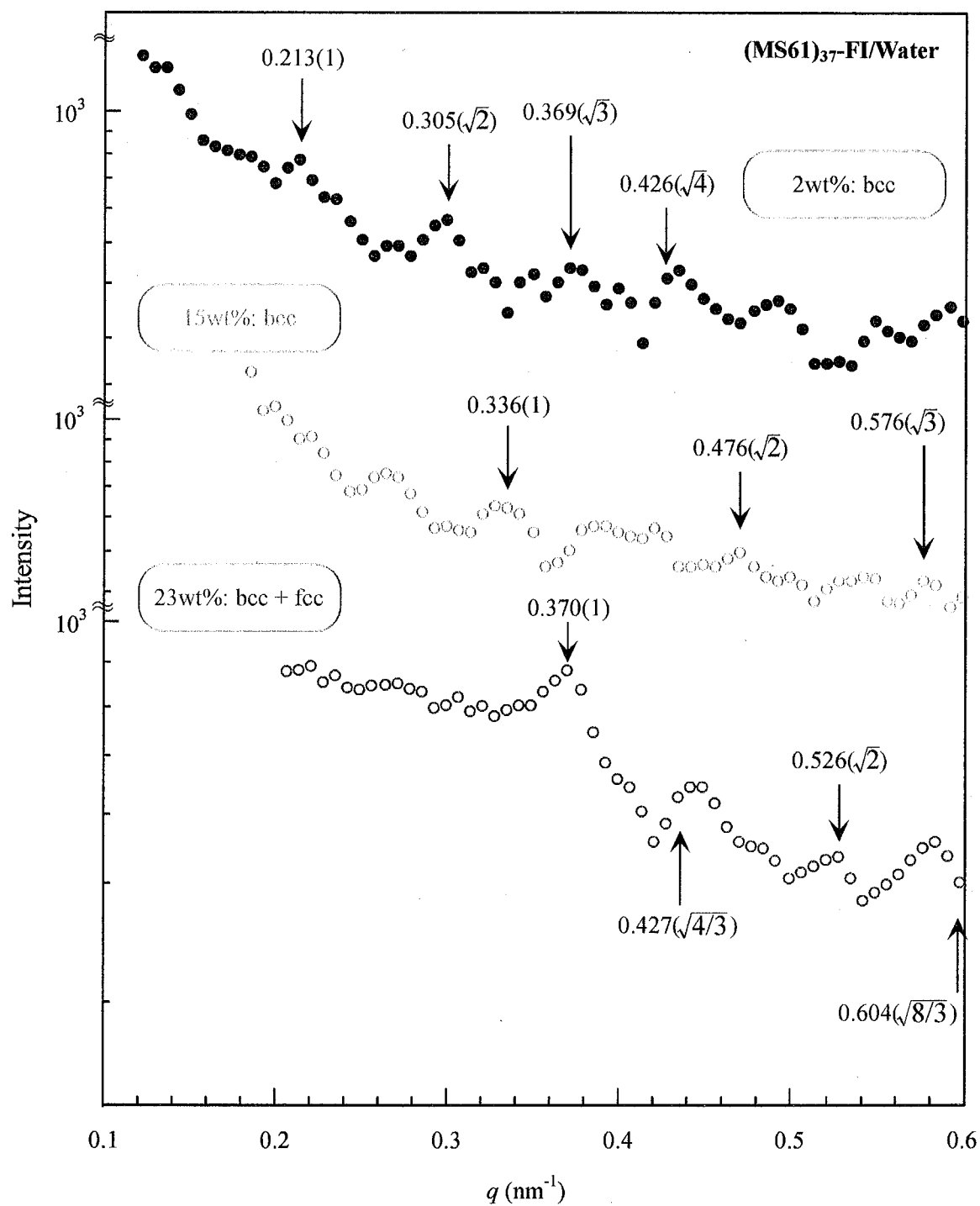


Fig. 2-11 SAXS intensity profiles of (MS61)₃₇FI in aqueous solution.

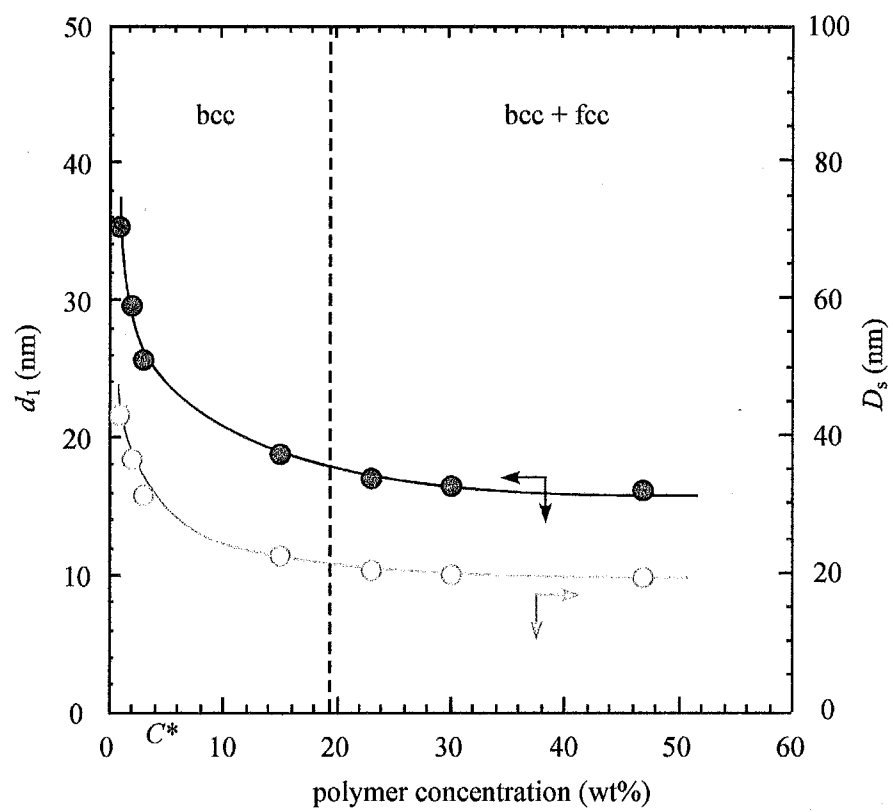


Fig. 2-12 Relationship between d_1 or D_s and polymer concentration for (MS61)₃₇Fl.

2-4 結論

本章では α 末端に三級アミノ基、 ω 末端にメタクリロイル基を有するポリエチレンオキサイドマクロモノマーをミセル内で架橋剤とのフリーラジカル共重合（組織化重合）することで、スター型ポリエチレンオキサイドを合成した。三級アミノ基を四級化することで、表面にカチオンを有するスターポリマーへと誘導した。このようなスターポリマーが形成する格子構造に与える表面荷電効果について考察することを目的とした。以下に結論を述べる。

1. アニオンリビング重合により分子量分布が狭く、定量的に末端ビニル基が導入されたポリエチレンオキサイドマクロモノマーを合成した。
2. マクロモノマーとジビニルベンゼンを水中で形成されるミセル内での組織化重合によりスター型ポリエチレンオキサイドを合成した。ミセル内での重合を反映して、得られたスターポリマーの分子量分布は非常に狭いものであった。また、仕込みのマクロモノマー濃度と架橋剤濃度比を変化させることにより、様々な腕数を有するスターポリマーを合成できることがわかった。
3. 光散乱測定から、スターポリマーは希薄溶液中において凝集や会合体などを形成せず、単分子として存在していることが示唆された。また、溶液粘度測定から Daoud-Cotton モデルで表される、腕ポリマーのセグメント密度に関して傾斜構造のあることがわかった。
4. ヨウ化メチルとの四級化反応により表面にカチオンを導入したスターポリマーへと誘導した。動的光散乱測定から、カチオン性スターポリマーは希薄溶液中において単分子挙動を示すことがわかった。この濃度領域ではスターポリマーの構造への表面荷電の効果は検出されず、荷電を導入前とほぼ同一の流体力学的特性を示した。
5. 水溶液中でのスターポリマーの構造に関して腕数、ポリマー濃度をパラメーターとして解析をおこなった。荷電を導入していないスターポリマーは腕数が 72 本以上のもので、 C^* 濃度付近で bcc 構造を発現した。濃度の増大にともなってスターポリマーは等方的に収縮し、bcc と fcc の混在系へと階層的にパッキングしていくことが明らかとなった。これは最外殻鎖の相互侵入にともなうセグメント間の反発が起因していることが推察された。一方、荷電を導入したスターポリマーは腕数が 37 本のサンプルにおいても格子構造を形成することを見出した。特に C^* 濃度以下での bcc 構造の形成はコロイド粒子の挙動に極めて類似しており、表面の電気二重層に由来する静電的相互作用が格子構造形成の driving force となっていることを明らかとした。

参考文献

1. Daoud, M.; Cotton, J. P. *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* **1982**, 43, 531.
2. Roovers, J.; Martin, J. E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1989**, 27, 2513.
3. Roovers, J.; Toporowski, P.; Martin, J. *Macromolecules* **1989**, 22, 1897.
4. Witten, T. A.; Pincus, P. A.; Cates, M. E. *Europhys. Lett.* **1986**, 2, 137.
5. Willner, L.; Jucknischeke, O.; Richter, D.; Farago, B.; Fetters, L. J.; Huang, J. S. *Europhys. Lett.* **1992**, 19, 297.
6. Willner, L.; Jucknischeke, O.; Richter, D.; Roovers, L. J.; Huang, J. S.; Lin, M. Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1994**, 27, 3821.
7. Ishizu, K.; Ono, T.; Uchida, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 192, 189.
8. McConnell, G. A.; Gast, A. P.; Huang, J. S.; Smith, S. D. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2102.
9. McConnell, G. A.; Gast, A. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 435.
10. Uchida, S.; Ichimura, A.; Ishizu, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 203, 153.
11. Saito, R.; Kotsubo, H.; Ishizu, K. *Polymer* **1994**, 35, 1580.
12. Ishizu, K.; Sugita, M.; Kotsubo, H.; Saito, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 169, 456.
13. Kirkwood, I. G. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 919.
14. Krieger, I. M.; O'Neil, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90.
15. Kose, A.; Osaki, T.; Kobayashi, Y.; Takano, K.; Hachisu, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, 44, 330.
16. Ishizu, K.; Uchida, S. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 1439.
17. Tsubaki, K.; Ishizu, K. *Polymer* **2001**, 42, 8287.
18. Tsubaki, K.; Kobayashi, H.; Satoh, J.; Ishizu, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241, 275.
19. Kawaguchi, S.; Imai, G.; Suzuki, J.; Miyahara, A.; Kitano, T.; Ito, K. *Polymer* **1997**, 38, 2885.
20. Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1978**, 11, 960.

第 3 章

スターポリマーの格子構造形成 と拡散挙動

3-1 緒言

スターポリマーを含む多分岐ポリマーは分岐構造、分岐点などの存在により、直鎖状ポリマーとは異なるダイナミクスを示す。現在まで屈曲性高分子鎖に関して多くの研究報告がなされており、孤立鎖である希薄溶液から分子間相互作用の存在する濃厚溶液、メルトにわたる各々の領域について深く理解がなされている。特に濃厚溶液中では管模型理論で表される異方性拡散が緩和機構の分子論的素描であり、実験と理論が半定量的に一致する。一方、長鎖多分岐ポリマーに関しては、この管模型理論を拡張したモデルが提出されている。スターポリマーの場合、腕ポリマーが中心のコアに結合しているというトポロジーに由来して、直鎖状ポリマーのように単純なレプテーションのメカニズムで動くことはできない。すなわち、腕ポリマーの自由末端が中心のコア付近まで収縮することにより腕ポリマー同士のからみあいを解消し重心が微小距離動くことができる。この運動を繰り返すことにより管の記憶が消えていくこととなる。

高分子合成化学の進歩により、様々な構造の多分岐ポリマー(星型^{1,3}、くし型^{4,7}、H型⁸など)とレオロジー特性の関係が調べられるようになってきた。一般に希薄溶液中において多分岐ポリマーは同一分子量の直鎖状ポリマーよりも拡がり小さいことに起因して、粘度は低くなる。しかし、濃厚溶液中においては分岐の効果によりレオロジーや流動挙動が一義的に表記できずに複雑となる。そこでは、ポリマー全体の分子量だけではなく、分岐数や分岐部分の分子量などがパラメーターとなる。腕数が3本鎖、4本鎖のスターポリマーの場合、低分子量領域($M < 10^5$)では同一分子量の直鎖状ポリマーよりもゼロずり粘度が低いのに対し、高分子量領域($M > 10^5$)ではその関係が逆転し、指数関数的な分子量依存性でゼロずり粘度が上昇していくことが示されている。^{1,3}

一方、拡散挙動に関してもいくつかの研究報告がなされている。Meerwallら^{9,10}は3本鎖、8本鎖、18本鎖のスター型ポリブタジエン、ポリスチレンを合成し、NMR解析により拡散挙動を評価している。いずれの腕数においても同一分子量の直鎖状ポリマーとの相違は見られない。しかし、腕ポリマーの分子量を固定した場合、腕数の増加により分子間のからみあいの効果は抑制されていき、セグメントの拡散や局所的相互作用(セグメント間の摩擦)などが拡散過程において支配的なメカニズムであると述べている。また、Richterら¹¹は18本鎖のスター型ポリイソブレンの動的光散乱測定により、コロイド粒子に類似した構造緩和が見られることを報告している。

前章において多数の腕数を導入したスターポリマーは秩序的な格子構造を形成する、というコロイド粒子性を有することが明らかとなった。現在までこのような多数の腕数をもつスターポリマーの拡散挙動に関する研究は少なく、格子構造形成と拡散挙動の相関やソフトなコロイド粒子としての特性などについて明らかにされてはいない。そこで本章では、多数の腕数をもつスターポリマーの希薄溶液から準希薄溶液までの拡散挙動についてパルス磁場勾配ユニットを兼ね備えた¹H pulsed field gradient spin-echo NMR (PFGSE-NMR)法と動的光散乱(DLS)測定により解析をおこなった。ここでは前章で合成したスター型ポリエチレンオキサイドと本章で合成するスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルを用いて解析をおこなった。

3-2 実験

3-2-1 試薬

- (a) モノマー (メタクリル酸 *tert* ブチル、エチレングリコールジメタクリレート)

それぞれモノマーは真空蒸留をすることで禁止剤を取り除き、重合に用いた。

- (b) 溶媒 (THF、トルエン)

重合溶媒として用いるテトラヒドロフラン (THF)、トルエンは市販一級のをそのまま用いた。

- (c) 開始剤 (2-ブロモプロピオン酸メチル)

開始剤として用いる 2-ブロモプロピオン酸メチルは市販一級のをそのまま用いた。

- (d) 配位子 (*N,N,N',N'',N''*-ペンタメチルジエチレントリアミン: PMDETA)

リガンドとして用いる PMDETA は市販一級のをそのまま用いた。

- (e) 触媒

原子移動ラジカル重合には銅触媒 CuBr を用い、市販一級のをそのまま用いた。

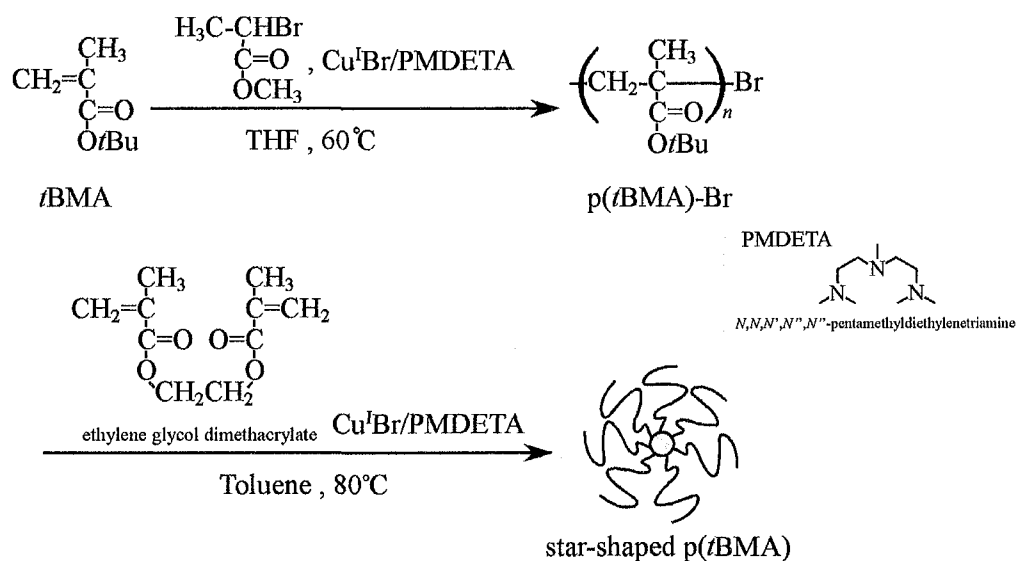
- (f) 光散乱用テトラヒドロフラン

光散乱測定に用いる THF は、市販一級 THF をカルシウムハイドライド(CaH_2)で攪拌脱水し、真空蒸留で精製した。さらに Millipore membrane filter (0.2 μm) を用いて光学精製したものをを用いた。

3-2-2 スターポリマーの合成

(a) スター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルの合成

本章ではリビングラジカル機構である原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法を用いてスターポリマーを合成した。触媒として CuBr、リガンドとして PMDETA を用いた。前章と同様に arm first 法を採用し、Scheme 3-1 に従ってスターポリマーを合成した。まず THF 中 60°C 下で 24 時間の反応により腕ポリマーとなる直鎖状ポリマー (p(*t*BMA)) を合成した。次にこの直鎖状ポリマーをマクロ開始剤とし、架橋剤にエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) を使い、トルエン中 80°C 下で 72 時間架橋反応させることによりスターポリマーを合成した。合成で得られた腕ポリマー、スターポリマーは THF を展開溶媒としたアルミナカラムを通すことで銅触媒を除去し、さらに水-メタノール混合溶媒 (7/3 v/v) を沈殿剤として沈殿精製をおこない、真空乾燥させた。また、スターポリマー合成後は腕ポリマーとの混合物となっているので、分子量による溶解度の差を利用した沈殿分別法により腕ポリマーを分別した。



Scheme 3-1 Synthetic scheme of star-shaped poly(*tert*-butyl methacrylate).

(b) 特性付け

合成した腕ポリマー p(*t*BMA) の数平均分子量 M_n 、および分子量分布 M_w/M_n は TOSOH 製 HLS-8120 型高速液体クロマトグラフィー (GPC; カラム: GMH_{XL} × 2・G3000H_{XL} × 1、溶媒: THF、温度: 40°C、流速: 1.0 mL/min) を用いて poly(methyl methacrylate) (PMMA) calibration より算出した。また、同様の測定装置により未反応の腕ポリマーが完全に除去され、スターポリマーが精製できていることを確認した。また、見かけの分子量分布を PMMA 換算で算出した。

3-2-3 希薄溶液特性

合成したスター型 $p(tBMA)$ の希薄溶液特性は前章と同様に光散乱測定によりおこなった。静的光散乱 (SLS) より、重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_G を求め、動的光散乱 (DLS) より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式から得られる、流体力学的半径 R_H を求めた。SLS の測定は溶媒に光学精製 THF ($n_D^{25} = 1.40$, $\eta^{25} = 0.456\text{cp}$)、 25°C 下で測定をおこない、測定した散乱角は $30^\circ \sim 150^\circ$ で 5° 間隔で測定をおこなった。屈折率増分は $dn/dc = 0.04 \text{ mL/g}$ を用いた。DLS の測定は同様に THF 中、 25°C 、測定角は 90° で測定をおこなった。

解析は 2-2-6 (a) Zimm plot 法および (b) Cumulant 法 に記した方法でおこなった。

3-2-4 スター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルが形成する格子構造

本章で合成したスター型 $p(tBMA)$ の形成する格子構造についても、前章と同様に小角 X 線散乱により解析をおこなった。測定装置は前章 2-2-7 に記したものと同様であり、測定溶媒にはトルエンを用いた。

3-2-5 スターポリマーの拡散挙動

スターポリマーの拡散挙動に関してパルス磁場勾配ユニットを兼ね備えた ^1H pulsed field gradient spin-echo NMR (PFGSE-NMR) 法と動的光散乱法により解析をおこなった。

NMR 法は観測核の磁化の変化速度と拡散を関連づけ、磁化の空間および時間的变化の測定より拡散係数を算出する方法である。本章ではスピネコー法の $\pi/2 - \tau - \pi$ のパルス系列を用いた。最初の π パルスから 2τ 後に FID 信号の位相を磁化のエコー信号として観測する。エコー信号強度は 2τ の関数として観測すると次式で表される。

$$A(2\tau) \propto \exp(-2\tau/T_2) \quad (3-1)$$

大きな磁場勾配 G が印加されると、 $A(2\tau)$ には次式に示したようにスピンスピン緩和(T_2)と拡散の二つが寄与する。

$$A(2\tau) \propto \exp\left[-(2\tau/T_2) - 2/3 \gamma^2 G^2 D \tau^3\right] \quad (3-2)$$

PFGSE 法では $\pi/2 - \tau - \pi$ のパルス系列を用いたスピネコー測定をおこないながら、時間に依存した磁場勾配をパルスの的に印加し、得られたエコー信号強度変化を測定して拡散係数を得る。Fig. 3-1 に PFGSE 法のパルス系列を示す。第一番目のパルス磁場勾配 G は $\pi/2$ および π パルスを印加して t_1 後に印加時間 δ のみ印加される。第二番目のパルス磁場勾配を印加してから t_2 後に得られるエコー信号強度 $A(2\tau)$ は次式で表される。

$$\ln \left[\frac{A(2\tau)}{A(0)} \right] = -\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) G^2 \quad (3-3)$$

ここで $A(0)$ は磁場勾配を印加しない場合のエコー信号強度、 Δ は磁場勾配印加の間隔、 δ はパルス磁場勾配の印加時間である。実験では式(3-3)に示されているように、 Δ または G を変化させながら $A(2\tau)$ を測定し、片対数プロットの傾きから拡散係数を得る。また、測定スケールの中で拡散成分が複数含まれている場合には各成分の分率を

p として、式(3-4)で表される。

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \sum_i p_i \exp \left[-\gamma^2 G^2 D_i \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] \quad (3-4)$$

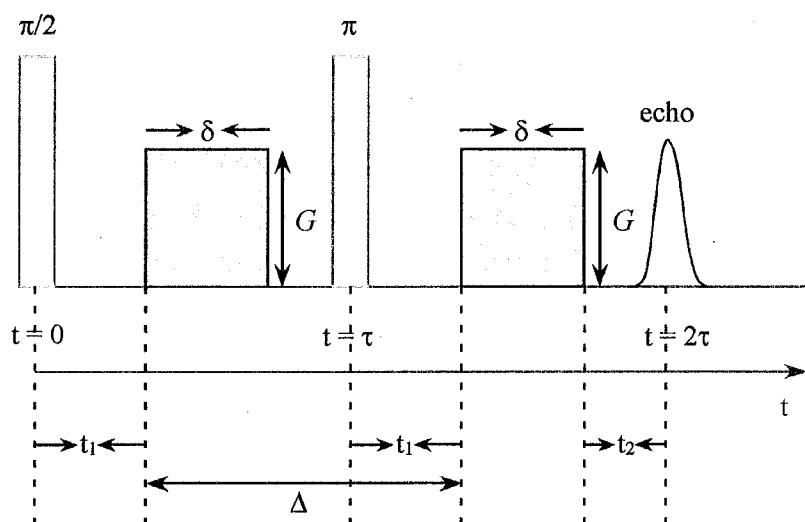


Fig. 3-1 $\pi/2 - \tau - \pi$ pulse system of ^1H pulsed field gradient spin-echo method.

3-3 結果と考察

3-3-1 スターポリマーの合成

本章ではスター型メタクリル酸 *tert* ブチルを銅触媒を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法により合成した。腕ポリマーは開始剤、CuBr、PMDETA の濃度比を 1 : 1.1 : 1.1 と設定し、THF 中 60°C 下で 24 時間の反応により合成した。腕ポリマーの分子量は $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ であり、分子量分布が比較的狭いものが合成できた。

続いて、この腕ポリマーをマクロ開始剤として架橋剤であるエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) との重合によりスターポリマーを合成した。ここでもマクロ開始剤、CuBr、PMDETA の濃度比を 1 : 1.1 : 1.1 と設定し、トルエン中 80°C 下で 72 時間架橋反応させた。このときの重合条件と結果を Table 3-1 に、Fig. 3-2 に重合前後の GPC プロファイルを示す。ここでは腕ポリマー SB14、それを重合して得られた (SB14)₉₀、さらに沈殿分別法により分別したサンプルについて示してある。単峰性である腕ポリマーをマクロ開始剤として架橋剤を重合した結果、スターポリマーと腕ポリマーが混合する二峰性のピークとなった。この混合物を沈殿分別法によりスターポリマーのみを単離精製し、GPC 測定により未反応の腕ポリマーが完全に除去できたことを確認した。一方、未反応の腕ポリマーのみを単離精製し、CDCl₃ 中で ¹H NMR 測定をしたところエチレングリコールが重合されたことは確認されず、すべての架橋剤はスターポリマーの中へ取り込まれたと考えられる。そこで、スターポリマーのコアを PMMA からなる固体と仮定し、次式(3-5)よりコアの半径 R_c を算出することができる。

$$R_c = \left(\frac{3f DP_{EGDMA}}{4\pi\rho_{PMMA} N_A} \right)^{1/3} \quad (3-5)$$

ここで、 DP_{EGDMA} は腕一本あたりの EGDMA の重合度、 ρ_{PMMA} は PMMA の密度 ($1.22 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$)、 N_A は Avogadro 数である。

スターポリマーの腕数は前章で示した結果と同様に、マクロ開始剤と架橋剤の濃度比 ($[EGDMA]/[M]$) で制御することが可能である。そこでマクロ開始剤濃度を $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に固定して架橋剤の濃度を変化させた。Fig. 3-3 にその濃度依存性を示す。架橋剤の濃度比が上昇するにともない、腕数が増加していることがわかる。また、同じプロットとして示したように見かけの分子量分布は 1.06~1.15 と比較的狭いものが合成できたことがわかる。一方、Fig. 3-4 に示すようにスターポリマーの腕数とコア半径には直線関係が成り立つことがわかる。つまり、コアの表面積から腕ポリマーはほぼ同一の密度で伸びていることを意味しており、そのグラフト密度は腕数に依存せず $0.4 \sim 0.5 [\text{本/nm}^2]$ であることがわかった (Fig. 3-4 挿入図)。

以上の結果から、銅触媒を用いた原子移動ラジカル重合によりマクロ開始剤と架橋剤の濃度比などの重合条件を設定することにより腕数の制御が可能である。また、リビングラジカル性を反映して見かけの分子量分布の狭いスターポリマーを合成することができた。

Table 3-1 Polymerization conditions and results of star-shaped p(*t*BMA)s.

Sample	Feed Conditions		Arm		Star					
	[M] (mmol/l)	[EGDMA]/[M] (mol/mol)	$10^{-4} \bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n^a$	$10^{-6} \bar{M}_w^b$	f	$\bar{M}_w / \bar{M}_n^a$	Conversion (%)	R_c (nm) ^c	σ (nm ²) ^d
(SB14) ₉₀	22.0	15	1.4	1.14	1.2	90	1.13	60.6	4.2	0.41
(SB14) ₅₅	22.1	10	1.1	1.07	0.7	55	1.06	51.1	3.3	0.42
(SB20) ₁₄₂	22.1	20	2.0	1.26	2.8	142	1.15	46.2	5.8	0.44
(SB14) ₃₄	22.2	5	1.4	1.31	0.5	34	1.12	48.5	2.2	0.46
(SB11) ₂₅	22.2	7	1.1	1.21	0.3	25	1.14	71.4	2.0	0.49

All reactions carried out with the feed concentration of [Macroinitiator]:[CuBr]:[PMDETA] = 1:1.1:1.1, under high vacuum at 80°C in toluene for 72h.

a Determined by GPC using standard PMMA calibration.

b Determined by SLS in THF.

c Calculated by $R_c = (3f DP_{EGDMA} / 4\pi \rho_{PMMA} N_A)^{1/3}$

DP_{EGDMA} : the degree of polymerization of EGDMA per one arm.

ρ_{PMMA} : the density of PMMA (1.22×10^4 mol/m³).

N_A : Avogadro's number.

d The arm number per surface area of core.

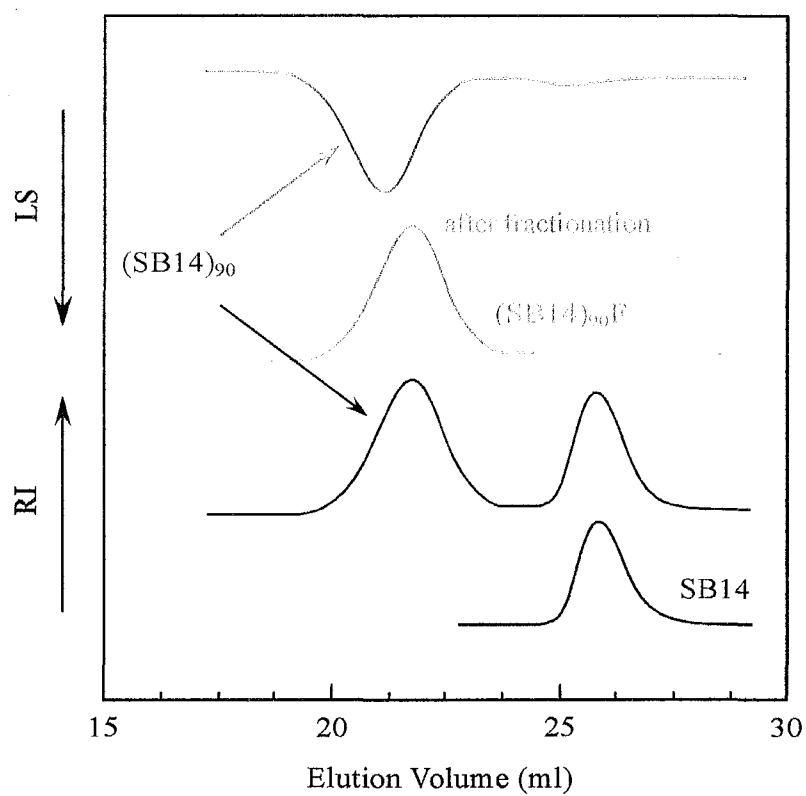


Fig. 3-2 GPC profiles of SB14 and (SB14)₉₀.

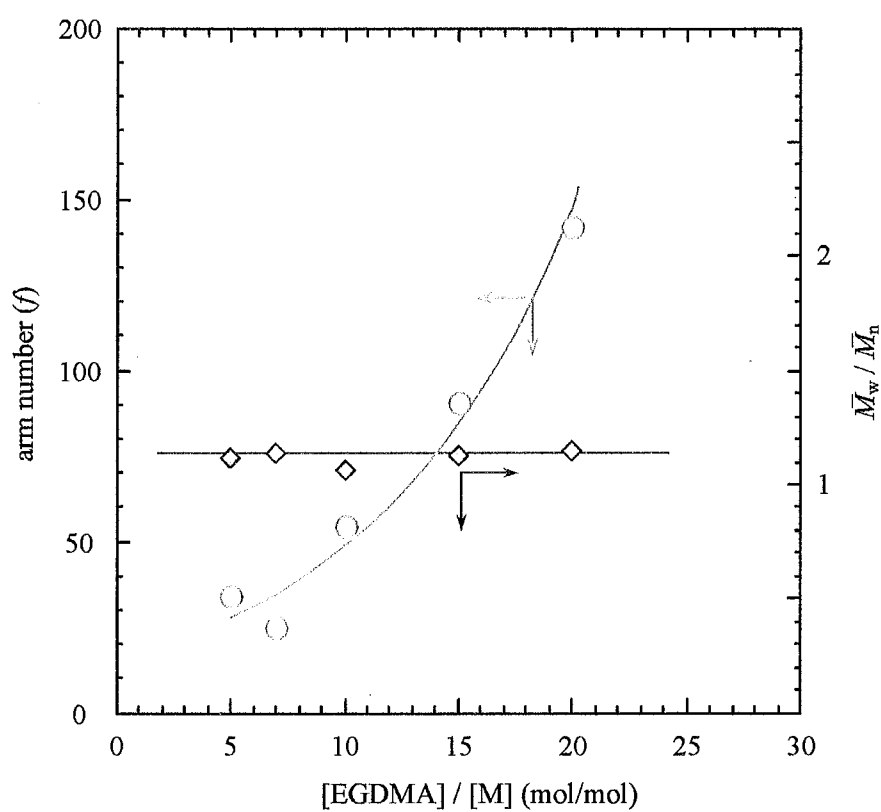


Fig. 3-3 The plots of arm number and apparent polydispersity of star polymer against the feed ratio of $[\text{EGDMA}]/[\text{M}]$ ($[\text{M}] = 2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$).

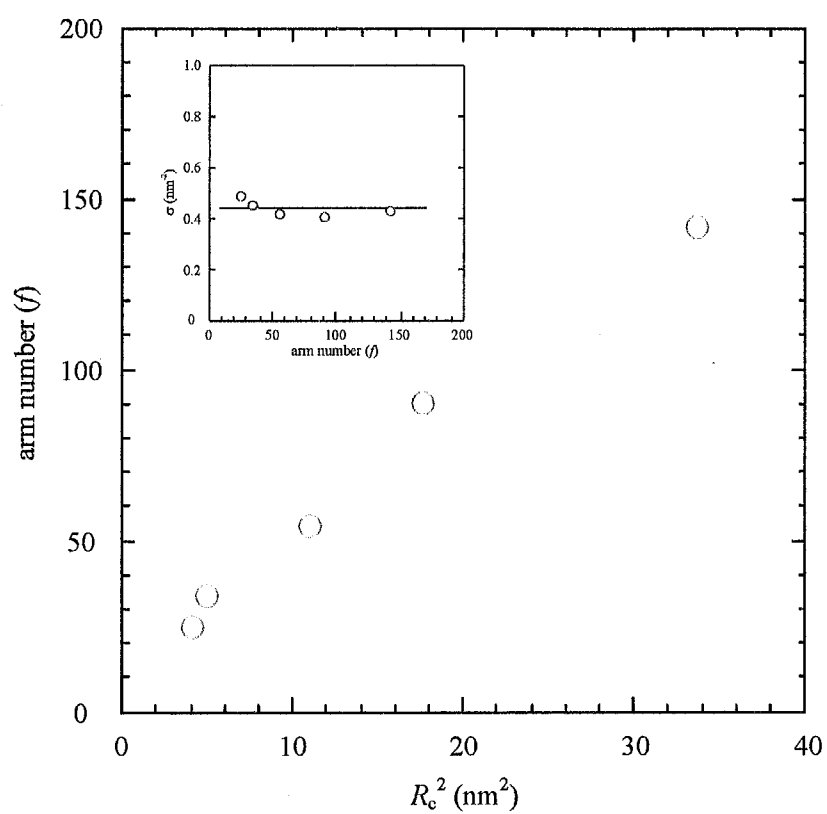


Fig. 3-4 Relationship between arm number and core radius of star polymer.

Inset: relationship between the grafting density and arm number.

3-3-2 希薄溶液特性

沈殿分別法により単離精製したスター型メタクリル酸 *tert* ブチルの希薄溶液中での特性付けを光散乱測定によりおこなった。希薄溶液特性として、静的光散乱測定での Zimm plot 解析より求まる重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_G 、動的光散乱測定より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式より得られる流体力学的半径 R_H を求めた。以上、スターポリマーの希薄溶液特性を Table 3-2 にまとめて記載する。

動的光散乱測定から見かけの並進拡散係数がポリマー濃度に依存せずほぼ同一の値をとることから、希薄溶液中で単分子挙動であることがわかった。また次項での Fig. 3-14 に示すように、二次の相関関数が一義的に減衰していることから、スターポリマーは希薄溶液中において単一の緩和モードで拡散をしていることがわかる。

次に、スターポリマーの内部構造について考察する。慣性半径と流体力学的半径の比 (R_G / R_H) は内部セグメント密度の度合いを表すことが知られている。一般に直鎖状ポリマーは 1.25~1.37¹²、単一の密度からなる剛体球は 0.775¹³ の値をとることが報告されている。本章で合成したスターポリマーは腕数が 25~142 と様々に有しているにもかかわらず R_G / R_H 値に腕数の効果が大きくは反映されず、いずれも直鎖状ポリマーと剛体球の値の中間値である 1.22~1.15 の値を示している。この結果はスターポリマーの構造に由来する。すなわち、スターポリマーの表面付近のセグメント密度は腕数が増加しても内部のセグメント密度と比較して低いいため、比較的自由にセグメントが可動できる体積が存在すると考えられる。そのため表面付近は流体力学的に素抜けな構造であるので、スターポリマーは良溶媒中において柔らかい粒子 (soft sphere) としての挙動を示すと説明できる。

3-3-3 スター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルが形成する格子構造

本章で合成したスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルを用いて前章と同様に溶液中での格子構造形成について SAXS 測定より解析をおこなった。この測定では腕数が 55 本である (SB14)₅₅F、腕数が 142 本である (SB20)₁₄₂F の 2 サンプルを用いた。Fig. 3-5 にそれぞれのサンプルのトルエン中での SAXS 測定結果を示す。いずれのサンプルも C^* 濃度以上の濃度領域で測定をおこなっている。(SB14)₅₅F の場合、規則的な散乱は得られず溶液中において無秩序状態であることがわかる。一方、(SB20)₁₄₂F では体心立方格子 (bcc) における (110)、(200)、(211)、(220) 面からの散乱に由来する 1:√2:√3:√4 という散乱ベクトル比を発現することがわかった。

C^* 濃度以上において溶液中での構造が異なる上記二つのサンプルと前章で合成したスター型ポリエチレンオキサイドを用いて、次項より希薄溶液中から準希薄溶液中でのポリマーの拡散挙動について考察していく。

Table 3-2 Characteristics of star-shaped p(BMA)s in THF.

Sample	$10^{-6} \bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^b$	f	R_G (nm) ^a	R_H (nm) ^c	R_G/R_H
(SB14) ₉₀ F	1.2	1.13	90	16.3	13.6	1.20
(SB14) ₅₅ F	0.7	1.06	55	16.5	13.5	1.22
(SB20) ₁₄₂ F	2.8	1.15	142	23.9	20.6	1.16
(SB14) ₃₄ F	0.5	1.12	34	13.1	10.8	1.21
(SB11) ₂₅ F	0.3	1.14	25	12.5	10.2	1.22

^a Determined by SLS in THF.

^b Determined by GPC using standard PMMA calibration.

^c Determined by DLS in THF.

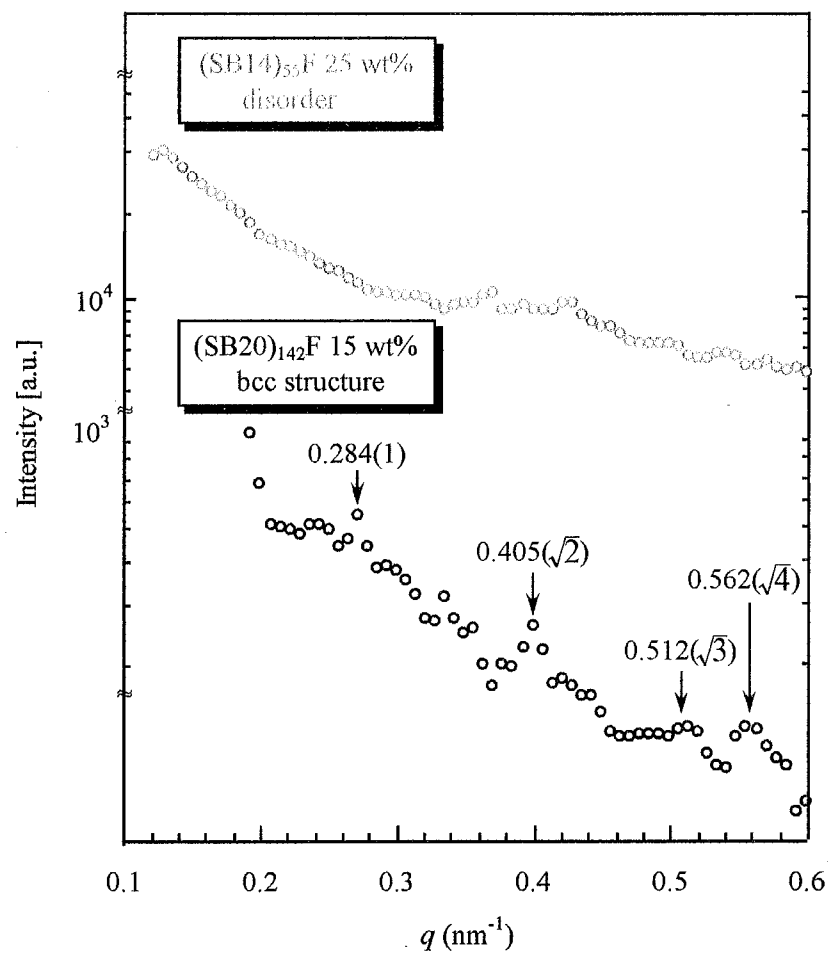


Fig. 3-5 SAXS intensity profiles of (SB14)₅₅F at 25 wt% and (SB20)₁₄₂F at 15 wt%.

3-3-4 スターポリマーの拡散挙動

前章で合成したスター型ポリエチレンオキサイド、本章で合成したスター型メタクリル酸 *tert* ブチルの希薄溶液から準希薄溶液領域に関する拡散挙動に関して ^1H pulsed filed gradient spin-echo NMR (PFGSE-NMR) 法により解析をおこなった。この解析に用いたスターポリマーの特性付けに関して Table 3-3 に示す。

(a) スター型ポリエチレンオキサイド

腕数が 149 本のサンプルである(MS61)₁₄₉F を用いた。スター型ポリエチレンオキサイドの場合、パルス印加時間 δ を 0.8 ms、磁場勾配印加の間隔 Δ を 50 ms と固定し、パルス磁場勾配 G を変化させて測定をおこなった。Fig. 3-6 に 10 wt% の溶液で測定した時のスペクトルを示す。ポリエチレンオキサイドの主鎖メチレン基由来のプロトンシグナルの強度がパルス磁場勾配の増大により減少していくことが見てとれる。このときエコー信号の強度 $\ln[A(2\tau) / A(0)]$ を $\gamma^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) G^2$ に対してプロットし、そのプロットの傾きより拡散係数を算出することができる。Fig. 3-7 にエコー信号の減衰曲線を示す。充分希薄な溶液である 0.5 wt% 中では線形性が成り立つことから拡散成分は一成分であることがわかる。この結果は前章で示した動的光散乱測定の結果と一致しており、スターポリマー一分子の拡散に対応していることがわかる。一方、1.5 wt% 以上の濃度においては減衰が直線的ではなく、緩やかな曲線的に減衰していくことがわかる。この減衰は系内に多成分の拡散モードが存在していることを意味している。この NMR 解析では観測時間が 50 ms と十分に長いので、希薄な溶液中においてもスターポリマー同士の衝突や反発が起こる。約 $0.5C^*$ ($= 2.2 \text{ wt\%}$) 以上の濃度領域では観測時間によりこの分子間の相互作用の効果が現れることが知られており、今回の場合もその効果により多成分の拡散成分が観察されたと説明できる。ここで、拡散の成分として考えられるのは、スターポリマー一分子の拡散、水素結合などの二次結合により会合したスターポリマーの拡散などが考えられる。そこで 2 wt% の D_2O 中における拡散を温度変化させることにより解析をおこなった。そのときの減衰曲線を Fig. 3-8 に示す。室温から 60°C にわたるいずれの温度領域においても、多成分の拡散成分が存在していることが観察される。系内の拡散成分が二成分であるとみなして速い拡散成分と遅い拡散成分に分けて、次式で示すアレニウスプロットより見かけの活性化エネルギー E_A を算出することができる。

$$D = D_0 \exp(-E_A/kT) \quad (3-6)$$

アレニウスプロットの傾きより速い成分、遅い成分の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 6.1 kcal/mol、28.4 kcal/mol と算出される。Fleischer ら¹⁴ は直鎖状ポリエチレンオキサイドを用いて拡散の見かけの活性化エネルギーを測定しており、分子量に多少依存するが、 $E_A = 5.7 \text{ kcal/mol}$ と算出している。この値と比較すると遅い成分の見かけの活性化エネルギーは非常に大きな値を示しており、ポリエチレンオキサイド間の水素結合などの相互作用が非常に強く拡散挙動に寄与していることがわかった。

ポリエチレンオキサイドのような極性ポリマーの場合分子間相互作用が非常に強いので、本研究のように拡散成分が多成分検出され、ポリマー一分子の拡散や溶液中での構造との相関を推定することは非常に困難であるといえる。そこで、非極性ポリマーかつ分子間相互作用の弱いポリメタクリル酸 *tert* ブチルを用いて同様の解析をおこなった。

(b) スター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチル

はじめに腕数が 55 本である(SB14)₅₅F の CDCl₃ 中での拡散挙動を解析した。ここではパルス印加時間 δ を 1~5 ms、磁場勾配印加の間隔 Δ を 50 ms という条件で、パルス磁場勾配 G を変化させて測定をおこなった。Fig. 3-9 にエコー信号の減衰曲線を示す。濃度は C^* 濃度以下および以上の濃度領域である。すべての濃度領域において直線関係が得られていることから、系内には拡散成分が一成分のみ存在していることがわかる。

Fig. 3-10 には C^* 濃度で規格化した C/C^* に対する拡散係数依存性のプロットを示す。このプロット図から拡散係数の濃度依存性は三つの領域に分類されることがわかる。 $C/C^* < 0.5$ (region I) では拡散係数がほぼ同一の値を有しており ($D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$)、これはスター一分子の拡散に対応している。 $0.5 < C/C^* < 1$ (region II) では拡散係数の急激な減少が観察される。先述したように $C/C^* > 0.5$ の濃度領域で観察される分子同士の衝突や反発の寄与により、拡散係数が減少すると説明できる。一方、 $C/C^* > 1$ (region III) ではより大きな拡散係数の減少が見てとれる。この準希薄溶液領域では拡散係数が濃度の-1.70 乗でスケールアップされることがわかった。現在までに直鎖状ポリマーに関して希薄、準希薄、濃厚溶液と様々な濃度範囲で拡散挙動が研究されている。準希薄溶液領域以上に関して de Gennes^{15, 16}は管模型モデルにより拡散係数が濃度の-1.75 乗でスケールアップされると理論的に予測している。今回の系で得られたスケールアップ値はこの理論予測値と非常に近い値を示しているが、測定濃度範囲、腕ポリマーの分子量 ($M_{w, \text{arm}} = 1.1 \times 10^4$) を考慮すると腕ポリマー同士の絡み合いは生じていないと考えられる。すなわち拡散挙動のプロセスとしてはレプテーションのような絡み合い効果ではなく、流体力学的相互作用が遮蔽されることによるセグメント間の摩擦が大きく寄与しているといえる。

次に腕数が 142 本である(SB20)₁₄₂F の CDCl₃ 中での拡散挙動を解析した。ここでもパルス印加時間 δ を 1~5 ms、磁場勾配印加の間隔 Δ を 50 ms という条件で、パルス磁場勾配 G を変化させて測定をおこなった。Fig. 3-11 にエコー信号の減衰曲線を示す。このサンプルは C^* 濃度以上において体心立方格子 (bcc) 構造を形成するため、上記のデータとは異なる挙動を示した。まず、十分に希薄な濃度である 2.5 wt%ではスター一分子に由来する拡散モードのみ観察されたのに対し、6.2、7.6、9.6 wt%では二成分からなる拡散モードが観察された。速い拡散成分はスター一分子に対応するものであり、遅い拡散成分は一部形成している格子構造に由来する拡散であると考えられる。遅い拡散成分の分率は 0.14、0.62、0.73 と濃度の上昇とともに多くなっていることがわかる。さらに濃度が高い 11.1、13.2、16.5 wt%では再び拡散成分が一成分になっていることがわかる。この濃度領域は SAXS 測定によりスターポリマーが bcc 構造を形成していることを確認していることより、拡散成分は弱い結晶構造内での自己拡散であると説明できる。

Fig. 3-12 に拡散係数の濃度依存性のプロットを示す。この場合においても拡散係数の濃度依存性が三つの領域に分類される。腕数が多いことによる拡散挙動の相違は region II と III において観察される。 $0.5 < C/C^* < 1$ (region II) では拡散係数が希薄な領域と比較して大きく減少しており、拡散成分が二成分観察される。この時、マクロな相分離や白濁などの光学的不均一性が見られず、透明な溶液が観察された。すなわち、先述したように速い拡散成分と遅い拡散成分はスター一分子と一部形成された格子構造にそれぞれ対応している。一方、 $C/C^* > 1$ (region III) ではより急激な拡散係数の減少が観察され、その値は濃度の-2.31 乗でスケールアップされる。このスケールアップ値は腕数が 55 本のもの ($D \sim C^{-1.70}$) と比較して、非常に大きな値をとることがわかった。これはこの濃度領域で bcc 構造を形成することに起因しているものと考えられる。すなわち、スターポリマー鎖が相互

侵入し、セグメント間の浸透圧に由来する反発が driving force となり格子構造を形成している。その結果スターポリマー鎖の可動範囲が狭くなり、スターポリマーの重心の移動も抑制される。したがって拡散係数が濃度に対して大きな依存性を有することは以上の推察より説明できる。

Fig. 3-13 に規格化した濃度 C/C^* に対する結晶化度のプロット図を示す。ここで結晶化度は遅い拡散成分と速い拡散成分の比を表すものとする。また、同じプロット図には剛体球粒子であるコロイドの場合も合わせて示す。単分散コロイド粒子の場合、結晶化は $(C/C^*)_{cr} = \phi_{cr} = 0.494$ にて始まり、 $(C/C^*)_m = \phi_m = 0.545$ で終わることが報告されている。¹⁷⁻¹⁹しかし、本章でのスターポリマーの場合、 $\phi_{cr} = 0.47$ 、 $\phi_m = 0.84$ とコロイド粒子の場合と比較して非常にゆっくりと結晶化していることがわかる。これは粒子の性質、すなわち粒子が硬いか柔らかいかの違いに起因していると考えられる。つまり、スターポリマーのような柔らかい粒子の場合には Alder 転移のような急激な相転移ではなく、濃度が濃縮されることにより徐々に結晶を形成していく、というプロセスを経ると説明できる。

次に、同様のサンプル(SB20)₁₄₂Fを用いて $C/C^* < 0.5$ (region I) および $C/C^* > 1$ (region III) において動的光散乱測定をおこなった。Fig. 3-14 は(a) 減衰時間 Γ に対する二次の相関関数 $(g^{(2)}(\tau) - 1)$ および(b) ヒストグラム (LS 強度分布) を示す。3-3-2 希薄溶液特性 にて述べたように非常に希薄な溶液 (0.1 wt%) では単一緩和を示すことがわかる。一方、 C^* 濃度以上である 13.8、16.7 wt%では二成分の緩和がみられる。13.8 wt%では 2.0×10^{-2} (ms) に速い緩和、 3.0×10^{-1} (ms) に遅い緩和がみられ、16.7 wt%では 1.5×10^{-2} (ms) に速い緩和、 5.5×10^{-1} (ms) に遅い緩和がみられる。遅い緩和はポリマー濃度の上昇とともに減少していくことから、スターポリマーの重心の移動、すなわち PFGSE-NMR 測定で観察された格子構造に由来する緩和が起源となっていると考えられる。一方、速い緩和は逆にポリマー濃度の上昇とともに増加していくことが見てとれ、これは協同拡散 (cooperative diffusion) に由来しているのではないかと考えられる。この緩和は de Gennes^{15,16} が理論的に予想した濃度揺らぎの緩和プロセスである。微視的に見れば腕ポリマーは直鎖状ポリマーとの区別がつかないため、スターポリマーの腕数には依存しない緩和であると考えられる。このようなポリマーの固有の緩和である協同拡散は準希薄溶液下でのミセルなどの系²⁰でも同様に観察されたと報告されている。

本章ではスターポリマーの格子構造形成と拡散挙動に関して検討した。腕数の少ないスターポリマーはすべての濃度領域において単一の緩和プロセスを示すのに対し、格子構造を形成する多数の腕数が導入されたスターポリマーは希薄溶液中 ($C/C^* < 0.5$) では単一緩和、 $0.5 < C/C^*$ では二つの緩和を示すことを見出した。 $0.5 < C/C^* < 1$ ではスターポリマー一分子と一部形成した格子構造由来の緩和であり、 $1 < C/C^*$ では格子構造内でのスターポリマーの自己拡散、腕ポリマーの協同拡散の二つの拡散プロセスであると説明できた。以上より、非常に多岐なスターポリマーは単分子での自己拡散を示す粒子性と協同拡散を示すポリマー性を併せもつハイブリッドな拡散挙動を示すことが明らかとなった。

Table 3-3 Characteristics of star-shaped PEO and star-shaped p(BMA).

Sample	$10^{-6} \bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	R_H^b (nm)	C^c (wt%)
star-shaped PEO				
(MS61) ₁₄₉ F	0.89	1.17	18.6	5.5
star-shaped p(BMA)				
(GB14) ₈₅ F	0.72	1.06	13.5	10.4
(GB20) ₁₄₂ F	2.8	1.15	20.6	12.4

a Determined by SLS.

b Determined by DLS.

c Calculated by the equation: $C^* = \frac{3 \bar{M}_w}{4\pi R_H^3 N_A}$

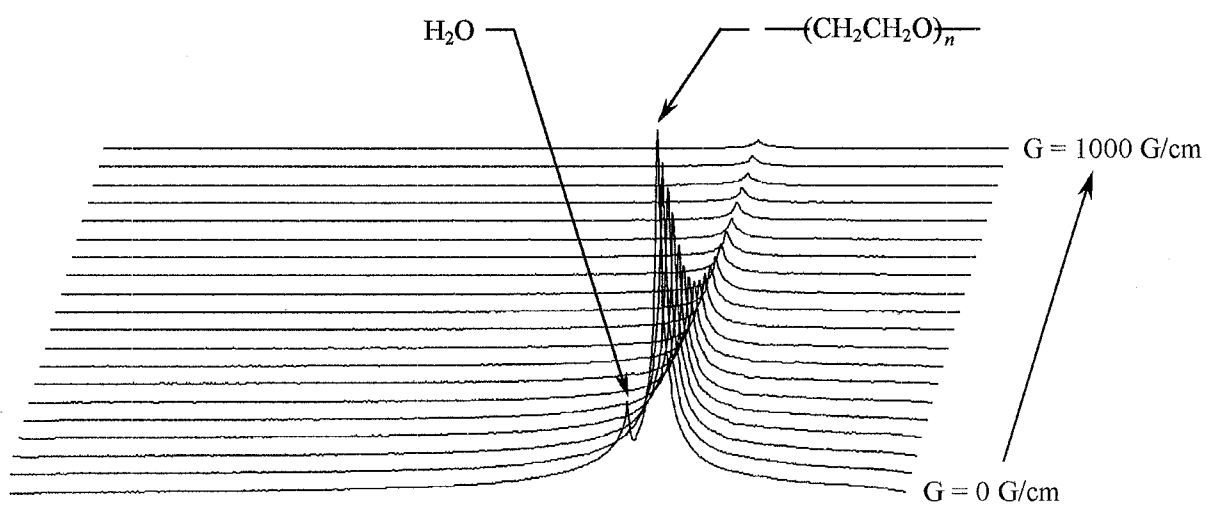


Fig. 3-6 ^1H PFGSE-NMR spectrum of star-shaped PEO (MS61)₁₄₉F in D_2O as a function of the field gradient pulse.

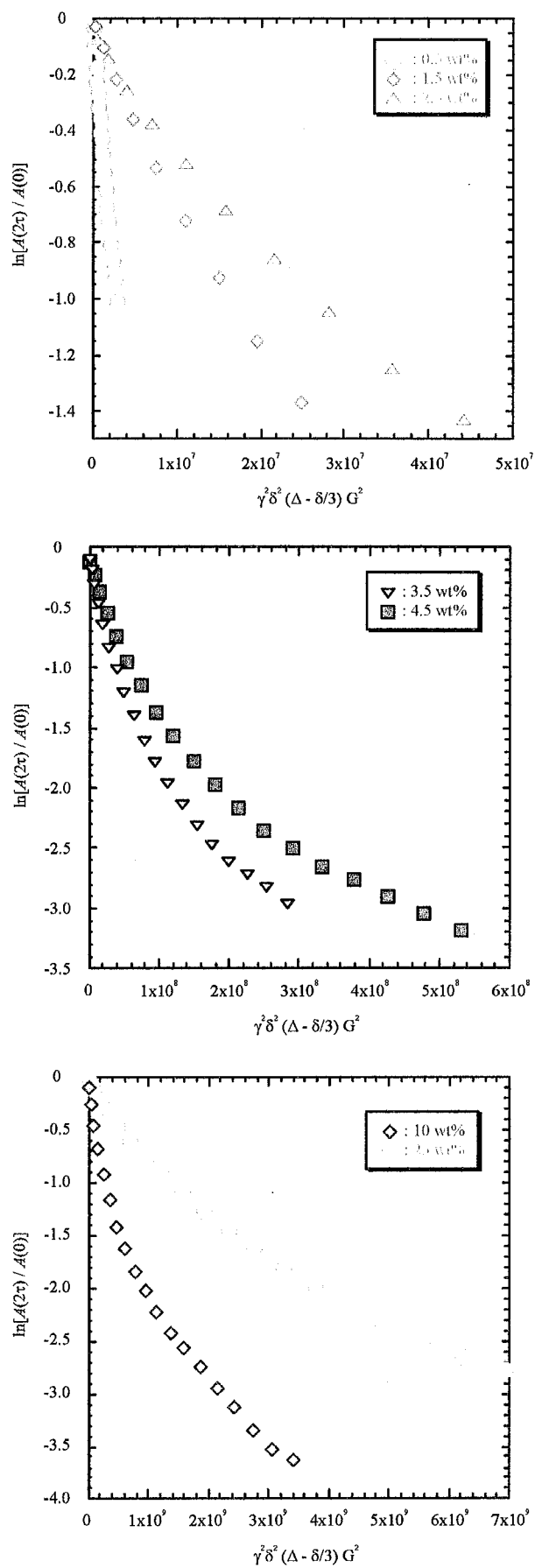


Fig. 3-7 Diffusional spin-echo attenuation of star-shaped PEO (MS61)₁₄₉F in D₂O by varying the polymer concentration.

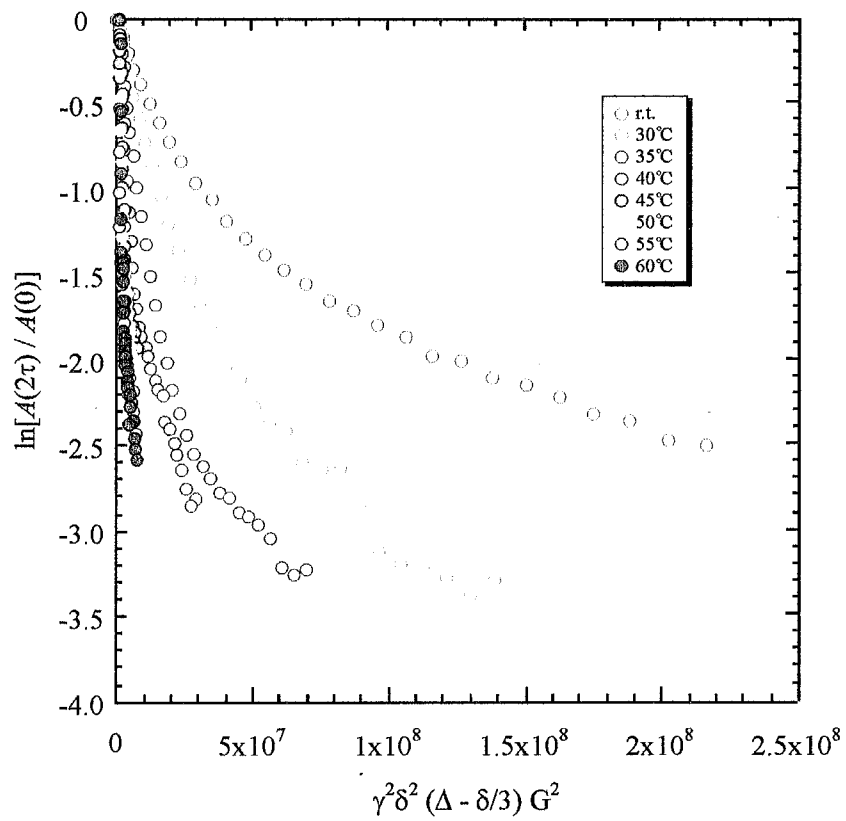


Fig. 3-8 Diffusional spin-echo attenuation of 2.0 wt% star-shaped PEO (MS61)₁₄₉F in D₂O by varying temperature.

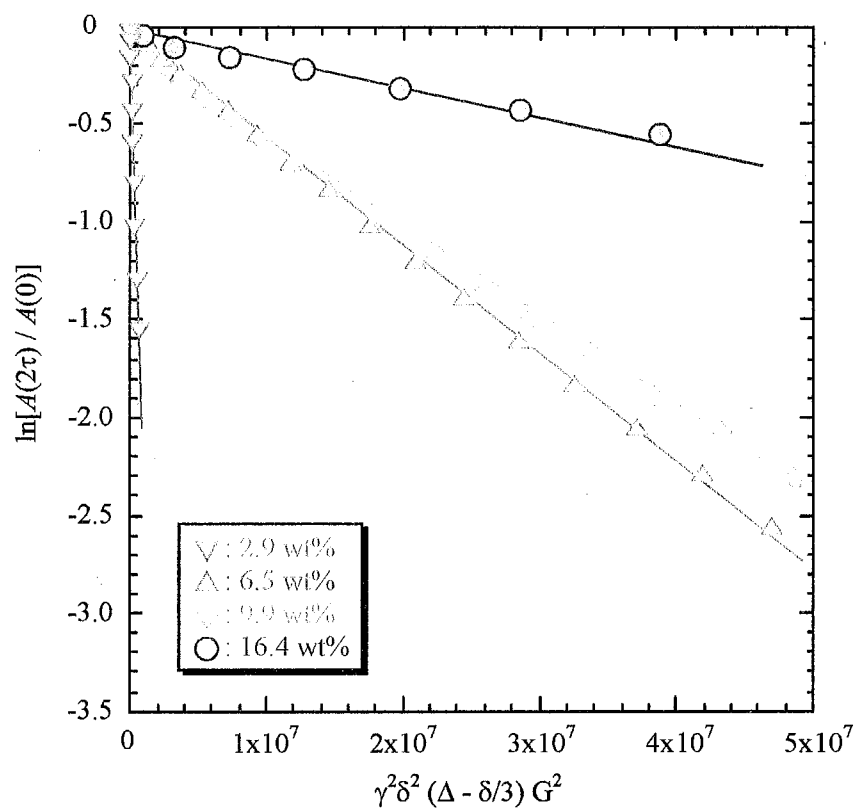


Fig. 3-9 Diffusional spin-echo attenuation of star-shaped p(*t*BMA) (SB14)₅₅F in CDCl₃ by varying the polymer concentration.

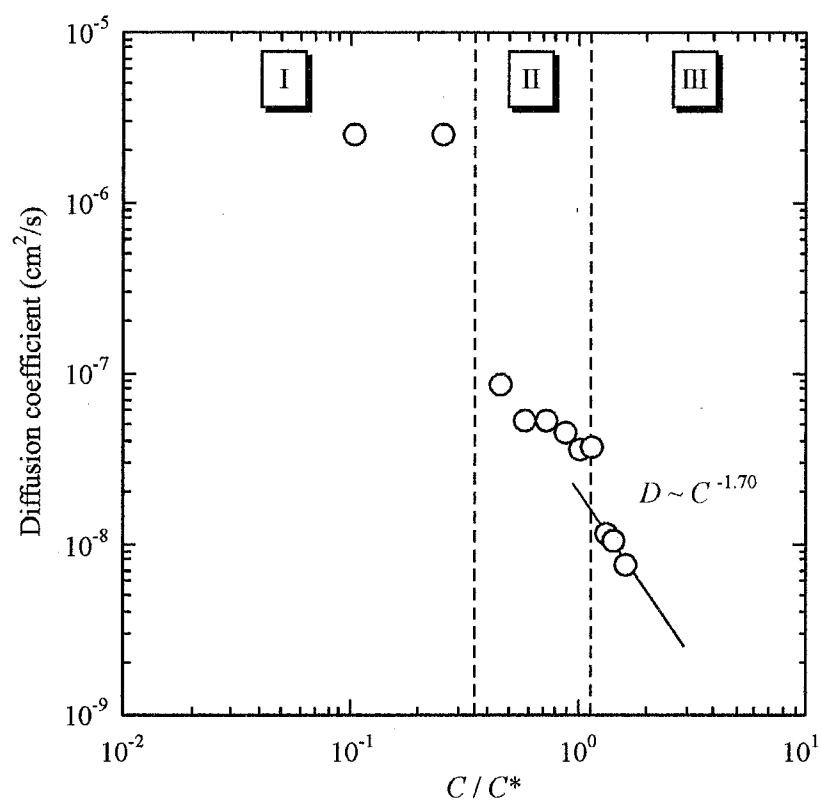


Fig. 3-10 The dependence of diffusion coefficient on the normalized concentration C/C^* for $(\text{SB14})_{55}\text{F}$.

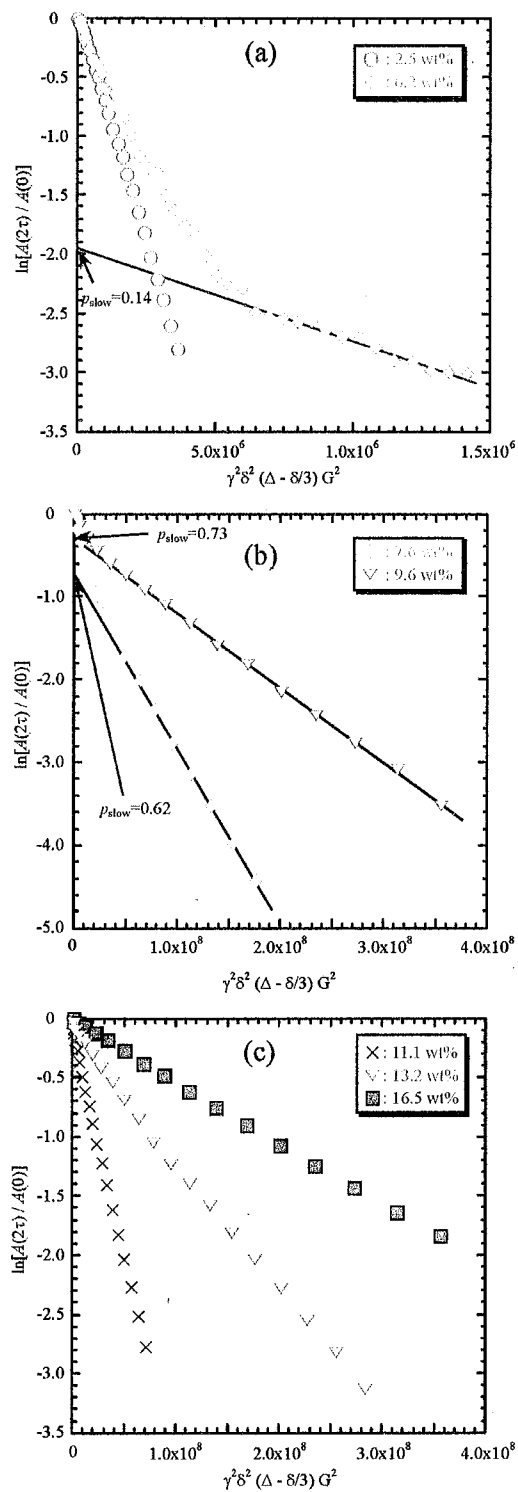


Fig. 3-11 Diffusional spin-echo attenuation of star-shaped p(*t*BMA) (SB20)₁₄₂F in CDCl₃ by varying the polymer concentration.

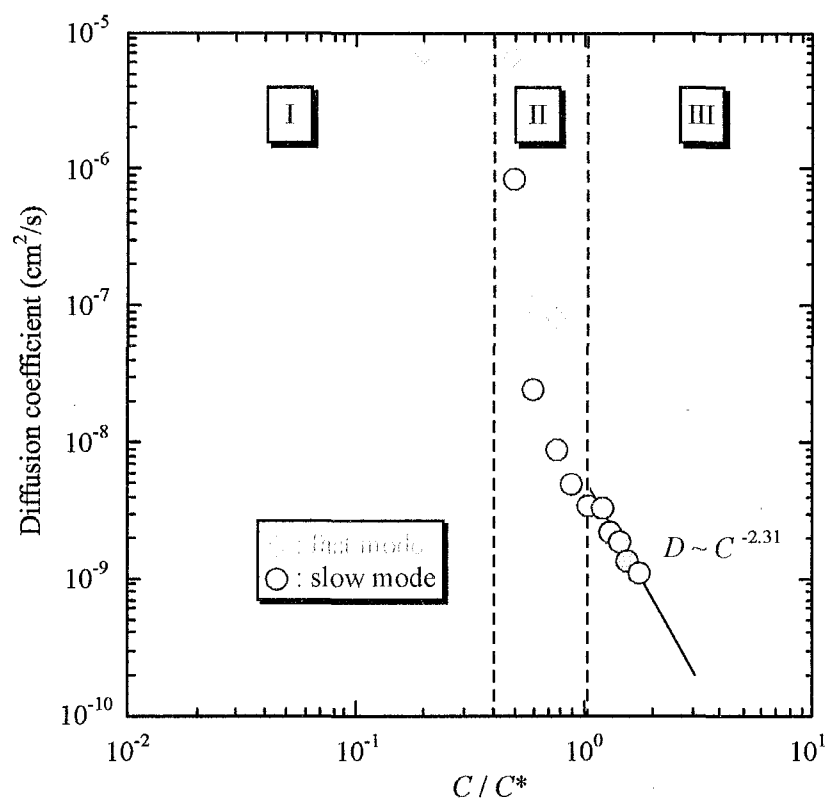


Fig. 3-12 The dependence of diffusion coefficient on the normalized concentration C/C^* for $(\text{SB20})_{142}\text{F}$.

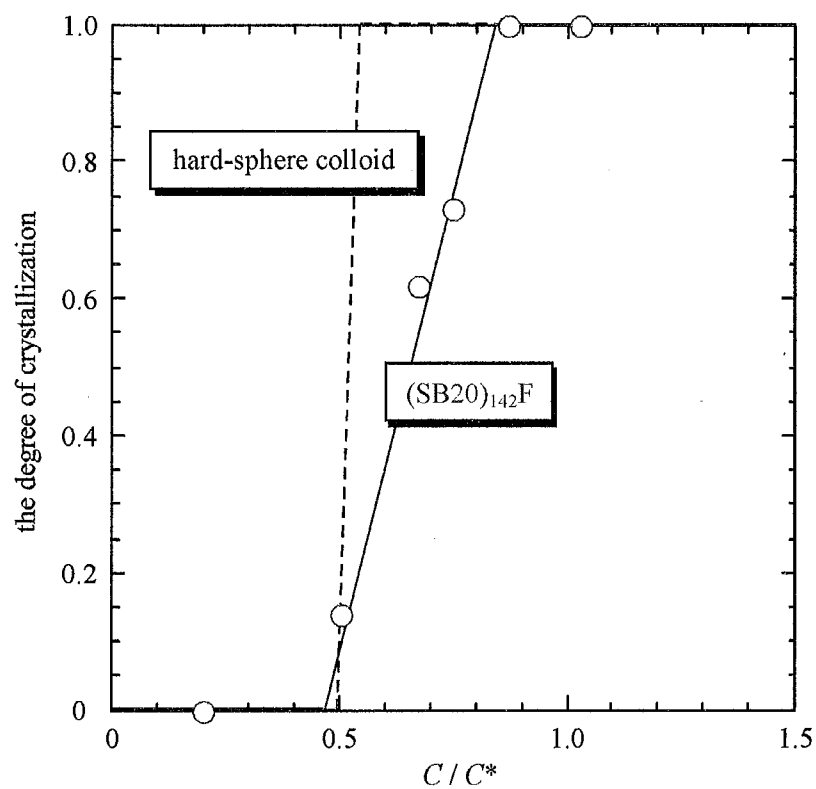


Fig. 3-13 The plots of the degree of the crystallization as a function of the normalized concentration C / C^* .

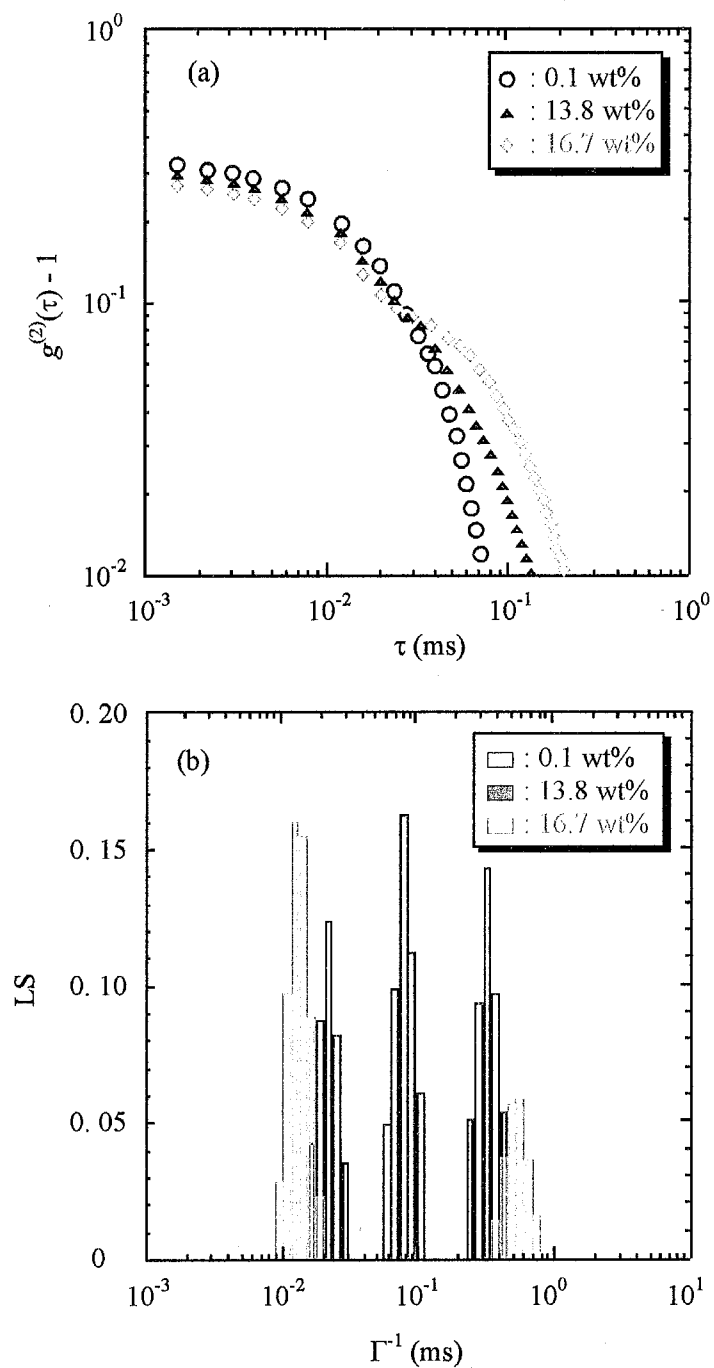


Fig. 3-14 (a) The plots of correlation function and (b) The plots of the distribution of the decay-rate for (SB20)₁₄₂F in THF.

3-4 結論

本章では原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法を利用してスター型メタクリル酸 *tert* ブチルを合成した。さらにこのスターポリマーに加え、前章で合成したスター型ポリエチレンオキサイドを用いて希薄溶液から準希薄溶液までの拡散挙動について ^1H pulsed field gradient spin-echo NMR (PFGSE-NMR)法と動的光散乱測定により解析をおこなひ、格子構造との相関について考察することを目的とした。以下に結論を述べる。

1. 原子移動ラジカル重合により見かけの分子量分布、粒径分布の制御されたスターポリマーを合成した。特にマクロ開始剤と架橋剤との濃度比を変化することにより、様々な腕数を有するスターポリマーの合成が確立された。また、腕ポリマーはほぼ同一のグラフト密度でコアに結合していることが示唆された。
2. 光散乱測定より、スター型 $p(t\text{BMA})$ は最外殻鎖が流体力学的に素抜けな柔らかい粒子 (soft sphere) としての性質を示すことが明らかとなった。また、腕数が 142 本のスターポリマーは C^* 濃度以上の濃度領域で体心立方格子 (bcc) 構造を形成することが小角 X 線散乱から明らかとなった。
3. スター型 PEO は $0.5 < C / C^*$ の濃度領域において多成分の拡散モードが存在することがわかった。見かけの活性化エネルギー値から、水素結合などポリマー間の相互作用が非常に強く拡散挙動に寄与することが示された。一方、スター型 $p(t\text{BMA})$ はその腕数により拡散挙動の相違が観察された。すなわち腕数が 55 本の場合、希薄溶液から準希薄溶液にいたるすべての濃度領域において単一緩和の拡散挙動を示した。しかし、腕数が 142 本の場合、格子構造形成の転移点付近においてスターポリマー一分子と一部形成した格子構造に由来する拡散が観察された。また、準希薄溶液領域では濃度揺らぎに由来する協同拡散とスターポリマーの自己拡散の二つの緩和が見られた。すなわち多分岐スターポリマーはポリマー性と粒子性の二つの性質をハイブリッドした拡散挙動を示すことが見出された。
4. スターポリマーが形成する格子構造は剛体球粒子に見られる Alder 転移のような急激な相転移ではなく、濃度が濃縮されることにより徐々に格子構造が形成されていくというプロセスを経ることが拡散挙動より明らかとなった。この転移挙動の相違は粒子の性質、硬さと柔らかさに起因していると説明された。

参考文献

1. Kraus, G.; Gruver, J. T. *J. Polym. Sci., Part A* **1965**, 3, 105.
2. Graessley, W. W.; Masuda, T.; Roovers, J.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1976**, 9, 127.
3. Graessley, W. W.; Roovers, J. *Macromolecules* **1979**, 12, 959.
4. Fujimoto, T.; Narukawa, H.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1970**, 3, 57.
5. Noda, I.; Horikawa, T.; Kato, T.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1970**, 3, 795.
6. Fujimoto, T.; Kajiura, H.; Hirose, M.; Nagasawa, M. *Polym. J.* **1972**, 3, 181.
7. Roovers, J.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1981**, 14, 766.
8. Roovers, J. *Macromolecules* **1984**, 17, 1196.
9. von Meerwall, E.; Tomich, D. H.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1982**, 15, 1157.
10. von Meerwall, E.; Tomich, D. H.; Grigsby, J.; Pennisi, R. W.; Fetters, L. J.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1983**, 16, 1715.
11. Stellbrink, J.; Allgaier, J.; Richter, D. *Phys. Rev. E* **1997**, 56, R3772.
12. Roovers, J.; Martin, J. E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1989**, 27, 2513.
13. Antonietti, M.; Gremser, W.; Schmidt, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 3796.
14. Appel, M.; Fleischer, G. *Macromolecules* **1993**, 26, 5520.
15. de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1976**, 9, 587.
16. de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1976**, 9, 594.
17. Pusey, P. N.; van Megen, W. *Nature* **1986**, 320, 340.
18. Segre, P. N.; Pusey, P. N. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 771.
19. Segre, P. N.; Meeker, S. P.; Pusey, P. N.; Poon, W. C. K. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 958.
20. Okabe, S.; Sugihara, S.; Aoshima, S.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2003**, 36, 4099.

第4章

アニオン性スターポリマーの 合成と拡がりに与える イオン凝縮能の考察

4-1 緒言

高分子電解質とはその鎖中に多数の解離基を有する高分子であり、水溶液中においてマクロイオンである高分子イオンと低分子のカウンターイオンとに解離をする。高分子イオンは解離基が多数密集しているため強い電場を生じ、この静電気力により周辺にカウンターイオンが凝集する。高分子電解質が非電解質高分子と最も異なる性質はこのイオン凝縮能に由来する。イオン凝縮能に関しては 1950 年代から認められており、すべてのカウンターイオンが解離することができずに一部が高分子鎖近傍に吸着する現象である。この理論的取り扱いには、棒状高分子 1 個あたりに割り振った円筒形の自由空間を想定し、溶液全体はこのような自由空間で埋め尽くされていると考える自由体積モデルが用いられた。このとき 1 個の自由空間内で電気的中性条件が成り立ち、境界(円筒の側面)で電場、電位 0 という境界条件の下で、無塩系するとき 1 個の高分子イオンの周りの電位 Ψ を決める Poisson-Boltzmann (PB)方程式の解を用いてなされた。¹

一方、溶液中での高分子は溶媒との親和性に解離基間の静電反発力が加わるために、より広がった形態をとる。この広がりを決める要因として、①溶媒との親和性、②鎖の硬さ、③鎖間の排除体積効果、等に分類される。高分子電解質では高分子鎖状の解離基間および解離基 - イオン間のクーロン力が広がりを決める最も強い要因となり、その効果は特に上述の②、③に強く現れる。その回転半径や広がりを記述するのに、Kratky-Porod の半屈曲性モデル²がよく用いられている。このモデルでは分子鎖長と持続長を用いて表される。高分子電解質の場合、持続長は本来の硬さと静電相互作用からの寄与との和とみなされている。このように直鎖状の高分子電解質は解離基間の静電反発により屈曲鎖から半屈曲鎖へと形態を変化することが知られている。

高分子電解質から構成される分岐ポリマーとしては平面にグラフトしたものと曲面からグラフトしたものとに大別できる。このような系は近年精力的に研究がおこなわれている分野であり、特に理論的な研究が大きく進歩している。³⁻⁶ このモデルではグラフト鎖の厚み (広がり) はグラフト鎖内のカウンターイオン由来の浸透圧と高分子鎖のエントロピーとのバランスにより決定されるとされている。一方、実験的な研究は平面状の系⁷⁻¹⁰で数多くなされているが、曲面状の系は比較的報告例は少ない。近年、コアに中性セグメント、シェルに高分子電解質を用いた球形ミセル系での報告がなされてきている。¹¹⁻¹⁸ ここでは pH やイオン強度依存性、カウンターイオンの分布、高分子鎖のコンホメーションなどが検討されているが、理論との比較はなされている報告は少ない。また、スターポリマーの場合は腕数が少ないものが報告されているのみである。^{19,20}

そこで本章では多数の腕数を有し、かつアニオン性であるポリアクリル酸からなるスターポリマーを設計する。前駆体であるスター型ポリアクリル酸 *tert*-ブチルを原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法により合成し、酸触媒下での加水分解によりアニオン性のスターポリマーへと誘導した。このスターポリマーの広がりに関する pH やイオン強度依存性について動的光散乱より解析をおこない、理論との比較から高分子鎖の広がりの局所的因子について考察した。

4-2 実験

4-2-1 試薬

(a) モノマー (アクリル酸 *tert* ブチル、ジビニルベンゼン)

それぞれモノマーは真空蒸留することで禁止剤を取り除き、重合に用いた。

(b) 溶媒 (トルエン、*o*-キシレン)

重合溶媒として用いるトルエン、*o*-キシレンは市販一級のをそのまま用いた。

(c) 開始剤 (2-ブロモプロピオン酸メチル)

開始剤として用いる 2-ブロモプロピオン酸メチルは市販一級のをそのまま用いた。

(d) 配位子 (*N,N,N',N'',N'''*-ペンタメチルジエチレントリアミン: PMDETA)

リガンドとして用いる PMDETA は市販一級のをそのまま用いた。

(e) 触媒

原子移動ラジカル重合には銅触媒 CuBr を用い、市販一級のをを用いた。

(f) 光散乱用テトラヒドロフラン

光散乱測定に用いる THF は、市販一級 THF をカルシウムハイドライド (CaH_2) で攪拌脱水し、真空蒸留で精製した。さらに Millipore membrane filter (0.2 μm) を用いて光学精製したものをを用いた。

(g) 光散乱用水

光散乱測定に用いる水は、市販の超純水を Millipore membrane filter (0.2 μm)を用いて光学精製したものをを用いた。

4-2-2 スターポリマーの合成

(a) スター型ポリアクリル酸 *tert* ブチルの合成

本章では前章と同様に銅触媒を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法を用いてスターポリマーを合成した。合成手法としては前章と同様である。腕ポリマーとなる直鎖状ポリマー ($p(tBA)$) をトルエン中 80°C 下で 6 時間反応させて合成した。さらにこのマクロ開始剤を用いて、*o*-キシレン中 120°C 下でジビニルベンゼン (DVB) との架橋反応を 24 時間おこなうことによりスターポリマーを合成した。合成で得られた腕ポリマー、スターポリマーは THF を展開溶媒としたアルミナカラムを通すことで銅触媒を除去し、さらに水 - メタノール混合溶媒 (5/5 v/v) を沈殿剤として沈殿精製をおこない、真空乾燥させた。また、スターポリマー合成後は腕ポリマーとの混合物となっているので、分子量による溶解度の差を利用した沈殿分別法 (THF-水系) により腕ポリマーを合成した。

(b) 特性付け

合成した腕ポリマー $p(tBA)$ の数平均分子量 M_n 、および分子量分布 M_w/M_n は TOSOH 製 HLS-8120 型高速液体クロマトグラフィー (GPC; カラム: GMH_{XL} × 2・G3000H_{XL} × 1、溶媒: THF、温度: 40°C、流速: 1.0 mL/min) を用いて poly(methyl methacrylate) (PMMA) calibration より算出した。また、同様の測定装置により未反応の腕ポリマーが完全に除去され、スターポリマーが精製できていることを確認した。また、見かけの分子量分布を PMMA 換算で算出した。

(c) 加水分解

スター型 $p(tBA)$ の加水分解は酸触媒を用いておこなった。*tert* ブチル基に対して大過剰の蟻酸にポリマーを溶解させる。この溶液を 40°C 下で 6 時間反応させた。さらにこの反応溶液を透析膜に入れ、水中で透析を 2 日間おこない、最後に freeze dry をすることでアニオン性スターポリマー (PAA) を得た。

(d) 特性付け

加水分解の反応度は ¹H-NMR (JEOL GSX-500NMR spectrometer、溶媒: D₂O) を用いて *tert* ブチル基のプロトンシグナル $\delta = 1.4$ ppm の消失より決定した。

4-2-3 希薄溶液特性

合成したスター型 $p(I\text{BA})$ の希薄溶液特性は前章と同様に光散乱測定によりおこなった。静的光散乱 (SLS) より、重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_G を求め、動的光散乱 (DLS) より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式から得られる、流体力学的半径 R_H を求めた。SLS の測定は溶媒に光学精製 THF ($n_D^{25} = 1.40$, $\eta^{25} = 0.456\text{cp}$)、 25°C 下で測定をおこない、測定した散乱角は $30^\circ \sim 150^\circ$ で 5° 間隔で測定をおこなった。屈折率増分は $dn/dc = 0.059 \text{ mL/g}$ を用いた。DLS の測定は同様に THF 中、 25°C 、測定角は 90° で測定をおこなった。

解析は 2-2-6 (a) Zimm plot 法、(b) Cumulant 法 に記した方法でおこなった。

スター型 PAA の拡がりを DLS 測定より解析した。溶媒には光学精製水 ($n_D^{25} = 1.33$, $\eta^{25} = 0.877\text{cp}$) を用い、 25°C 下で測定をおこなった。解析は 2-2-6 (b) Histogram 法 に記した方法でおこなった。

拡がりの pH 依存性は水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液の仕込み量を変化することにより調製した。溶液の pH は新電元 pH メーター計 KS723 を用いて決定した。イオン強度依存性については塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液の濃度を変化することにより解析した。

4-3 結果と考察

4-3-1 スターポリマーの合成

本章では多分岐鎖に高分子電解質を導入することによる特性を考察するために水溶性であるスター型ポリアクリル酸を設計した。カルボキシル基のような酸性の機能基を含むモノマーは ATRP 法では one-pot で合成することが非常に困難であるため、前駆体であるスター型 p(*t*BA) を合成し、それを酸触媒で加水分解することによりスター型 PAA へ誘導するという二段階の合成設計をおこなった。まず腕ポリマーはモノマー濃度を 80 wt%、開始剤、CuBr、PMDETA の濃度比を 1 : 1 : 1 と設定し、トルエン中 80°C 下で 6 時間の反応により合成した。腕ポリマーの分子量は $9.0 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^4$ であり、分子量分布も比較的制御されたものが合成できた。

続いてこのマクロ開始剤とジビニルベンゼン (DVB) との架橋反応を *o*-キシレン中 120°C 下で 24 時間おこなうことによりスターポリマーを合成した。このときの重合条件と結果を Table 4-1 に、Fig. 4-1 に重合前後の GPC プロファイルを示す。ここでは腕ポリマー SM15、それを重合して得られた (SM15)_{III}、さらに沈殿分別法により分別したサンプルについて示してある。この図より未反応の腕ポリマーが完全に系から除去されたことが確認できる。前章の式(3-5)を用いてコア半径 R_c を算出した。ここでは DVB の密度としてポリスチレンの値 ($\rho_{\text{PSt}} = 1.01 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$) を用いた。この値についても Table 4-1 に記載する。

スターポリマーの腕数は架橋剤とマクロ開始剤の濃度比 ($[\text{DVB}]/[\text{M}]$) を変化させることにより制御した。仕込みのマクロ開始剤の濃度を 50 wt% と設定したにもかかわらず、マクロなゲルや不溶物は観察されなかった。このことは架橋反応が腕ポリマーにより立体安定化されたミクロな反応場で架橋反応がおこなわれたことを示している。また、このミクロな反応場を反映して見かけの分子量分布は 1.10 ~ 1.28 と比較的狭いものが合成できた。少し分子量分布の広いサンプルについては沈殿分別法を繰り返すことにより分子量分布を狭くして、希薄溶液特性をおこなった。

Table 4-1 Polymerization conditions and results of star-shaped p(*t*BA)s.

Sample	Feed Conditions		Arm		Star				
	[M] (wt%)	[DVB]/[M] (mol/mol)	$10^{-4} \bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	$10^{-6} \bar{M}_w^b$	f	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	Conversion (%)	R_c (nm) ^c
(SM16) ₄₁	50	10	1.62	1.09	0.66	41	1.28	67.4%	2.9
(SM15) ₄₃	50	15	1.51	1.13	0.72	43	1.22	66.3%	3.4
(SM15) ₅₁	50	20	1.51	1.13	0.86	51	1.22	63.0%	4.0
(SM15) ₁₁₁	50	7	1.51	1.13	1.7	111	1.17	71.4%	3.5
(SM17) ₁₃₀	50	20	1.67	1.15	2.2	130	1.16	59.3%	5.5
(SM09) ₂₀	50	3	0.92	1.11	0.19	20	1.10	34.8%	1.9
(SM15) ₁₈	50	2	1.51	1.13	0.27	18	1.11	42.9%	1.5
(SM17) ₃₀	33	7	1.70	1.21	0.53	30	1.09	71.4%	2.3
(SM25) ₉₇	33	14	2.50	1.18	2.4	97	1.12	67.4%	4.2

All reactions carried out with the feed concentration of [Macroinitiator]:[CuBr]:[PMDETA] = 1:1:1, under high vacuum at 120°C in *o*-xylene for 24h.

^a Determined by GPC using standard PMMA calibration.

^b Determined by SLS in THF.

^c Calculated by $R_c = (3fDP_{DVB} / 4\pi \rho_{PSt} N_A)^{1/3}$

DP_{DVB} : the degree of polymerization of DVB per one arm.

ρ_{PSt} : the density of PSt (1.01×10^4 mol/m³).

N_A : Avogadro's number.

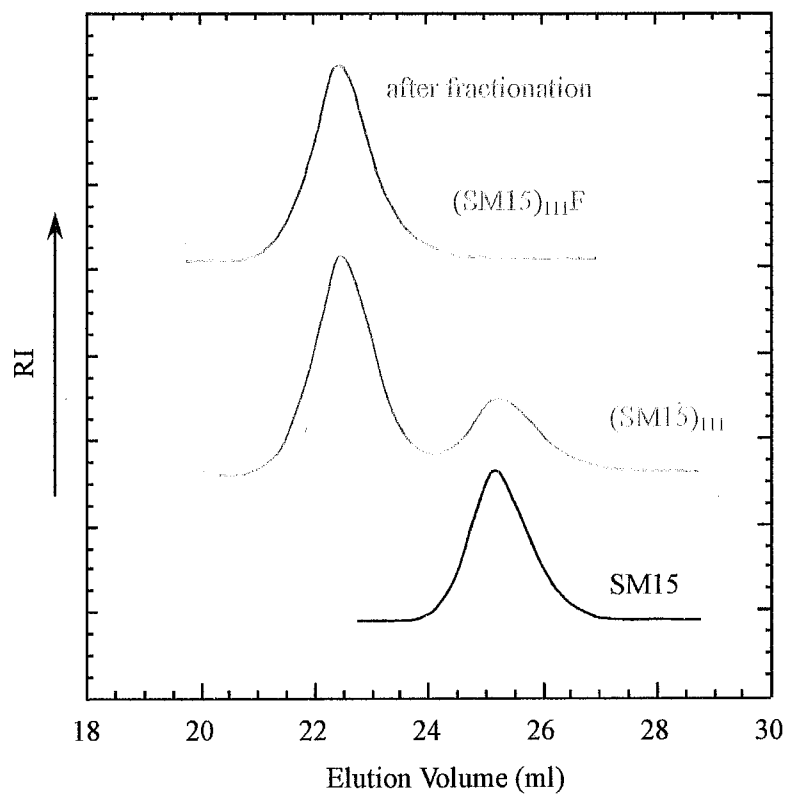


Fig. 4-1 GPC profiles of SM15 and (SM15)_{III}.

4-3-2 希薄溶液特性

沈殿分別法により単離精製したスター型ポリアクリル酸 *tert* ブチルの希薄溶液中での特性付けを光散乱測定によりおこなった。希薄溶液特性として、静的光散乱測定での Zimm plot 解析により求まる重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_G 、動的光散乱測定より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式より得られる流体力学的半径 R_H を求めた。見かけの並進拡散係数はポリマー濃度に依存せずほぼ同一の値をとることから、希薄溶液中において単分子挙動を示すことがわかった。

次にスターポリマーの構造について考察する。ここでは式(4-1)で表される慣性半径を用いた無次元単位の分岐パラメーターを用いて考察する。

$$g = \frac{\langle R_G^2 \rangle}{\langle R_G^2 \rangle_L} \quad (4-1)$$

ここで、 $\langle R_G^2 \rangle$ 、 $\langle R_G^2 \rangle_L$ はそれぞれスターポリマーと同一分子量の直鎖状ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の慣性半径を表す。 $\langle R_G^2 \rangle_L$ は THF 中 25°C での次式の値を用いて求めた。²¹

$$\langle R_G^2 \rangle_L^{1/2} = 1.1 \times 10^{-2} \cdot M_w^{0.596} \text{ (nm)} \quad (4-2)$$

良溶媒中において多数の腕数、多数のセグメント数を有するスターポリマーの構造は Daoud-Cotton モデルに非常によく一致することが報告されている。そのモデルにおいて分岐パラメーターと腕数の関係は式(4-3)のようなスケーリング則で表される。

$$g \propto f^{1-3\nu} \quad (4-3)$$

ここで ν は排除体積パラメーターを表し、 Θ 溶媒中では $\nu = 0.5$ 、良溶媒中では $\nu = 0.588$ である。

Fig. 4-2 に分岐パラメーター g と腕数 f の両対数プロットを示す。このプロットから直線関係が成り立つことがわかり、分岐パラメーターは腕数の -0.77 乗でスケーリングされることがわかる。このとき排除体積パラメーターは 0.59₂ と算出でき、良溶媒中での値とほぼ一致した。このような結果は Roovers ら²² のレギュラースターにおいても得られた結果であり、本章で合成したスターポリマーは Daoud-Cotton モデルで表されるコンホメーションをとっていると結論付けられる。

以上、スターポリマーの希薄溶液特性を Table 4-2 に記載する。

Table 4-2 Characteristics of star-shaped p(BA)s in THF.

Sample	$10^{-6}\bar{M}_w^b$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	f	R_G (nm) ^b	R_H (nm) ^c	g^c
(SM16) ₄₁ F	0.66	1.09	41	11.2	10.5	0.12
(SM15) ₄₃ F	0.72	1.18	43	10.2	10.0	0.09
(SM15) ₅₁ F	0.86	1.18	51	10.7	10.3	0.08
(SM15) ₁₁₁ F	1.7	1.17	111	9.8	8.0	0.03
(SM17) ₁₃₀ F	2.2	1.16	130	10.2	13.0	0.02
(SM09) ₂₀ F	0.19	1.09	20	6.8	5.2	0.20
(SM15) ₁₈ F	0.27	1.10	18	8.7	6.6	0.21
(SM17) ₃₀ F	0.53	1.09	30	11.0	14.5	0.15
(SM25) ₉₇ F	2.4	1.12	97	14.0	20.0	0.04

^a Determined by GPC using standard PMMA calibration.

^b Determined by SLS in THF.

^c Determined by DLS in THF.

^d branching factor: $g = \langle R_G^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle_L$.

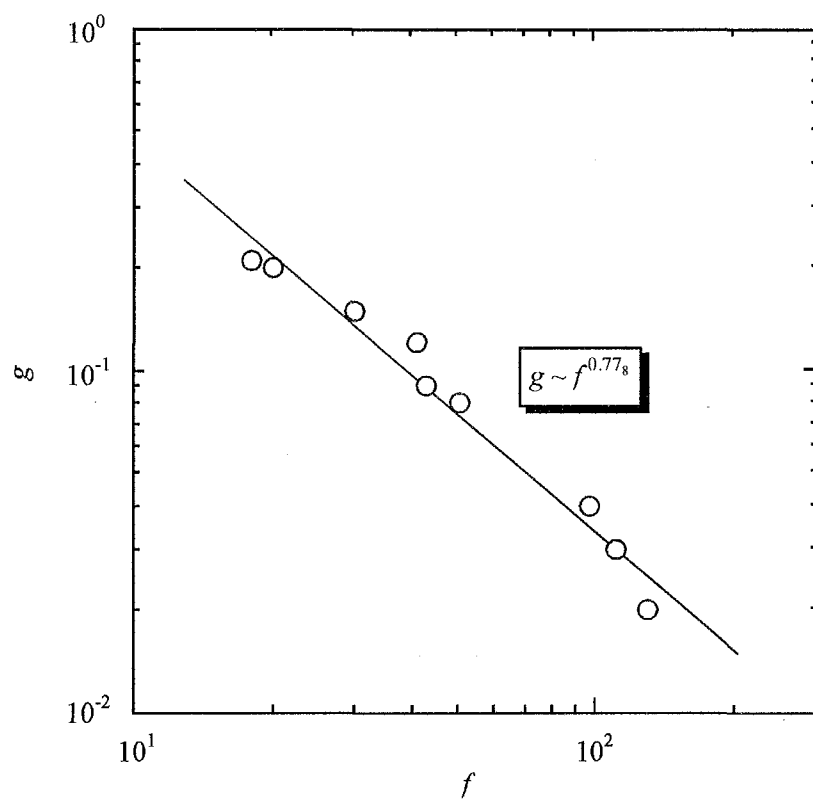


Fig. 4-2 Double-logarithmic plot of branching factor g against arm number f .

4-3-3 アニオン性スターポリマーの希薄溶液特性

(a) 加水分解

アニオン性スターポリマーへの誘導は蟻酸を用いて *tert* ブチル基を加水分解することによりおこなった。透析により副生成物や過剰の蟻酸を取り除いて精製し水に再溶解させたところ、白濁や不溶物が見られないことからイオン架橋のような分子間での結合、複合は起こっていないことがわかった。また、 D_2O に溶解させ、 ^1H -NMR 測定をおこなったところ Fig. 4-3 に示すように、*tert* ブチル基に由来するプロトンシグナル ($\delta = 1.4$ ppm) が完全に消失していることから加水分解がほぼ 100 % 進行したことがうかがえる。加水分解によりアニオン性へと誘導したサンプルは SMA シリーズとする。

(b) 希薄溶液特性

緒言でも述べたように高分子電解質はカウンターイオンの解離、凝縮などの効果により中性の高分子鎖とは大きく異なる挙動を示すことが知られている。そこでスターポリマーという多分岐性に由来する特性、希薄溶液中での拡がりに関して動的光散乱により解析した。

初めに拡がりの pH 依存性について考察する。pH は水酸化ナトリウム溶液の添加量を変化させることにより調製した。まず、希薄溶液中での見かけの拡散係数の濃度依存性について検討した。Fig. 4-4(a)に(SMA15)_{III}F の各 pH での拡散係数の濃度依存性についてのプロットを、(b)に粒径分布について示す。多少のばらつきはあるがおおむね測定濃度範囲内 (0.5 ~ 11.0 mg/ml) でほぼ同一の拡散係数を示すことがわかる。また、ヒストグラムで表される粒径分布は非常に狭い分布を示しており、特に多数の緩和が存在せず、単一緩和であることがわかる。これらの結果は無塩系での希薄溶液中において高分子電解質に特有の長距離的な静電的相互作用が小さいことを意味しており、バルクの水溶液中に存在するカウンターイオンの割合が非常に希薄な状態であり、かつ静電遮蔽距離が粒子の大きさよりも十分小さいのではないかと推察される。

スターポリマーのような腕ポリマーの片末端が固定され、腕ポリマーが中心の小さなコアに高密度で結合しているというポロジ性のため各々の腕ポリマーのコンホメーションやカウンターイオンの拡散に制限があると考えられる。つまり腕ポリマー一本に着目した場合、荷電量の効果により屈曲鎖から半屈曲鎖への形状転移が起きると考えられるが、スターポリマー全体の構造を考えた場合、直鎖状ポリマーのような円筒形の自由体積モデルでは表記することができないと考えられる。近年、Borisov ら²³は孤立したスターポリマーを一つの球体の中に閉じ込めたセルモデルを用いてスターポリマーのコンホメーションや荷電密度などについての self-consistent-field (SCF) 解析を報告している。そのモデルはスターポリマー内の荷電の密度は均一という仮定の下で Fig. 4-5 のようにあらわさる。そこではカウンターイオンは三つの領域に存在し、ポリマー鎖に凝縮した領域 (N_1)、腕ポリマー内部にトラップされ、そこで拡散している領域 (N_2)、バルク (スターポリマー外部の水溶液) 中に拡散した領域 (N_3) に分けられるとされている。Löwen ら²⁴はこのモデルを用いてバルク中のカウンターイオンの割合について molecular dynamics (MD) シミュレーションから計算しており、腕数、解離度、腕ポリマーの重合度数の増加にともなって、凝縮あるいはトラップされるカウンターイオンの数は増加していき、約 30 ~

15 %のカウンターイオンがバルク中に拡散しているだろうと述べている。実際にバルク中に存在するカウンターイオンの数を直接算出することはできないが、Fig. 4-4(a)に示したように拡散係数の濃度依存性がほとんどみられないことから、スターポリマー間の高分子電解質効果は非常に弱いといえ、多数のカウンターイオンがスターポリマー鎖内に取り込まれていると推察される。一方、直鎖状の高分子電解質（ポリメタクリル酸）では希薄溶液中において複数の緩和が観察されることが報告されており、これはポリマー間の不均一なカウンターイオンの分布による高分子電解質効果に由来すると結論付けられている。このような直鎖状ポリマーと比較すると、スターポリマー鎖内にカウンターイオンが多数取り込まれるという結果は多分岐ポリマーという高分子性に由来する特徴の一つと結論付けられる。

上記の結果から見かけの拡散係数と Stokes-Einstein の式から算出される値は希薄溶液中でのスターポリマー全体の流体力学的径を反映している。Fig. 4-6(a)には代表的なサンプルの拡がりの pH 依存性のプロット図を示す。ここでの測定濃度はすべて 0.4 mg/ml である。この図では腕ポリマーの重合度数が等しい (SMA15)₁₁₁F と (SMA15)₁₈F、腕数がほぼ等しく腕ポリマーの重合度数が異なる (SMA09)₂₀F と (SMA15)₁₈F の 3 つのサンプルについて示してある。ポリアクリル酸という弱酸の性質に由来していずれのサンプルともに pH が上昇するにともない拡がりが大きくなっていくことが見てとれる。特に、 pK_a である 6.6 付近を変曲点とした拡がりの pH 依存性を示すことがわかる。また、拡がりの変化として腕数を多数有し、腕ポリマーの重合度の大きい (SMA15)₁₁₁F が低 pH と高 pH の拡がりの差が大きい結果 (18.3 nm → 48.3 nm) となった。ここで解離度 α をカルボキシル基の濃度 (C_m) と水酸化ナトリウムの濃度 (C_0) 比 ($\alpha = C_0 / C_m$) と定義する。Fig. 4-6(b)には拡がりの解離度 α 依存性のプロット図を示す。いずれのサンプルにおいても拡がりが解離度 α に対してほぼ同値の指数依存性を示す。すなわち pH 変化による拡がりへの荷電の効果はスターポリマー内部の荷電量により一義的に支配されていると推察される。

続いてイオン強度依存性について解析をおこなった。Fig. 4-7 に二つのサンプルの拡がりのイオン強度依存性のプロット図を示す。(SMA15)₁₁₁F は二つの異なる pH 下での場合と (SMA09)₂₀F の場合について示している。各プロットにおいて、イオン強度には二つの依存性を示す領域があることがわかる。すなわち、 $C_a < 10^{-2}$ mol/l では徐々に拡がりが収縮していくのに対し、 $C_a > 10^{-2}$ mol/l では急激な収縮が見られる。特に高濃度の領域では各サンプルともに拡がりがイオン強度に対して同様の指数関数的に減少していくことがわかる。添加した塩に拡がり強く影響を受けないというこの結果はスターポリマー内部のイオン強度（カウンターイオン濃度）がバルクの水溶液中より高いことを示唆しており、先述したカウンターイオンがスターポリマー鎖内に取り込まれているという推察を支持していると考えられる。そこでさらなる検討を Hariharan ら⁴が示した理論をスターポリマーの系に用いて解析をしていく。彼らの理論によると、多分岐鎖内の平均荷電密度は式(4-4)で与えられる。

$$\bar{\rho}_f = -\sum_i eZ_i n_i = \frac{3eR^2 \sigma L_c}{\lambda_c [(R_c + L)^3 - R_c^3]} \quad (4-4)$$

ここで e は電気素量、 Z_i は i 種のイオンの価数、 n_i は i 種のイオンの数密度、 λ_c は二つの電荷間の距離、 $L (= R_H - R_c)$ は鎖の厚み、 L_c は腕ポリマーの経路長、 R は全体の拡がりを示す。二つの電荷間の距離 λ_c は直接算出することができない。しかし本章では非常に高い荷電密度をもつので、ここでは λ_c の代わりとして Bjerrum 長 λ_B を用

いることとする。Bjerrum 長は一価の電荷が近づいたときにその電荷間の Coulomb 相互作用エネルギーが kT に等しくなるときの距離であり、式(4-5)で定義され、水中 25°C 下では $\lambda_B = 0.714 \text{ nm}$ である。

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (4-5)$$

式(4-4)を用いてスターポリマー鎖内のイオン強度 C_s と加えたイオン強度 C_a との相互関係は式(4-6)で表される。

$$C_s = \frac{1}{2} \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{N_A} = C_a \left[1 + \left(\frac{Z \bar{\rho}_f}{2e N_A C_a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4-6)$$

式(4-6)を用いて C_s と C_a の関係をプロットした図が Fig. 4-8 となる。このプロットからわかるように非常にイオン強度が小さい場合はスターポリマー鎖内のイオン強度がバルク中よりも高くなっており、 $C_a > 10^2 \text{ mol/l}$ においてスターポリマー鎖内とバルクのイオン強度がほぼ等しくなる。つまり、 $C_a < 10^2 \text{ mol/l}$ の領域では静電遮蔽距離が短くせいぜい腕ポリマー間の距離程度である。そのため添加塩濃度には大きな影響を受けないと説明できる。このカウンターイオンをスターポリマー鎖内にトラップするという効果は腕数、腕ポリマーの重合度数に大きな依存性は観察されず、20 本以上の高密度の腕ポリマーを有するスターポリマーに共通する性質であることがわかった。

上記の結果から、スターポリマー内部にはカウンターイオンが多数存在しており、スターポリマーの拡がりの pH 依存性はこの内部にトラップされたカウンターイオン由来の浸透圧の上昇により腕鎖が膨張していくと説明できる。

(c) スターポリマー鎖の拡がりといオン凝縮能との相関

前項で述べたように中性のスターポリマーの構造は Daoud-Cotton モデルで非常によく表すことができる。一方、曲率を有する高分岐な高分子電解質の構造は Daoud-Cotton モデルに Odijk や Fixman らの electrostatic wormlike chain theory^{25,26} を組み合わせたモデルが Hariharan ら^{4,27,28} により報告されている。本章では彼らの提案したモデルに基づいてアニオン性スターポリマー鎖の拡がりといオン凝縮能との相関を考察する。

半径 R_c のコアから f 本の鎖が放射状に伸びているスターポリマーを考える。それぞれのブロッブの面積 ξ^2 は中心からの距離に依存して増加していく。ここでブロッブ中のセグメント数 N_ξ はブロッブ半径 ξ と次の関係がある。

$$\xi = \lambda_k N_\xi^{3/5} \left(v / \lambda_k^3 \right)^{1/5} \quad (4-7)$$

ここで λ_k は静電的 Kuhn 長、 v は排除体積を示す。静電的セグメント N_k を積み重ねた距離は鎖の拡がり L と等しくなり、経路長 $L_c (= N_k \lambda_k)$ 、鎖の表面密度 $\sigma (= f / 4\pi R_c^2)$ 、定数 K を用いて式(4-8)で表される。

$$\left(\frac{L}{R_c} + 1 \right)^{5/3} = 1 + K \frac{L_c}{R_c} \left(\frac{\sigma v}{\lambda_k} \right)^{1/3} \quad (4-8)$$

この式の中で Kuhn 長 λ_k や排除体積 v は定数ではなくイオン強度に依存した変数であると考えられる。そこでイオン強度依存性についてさらに 3 つの場合に分けて考察する。

【モデル 1】

Hariharan ら²⁸が提案したモデルで、イオン強度変化による静電的 Kuhn 長への効果を見出し中性の鎖と同程度の Kuhn 長 λ であるとする。また、排除体積は浸透圧からの寄与と捉える。²⁸このとき $\lambda_k = \lambda$ 、 $v \sim \lambda_k^2 \kappa^{-1}$ と表される。ここで λ は 1.5N NaBr 水溶液中での値¹² ($\lambda = 4.0$ nm) を用いる。デバイ長 κ は式(4-6)のスターポリマー鎖内のイオン強度 C_s を用いて次式で関係づけられる。

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum_i c_i Z_i^2 \right)^{-1/2} = 8.67 \times 10^{-2} \cdot C_s^{-1/2} \text{ (nm)} \quad (4-9)$$

このモデルでは式(4-8)は式(4-10)で書き直される。

$$\left(\frac{L}{R_c} + 1 \right)^{5/3} = 1 + K_1 \frac{L_c}{R_c} \left(\frac{\sigma \cdot \lambda}{\kappa} \right)^{1/3} \quad (4-10)$$

【モデル 2】

Fixman ら²⁶の提案に基づき、静電的 Kuhn 長はイオン強度の低下とともに長くなるとする。²⁶排除体積はモデル 1 と同じく浸透圧からの寄与と捉える。このとき $\lambda_k \sim \lambda_B^{-1} \kappa^2$ 、 $v \sim \lambda_k^2 \kappa^{-1}$ と表される。この仮定の下、式(4-8)は式(4-11)で表される。

$$\left(\frac{L}{R_c} + 1 \right)^{5/3} = 1 + K_2 \frac{L_c}{R_c} \left(\frac{\sigma}{\lambda_B \cdot \kappa^3} \right)^{1/3} \quad (4-11)$$

【モデル 3】

Argiller ら²⁹の提案したモデルで静電的 Kuhn 長はモデル 2 と同様イオン強度依存性を持ち、直径 λ_k からなる球からの排除体積と捉える。²⁹このとき $\lambda_k \sim \lambda_B^{-1} \kappa^2$ 、 $v \sim \kappa^3$ と表される。これによりモデル 3 は式(4-12)で表される。

$$\left(\frac{L}{R_c} + 1 \right)^{5/3} = 1 + K_3 \frac{L_c}{R_c} \left(\frac{\sigma}{\lambda_B^2 \cdot \kappa^4} \right)^{1/3} \quad (4-12)$$

(SMA15)₁₁₁F、(SMA09)₂₀F と (SMA15)₁₈F に上記 3 つのモデルを用いてプロットした図を Fig. 4-9 に示す。この図から明らかなようにモデル 2 のフィッティングが良い一致であることがわかる。このモデルとの一致から本章で合成したスター型の高分子電解質は電荷をもつことでスターポリマー鎖内の浸透圧が高まる結果、鎖が徐々に膨張することがわかった。さらに、屈曲鎖または弱電解質鎖は静電的 Kuhn 長がデバイ長の 1 乗に比例 ($\lambda_k \sim \kappa^{-1}$) するという報告例³⁰とは異なり、固有に剛直な電解質にみられる $\lambda_k \sim \kappa^2$ の関係が得られたことは、静電的相互作用に加えて浸透圧に由来する排除体積効果が鎖の局所的な剛直性の増加に寄与していると推察される。

本章では様々な腕数を有するスター型高分子電解質の合成と拡がりに与えるイオン凝縮能の考察をおこなった。スターポリマーは鎖内部にカウンターイオンを閉じ込めるという、一種のナノカプセル的な働きを有することを見出した。また、荷電をもつことによる鎖の拡がりは鎖内部の荷電密度により一義的に支配され、荷電の相互作用とカウンターイオンの浸透圧に由来する排除体積効果が **driving force** となり鎖の局所的剛直性を増加させることを明らかとした。

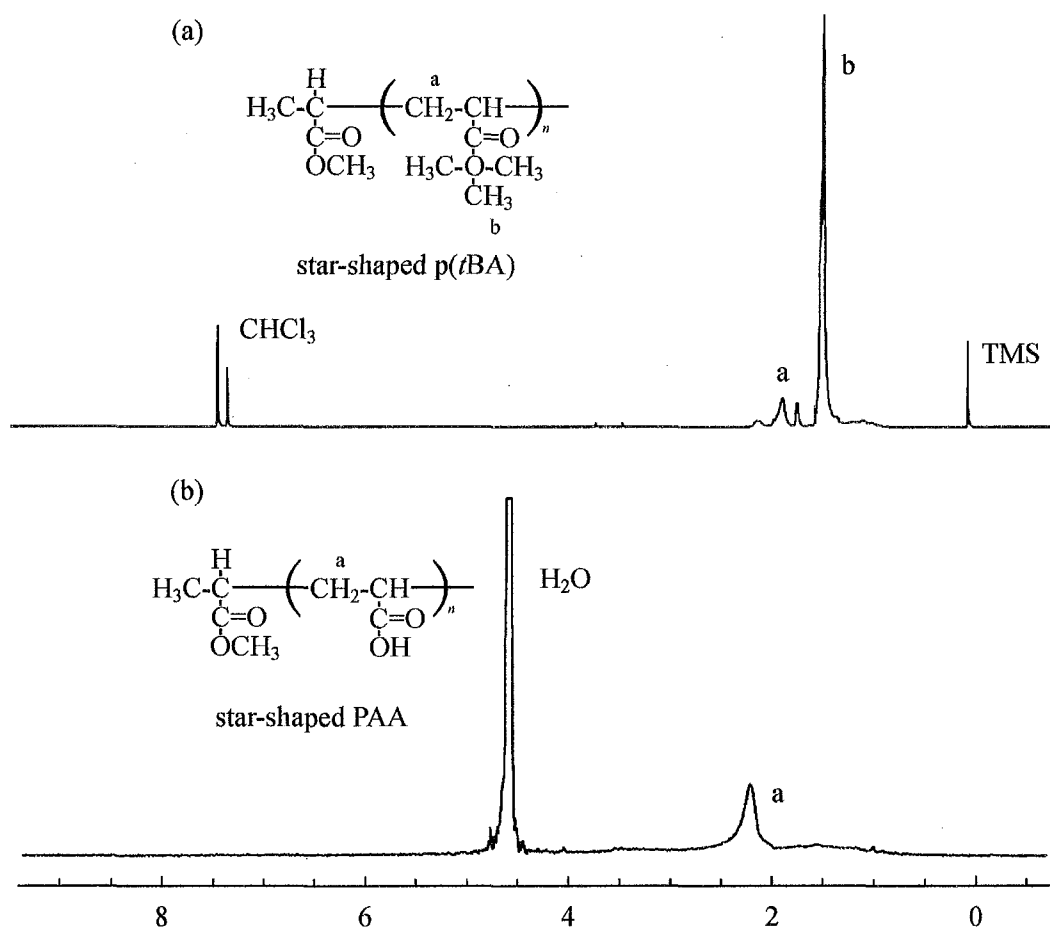


Fig. 4-3 ^1H -NMR spectra (a) star-shaped p(*t*BA) in CDCl_3 , (b) star-shaped PAA in D_2O .

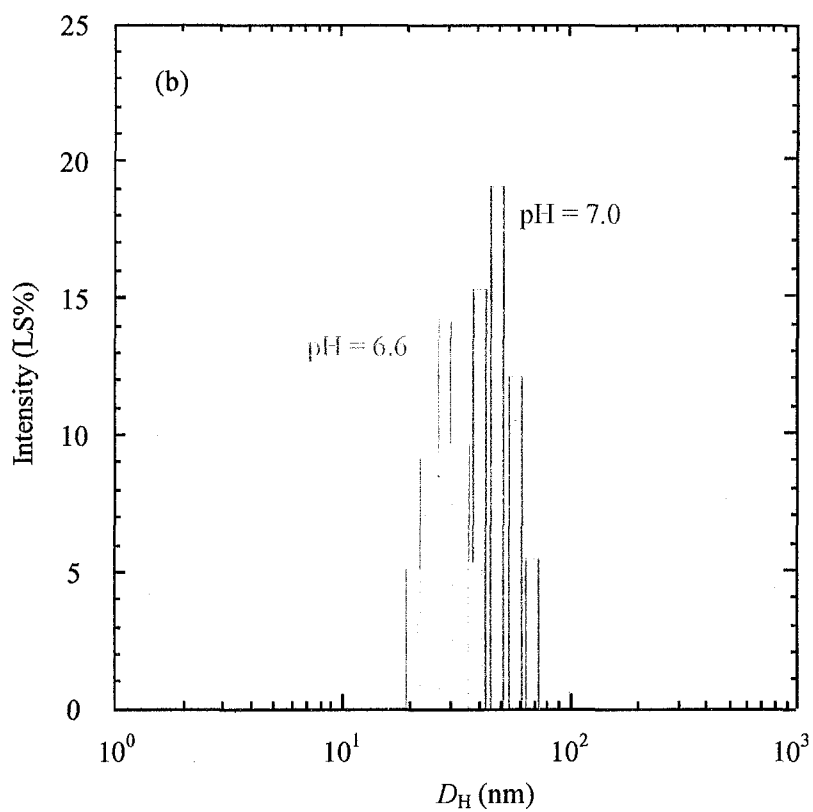
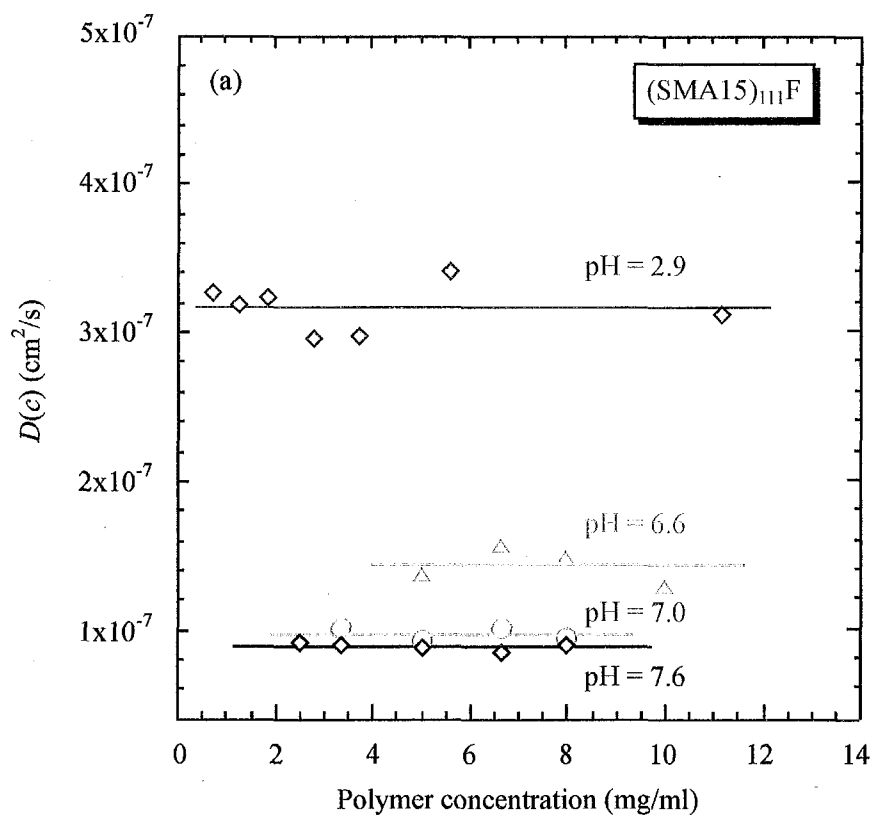
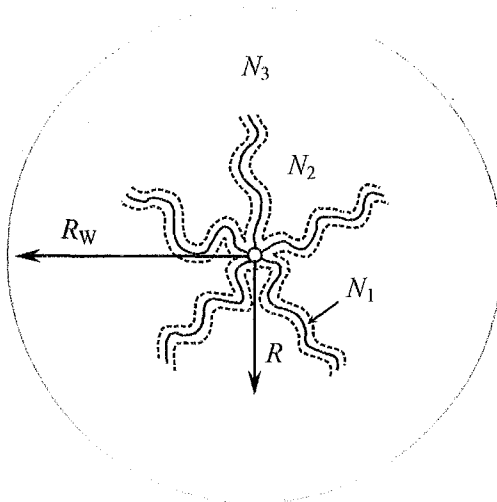


Fig. 4-4 (a) Relationship between translational diffusion coefficient $D(c)$ and polymer concentration at various solution pH for $(\text{SMA15})_{111}\text{F}$. (b) Size distribution of $(\text{SMA15})_{111}\text{F}$ at various solution pH.

(a)



N_1 : ions that are condensed onto the polyelectrolyte chains.

N_2 : ions trapped within the star but otherwise free to move.

N_3 : ions outside the star.

(b)

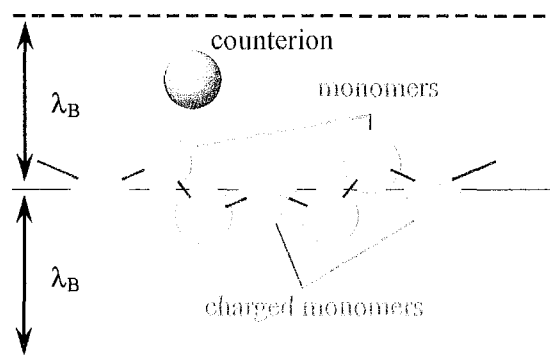


Fig. 4-5 Illustrations of (a) a star polyelectrolyte in its spherical cell. (b) a chain segment for the case $\alpha = 1/3$, showing monomers, charged monomers and a counterion. The tube radius is λ_B from the central line, indicating the stretched behavior of the chain. The neutral monomers can deviate from the central line, whereas the charged monomers are situated along this line.

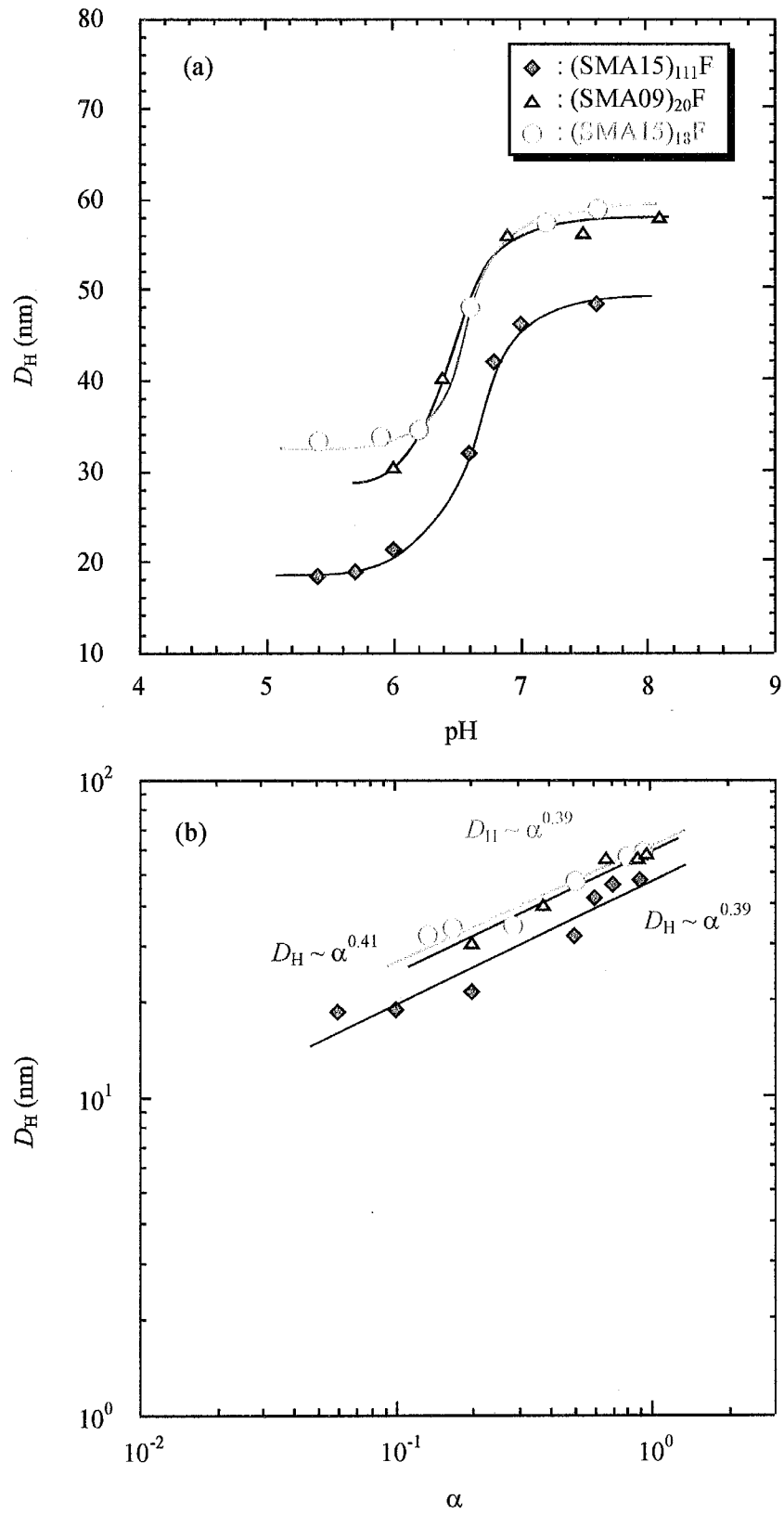


Fig. 4-6 (a) The plots of the hydrodynamic diameter D_H as a function of the solution pH.
 (b) The plots of the hydrodynamic diameter D_H as a function of the degree of dissociation α .

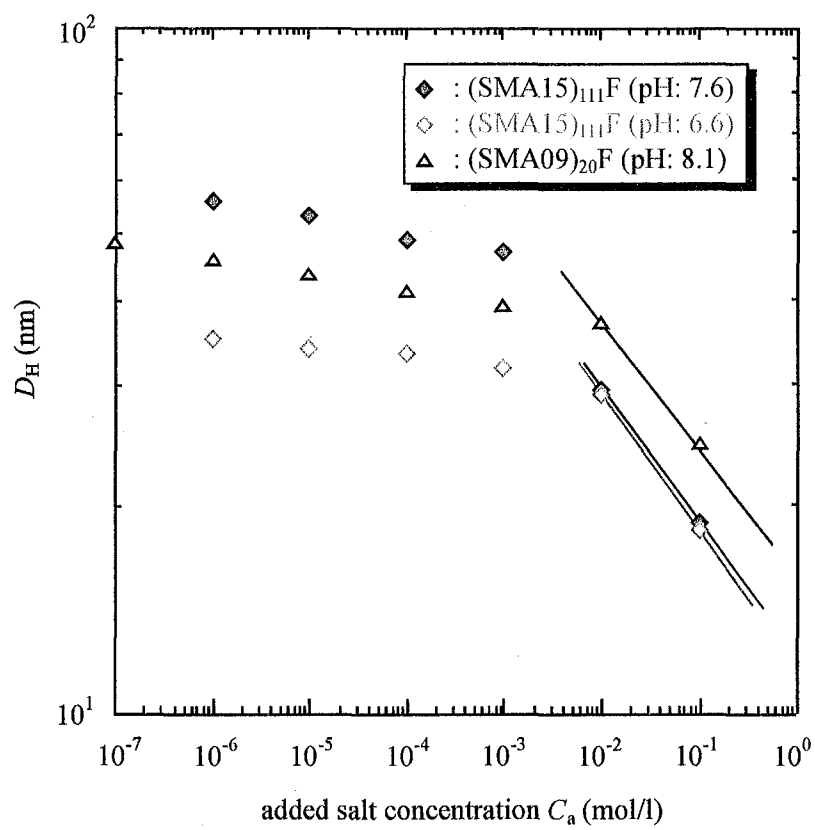


Fig. 4-7 The plots of hydrodynamic diameter D_H as a function of added salt concentration C_a .

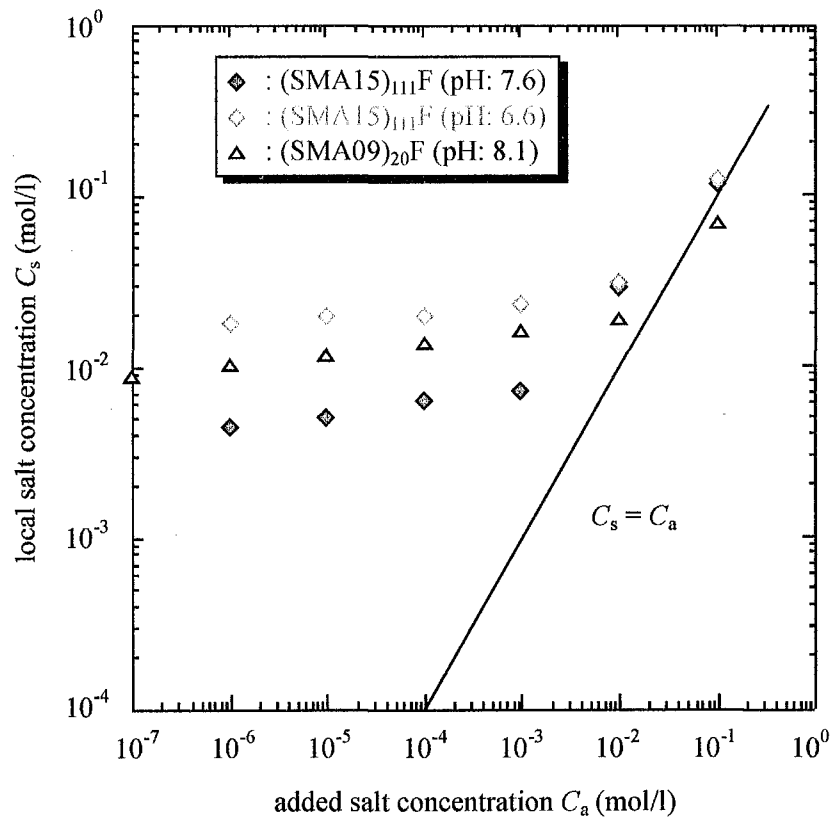


Fig. 4-8 The plots of local salt concentration C_s as a function of added salt concentration C_a .

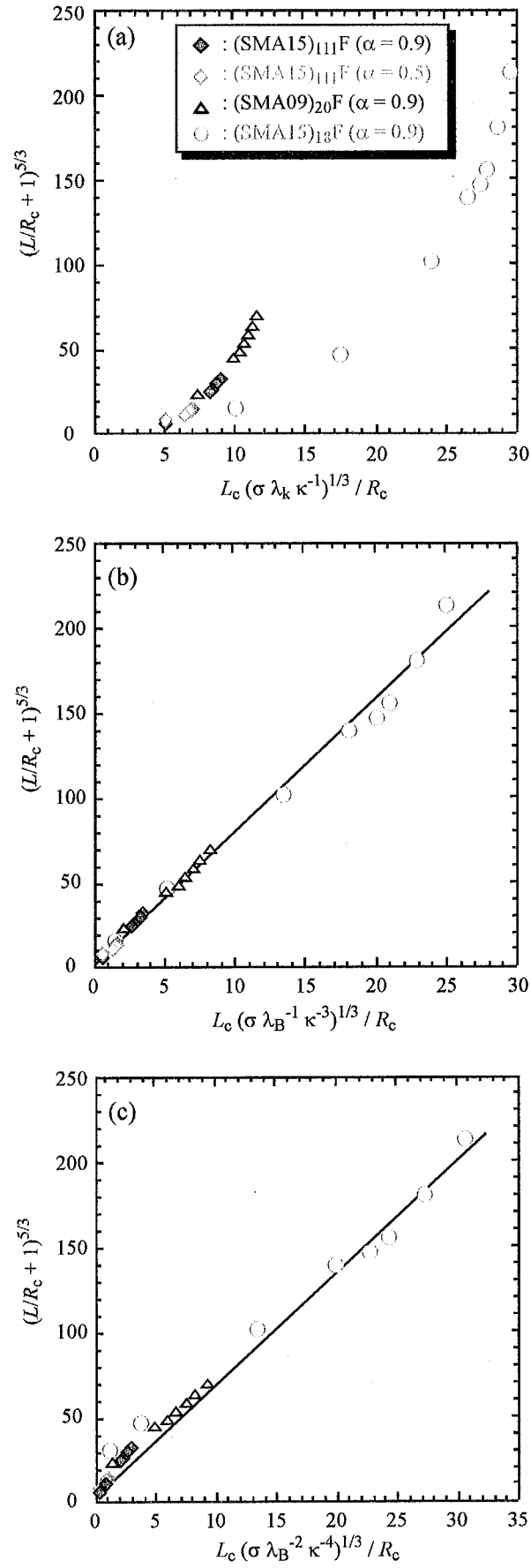


Fig. 4-9 Comparison with the three models. (a) model 1. (b) model 2. (c) model 3 and experimental results.

4-4 結論

本章ではアニオン性スターポリマーを原子移動ラジカル重合により合成し、希薄溶液中において荷電を有することによるスターポリマー鎖の拡がりやイオン凝縮能との相関について考察することを目的とした。以下に結論を述べる。

1. ATRP 法により前駆体となるスター型ポリアクリル酸 *tert* ブチルを合成した。見かけの分子量分布が狭く、様々な腕数を有するスターポリマーを合成できた。
2. 光散乱測定からの希薄溶液特性より、スター型ポリアクリル酸 *tert* ブチルは凝集や会合を示さない単分子挙動を示すことがわかった。また、分岐パラメーター g と腕数 f とのスケーリング則との一致から Daoud-Cotton モデルで表されるコンホメーションを有していることが明らかとなった。
3. 酸触媒下での加水分解によりアニオン性のポリアクリル酸へと誘導した。動的な光散乱法により荷電と構造の相関を解析した。カウンターイオンはスターポリマー鎖内に大部分がトラップされ、スターポリマー外部のバルク水溶液中にはあまり存在しないことが示唆された。そのため静電遮蔽距離が拡がりよりも短いためスターポリマー間の高分子電解質効果が非常に弱いということが推察された。大部分のカウンターイオンを鎖内に取り込むというスターポリマー構造の高分子性を見出した。
4. pH 上昇にともなう拡がりの増加はアクリル酸ユニット間の静電反発ではなく、スターポリマー鎖内部のカウンターイオンに由来する浸透圧の効果が非常に寄与していると説明された。また Daoud-Cotton モデルと electrostatic wormlike chain theory を組み合わせたモデルと実験結果との比較から、荷電間の相互作用とカウンターイオンの浸透圧に由来する排除体積効果が組み合わさることにより局所的な静電的 Kuhn 長が増加していることを明らかにした。

参考文献

1. Lifson, F.; Katchalsky, A. *J. Polym. Sci.* **1954**, 13, 43.
2. Kratky, O.; Porod, G. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1949**, 68, 1106.
3. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1996**, 29, 2626.
4. Hariharan, R.; Biver, C.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1998**, 31, 7514.
5. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1999**, 32, 8189.
6. Zhulina, E. B.; Wolterink, J. K.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **2000**, 33, 4945.
7. Ahrens, H.; Förster, S.; Helm, C. A. *Macromolecules* **1997**, 30, 8447.
8. Ahrens, H.; Förster, S.; Helm, C. A. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4172.
9. An, S. W.; Thirtle, P. N.; Thomas, R. K.; Baines, F. L.; Billingsham, N. C.; Armes, S. P.; Penfold, J. *Macromolecules* **1999**, 32, 2731.
10. Currie, E. P. K.; Sieval, A. B.; Avena, M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R.; Stuart, M. A. C. *Langmuir* **1999**, 15, 7116.
11. de Robillard, Q.; Guo, X.; Ballauff, M.; Narayanan, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 9109.
12. Guo, X.; Ballauff, M. *Langmuir* **2000**, 16, 8719.
13. Guo, X.; Ballauff, M. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 051406.
14. Ballauff, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 220.
15. Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A.; van der Maarel, J. R. C. *Macromolecules* **2000**, 33, 3283.
16. Groenewegen, W.; Lapp, A.; Egelhaaf, S. U.; van der Maarel, J. R. C. *Macromolecules* **2000**, 33, 4080.
17. van der Maarel, J.; Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A. *Langmuir* **2000**, 16, 7510.
18. Lee, A. S.; Büttin, V.; Vamvakaki, M.; Armes, S. P.; Pople, J. A.; Gast, A. P. *Macromolecules*, **2002**, 35, 8540.
19. Moinard, D.; Taton, D.; Gnanou, Y.; Rochas, C.; Borsali, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 89.
20. Heinrich, M.; Rawiso, M.; Zilliox, J. G.; Lesieur, P.; Simon, J. P. *Eur. Phys. J. E* **2001**, 4, 131.
21. Jackson, C.; Che, Y.-J.; Mays, J. W. J. *Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 179.
22. Roovers, J.; Toporowski, P. M.; Martin, J. E. *Macromolecules* **1989**, 22, 1897.
23. Wolterink, J. K.; Leermakers, F. A. M.; Fleer, G. J.; Koopal, L. K.; Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1999**, 32, 2365.
24. Jusufi, A.; Likos, C. N.; Löwen, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 11011.
25. Odijk, T.; Houwaart, A. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1978**, 16, 627.
26. Fixman, M.; Skolnick, J. *Macromolecules* **1978**, 11, 863.
27. Biver, C.; Hariharan, R.; Mays, J.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1997**, 30, 1787.
28. Hariharan, R.; Biver, C.; Mays, J.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1998**, 31, 7506.
29. Argiller, J. F.; Tirrell, M. *Theor. Chim. Acta* **1992**, 82, 343.
30. Barrat, J. -L.; Joanny, J. -F. *Europhys. Lett.* **1993**, 24, 333.

第 5 章

アニオン性スターポリマーの 格子構造形成と粘弾性挙動

5-1 緒言

秩序的な周期構造を構築する例として、ブロックあるいはグラフト共重合体のような多成分系高分子のマイクロ相分離構造やミセル構造が挙げられる。これらは互いに非相溶のシーケンスが共有結合により結合されているために自己集合により高分子凝集構造を形成する。マイクロ相分離構造は各シーケンスの体積分率にしたがって、スフィア、ラメラ、シリンダーなどの構造が発現され、セグメント密度を一定にする界面の効果と鎖のエントロピーに由来する弾性エネルギーとのバランスによりその構造が一義的に変化する。一方、溶液中においては溶媒との親和性、温度、濃度、ブロック組成などに依存して全体の自由エネルギーを最小化にする凝集体（ミセル）を形成する。その凝集体はマイクロ相分離構造で観察される形態に加えて、ベシクルやヘリカルなど興味深い構造が形成される。

一方、多数の腕数を有するスターポリマーは単一のナノ構造体で体心立方格子や面心立方格子からなる秩序構造を形成する。第2章で明らかにしたように中性のスター型ポリエチレンオキサイドの場合、腕数が72本以上のスターポリマーが秩序構造を発現した。このような中性のスターポリマーでは格子構造の発現には腕数が重要なファクターであり、最外殻鎖の相互侵入によるセグメント間の浸透圧が **driving force** であることが明らかとなった。一方、表面に荷電を導入したスターポリマーの場合、粒子間の静電反発が秩序構造形成の **driving force** であり、中性セグメントからなるスターポリマーの場合よりも少ない腕数で格子構造が発現された。このような結果から粒子間の相互作用が発現する秩序構造の形態、機構および構造特性が変化すると考えられる。

Löwen らはモンテカルロシミュレーションを用いて中性スターポリマー^{1,2}、スター型高分子電解質^{3,6}、デンドリマー^{7,8}、ミクロゲル⁹⁻¹¹、イオン性ミクロゲル¹²など多数の系における粒子間の相互作用を算出している。中性スターポリマーの場合、粒子間の相互作用は湯川のポテンシャル型で表記され、スターポリマーのコア間の距離が短くなるとともに指数関数的に相互作用エネルギーが増加していくというソフトなポテンシャル曲線で示される。また、彼らはこのポテンシャルエネルギーを用いて、自由エネルギーが最小となるときの秩序構造を計算により同定し、腕数と体積分率を変数とした相図を報告している。¹³ 一方、スター型高分子電解質に関しても同様の手法を用いて粒子間の相互作用や秩序構造の相図が報告されている。¹⁴ スター型高分子電解質の場合、粒子間の静電反発やカウンターイオンのエントロピーなどの効果により中性のスターポリマーの場合よりも粒子間の相互作用が大きい。この結果は少ない腕数のスター型高分子電解質が格子構造を発現するという第2章で得た知見を支持している。一方、この粒子間の相互作用と構造特性との相関について考察することは非常に興味深いと考えられる。

このように粒子間の相互作用、それに基づいた相図などシミュレーションを用いた報告がなされてきているが、実際にそのシミュレーションとの比較をおこなった実験結果は報告されてはいない。そこで本章では、前章で合成したスター型ポリアクリル酸の溶液中での秩序構造とその構造特性との相関について小角X線散乱および粘弾性測定による解析により検討した。さらに報告されているシミュレーション結果を用いて粒子間の相互作用と粘弾性挙動との相関について考察した。

5-2 実験

5-2-1 試料

本章では第4章で合成したスター型ポリアクリル酸である(SMA17)₃₀F および(SMA25)₉₇Fを用い、溶液中での構造と粘弾性挙動を解析した。また比較としてスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルである(SB20)₁₄₂Fを用いて同様の解析をおこなった。これらの試料の特性付けに関して Table 5-1 に示す。

5-2-2 格子構造解析

スター型ポリアクリル酸の形成する格子構造は、小角 X 線散乱により解析をおこなった。測定装置は第2章 2-2-7 に記したものと同様であり、溶媒は水を用いた。測定溶液の調製は次の方法でおこなった。約 1 wt%の水溶液を透析し、溶液中に含まれる不純物を除去する。さらに凍結乾燥により完全に水を除去してポリマーを精製する。次にアクリル酸ユニットに対して等モルあるいは 40 mol%の水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和する。この溶液を再び凍結乾燥により回収する。次に流体力学的半径から算出される C*濃度以上の溶液を作製し、それぞれキャピラリー ($\phi = 2.0$ mm) に封管することで調製した。

5-2-3 粘弾性挙動

スター型ポリアクリル酸、スター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルの溶液中の構造特性として、粘弾性測定をおこなった。測定には Rheometric Scientific 社製 ARES を用いた。測定時の geometry は cone-plate 型 [$\phi = 25$ mm, cone angle = 0.04 rad, gap = 0.0483 mm]を用い、角周波数範囲は 1 ~ 100 rad/s で測定をおこなった。スター型ポリアクリル酸は溶媒に水を用い、測定溶液の調製は上記の格子構造解析と同様におこなった。スター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルは溶媒に *o*-xylene (20 または 25 wt%) を用いていずれも 25°C で測定をおこなった。すべての測定はひずみに対し貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' が一定である線形領域にておこなった。その領域下での G' および G'' の角周波数依存性、また、次式で示す Cox – Merz 則から流動挙動 (flow behavior) について考察した。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left\{ [\eta'(\omega)]^2 + [\eta''(\omega)]^2 \right\}^{1/2} \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (5-1)$$

5-3 結果と考察

5-3-1 スターポリマーの格子構造形成

本章では溶液中での構造とその構造特性に関して考察する。そこで溶液中での構造に関して小角 X 線散乱を用いて解析をおこなった。測定には第3章で合成したスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチル ((SB20)₁₄₂F) および第4章で合成したスター型ポリアクリル酸 ((SMA17)₃₀F および (SMA25)₉₇F) を用いた。スター型ポリアクリル酸についてはアクリル酸ユニットを 100 mol%あるいは 40 mol%中和したそれぞれ二つのサンプルを調製して測定をおこなった。それぞれの希薄溶液中における流体力学的特性を Table 5-1 に示す。第3章 Fig. 3-5 で示したようにスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチル (SB20)₁₄₂F は C*濃度以上において体心立方格子 (bcc) 構造を形成することが明らかとなっている。

一方、すべてのアクリル酸ユニットを水酸化ナトリウムで中和したスター型ポリアクリル酸ナトリウム ((SMA25)₉₇F100 は C*濃度以上の溶液中において体心立方格子 (bcc) 構造を発現した (Fig. 5-1)。この無塩系の水溶液に一価の塩である NaCl を加えて同様に SAXS 測定をおこなった (Fig. 5-2)。この散乱パターンから塩濃度 C_a が 10^{-2} mol/l までは一次ピークの位置が同一であることがわかる。 $C_a < 10^{-2}$ mol/l の領域では体心立方格子構造が保持され、かつ格子構造の最隣接球間距離が一定であることから、溶液の塩濃度にスターポリマーのコンホメーションおよび格子構造が影響を受けていないと説明できる。また、 $C_a > 10^{-2}$ mol/l の領域では一次ピークが広角へシフトしていき最隣接球間距離が長くなっていく。つまり、この領域ではスターポリマーの拡がりが収縮していることがわかる。これらの結果は腕ポリマー鎖内に多数のカウンターイオンがトラップされているため外部の空間よりもスターポリマー鎖内の塩濃度 (カウンターイオン濃度) が高いという前章の知見を支持していることがわかる。すなわち秩序構造の発現は最外殻鎖の相互侵入によるカウンターイオンまたはセグメントの浸透圧が driving force であると考えられる。

中和度 40 mol%の((SMA25)₉₇F40 および腕数がより少ない ((SMA17)₃₀F100 または ((SMA17)₃₀F40 においても同様の結果が得られた。すなわち C*濃度以上において体心立方格子を発現していることがわかった。SAXS 測定から算出される一次ピーク q_1 、一次面間隔 d_1 、最隣接球間距離 D_0 の値を Table 5-2 および Table 5-3 に示す。

C*濃度以上において体心立方格子構造を発現したスターポリマーを用いて、次項よりその構造特性と粒子間相互作用について粘弾性測定から解析をしていく。

Table 5-1 Characteristics of star-shaped p(BMA) in THF and star-shaped PAA in NaOH aqueous solution.

Sample	$10^{-4} \bar{M}_{w, \text{arm}}$	$10^{-6} \bar{M}_{w, \text{star}}$	f	R_H (nm)	R_c (nm)	C^* (wt %) ^a
star-shaped p(BMA)						
(SB20) ₁₄₂ F	2.0	2.8	142	20.6	5.8	12.4
star-shaped PAA						
(SMA17) ₅₀ F100	1.1	0.32	30	25.0	2.3	0.8
(SMA17) ₅₀ F40				15.2		3.5
(SMA25) ₉₇ F100	1.7	1.7	97	35.0	4.3	1.5
(SMA25) ₉₇ F40				17.4		11.4

^a Calculated by the equation: $C^* = \frac{3 \bar{M}_w}{4\pi R_H^3 N_A}$

Table 5-2 Physical values on spatial packing of cubic lattices in aqueous solution for (SMA17)₃₀F.

polymer concn. (wt %)	q_1 (nm ⁻¹)	d_1 (nm) ^a	D_0 (nm) ^b
(SMA17) ₃₀ F100			
4.8	0.19	33.0	40.5
7.9	0.22	28.5	35.0
9.1	0.26	24.1	29.6
11.5	0.30	20.9	25.6
(SMA17) ₃₀ F40			
5.3	0.27	23.2	28.5
8.1	0.31	20.2	24.8
10.2	0.39	16.1	19.7
12.4	0.42	14.9	18.3

^a Calculated by $d_1 = 2\pi / q_1$.

^b Calculated by $D_0 = (\sqrt{3}/2) d_1$.

Table 5-3 Physical values on spatial packing of cubic lattices in aqueous solution for (SMA25)₉₇F.

polymer concn. (wt %)	q_1 (nm ⁻¹)	d_1 (nm) ^a	D_0 (nm) ^b
(SMA25) ₉₇ F100			
4.7	0.19	33.0	40.5
8.0	0.21	29.9	36.6
9.4	0.25	25.1	30.7
(SMA25) ₉₇ F40			
9.4	0.26	24.1	29.6
13.4	0.30	20.9	25.6
18.2	0.33	19.0	23.3

^a Calculated by $d_1 = 2\pi / q_1$.
^b Calculated by $D_0 = (\sqrt{3}/2) d_1$.

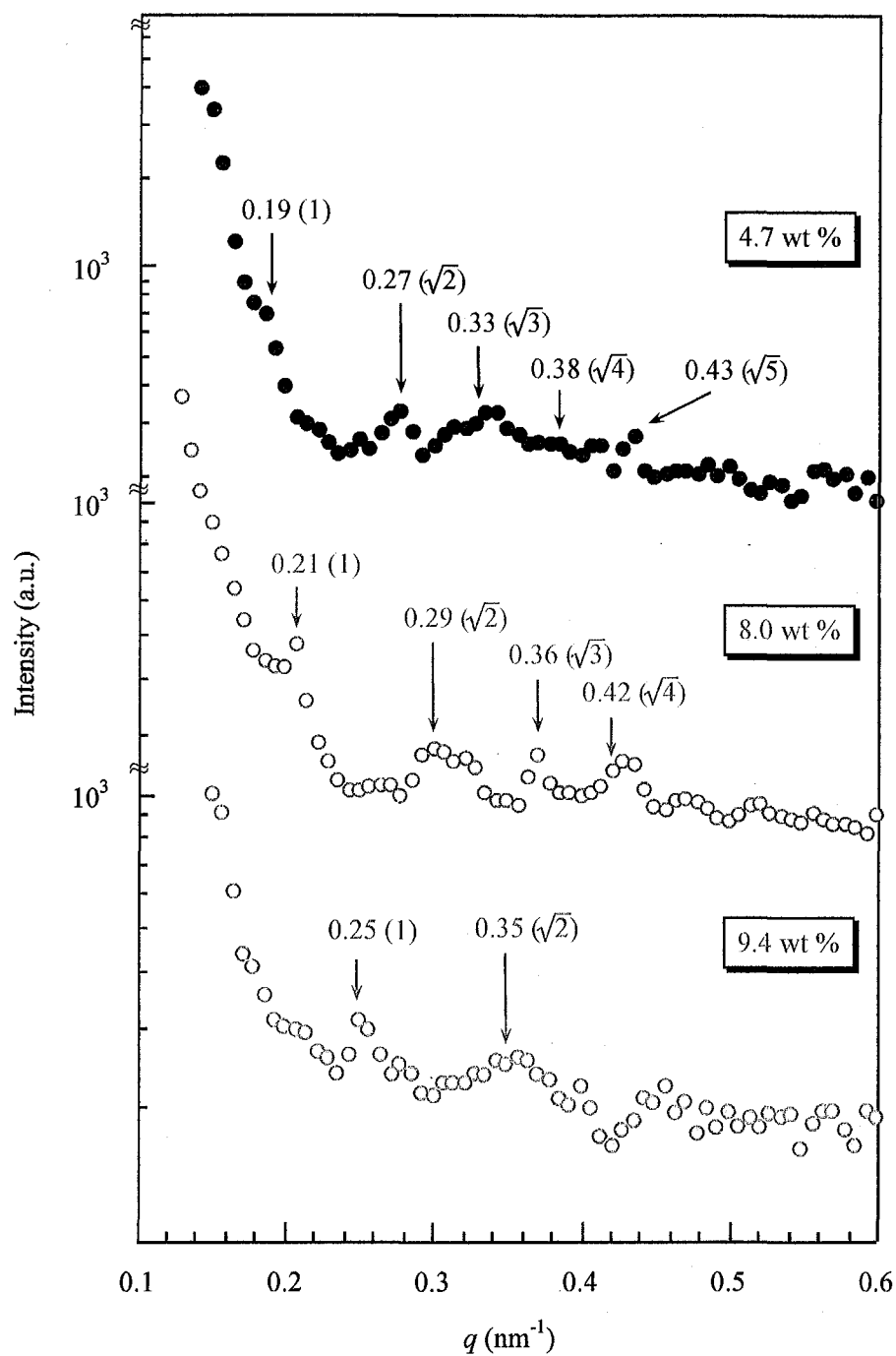


Fig. 5-1 SAXS intensity profiles of (SMA25)₇F100 in aqueous solution at various polymer concentrations.

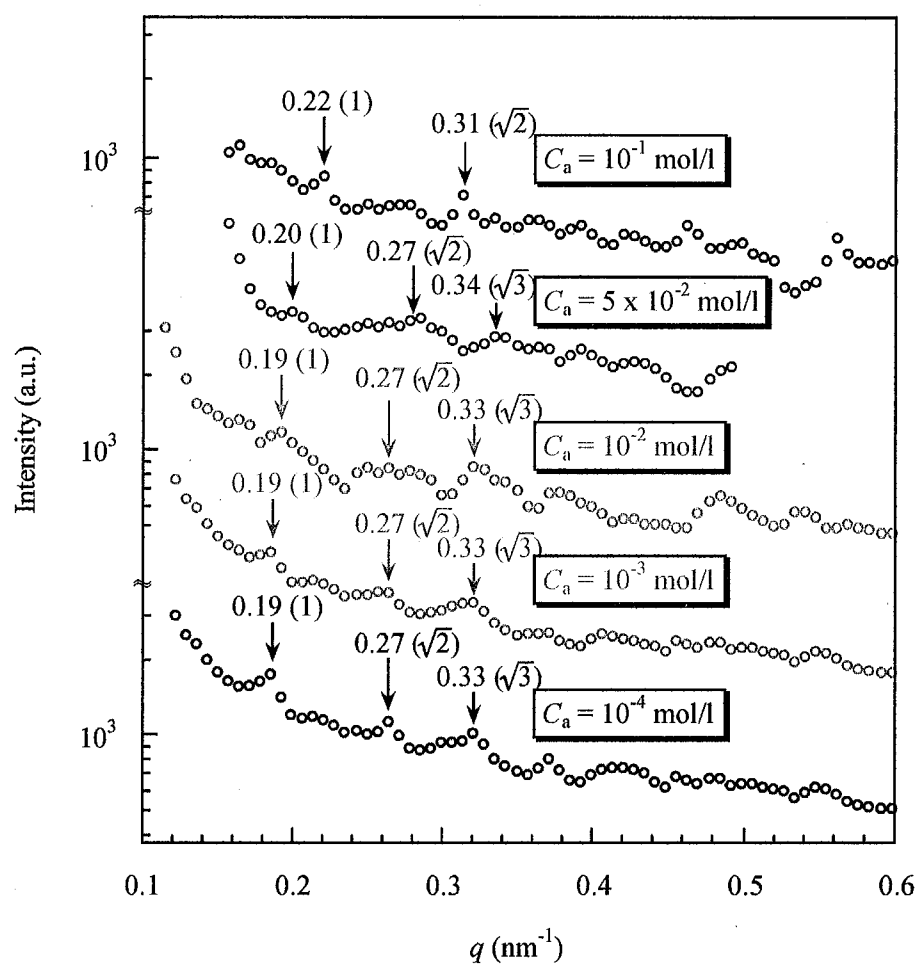


Fig. 5-2 SAXS intensity profiles of (SMA25)₉₇F100 in aqueous solution at various added salt concentrations.

5-3-2 スターポリマーの粘弾性挙動

(a) 流動挙動

線形領域において貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性を測定した。まず角周波数とずり速度を同値とする Cox – Merz 則より求まる粘度からずり応力 σ を算出した。

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5-2)$$

Fig. 5-3 に (SMA25)₉₇F100 の流動挙動のプロット図を示す (3 つの異なる濃度の場合を示している)。4.7 wt % の場合、ずり応力がずり速度に対して線形性が成り立つことから系はニュートン粘性を示すことがわかる。式(5-2)から求まる粘度は 49.2 mPa・s であった。この濃度では体心立方格子を形成しているスターポリマー間の相互作用が非常に弱く、ずり下においてはその構造が壊れ、均一な溶液であることが示唆される。一方、8.0 wt % および 9.4 wt % では非ニュートン粘性である塑性流動 (plastic flow) を示すことがわかる。二つの濃度では降伏値 σ_y が観察され、8.0 wt % では 10 Pa、9.4 wt % では 190 Pa であった。このような降伏値の存在は系内に擬固体構造が存在していることを意味している。同様のニュートン粘性から塑性流動への転移は (SMA17)₃₀F100 においても観察された。

(b) 粘弾性挙動

Fig. 5-4 に (SMA25)₉₇F100 の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性プロット図を示す。4.7 wt % では $G' \sim \omega^2$ および $G'' \sim \omega^1$ という依存性を示すことから系は終端緩和の流動領域であると説明できる。一方、8.0 wt % では $\omega_c = 10$ rad/s において G' と G'' が交差することが観察された。すなわちこの濃度では 0.1 s という緩和時間で粘性を示す系であると説明できる。 $\omega > \omega_c$ においては擬固体挙動を示すのに対し、 $\omega < \omega_c$ では粘性挙動を示し流動するという一種のゾルーゲル転移を示すことがわかる。さらに濃度の高い 9.4 wt % ではすべての角周波数の範囲において $G' > G''$ である擬固体挙動を示すことがわかる。この結果からこの系は相互作用が弱い構造体 (liquid ordering structure) から一種のゾルーゲル転移を経て結晶構造 (macrolattice structure) へと構造転移することがわかった。同様の転移挙動は (SMA17)₃₀F100 においても見出すことができた。一方、中性であるスター型メタクリル酸 *tert* ブチルではそのような転移挙動が観察されず、Fig. 5-5 のプロット図に示すようにすべての角周波数の範囲において $G'' > G'$ である粘弾性挙動が観察された。

粘性挙動から擬固体挙動への転移は粒子間相互作用の強さを反映し、その強さは各濃度での貯蔵弾性率 G' の絶対値を反映していると考えられる。Fig. 5-6 には $\omega = 100$ rad/s での G' の値を C^* 濃度で規格化した C/C^* に対するプロット図を示している。二つのサンプルともに濃度の上昇とともに貯蔵弾性率が上昇していくことが見て取れるが、その上昇の仕方には腕数の依存性が見られる。すなわち腕数が 30 本の場合は濃度の上昇とともに緩やかに G' が上昇していくのに対し、97 本と非常に多数の場合は狭い濃度範囲での急激な G' の上昇が観察される。この弾性率への寄与として腕ポリマー同士の絡み合い効果と粒子間相互作用効果が考えられる。前章までで明らかにしたようにスターポリマーは Daoud-Cotton モデルであらわされるコンホメーションを有しており、

多数の腕数を導入した場合内部セグメント密度が高くなるために腕ポリマー同士の絡み合いは欠如する。そのためここでは弾性率への寄与は粒子間相互作用のみであると考え、事項ではシミュレーション結果を用いて考察していく。

(c) 粒子間相互作用

緒言でも述べたように Löwen らはモンテカルロシミュレーションを用いてスター型高分子電解質における粒子間相互作用を算出している。Fig. 5-7 に示すように彼らは二つのスター型高分子電解質が重なり合ったときに、腕ポリマー同士は絡み合うことなく収縮している仮定に基づいてシミュレーションしている。粒子間の距離が D_0 の時の粒子間相互作用 $V_{\text{eff}}(D_0)$ は静電反発の項 $U_H(D_0)$ とカウンターイオンのエントロピーの項 $S_i(D_0)$ との和で表記される。

$$V_{\text{eff}}(D_0) = U_H(D_0) + \sum_{i=1}^3 S_i(D_0) \quad (5-3)$$

ここで $i=1$ は腕ポリマー鎖に凝縮したイオン、 $i=2$ は腕ポリマー内部にトラップされたイオン、 $i=3$ はバルク中に解離しているイオンをそれぞれ示している。本研究においてスターポリマーの外側に解離しているカウンターイオンは非常に少ないと考えられるので静電反発の項とバルク中に解離しているイオン由来のエントロピーの項は無視する。このように仮定した場合、粒子間相互作用は粒子間距離が D_0 のときのカウンターイオン由来のエントロピー $S_2(D_0)$ と孤立したスターポリマー鎖内のカウンターイオンのエントロピー $S_2(\infty)$ との差になる。このとき式(5-3)は式(5-4)のように簡略化される。

$$V_{\text{eff}}(D_0) = S_2(D_0) - S_2(\infty) \quad (5-4)$$

以上のような非常に簡略化した仮定の下で、粒子間相互作用は式(5-5)で表される。

$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{eff}}(D_0)}{k_B T} &= \frac{Q}{|e|} \left[\frac{1}{2RK} \left(D_0 \ln^2 \left(\frac{D_0}{2R} \right) + 8R_c \ln \left(\frac{R_c}{R} \right) + \ln \left(\frac{2L}{RK} \right) - 2 \frac{R_c}{L} \ln \left(\frac{R_c}{R} \right) \right) \right] \\ K &= 1 - 2 \frac{R_c}{R} + \frac{D_0}{2R} \left[1 - \ln \left(\frac{D_0}{2R} \right) \right] \end{aligned} \quad (5-5)$$

この式を用いて粒子間相互作用について考察する。粒子間距離は SAXS 測定的一次ピークより算出した最隣接球間距離 D_0 、 L は $L = R_H - R_c$ を用いる。また、本章で測定したアニオン性スターポリマーの全荷電数 Q_{bare} は (SMA25)₉₇F100 の場合 $Q_{\text{bare}} = 1.9 \times 10^5 |e|$ 、(SMA17)₃₀F100 の場合 $Q_{\text{bare}} = 3.5 \times 10^4 |e|$ である。このように多くの電荷数のためにカウンターイオンは腕ポリマー鎖に凝縮していると考えられる。そこで簡略化して Manning パラメーター¹⁵⁻¹⁹を用いて有効荷電を見積もることとする。Manning パラメーターは Bjerrum 長 λ_B と二つの荷電間の距離 a との比で定義される。

$$\xi = \frac{\lambda_B}{a} = \frac{e^2}{a \cdot \epsilon k_B T} \quad (5-6)$$

25°C 水中では $\lambda_B = 0.71 \text{ nm}$ である。また、凝縮したカウンターイオン数 Q_{cond} と全荷電数 Q_{bare} は次式の関係がある。

$$Q_{\text{cond}} = Q_{\text{bare}} \left(1 - \frac{1}{\xi} \right) \quad (5-7)$$

式(5-7)から、有効荷電数 Q を見積もることとする。

それぞれの値を式(5-5)に代入して求めた粒子間相互作用 $V_{\text{eff}}/k_B T$ を粒子間距離 $D_0/2R$ に対してプロットした図をFig. 5-8に示す。このプロット図からわかるように腕数の多い場合の方あるいは中和度の高い場合の方が粒子間相互作用は大きい。また、腕数が30本程度の場合には中性のスターポリマーにみられるようなソフトな相互作用を示し、粒子間距離に対し緩やかに相互作用が変化していく。一方、腕数が97本と多数導入された場合は急激な相互作用の変化がみられ、特に100 mol%中和した場合、腕数が128本のレギュラースターポリマー¹や剛体球であるコロイド粒子²⁰にみられるような相互作用の発散がみてとれる。このような挙動の違いはスターポリマー内部にトラップされている荷電の効果が非常に大きいと考えられ、スター型高分子電解質は中性のスターポリマーよりも硬い粒子とみなせることを示唆している。

また、粘弾性測定の結果と比較した場合、相互作用が増すにつれて典型的な液体であるニュートン粘性体から粘弾性液体へと転移することがわかった。また、macrolattice structureである擬固体挙動を示すには相互作用エネルギーが $100 k_B T$ 以上必要であることもわかった。この値はデンドリマーが結晶化するのに必要なエネルギー障壁値と一致しており^{7, 8}、スターポリマーが結晶化するためには腕数とともに有効荷電量によっても制御できることを見出した。

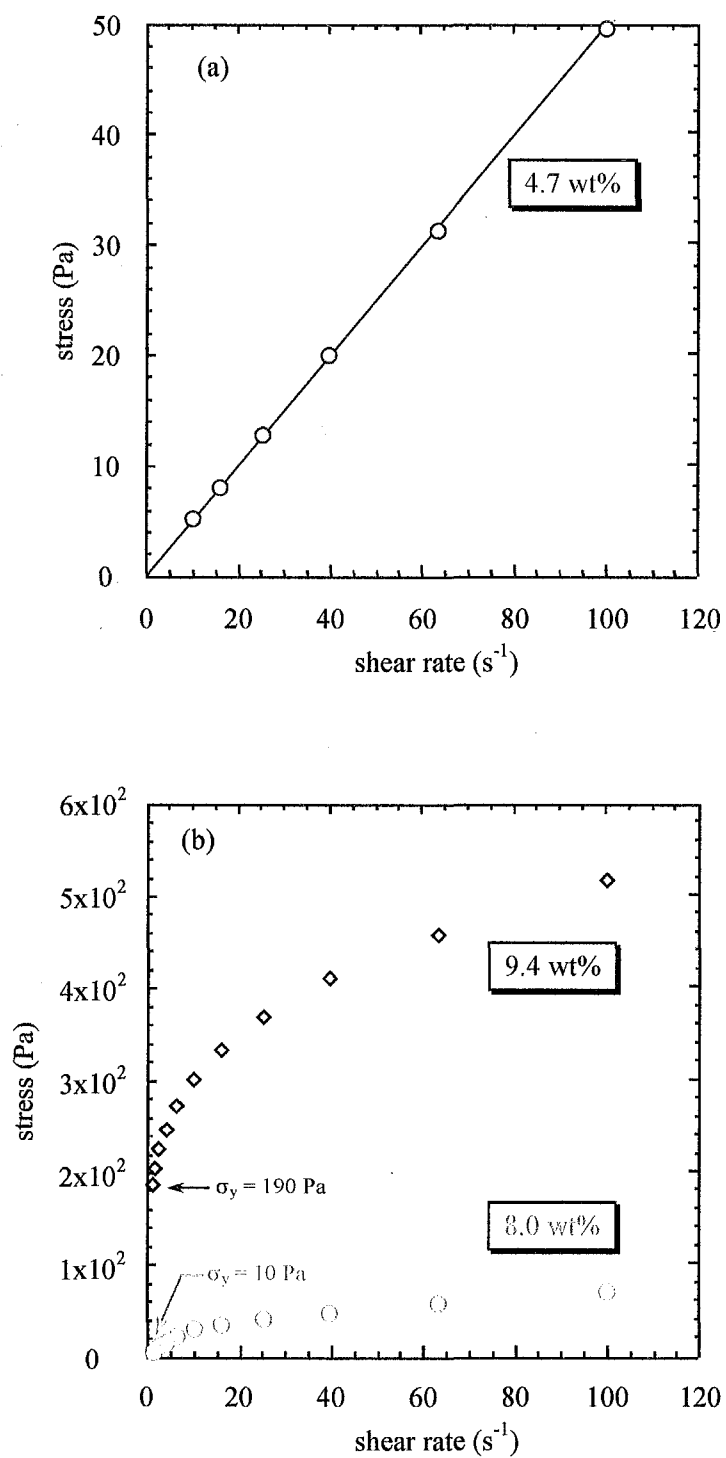


Fig. 5-3 Flow behavior of (SMA25)₉₇F in aqueous solution at various polymer concentrations.

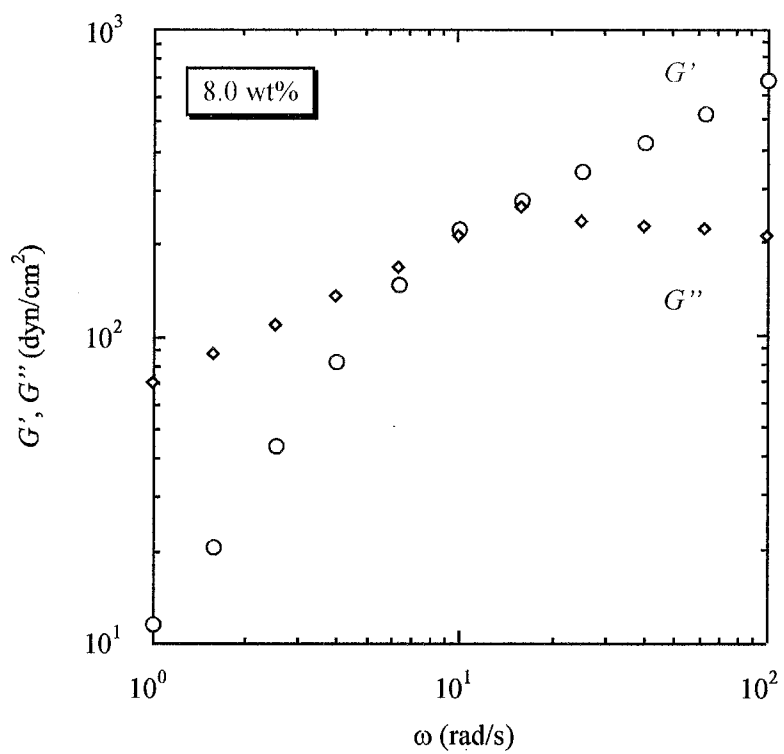
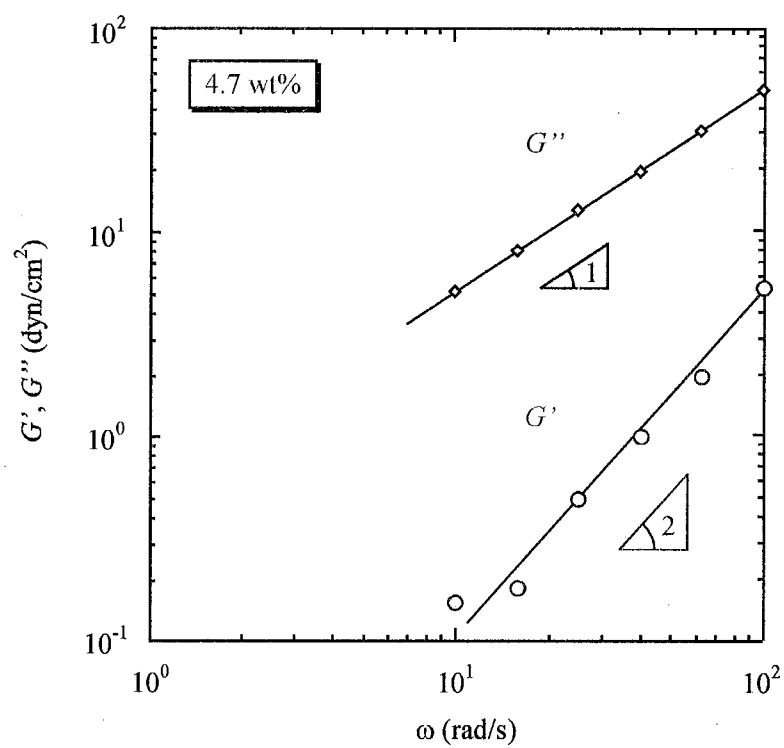


Fig. 5-4 (a) Viscoelastic behavior of (SMA25)₉₇F in aqueous solution at various polymer concentrations.

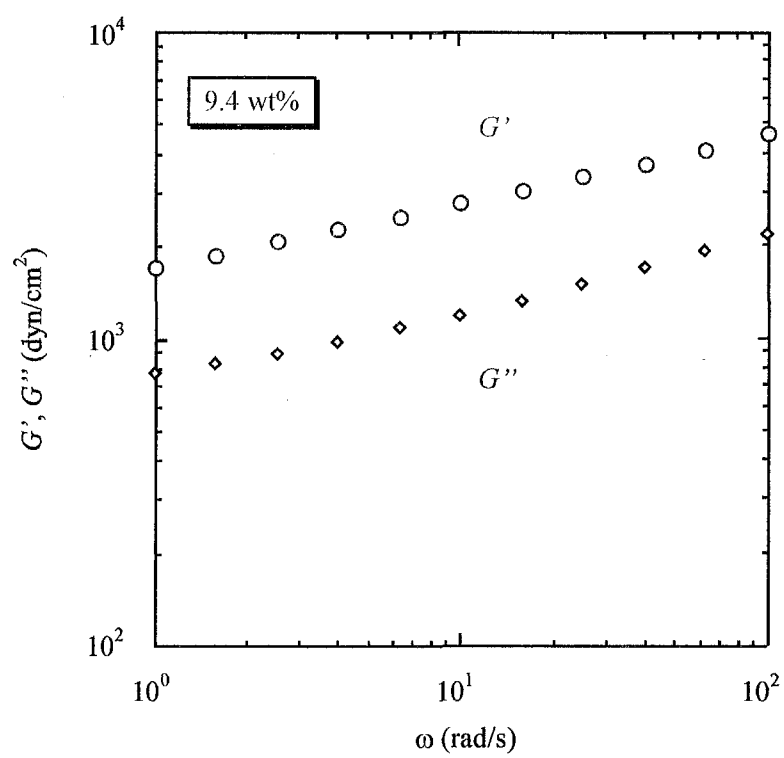


Fig. 5-4 (b) Viscoelastic behavior of (SMA25)₉₇F in aqueous solution at 9.4 wt %.

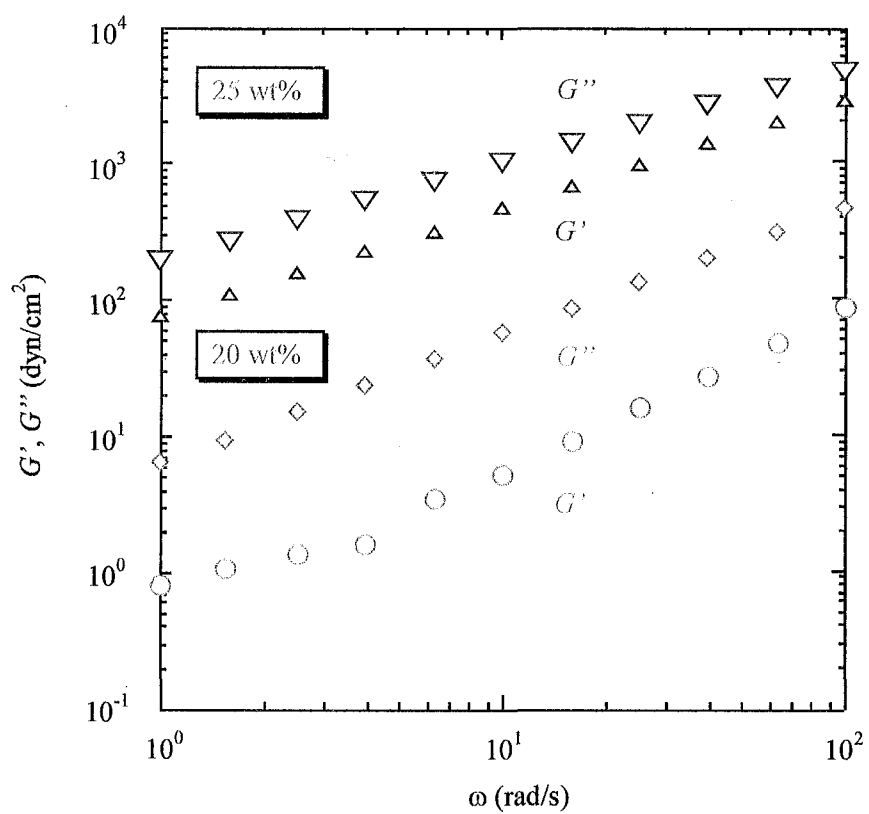


Fig. 5-5 Viscoelastic behavior of star-shaped p(tBMA) (SB20)₁₄₂F in o-xylene at various polymer concentrations.

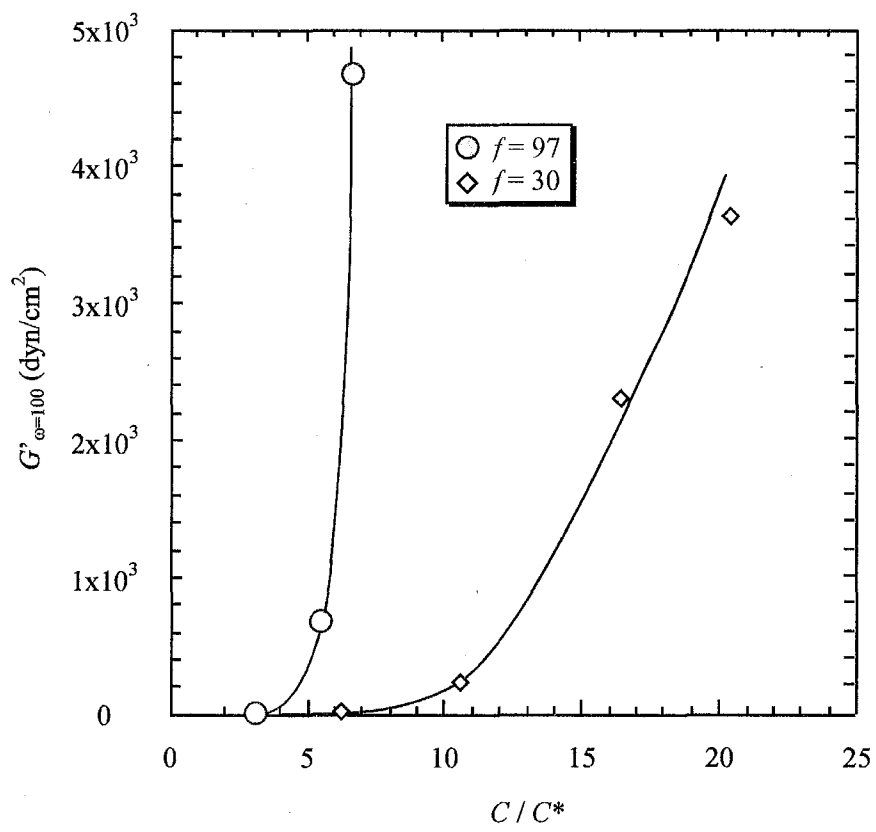


Fig. 5-6 The plots of $G'_{\omega=100}$ as a function of normalized polymer concentration C/C^* .

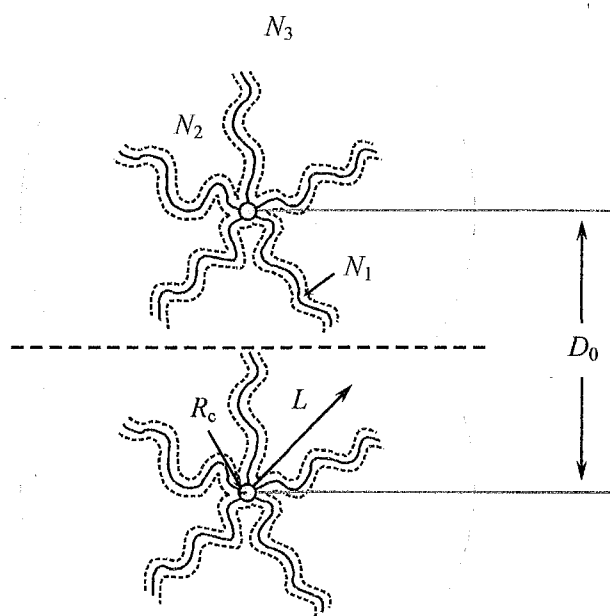


Fig. 5-7 Image of two star polyelectrolytes held at center-to-center separation D_0 .

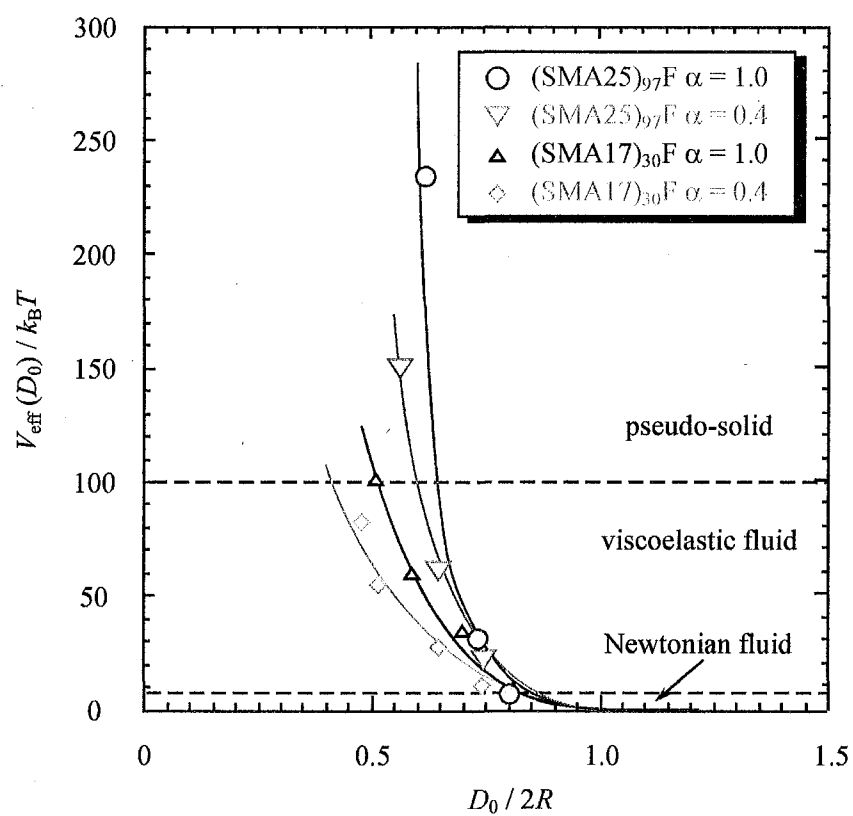


Fig. 5-8 The effective interaction potential for (SMA17)₃₀F and (SMA25)₉₇F.

5-4 結論

本章ではアニオン性スターポリマーの格子構造形成と粘弾性挙動との相関について考察することを目的とした。以下に結論を述べる。

1. スター型ポリアクリル酸は C^* 濃度以上の濃度領域において体心立方格子からなる秩序構造を発現することを見出した。この形成の **driving force** は粒子間の静電的な相互作用ではなく腕ポリマーのセグメント間の浸透圧による反発の寄与によるものと推察された。これはスターポリマー鎖内に多数のカウンターイオンがトラップされているという前章の結論を支持していることも明らかにした。
2. 流動挙動について考察したところ、 C^* 濃度以上で体心立方格子を形成している場合でも比較的濃度が薄い場合には下においてその構造が崩壊し、ニュートン粘性を示すことがわかった。一方、さらに濃度を高くしていくと、ニュートン粘性から塑性流動へと変化し、固体構造の存在を示唆する降伏値が観察された。
3. 粘弾性挙動について考察したところ、濃度の上昇にともなって相互作用の弱い構造体 (liquid ordering structure) から一種のゾルーゲル転移を経て結晶構造 (macrolattice structure) へ構造転移することを見出した。このような転移は中性かつ腕数が 142 本のスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルでは観察されない現象であり、結晶構造形成への荷電の効果がみられた。
4. 小角 X 線散乱測定の結果とシミュレーションにより提出されたモデルを用いて粒子間相互作用を解析したところ、腕数や荷電密度が低い場合はソフトな相互作用ポテンシャルを示したのに対し、腕数が多数導入され荷電密度の高い場合は剛体球であるコロイド粒子に見られるポテンシャル曲線を示した。このような相互作用の違いはスターポリマー鎖内部にトラップされている荷電の効果が非常に大きいことが示唆された。また、粘弾性測定の結果と比較した場合、相互作用エネルギーが $100k_B T$ 以上ある場合には擬固体挙動を示す結晶構造が構築されることを見出した。

参考文献

1. Likos, C. N.; Löwen, H.; Watzlawek, M.; Abbas, B.; Jucknischke, O.; Allgaier, J.; Richter, D. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 4450.
2. Jusufi, A.; Watzlawek, W.; Löwen, H. *Macromolecules* **1999**, 32, 4470.
3. Jusufi, A.; Likos, C. N.; Löwen, H. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 018301.
4. Jusufi, A.; Likos, C. N.; Löwen, H. *J. Chem. Phys.* **2003**, 116, 11011.
5. Konieczny, M.; Likos, C. N.; Löwen, H. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 4913.
6. Jusufi, A.; Likos, C. N.; Ballauff, M. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 910.
7. Likos, C. N.; Schmidt, M.; Löwen, H.; Ballauff, M.; Pötschke, D.; Linder, P. *Macromolecules* **2001**, 34, 2914.
8. Likos, C. N.; Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Ballauff, M.; Linder, P.; Werner, N.; Vögtle, F. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1869.
9. Berli, C. L. A.; Quemada, D. *Langmuir* **2000**, 16, 10509.
10. Fernández – Nieves, A.; Fernández – Barbero, A.; Vincent, B.; de las Nieves, F. J. *Langmuir* **2001**, 17, 1841.
11. Wu, J.; Zhou, B.; Hu, Z. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 048304.
12. Gottwald, D.; Likos, C. N.; Kahl, G.; Löwen, H. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 068301.
13. Watzlawek, M.; Likos, C. N.; Löwen, H. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 5289.
14. Likos, C. N.; Hoffmann, N.; Jusufi, A.; Löwen, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, S233.
15. Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 924.
16. Winkler, R.; G.; Gold, M.; Reineker, P.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 3731.
17. Nyquist, R. M.; Ha, B – Y.; Liu, A. *Macromolecules* **1999**, 32, 3481.
18. Jiang, J.; Liu, H.; Hu, Y. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4952.
19. Deserno, M.; Holm, C.; May, S. *Macromolecules* **2000**, 33, 199.
20. Löwen, H. *Phys. Rep.* **1994**, 237, 249.

第 6 章

金属内包スターポリマーの設計

6-1 緒言

金属ナノ粒子は物理、化学、ナノテクノロジーなどの分野で重要な役割を担う機能性微粒子である。ナノスケールで制御された金属中に閉じ込められた電子のエネルギーは、バルクスケールの連続的なバンド構造ではなく、離散的なエネルギー準位をとる。また、金属ナノクラスターのサイズが変化することにより、電子のエネルギー状態も変化する。一般に、サイズが小さくなると、最も低い位置にあるエネルギー準位が上昇し、他のエネルギー準位との差も大きくなる、「量子サイズ効果」が現れる。このような効果のため金属ナノクラスターはバルク状態とはまったく異なる物理化学的性質を示し、光学^{1,2}、電子デバイス^{3,5}、触媒^{6,7}、バイオセンサー⁸など様々な分野への応用が期待されているナノ粒子である。

金属ナノ粒子は粒子表面の活性が非常に高いために、粒子生成直後に凝集粒子の形成、あるいは溶液中への分散が困難である、といった問題がある。そのためこのような問題は金属と無機物あるいは有機物とのコンポジット化により解決されている。一般に金属ナノ粒子は金属イオンを還元して金属ナノ粒子を得る化学的手段、基板上のポリマー膜にスパッタリングにより各種金属、金属酸化物などを堆積させた後、焼結により金属ナノ粒子を得るような物理的手段が知られている。化学的手段としては、有機または無機材料を鋳型として用いた方法が直接的な金属ナノ粒子の合成法であり、鋳型のモルフォロジーが金属ナノ粒子の形状を決定するという点で非常に有用である。鋳型としてはゼオライト⁹やガラス¹⁰などの無機物、界面活性剤¹¹やブロック共重合体¹²により形成される自己組織化体を用いた研究が報告されている。

近年、ポリマーマトリクス中に金属ナノ粒子を分散させることにより、金属粒子の性質とポリマーの性質を組み合わせた材料の創製に関心が集まっている。ここでキーとなるのはポリマーが単分子挙動をすることであり、その単分子構造を鋳型とすることにより意図した機能を有するコンポジットを単分子で得ることができる。このような設計で金属-ポリマー複合体が創製された例として、等方性の鋳型としてデンドリマー¹³、異方性の鋳型としてDNA^{14,15}、高分子電解質¹⁶、高分子ブラシ^{17,18}を用いた報告が提出されている。スターポリマーはデンドリマーと同様に等方性の構造を有しているため、合成の簡便性を考えると非常に有用な鋳型となりえると予想される。

第4章においてアニオン性スターポリマーは大部分のカウンターイオンを腕ポリマー鎖内にトラップするという一種のナノカプセル的な機能を有することを見出した。カウンターイオンとして金属イオンを用いることにより、スターポリマー鎖内に金属イオンを取り込み、さらにその内部で還元反応をすることにより、金属粒子を内包したスターポリマーを合成することができると考えられる。

そこで本研究ではスターポリマーを鋳型とした金属-ポリマー複合体を作製することを目的とする。鋳型となるスターポリマーとして、第4章にて合成したスター型ポリアクリル酸および本章にて合成するポリメタクリル酸メチル-*b*-ポリアクリル酸を腕ポリマーとするスター・ブロック共重合体を用い、銀ナノ粒子を内包したスターポリマーを合成した。

6-2 実験

6-2-1 試薬

- (a) モノマー (アクリル酸 *tert* ブチル、メタクリル酸メチル、ジビニルベンゼン)

それぞれモノマーは真空蒸留することで禁止剤を取り除き、重合に用いた。

- (b) 溶媒 (トルエン、*o*-キシレン)

重合溶媒として用いるトルエン、*o*-キシレンは市販一級のをそのまま用いた。

- (c) 開始剤 (2-ブロモプロピオン酸メチル)

開始剤として用いる 2-ブロモプロピオン酸メチルは市販一級のをそのまま用いた。

- (d) 配位子 (*N,N,N',N'',N''*-ペンタメチルジエチレントリアミン: PMDETA)

リガンドとして用いる PMDETA は市販一級のをそのまま用いた。

- (e) 触媒

原子移動ラジカル重合には銅触媒 CuBr を用い、市販一級のをを用いた。

- (f) 金属塩

金属塩として硝酸銀 (AgNO₃) を用い、市販一級のをを用いた。

- (g) 還元剤

還元剤として水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) を用い、市販一級のをを用いた。

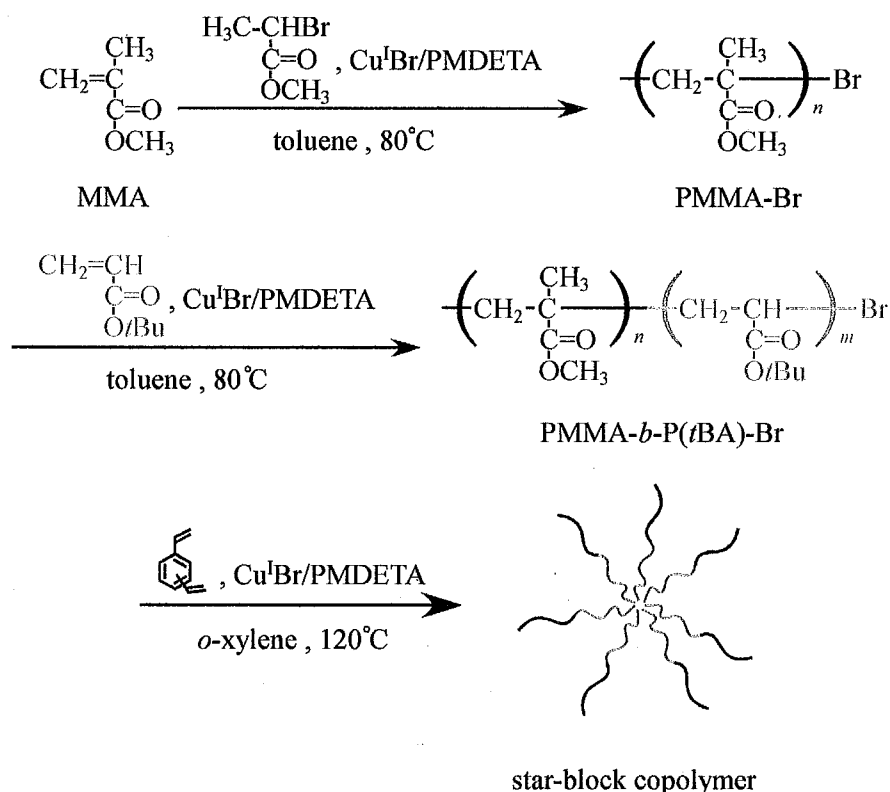
- (h) 光散乱用溶媒 (テトラヒドロフラン、トルエン、クロロホルム)

光散乱測定に用いる THF、トルエンおよびクロロホルムは、市販一級のをカルシウムハイドライド (CaH₂) で攪拌脱水し、真空蒸留で精製した。さらに Millipore membrane filter (0.2 μm) を用いて光学精製したものをを用いた。

6-2-2 スター・ブロック共重合体の合成

(a) スター・ブロック共重合体の合成

本章では銅触媒による原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法を用いてスター・ブロック共重合体を合成した。本章においても *arm first* 法を採用し、Scheme 6-1 にしたがって合成した。トルエン中 80°C 下で 6 時間反応させることによりポリメタクリル酸メチル (PMMA) を合成した。回収、精製した PMMA をマクロ開始剤とし、トルエン中 80°C 下で 4 時間反応させることにより、腕ポリマーとなる PMMA とポリアクリル酸 *tert* ブチル (p(*t*BA)) からなるブロック共重合体を合成した。次に、このブロック共重合体とジビニルベンゼンとの架橋反応 (*o*-キシレン中 120°C 下) によりスター・ブロック共重合体を合成した。合成で得られた PMMA、PMMA-*b*-p(*t*BA)、スター・ブロック共重合体は THF を展開溶媒としたアルミナカラムを通すことで銅触媒を除去し、さらに、水-メタノール混合溶媒 (5/5 v/v) を沈殿剤として沈殿精製をおこない、真空乾燥させた。合成後は、腕ポリマーとの混合物になっているので、分子量による溶解度の差を利用した沈殿分別法 (THF-水系) により腕ポリマーを分別した。



Scheme 6-1 Synthetic scheme of star-shaped poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(*tert*-butyl acrylate).

(b) 特性付け

合成した腕ポリマー PMMA-*b*-p(*t*BA) の分子量分布 M_w/M_n は TOSOH 製 HLS-8120 型高速液体クロマトグラフィー (GPC; カラム: GMH_{XL}×2・G3000H_{XL}×1、溶媒: THF、温度: 40°C、流速: 1.0 mL/min) を用いて poly(methyl methacrylate) (PMMA) calibration より算出した。また、数平均分子量 M_n は GPC から求めた precursor である PMMA の M_n と ¹H-NMR (JEOL GSX-500NMR spectrometer、溶媒: CDCl₃) 測定から算出したブロック共重合体の組成比から求めた。スター・ブロック共重合体の見かけの分子量分布は PMMA 換算で算出した。また、上記の GPC 装置により未反応の腕ポリマーが完全に除去され、スター・ブロック共重合体が精製できていることを確認した。

(c) 加水分解

スター・ブロック共重合体の加水分解は酸触媒を用いておこなった。*tert* ブチル基に対して大過剰の蟻酸にポリマーを溶解させ、40°C 下で 12 時間反応させた。反応溶液を透析膜に入れ、水中で透析を 2 日間おこなうことで、加水分解されたスター・ブロック共重合体を精製した。

(d) 特性付け

加水分解の反応度はフーリエ変換赤外分光光度計 (島津製作所製 FTIR-8010) を用いてカルボン酸の吸収 (2800 ~ 3600 cm⁻¹) の存在および ¹H-NMR (溶媒: DMSO-*d*₆) 測定での *tert* ブチル基のプロトンシグナル $\delta = 1.4$ ppm の消失により決定した。

6-2-3 希薄溶液特性

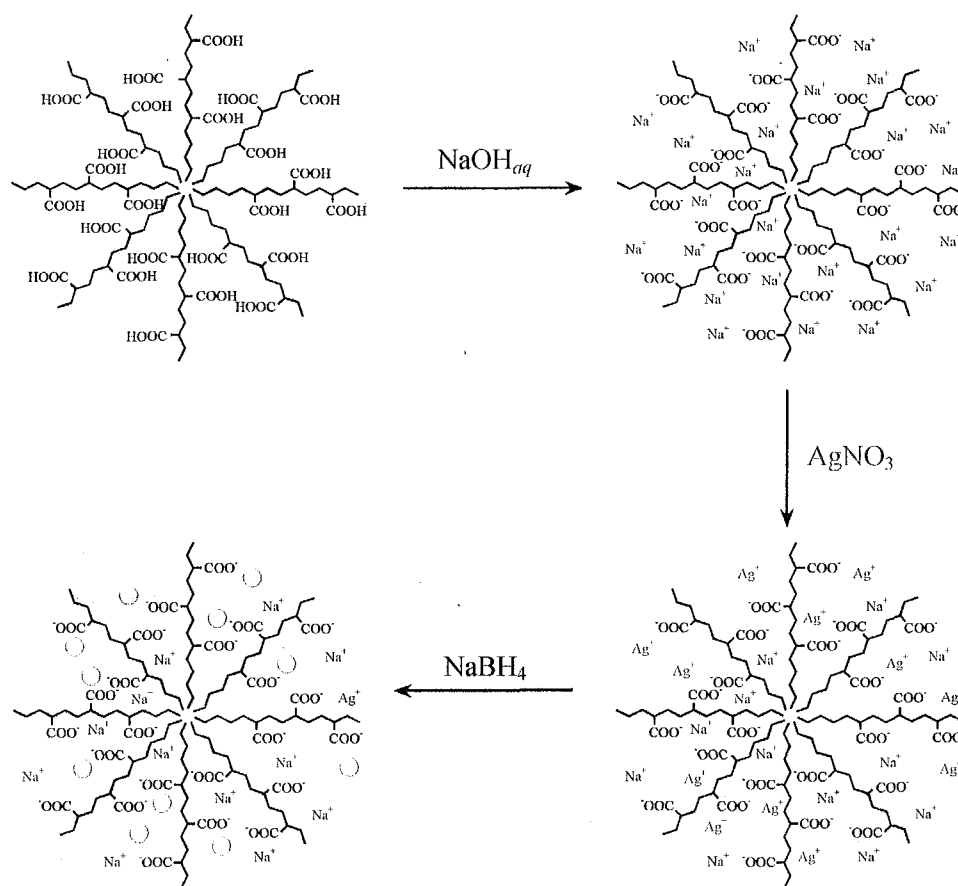
合成したスター・ブロック共重合体の希薄溶液特性を光散乱測定によりおこなった。静的光散乱 (SLS) より、重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_G を求めた。SLS の測定は光学精製 THF ($n_D^{25} = 1.40$, $\eta^{25} = 0.456$ cp)、光学精製トルエン ($n_D^{25} = 1.49$, $\eta^{25} = 0.551$ cp)、光学精製クロロホルム ($n_D^{25} = 1.44$, $\eta^{25} = 0.542$ cp)、25°C 下で測定をおこない、測定した散乱角は 30°~150°で 5°間隔で測定をおこなった。屈折率増分値は Photol 製示差屈折計 DRM-1021 ($\lambda_0 = 633$ nm) により各溶媒中での値を算出した。また、動的光散乱 (DLS) より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式から得られる、流体力学的半径 R_H を求めた。測定は THF 中、25°C、測定角は 90°で測定をおこなった。

解析は 2-2-6(a) Zimm plot 法および(b) Cumulant 法に記した方法でおこなった。

6-2-4 金属内包スターポリマーの合成

金属内包スターポリマーは Scheme 6-2 に示すようにおこなった。第 4 章で合成したスター型ポリアクリル酸の水溶液を調製する。この水溶液に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加え、全てのアクリル酸ユニットを中和させる。過剰の塩基は透析により取り除く。100 % 中和されたスター型ポリアクリル酸ナトリウム水溶液を調製し、この水溶液にあらかじめ調製した硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液をアクリル酸ユニットに対して AgNO_3 が 1/100、1/10 および 1/5 倍になるように加え、2 日間攪拌して、錯体を形成させる。その後、透析により未反応の AgNO_3 を系内から取り除いた。 Ag^+ イオンを取り込んだスターポリマーは水からの freeze dry により回収した。次に、再度スターポリマー/ Ag^+ 錯体の水溶液を調製する。アクリル酸ユニットに対して約 5 倍量の水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 水溶液をゆっくりと滴下していき還元反応を 6 時間おこなう。さらに透析により不純物などを系内から取り除き、水からの freeze dry により金属内包スターポリマーを精製した。

本章で合成したスター・ブロック共重合体の場合は溶媒に THF を用いた。このサンプルの場合はアクリル酸ユニットを中和せずに直接硝酸銀/THF 溶液を加えることにより錯体を形成させた。加えた AgNO_3 はアクリル酸ユニットに対して 1/5 倍である。



Scheme 6-2 Synthetic scheme of the formation of silver particles in the star-shaped PAA.

6-2-5 金属内包スターポリマーの特性付け

(a) 赤外分光測定

スターポリマーと銀イオンの錯体形成についてフーリエ変換赤外分光光度計を用いて 1570 cm^{-1} 付近に見られる逆対称カルボキシリイオン伸縮運動バンドの存在より、スターポリマー内に銀イオンの錯体が形成されていることを確認した。測定は KBr 法によりおこなった。

(b) 光散乱測定

tert ブチル基の加水分解後、銀イオン導入後および還元後の 3 つの段階でのスターポリマーの溶液中での流体力学的特性について動的光散乱測定により、流体力学的半径 R_H を算出した。溶媒はスターポリマーの場合、超純水、スター・ブロック共重合体の場合は THF を用いた。測定は 25°C 下、測定角度は 90° でおこなった。解析は 2-2-6(b) Cumulant 法に記した方法でおこなった。

(c) 紫外・可視吸収スペクトル測定

紫外・可視吸収スペクトル測定を日本分光製 紫外・可視吸収スペクトル計 (UV-vis spectrometer: Ubest-35) を用いておこなった。測定溶媒にはスターポリマーの場合は超純水、スター・ブロック共重合体の場合は THF を用いた。測定した波長領域は $200\sim 900\text{ nm}$ である。

(d) 原子間力顕微鏡観察

銀イオン還元前後での固体状態での形態観察を原子間力顕微鏡 (AFM; JEOL 製 JSPM-4210) によりおこなった。非常に希薄な水溶液 (スター・ブロック共重合体の場合は THF 溶液) を調製し、mica 基板の上にスピニングしてサンプル調製をした。測定モードは AC モード、シリコンカンチレバー (バネ定数: 0.65 N/m 、共振周波数: 40 kHz 、先端曲率半径: 10 nm) でおこなった。

(e) 透過型電子顕微鏡観察

還元後の金属クラスターのサイズおよびサイズ分布を見積もるために、日本電子(株)製 透過型電子顕微鏡 (TEM; JEM-200CX) を用いて観察した。非常に希薄な水溶液 (スター・ブロック共重合体の場合は THF 溶液) を調製し、カーボン膜で表面をコーティングした銅メッシュ上にキャストし、溶媒を蒸発させた。金属クラスターは電子線を透過しないため染色はおこなわずに測定をおこなった。

TEM 写真より金属クラスターのサイズ分布の偏差 σ を以下の式により算出した。

$$\sigma = \left(\frac{\sum n_i (D_i - D_{ave})^2}{N - 1} \right)^{0.5} \quad (6-1)$$

ここで、 D_{ave} は平均の金属クラスターの直径、 n_i は直径 D_i である金属クラスターの数それぞれ示す。

6-3 結果と考察

6-3-1 スター・ブロック共重合体の合成

本章では内部に親水セグメント、表面に疎水セグメントを有する両親媒性スター・ブロック共重合体を ATRP 法により合成した。まず、腕ポリマーとなるブロック共重合体を合成した。モノマー濃度を 50 wt%、開始剤、CuBr、PMDETA の濃度比を 1:0.5:0.5 と設定し、トルエン中 80°C 下で 6 時間の反応により合成した。PMMA の分子量は $0.8 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^4$ であり、分子量分布の制御されたポリマーが合成できた。続いて、PMMA をマクロ開始剤として tBA を重合した。モノマー濃度を 50 wt%、マクロ開始剤、CuBr、PMDETA の濃度比を 1:1:1 と設定し、トルエン中 80°C 下で 4 時間の反応により合成した。このときの重合条件および結果を Table 6-1 に示す。ほぼ仕込み条件どおりに反応は進行し、分子量分布の狭いブロック共重合体が合成できた。

スター・ブロック共重合体はブロック共重合体とジビニルベンゼンとの架橋反応を α -キシレン中 120°C 下で 8 時間おこなうことで合成した。このときの重合条件および結果を Table 6-2 に、Fig. 6-1 に重合前後の GPC プロファイルを示す。この図では precursor である M12、腕ポリマーである MB10、スター・ブロック共重合体である (MB10)₁₇₀、さらに沈殿分別法により分別したサンプルについて示している。この図より未反応の腕ポリマーが完全に系から除去されたことが確認できる。また、第 4 章にて合成した一成分からなるスターポリマー合成時とほぼ類似の重合挙動が観察された。すなわちスター・ブロック共重合体の腕数はマクロ開始剤と架橋剤の濃度比 ($[DVB]/[M]$) を変化することにより制御することができる。また、マクロなゲルや不要物が観察されないことから、架橋反応は腕ポリマーにより立体安定化されたミクロな反応場で進行したことが示唆される。少し分子量分布の広いサンプルについては沈殿分別法を繰り返すことにより分子量分布を狭くして、希薄溶液特性をおこなった。

Table 6-1 Polymerization conditions and results of PMMA-*b*-P(*t*BA).^{**}

Sample	PMMA Macroinitiator [*]		Feed Conditions		Block Copolymer			
	Sample	$\bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	[I] (mmol)	[<i>t</i> BA] (mmol)	$10^{-4}\bar{M}_n^b$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	DP_{MMA}^b DP_{tBA}^b
MB27	M7	1.0	1.10	0.05	8.5	2.7	1.10	91 143
MB44	M7	1.0	1.10	0.15	27	4.4	1.09	91 273
MB12	M10	0.9	1.16	0.29	14	1.2	1.23	78 34
MB10	M12	0.8	1.15	1.49	35	1.0	1.18	72 27

* [initiator]:[CuBr]:[PMDETA] = 1:0.5:0.5, under high vacuum at 80 °C in toluene for 6h.

** [Macroinitiator]:[CuBr]:[PMDETA] = 1:1:1, under high vacuum at 80 °C in toluene for 4h.

a Determined by GPC using PMMA standard calibration.

b Determined by ¹H-NMR.

Table 6-2 Polymerization conditions and results of star-block PMMA-*b*-P(*t*BA).

Sample	Feed Conditions		Arm				Star			
	[M] (mmol/l)	[DVB]/[M] (mol/mol)	$10^{-4}\bar{M}_n^b$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	DP_{MMA}^b	DP_{tBA}^b	$10^{-6}\bar{M}_w^c$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	f	Conversion(%)
(MB27) ₈₀	0.02	20	2.7	1.10	91	143	2.4	1.27	80	46.5
(MB44) ₁₂	0.03	15	4.4	1.09	91	273	0.56	1.35	12	58.4
(MB12) ₅₃	0.10	7	1.2	1.23	78	34	0.80	1.25	53	57.2
(MB12) ₁₇₇	0.14	13	1.2	1.23	78	34	2.6	1.43	177	51.0
(MB10) ₁₇₀	0.14	15	1.0	1.18	72	27	1.8	1.42	170	42.1

All reactions carried out with [Macroinitiator]:[CuBr]:[PMDETA] = 1:1:1, under high vacuum at 120 °C in *o*-xylene for 8h.

^a Determined by GPC using standard PMMA calibration.

^b Determined by ¹H-NMR.

^c Determined by SLS in THF.

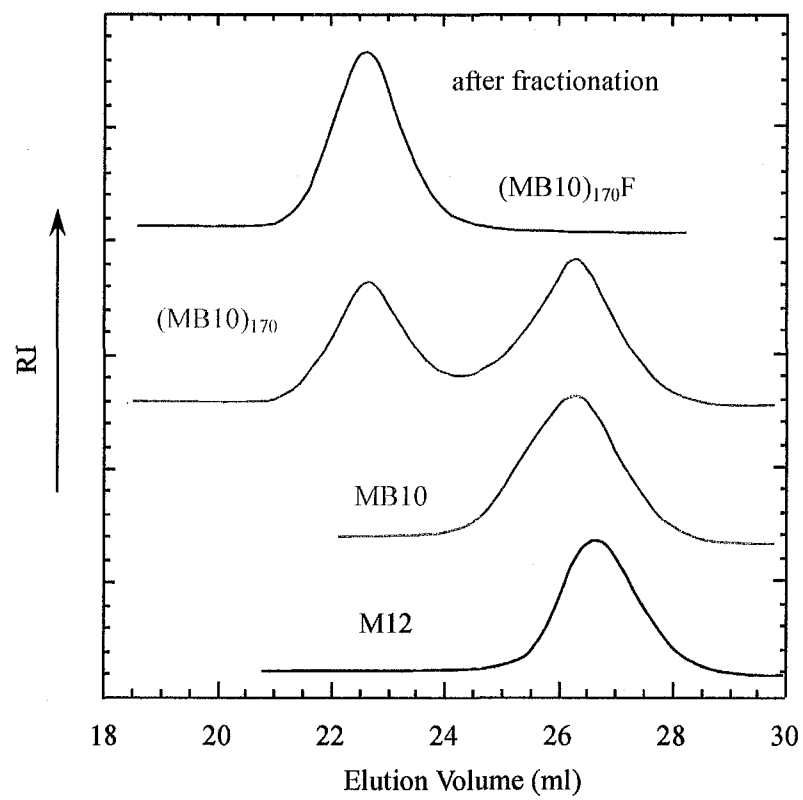


Fig. 6-1 GPC profiles of M3, MB10 and (MB10)₁₇₀.

6-3-2 希薄溶液特性

沈殿分別法により単離精製したスター・ブロック共重合体の希薄溶液中での特性付けを光散乱測定によりおこなった。希薄溶液特性として、静的光散乱測定での Zimm plot 解析により求まる重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_G 、動的光散乱測定より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式より得られる流体力学的半径 R_H を求めた。DLS 測定より粒径分布が狭いことがわかった。また、見かけの並進拡散係数はポリマー濃度に依存せずほぼ同一の値をとることから、希薄溶液中において単分子挙動を示すことがわかった。

本章では二成分からなるスター・ブロック共重合体を合成しており、その組成分布について考察する。二種類のモノマー A、B とも光学的に等方的であるとする、第 2 章 式(2-9)は見かけの分子量 M_{app} と見かけの慣性半径 R_{Gapp} として次式で表される。

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_{app}} \left[1 + \left(\frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \right) R_{G,app}^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \right] + 2A_2c + \dots \quad (6-2)$$

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 \quad (6-3)$$

また、分子量 M_i でモノマー A の重量組成が p_i である成分 i の全共重合体試料に対する重量分率を w_i とすると、

$$M_{app} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^{-2} \sum_i w_i M_i \left[p_i^2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_A^2 + (1-p_i)^2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_B^2 + 2p_i(1-p_i) \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_A \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_B \right] \quad (6-4)$$

で表される。ここで、 $\partial \tilde{n} / \partial c$ は共重合体の屈折率増分値を表す。式(6-4)は式(6-6)で表されるパラメーター v を導入することにより、以下の式のように変形される。

$$M_{app} = M_w + 2Pv + Qv^2 \quad (6-5)$$

$$v = \frac{[(\partial \tilde{n} / \partial c)_A - (\partial \tilde{n} / \partial c)_B]}{\partial \tilde{n} / \partial c} \quad (6-6)$$

$$P = \sum_i w_i M_i (p_i - \bar{p}), \quad Q = \sum_i w_i M_i (p_i - \bar{p})^2 \quad (6-7)$$

したがって、パラメーター v を変化、すなわち屈折率の異なる溶媒で SLS 測定をおこない、Zimm plot 解析により求まる M_{app} を v の二次式で fitting することにより、 M_w 、 P 、 Q を決定することができる。

そこで、溶媒として THF、トルエン、クロロホルムを用いてサンプル (MB10)₁₇₀F の SLS 測定をおこなった。各溶液中での屈折率増分値は $(d\tilde{n}/dc)_{THF} = 0.10$ (mL/g)、 $(d\tilde{n}/dc)_{toluene} = -0.012$ (mL/g)、 $(d\tilde{n}/dc)_{CHCl_3} = 0.036$ (mL/g) をそれぞれ解析に用いた。Fig. 6-2 に v に対する M_{app} プロット図を示す。プロットを二次関数で fitting したところ、 $M_{app} \cong M_w$ 、 $P \cong Q \cong 0$ という関係式が得られた。すなわち、スター・ブロック共重合体の組成分布は狭いことが明らかとなった。

上記の結果から、本章で合成したスター・ブロック共重合体は粒径分布、組成分布が狭く、希薄溶液中において単分子挙動を示すことが明らかとなった。以上、スター・ブロック共重合体の希薄溶液特性を Table 6-3 に示す。

Table 6-3 Characteristics of star-block PMMA-*b*-P(*t*BA) in THF.

Sample	$10^{-6} \bar{M}_w^c$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	f	p(<i>t</i> BA) block ^b (mol %)	R_G (nm) ^c	R_H (nm) ^d
(MB27) ₈₀ F	2.4	1.13	79.5	61.1	14.8	12.3
(MB44) ₁₂ F	0.56	1.12	11.7	75.0	11.7	8.5
(MB12) ₅₃ F	0.80	1.15	53.3	30.3	13.1	9.7
(MB12) ₁₇₇ F	2.6	1.17	176	30.3	14.1	14.2
(MB10) ₁₇₀ F	1.8	1.18	170	27.2	13.6	12.7

^a Determined by GPC using standard PMMA calibration.

^b Determined by ¹H-NMR in CDCl₃.

^c Determined by SLS in THF.

^d Determined by DLS in THF.

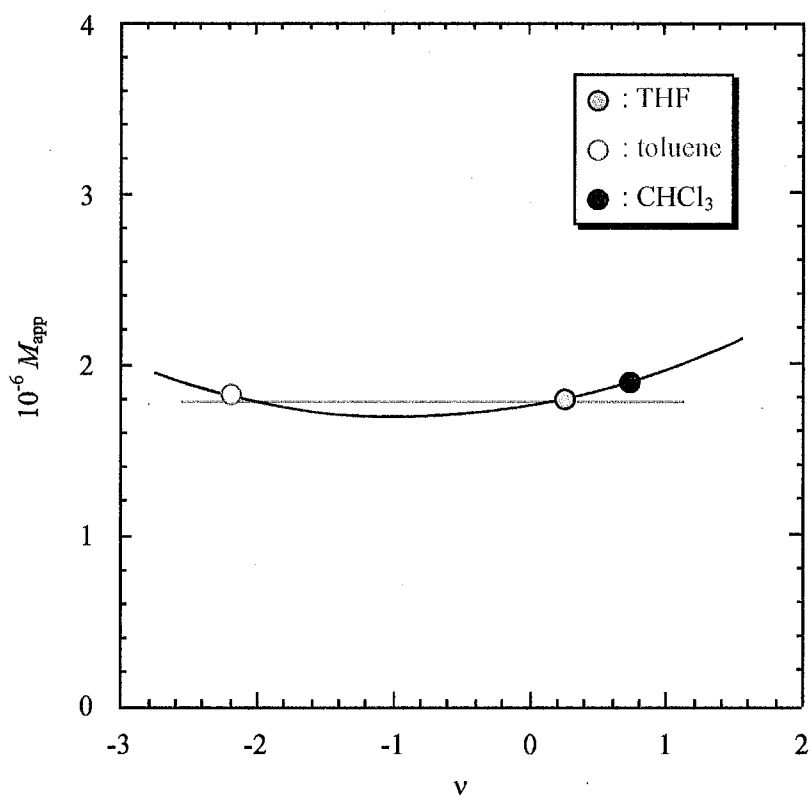


Fig. 6-2 Relationship between M_{app} and v for $(MB10)_{170}F$ in various solvents.

Solid line indicates the supposed M_w at $v = 0$ obtained by eq. (6-4).

6-3-3 金属内包スターポリマーの合成

(a) スター型ポリアクリル酸

まず、金属イオンを導入する鋳型として第4章において合成したスター型ポリアクリル酸を用いた。用いたサンプルの特性をTable 6-4に記載する。 AgNO_3 水溶液をアクリル酸ユニットに対して1/100、1/10および1/5倍になるように加えることによりスターポリマー内に Ag^+ イオンを導入した。透析をおこない未反応物を除去し、スターポリマー/ Ag^+ 錯体を精製した。

Ag^+ イオン導入後の水溶液中での流体力学的特性を調べるために動的光散乱測定をおこなった。ポリマー溶液を4 mg/mlと調製し、流体力学的直径 D_H に対する Ag^+ イオン導入率依存性のプロット図をFig. 6-3 (a)に示す。ここでは同じサンプルでの塩化ナトリウム (NaCl) 濃度依存性についてもあわせて示している。このプロット図から添加塩濃度に対する D_H への効果はNaClよりも AgNO_3 の方が大きいことがわかる。すなわち、同濃度の塩の添加では AgNO_3 の場合、スターポリマーの拡がり収縮することがわかった。これは Ag^+ イオンの配位数が2であるので、スターポリマー内部に Ag^+ イオンがトラップされた結果、二つのカルボキシル基を介した錯体を形成するために、一価の塩であるNaClと比較して収縮度合いが大きくなったと説明できる。一方、Fig. 6-3 (b)に示した Ag^+ イオンの導入前後の粒径分布のヒストグラムから、 Ag^+ イオン導入後もスターポリマーは単一緩和であり、粒径分布も変化していないことがわかる。以上の結果から、第4章で見出したアニオン性スターポリマーのナノカプセル的な機能を反映して、 Ag^+ イオンがスターポリマー内部にトラップされたことがわかった。

続いて、スターポリマー/ Ag^+ 錯体の溶液を1 mg/mlと調製し、添加した AgNO_3 の5倍量の NaBH_4 水溶液を少しずつ加えることにより還元反応をおこなった。 NaBH_4 溶液を滴下してすぐに溶液の色が無色 → 黄色へと変化し、還元反応が進行したことが視覚的にわかった。そこで、還元後のサンプル溶液の紫外・可視吸収スペクトル測定の結果をFig. 6-4に示す。ここでは Ag^+ イオンを10 mol%導入した $(\text{SMA15})_{111}\text{F-Ag10}$ の還元前と還元後それぞれのスペクトルを示している。還元前は可視光領域に吸収が見られなかったのに対し、還元後は445 nm付近に極大となる吸収を示す。この吸収ピークは銀クラスターの表面プラズモンバンドに由来するものである。また、無保護の銀クラスターは390 nmに極大吸収をもつことと比較すると、この約50 nmのレッドシフトは銀クラスターがスターポリマー内部に存在していることを示している。

Ag^+ イオン導入率の変化へのクラスターサイズ依存性を評価した。Fig. 6-5 に Ag^+ イオンを20 mol%導入した $(\text{SMA15})_{111}\text{F-Ag20}$ および10 mol%導入した $(\text{SMA15})_{111}\text{F-Ag10}$ の還元後の紫外・可視吸収スペクトルを示す。 $(\text{SMA15})_{111}\text{F-Ag10}$ は極大吸収 $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$ をもち、単分散な銀粒子に典型的^{19,20}な半値幅 fwhm (full width half-maximum) = 100 nmを示すのに対し、 $(\text{SMA15})_{111}\text{F-Ag20}$ は λ_{max} が480 nmへとレッドシフトし、fwhm = 250 nm とかなりブロードな吸収スペクトルを示した。一般に、 λ_{max} はクラスターのサイズ、fwhmはクラスターのサイズ分布を反映する。つまり、 Ag^+ イオン導入率の高い場合の方がクラスターのサイズおよびサイズ分布が大きくなる傾向であると考えられる。そこで銀クラスターサイズおよびサイズ分布を直接観察するために、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。金属クラスターは電子線を透過しないので、染色をせずに TEM 観察をおこなった。Fig. 6-6 にそれぞれのサンプルの TEM 写真およびクラスターサイズのヒストグラムを示す。この写真から、 $(\text{SMA15})_{111}\text{F-Ag10}$ は $D_{\text{ave}} = 3.0 \pm 0.6 \text{ nm}$ 、 $(\text{SMA15})_{111}\text{F-Ag20}$ は $D_{\text{ave}} = 3.8 \pm 1.0 \text{ nm}$ と解析できた。これは先述し

た紫外・可視吸収スペクトルの結果と一致して、 $\lambda_{\max}$ がより低波長側である(SMA15)_{III}F-Ag10の方がより小さい銀クラスターのサイズであり、銀クラスターサイズ分布は(SMA15)_{III}F-Ag20の方が広い結果となった。このことから、銀クラスターのサイズおよびサイズ分布は導入したAg⁺イオンの量およびAg⁺イオン間の距離により制御できることが明らかとなった。

金属を内包したスターポリマー ((SMA15)_{III}F-Ag10) の水溶液中での拡がりおよび固体乾燥状態での形態についてそれぞれ動的光散乱および原子間力顕微鏡を用いて解析をおこなった。Fig. 6-7にDLS測定で得られた(SMA15)_{III}F-Ag10の散乱強度分布図を示す。この粒径分布から明らかなように、金属内包スターポリマーは単一緩和を示す単峰性のピークを示し、水溶液中で流体力学的直径が35 nmである単分子ナノ構造体をとることがわかった。また、Fig. 6-8には同じサンプルのAFM測定で得られたtopography像を示す。この図からmica基板上に球状の粒子が多数観察され、その粒子サイズは50~60 nmと見積もることができる。このサイズはDLS測定から算出した流体力学的直径35 nmと比較すると大きな値を示している。しかし、測定時に用いたカンチレバーの曲率半径10 nmを考慮に入れると実際の粒径より大きめに測定されるので、ほぼ動的光散乱の結果とAFM観察の結果が同値であることがわかる。

Table 6-5にスターポリマー／銀クラスター複合体および銀クラスターの特性付けを示す。

(b) スター・ブロック共重合体

有機溶媒に可溶となる金属内包スターポリマーの鋳型として、本章において合成したスター・ブロック共重合体を設計した。そこで、*tert* ブチル基を蟻酸により加水分解することにより、内部が親水性かつ金属イオンを取り込むドメインとなるスター・ブロック共重合体へと誘導した。透析により副生成物や過剰の蟻酸を取り除いて精製をおこなった。Fig. 6-9に加水分解前後のサンプル (MB10)₁₇₀F および (MA10)₁₇₀F の¹H-NMRスペクトルを示す。このスペクトルから *tert* ブチル基に由来するプロトンシグナル $\delta = 1.4$ ppm が加水分解後に消失したことがわかる。しかし、アクリル酸ユニットはスターポリマーの内部に存在するため、プロトンの緩和が遅くなり観測の精度が低いことが予想される。そこで、同じサンプルを用いてFT-IR測定をおこなった。Fig. 6-10に示したIRスペクトル結果 ((a)および(b)) より、カルボニル基の伸縮振動に対応する1700 cm⁻¹付近の吸収が加水分解後にわずかにシフトしていること、および2800~3600 cm⁻¹付近のカルボキシル基に由来するブロードな吸収が見られることから、加水分解はほぼ100%進行したことがわかった。加水分解されたスター・ブロック共重合体はTHFやDMF、DMSOなどの有機溶媒に可溶であった。このことから、内部が親水セグメント、表面が疎水セグメントで構成された両親媒性のスター・ブロック共重合体が合成できたことが明らかとなった。

加水分解後の両親媒性スター・ブロック共重合体の特性付けに関してTable 6-4に示す。AgNO₃ THF溶液をアクリル酸ユニットに対して1/5倍になるように加え、Ag⁺イオンを導入した。透析をおこない未反応物を除去することで精製スター・ブロックポリマー／Ag⁺錯体を得た。

Ag⁺イオンの導入の確認として、FT-IR測定をおこなった。Fig. 6-10に示したIRスペクトル結果 ((b)および(c)) より、カルボキシルイオン基の逆対称伸縮振動に対応する1560 cm⁻¹付近の吸収が見られることから、Ag⁺イオンが導入され、スター・ブロックポリマー／Ag⁺錯体が形成されていることが確認された。続いて、スター・ブロックポ

リマー／ Ag^+ 錯体溶液に NaBH_4 THF 溶液を少しずつ加えることにより、還元反応をおこなった。Fig. 6-11 に還元反応時間に対する紫外・可視吸収スペクトル変化を示す。吸収強度は反応時間とともに上昇していき、3 時間後に明確な極大吸収が観察された。還元反応が約 24 時間以降ではスペクトルの形状が変わらず、銀クラスター表面のプラズモンバンドの極大吸収が 405 nm である透明な黄色溶液が得られた。このスペクトル変化からも明らかのように前項で述べた一成分からなるスターポリマーの場合とは異なり、非常に還元反応が遅いことがわかる。この結果は、アクリル酸ドメインがセグメント密度の非常に高いスター・ブロック共重合体の内部に存在するため、還元剤が内部まで拡散しづらいことを示している。

還元後のスター・ブロック共重合体の流体力学的な拡がり进行を考察するために THF 溶媒を用いて DLS 測定をおこなった。Fig. 6-12 に測定で得られた $(\text{MA}10)_{170}\text{F-Ag}20$ および鋳型とした $(\text{MA}10)_{170}\text{F}$ の散乱強度分布図を示す。鋳型のスター・ブロック共重合体と比較して、還元後では流体力学的直径が少し大きくなったが (29.5 nm $\rightarrow$ 33.5 nm)、単一緩和を示す単分子ナノ構造体として溶液中に存在していることがわかった。また、固体乾燥状態での分子形態について AFM 観察をおこなった。Fig. 6-13 に示した $(\text{MA}10)_{170}\text{F-Ag}20$ の topography 像から、球状の粒子が mica 基板上に分散していることが観察され、その粒子サイズは 50 ~ 60 nm 程度と見積もられた。この結果は動的光散乱測定の結果とほぼ一致していることがわかる。

銀クラスターのサイズを評価するために TEM 観察をおこなった。Fig. 6-14 に示した TEM 写真およびクラスターサイズのヒストグラムから、 $D_{\text{ave}} = 3.6 \pm 1.1$ nm と見積もられ、粒子サイズは小さいもののサイズ分布が広がる結果となった。これは Ag^+ イオンの還元反応が非常に遅いために反応の不均一性があること、または銀クラスターは貴金属の中で最も表面活性の高い金属であり、長い還元反応時間の中で凝集が起きてしまったことが原因であると考えられる。非常に多分岐のスター・ブロック共重合体を鋳型としてサイズが小さく、サイズ分布の均一な金属クラスターを得るためにはより強い還元剤を用いて還元反応時間を短縮する必要があると考えられる。

スター・ブロック共重合体に内包した金属クラスターの存在場所を推定するために FT-IR 測定をおこなった。Fig. 6-10 に示した IR スペクトル結果 ((b)および(d)) から 1440 ~ 1460 cm^{-1} に見られるカルボキシル基イオンの対称伸縮振動に対応する吸収が銀クラスター内包後には 1310 ~ 1390 cm^{-1} へと低波数側へシフトし、ブロードな強い吸収が観察された。この結果は、銀クラスターがアクリル酸ユニットと強い相互作用で存在していることを示しており、銀クラスターはスター・ブロック共重合体の内部に分散しているのではなく、アクリル酸ドメインに存在していると結論付けられる。

Table 6-5 にスター・ブロック共重合体／銀クラスター複合体および銀クラスターの特性付けを示す。

本章ではスターポリマーを鋳型とした金属内包ポリマーを設計した。金属内包スターポリマーは溶液中および固体状態で安定な単分子ナノ構造体であり、内包した金属のサイズは 3 ~ 4 nm 程度と非常に小さい量子ドットサイズであることがわかった。このことよりデンドリマーなどと比較して合成方法が簡便なスターポリマーが鋳型として有用であることが明らかとなり、スターポリマーの成分を変化させることで水および有機溶媒に可溶な金属－ポリマー複合体を設計できることを見出した。この結果は貴金属だけではなく、半導体や蛍光体などとポリマーとの複合体を構築でき、デバイスなど様々な応用展開が期待できる複合材料の設計が可能である。

Table 6-4 Characteristics of star-shaped PAA and star-block PMMA-*b*-PAA in dilute solution.

Sample	$10^{-6} \bar{M}_w^a$	f	PAA block ^b (mol %)	R_H^c (nm)
star-shaped PAA				
(SMA15) ₁₁₁ F	0.95	111	-	24.1
star-block PMMA- <i>b</i> -PAA				
(MA10) ₁₇₀ F	1.5	170	27.2	14.9

^a Determined by SLS.

^b Determined by ¹H-NMR.

^c Determined by DLS.

Table 6-5 Characteristics of star-silver composite and silver clusters within star-shaped PAA or star-block PMMA-*b*-PAA.

Sample	[COOH]/[Ag ⁺] (mol/mol)	^a R_H (nm)	λ_{max} (nm)	fwhm (nm)	^b average cluster size (nm)	standard deviation
star-shaped PAA						
(SMA15) ₁₁₁ F-Ag10	10	17.5	445	100	3.0	± 0.6
(SMA15) ₁₁₁ F-Ag20	20	17.0	480	250	3.8	± 1.0
star-block PMMA- <i>b</i> -PAA						
(MA10) ₁₇₀ F-Ag20	20	16.7	405	150	3.6	± 1.1

^a Determined by DLS.

^b Determined by TEM.

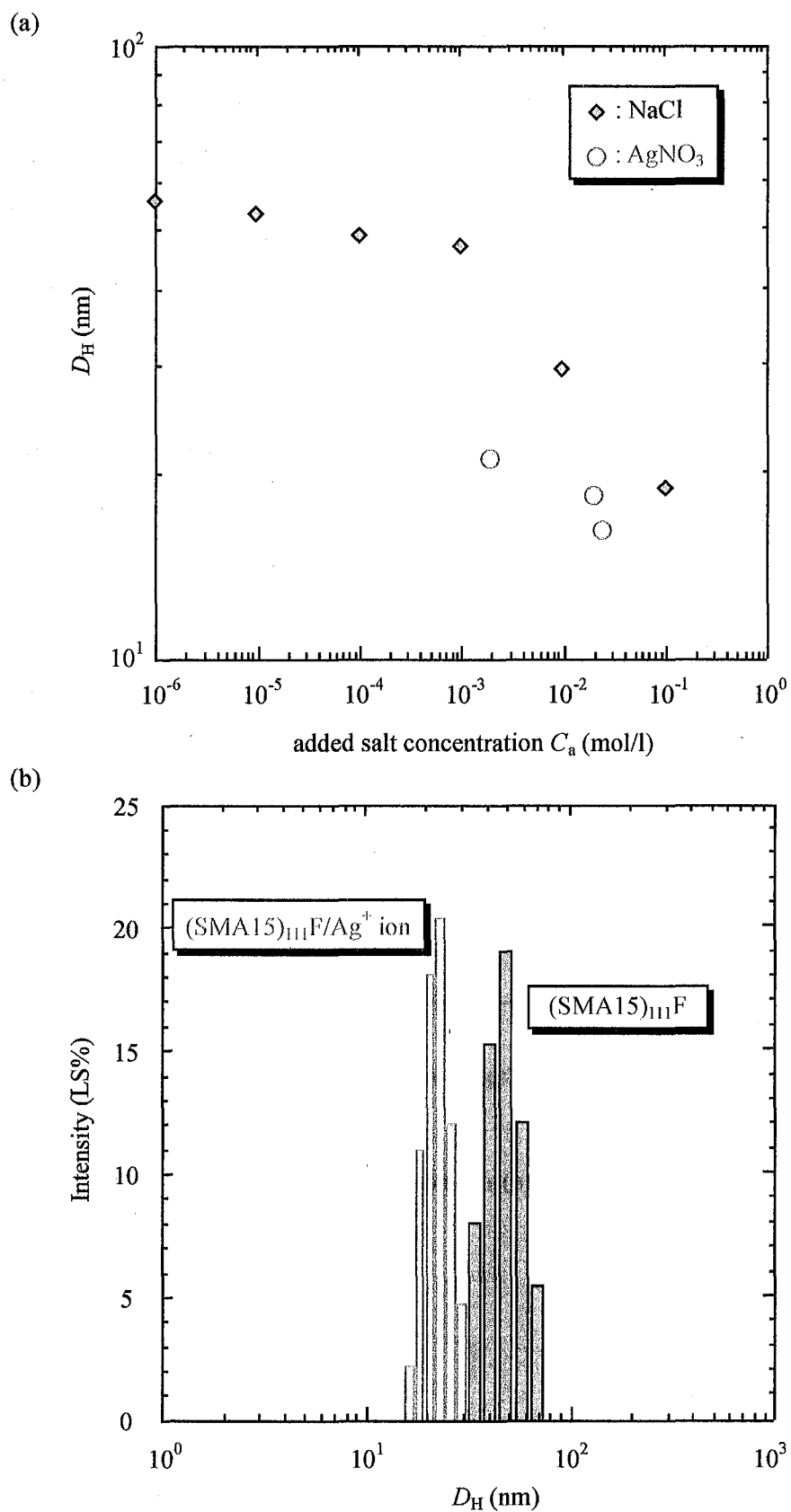


Fig. 6-3 (a) The plots of hydrodynamic diameter D_H as a function of added salt concentration C_a for (SMA15)_{III}F. (b) Size distribution of (SMA15)_{III}F and (SMA15)_{III}F/Ag⁺ ion.

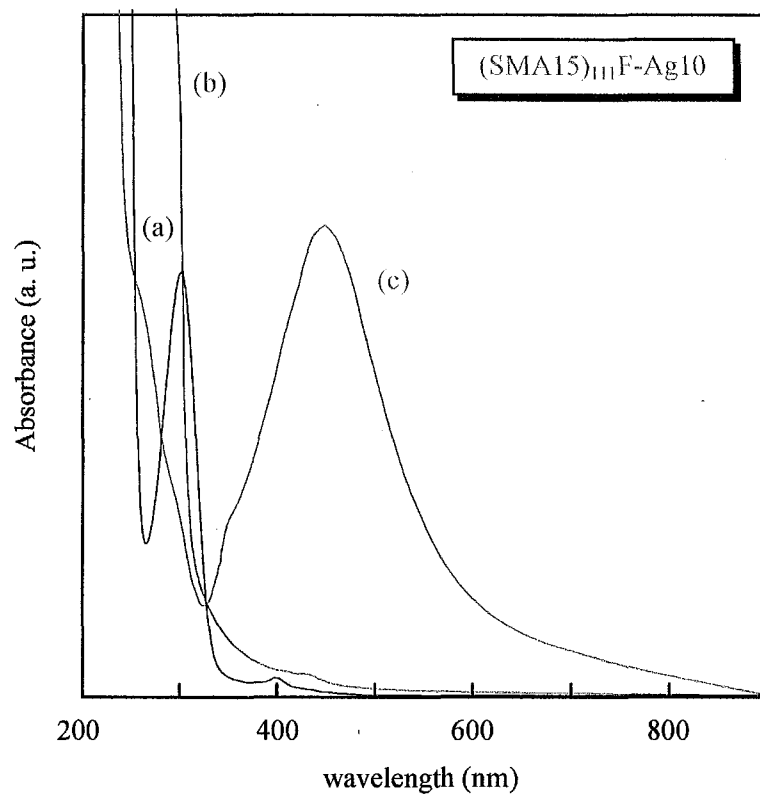


Fig. 6-4 UV-vis spectra of (a) AgNO_3 in aqueous solution, (b) $(\text{SMA15})_{\text{III}}\text{F}/\text{Ag}^+$ ion and (c) $(\text{SMA15})_{\text{III}}\text{F-Ag10}$.

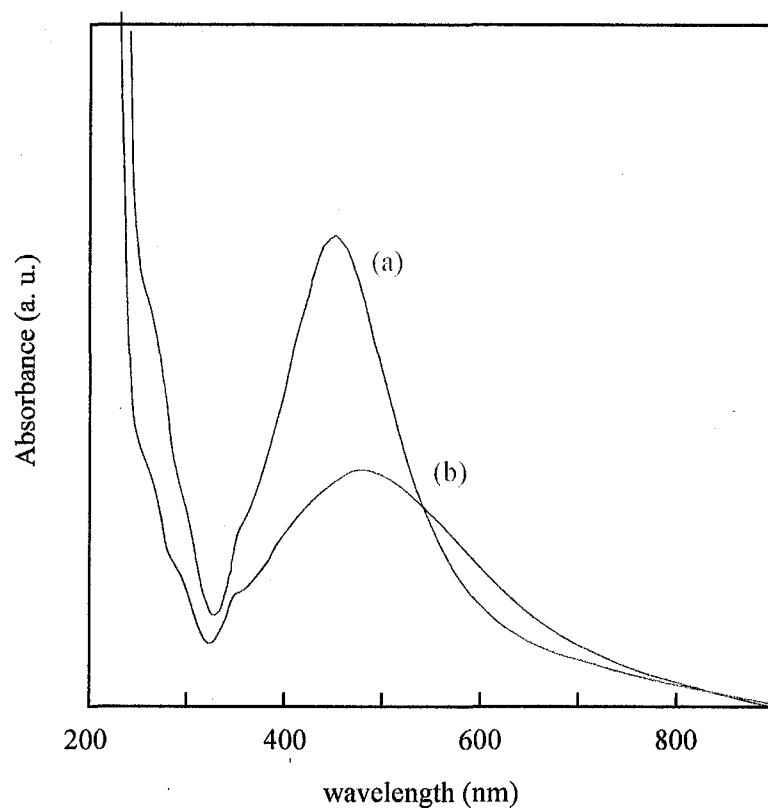
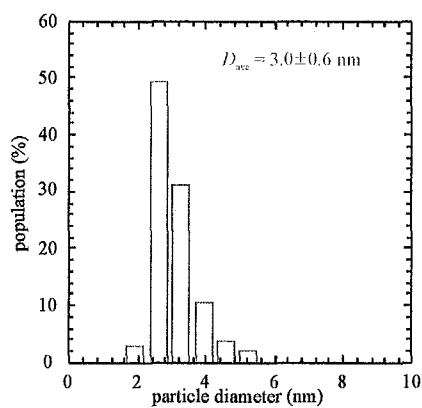
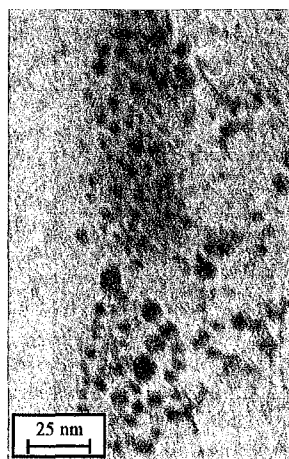


Fig. 6-5 UV-vis spectra of (SMA15)_{III}F/Ag clusters composite (a) (SMA15)_{III}F-Ag10 and (b) (SMA15)_{III}F-Ag20

(a)



(b)

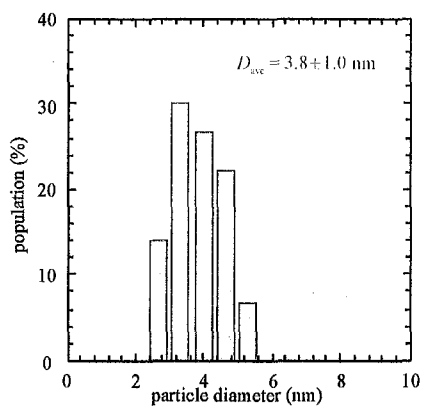
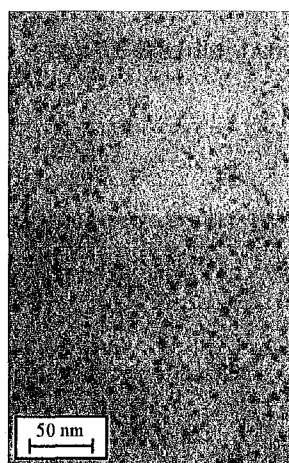


Fig. 6-6 TEM micrographs of (a) (SMA15)_{III}F-Ag10 and (b) (SMA15)_{III}F-Ag20. The histograms in the right-hand side of each micrograph show the particle distribution.

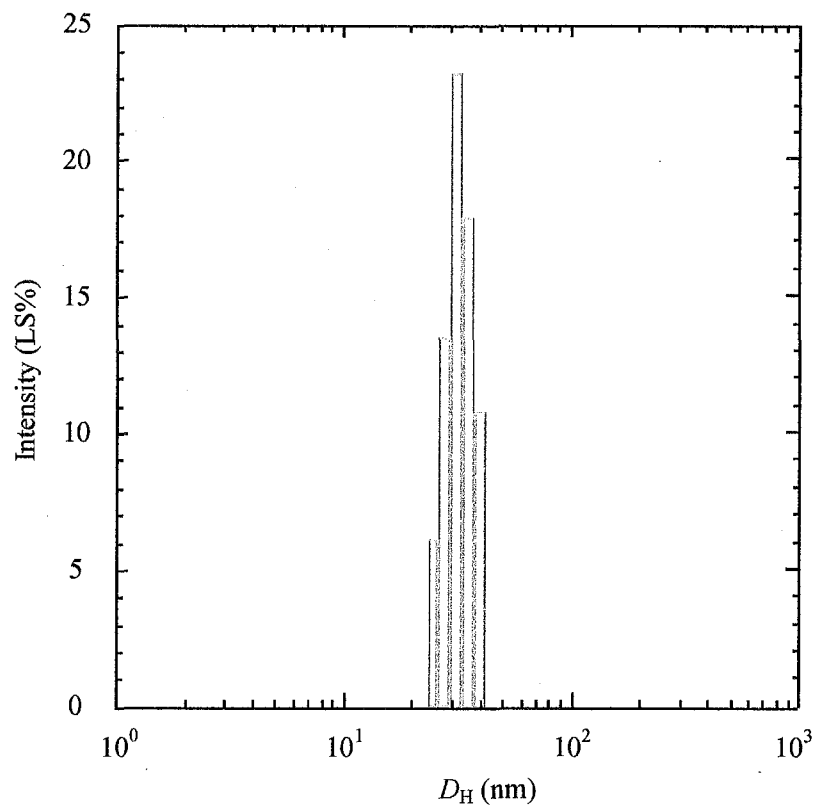


Fig. 6-7 Size distribution of (SMA15)₁₁₁F-Ag10 in aqueous solution.

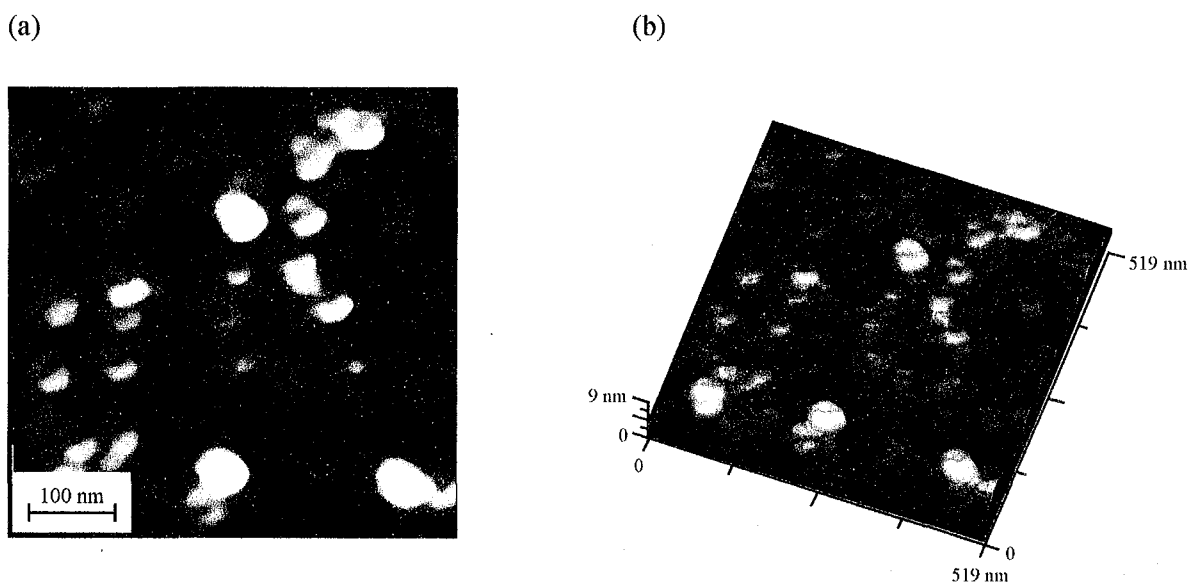


Fig. 6-8 AFM photographs of (SMA15)₁₁₁F-Ag10 on mica substrate.

(a) height contrast picture; (b) side view.

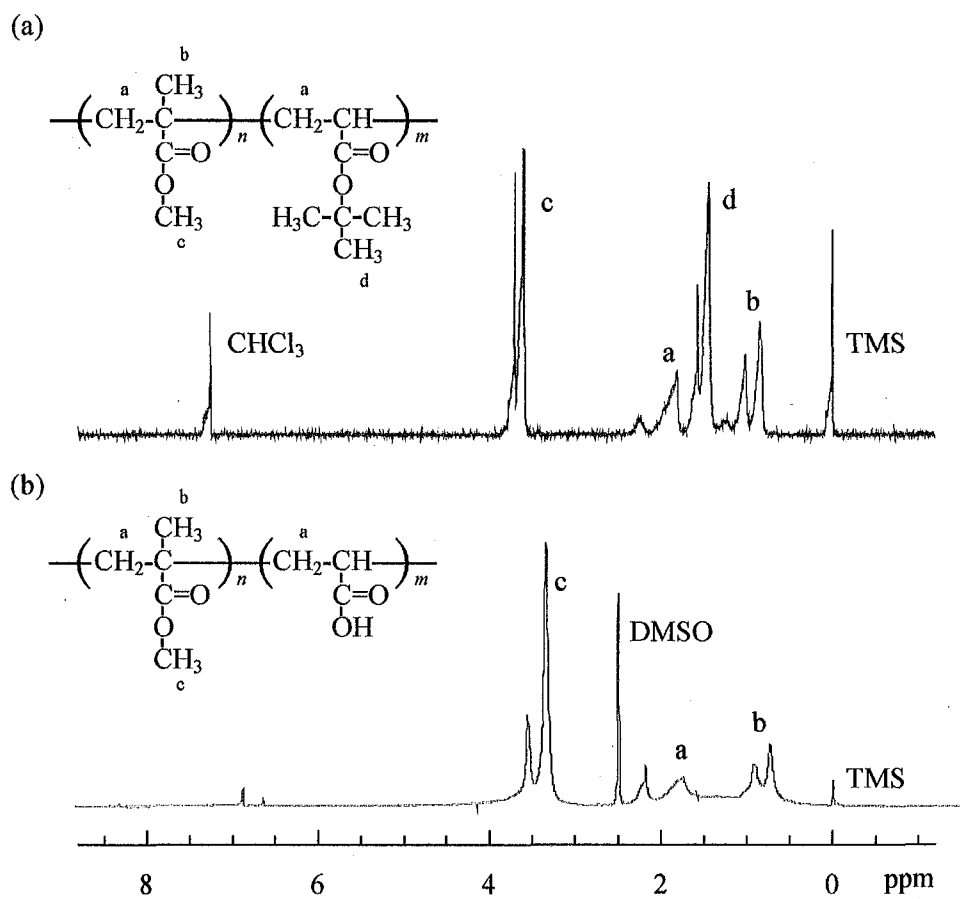


Fig. 6-9 ^1H -NMR spectra of (a) star-block PMMA-*b*-P(*t*BA) in CDCl_3 and (b) star-block PMMA-*b*-PAA in $\text{DMSO-}d_6$.

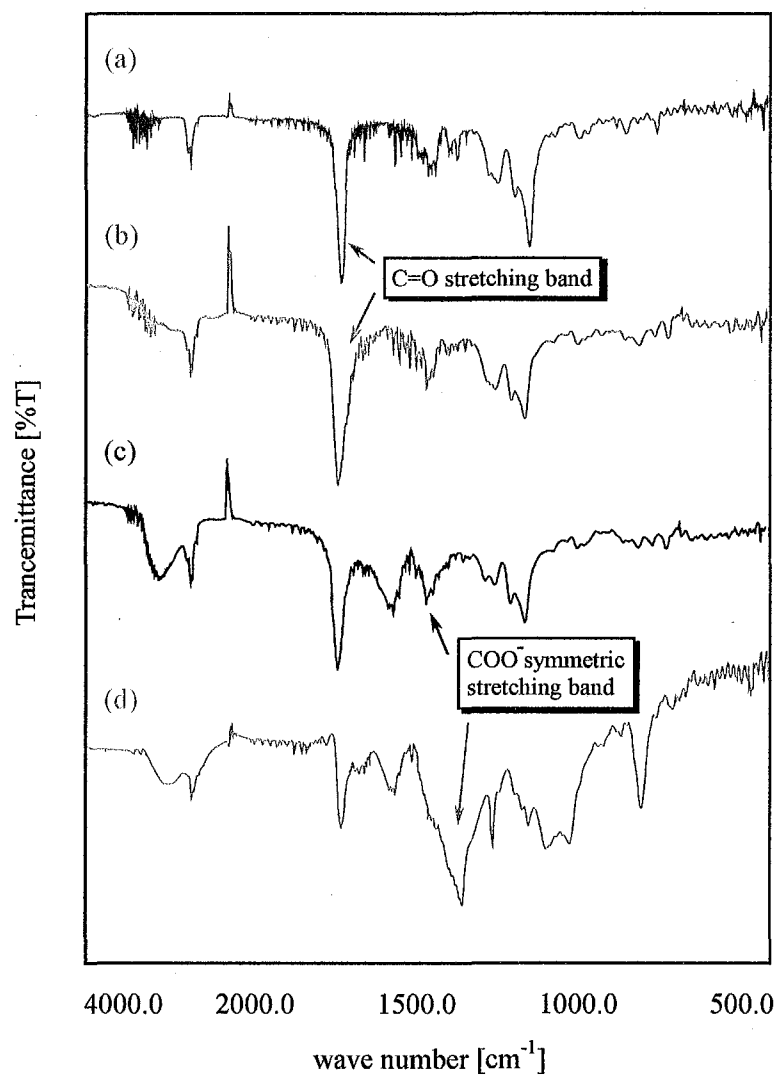


Fig. 6-10 FT-IR spectra of (a) (MB10)₁₇₀F (before hydrolysis), (b) (MA10)₁₇₀F (after hydrolysis), (c) (MA10)₁₇₀F/Ag⁺ ion (after introduction of Ag⁺ ions) and (d) (MA10)₁₇₀F-Ag₂₀ (after reduction).

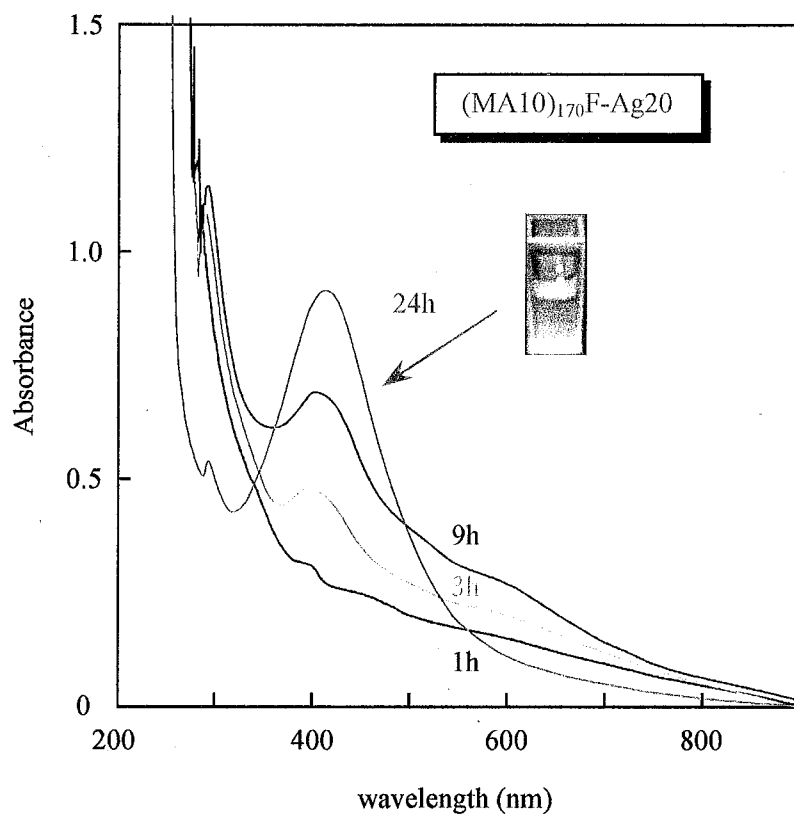


Fig. 6-11 The dependence of UV-vis spectra on the reduction time for $(MA10)_{170}F-Ag_{20}$.

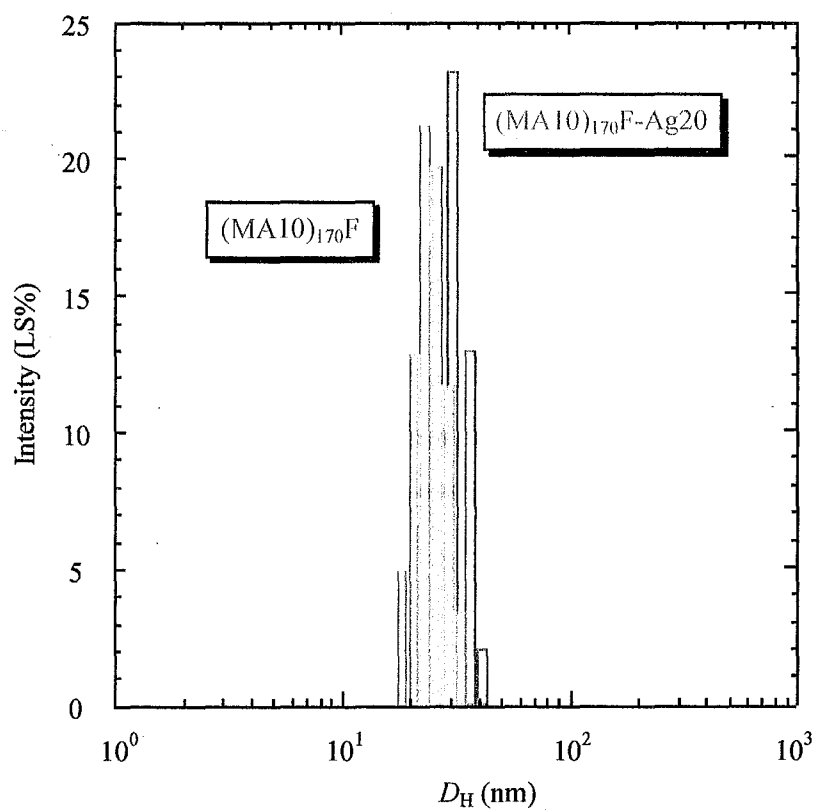


Fig. 6-12 Size distribution of $(MA10)_{170}F$ and $(MA10)_{170}F-Ag20$ in THF.

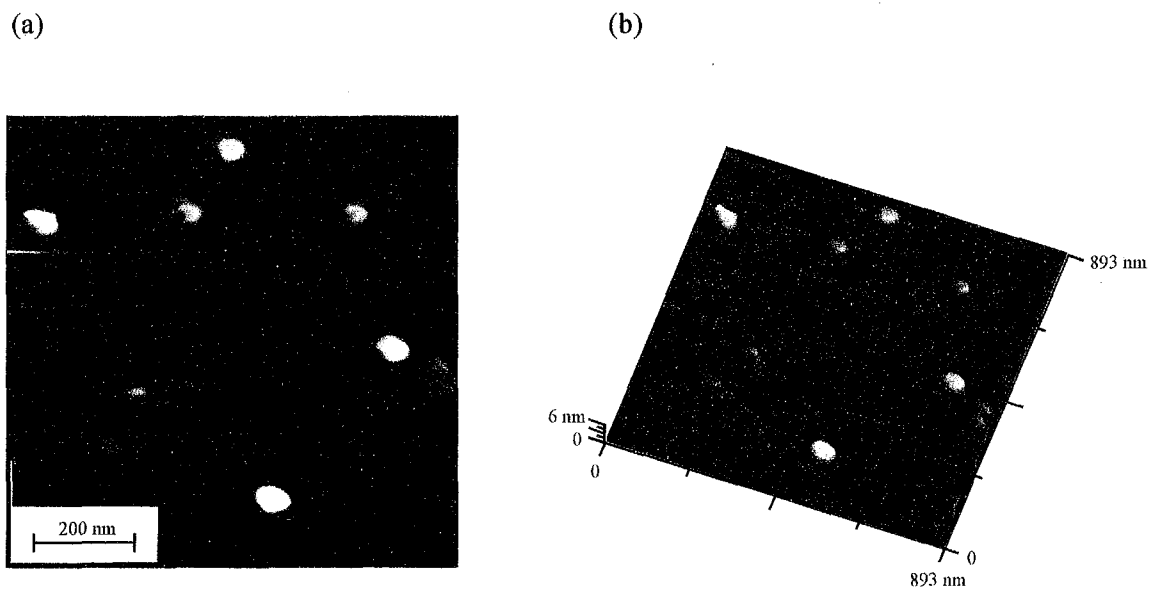


Fig. 6-13 AFM photographs of $(\text{MA10})_{170}\text{F-Ag20}$ on mica substrate.

(a) height contrast picture; (b) side view.

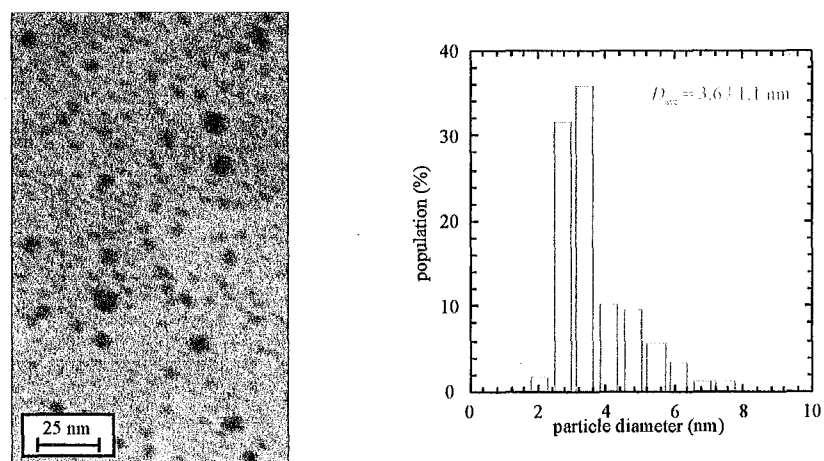


Fig. 6-14 TEM micrographs of $(\text{MA10})_{170}\text{F-Ag20}$.

The histogram in the right-hand side of the micrograph shows the particle distribution.

6-4 結論

本章では一成分からなるスターポリマーおよび二成分からなるスター・ブロック共重合体を金属内包の鑄型として用い、金属-ポリマー複合体の作製および特性付けをおこなった。以下に結論を述べる。

1. 鑄型となるスター・ブロック共重合体を ATRP 法により合成した。見かけの分子量分布が狭く、腕数を多数有するスター・ブロック共重合体が合成できた。光散乱測定より、粒径分布および組成分布が狭く、希薄溶液中において単分子挙動を示すことが明らかとなった。
2. スター型ポリアクリル酸を金属内包の鑄型として用いた場合、導入する銀イオンの量を変化することにより還元後の銀クラスターサイズおよびサイズ分布を制御できることが明らかとなった。また、光散乱測定および原子間力顕微鏡観察から、銀イオン還元後のスターポリマーは還元前と同様の球構造を維持しており、紫外・可視吸収スペクトル測定から銀クラスターがスターポリマー内部にトラップされていることがわかった。
3. スター・ブロック共重合体を鑄型として用いた場合、セグメント密度の高い内部ドメインに還元剤である水素化ホウ素ナトリウムが浸透しづらいため、還元反応速度が遅く得られた銀クラスターサイズ分布が広い結果となった。しかし、量子ドットサイズの銀クラスターがスター・ブロック共重合体の中にトラップされ、特に赤外分光測定から銀クラスターはカルボキシル基と強い相互作用があり、ポリアクリル酸ドメインに存在していることがわかった。
4. スターポリマーが金属を内包するための鑄型として有用であることが示された。特に、スターポリマーの成分を設計することにより、水や有機溶媒など様々な媒体に可溶な金属-ポリマー複合体を合成できることが明らかとなった。

参考文献

1. Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3706.
2. Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H.; Bawendi, M. G. *Science* **2000**, 290, 314.
3. Jensen, T. R.; Malinsky, M. D.; Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10549.
4. Quinn, B. M.; Liljeroth, P.; Ruiz, V.; Laaksonen, T.; Kontturi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6644.
5. Fan, H.; Yang, K.; Boye, D. M.; Sigmon, T.; Malloy, K. J.; Xu, H.; López, G. P.; Brinker, C. J. *Science* **2004**, 304, 567.
6. Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, 281, 1647.
7. Li, Y.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8938.
8. Wang, J.; Xu, D.; Kawde, A. -N.; Polsky, R. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 5576.
9. Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 257.
10. Shinojima, H.; Yumoto, J.; Uesugi, N.; Omi, S.; Asahara, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1519.
11. Petit, C.; Jain, T. K.; Billoudet, F.; Pileni, M. P. *Langmuir* **1994**, 10, 4446.
12. Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 195.
13. Crooks, R. M.; Lemon, B. I., III; Sun, L.; Yeung, L. K.; Zhao, M. *Top. Curr. Chem.* **2001**, 212, 81.
14. Braun, E.; Eichen, Y.; Sivan, U.; Ben-Yoseph, G. *Nature* **1998**, 391, 775.
15. Richter, J.; Seidel, R.; Kirsch, R.; Mertig, M.; Pompe, W.; Plaschke, J.; Schackert, H. K. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 507.
16. Minko, S.; Kiriy, A.; Gorodyska, G.; Stamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10192.
17. Djalali, R.; Li, S. Y.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2002**, 35, 4282.
18. Zhang, M.; Drechsler, M.; Müller, A. H. E. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 537.
19. Creighton, J. A.; Eaton, D. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3881.
20. Kawabata, A.; Kubo, R. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, 21, 1675.

第 7 章

リビングラジカル重合を基盤と したハイパーブランチポリマー群 の合成と格子構造形成

7-1 緒言

ハイパーブランチポリマーは単一の樹木構造を有するデンドリマーとともにデンドリティックポリマーとして位置づけられる高分岐ポリマーである。重合度が高い場合、デンドリティックポリマーは前章まで対象としてきたスターポリマーと類似して球状の構造を有する。また、分岐間鎖長はモノマー単位であり、中心から外側にむかってモノマー数が指数関数的に増加していくため表面付近は多数のセグメントが存在しており、ポリマー間のからみあいが欠如するという特徴をもつ。そのため、その内部構造の空間や粒子性に着目した研究が近年精力的におこなわれている。

一般にハイパーブランチポリマーは一分子中に二種類の置換基をもつ AB_2 型分子の自己縮合により合成される。Gunatillake ら¹のハイパーブランチポリアミドエステルの one-pot 合成法、Kim や Webster ら²による (3, 5-dibromophenyl) bromic acid の縮合反応による合成法をはじめとして、現在までにハイパーブランチポリマーの合成法に関して多数の報告例が提出されている。近年はリビング重合の進展により、Fréchet ら³のリビングカチオン重合、Hawker ら⁴の TEMPO を用いた系、Matyjaszewski ら⁵の原子移動ラジカル重合を用いた系など、縮合系ではなく付加系での重合法も報告されている。また、石津ら^{6,7}は光誘起により開裂しリビングラジカル重合性を示す N,N -ジエチルジチオカルバメート基を有するスチレンまたはメタクリレートモノマーを自己ラジカル付加反応によりハイパーブランチポリマーを合成する方法を確立している。この手法で合成されたハイパーブランチポリマーは希薄溶液中において剛体球挙動を示し、その形状は異方性のない球状の粒子であることが見出されている。

一方、デンドリティックポリマーの内部構造に関しては大部分がデンドリマーに関する報告例である。小角 X 線散乱 (SAXS) や小角中性子散乱 (SANS) などを用いて、内部構造に関して様々なモデルとのフィッティングによりその構造やセグメント密度分布などを同定する研究⁸⁻¹⁰、末端基の存在位置やデンドロン間の相分離などシミュレーションを用いた研究などが報告されている。¹¹⁻¹⁴これらの研究結果からデンドリマーは模式図でかけられるような中心に空間をもち、表面は末端基で密集している構造ではなく、表面付近のセグメントが中心の内部空間を埋めようとする (back folding) ため、中心付近にセグメント密度の極大値をもつ構造であると推定されている。他方、希薄溶液中におけるデンドリマーの構造とは異なり、濃厚溶液中での構造および格子構造形成に関する研究報告例は数少ない。ポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーに荷電を導入したイオン性デンドリマーの水溶液中での構造^{15,16}あるいはポリプロピレンイミンデンドリマーの濃厚溶液中での構造に関する研究¹⁷が報告されているが、系統的な格子構造に関する報告例は皆無である。

そこで本研究では N,N -ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン (inimer) の光誘起自己ラジカル付加によりハイパーブランチポリマーを合成した。また、表面に存在するジチオカルバメート基を開始剤としてメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸 *tert* ブチルをグラフト重合することによりスター・ハイパーブランチポリマーを合成した。これらポリマーの希薄溶液中での構造特性を明らかにするとともに、その構造特性と溶液中での格子構造形成との相関について光散乱、小角 X 線散乱、原子間力顕微鏡を用いて解析をおこなった。

7-2 実験

7-2-1 試料

(a) 溶媒 (アセトン、ベンゼン)

反応溶媒として用いたアセトン、重合溶媒として用いたベンゼンは市販一級のをそのまま用いた。

(b) *p*-クロロメチルスチレン

inimer の合成に用いる *p*-クロロメチルスチレンは市販のをそのまま用いた。

(c) *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物

inimer の合成に用いる *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物は市販特級のをそのまま用いた。

(d) モノマー (メタクリル酸メチル、メタクリル酸 *tert* ブチル)

メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸 *tert* ブチルは真空蒸留することで禁止剤を取り除き、重合に用いた。

(e) テトラエチルチウラムジスルフィド

反応制御のために用いたテトラエチルチウラムジスルフィド (TD) は市販一級のをそのまま用いた。

(f) 光散乱用テトラヒドロフラン

光散乱測定に用いる THF は、市販一級 THF をカルシウムハイドライド (CaH_2) で攪拌脱水し、真空蒸留で精製した。さらに Millipore membrane filter (0.2 μm) を用いて光学精製したものをを用いた。

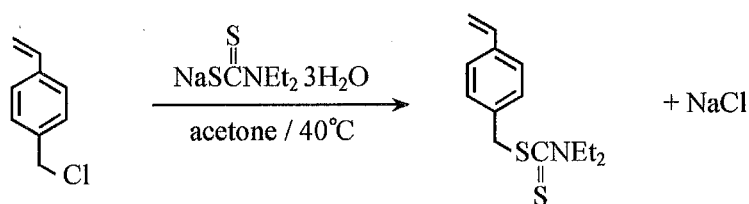
(g) 光散乱用 *m*-キシレン

ポリメタクリル酸メチルに対して Θ 溶媒である *m*-キシレンは、市販特級のを Millipore membrane filter (0.2 μm) を用いて光学精製したものをを用いた。

7-2-2 *N,N*-ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン (inimer) の合成

(a) *N,N*-ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン (inimer) の合成

inimer の合成は既報¹⁸に従い Scheme 7-1 に示したようにおこなった。*p*-クロロメチルスチレンと *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物をアセトン中、40℃ で 10 時間ほど反応させる。このとき、反応生成物は光誘起性なので露光に注意して暗所において反応させる。反応後の溶液中に沈殿した塩化ナトリウムを濾過により除去し、さらに水-メチレンクロライド系において分液により微量の塩化ナトリウムや未反応物である *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物を有機層から取り除く。有機層から inimer を再結晶させることにより精製 inimer とし、真空乾燥させた。得られた inimer は冷蔵庫で保管した。



Scheme 7-1 Preparation of (*N,N*-diethylaminodithiocarbamoyl)-methylstyrene.

(b) inimer の特性付け

得られた inimer の構造確認および精製度は ¹H-NMR (JEOL GSX-500NMR spectrometer) を用いて以下に示す各プロトンシグナルの積分値比より解析した。

a = 5.68 – 5.74 and 5.20 – 5.24 (ppm) (2H, CH₂ =)

b = 6.60 – 6.75 (ppm) (1H, = CH – Ar)

c = 7.20 – 7.30 (ppm) (4H, Ar – H)

d = 4.50 (ppm) (2H, Ar – CH₂ – S)

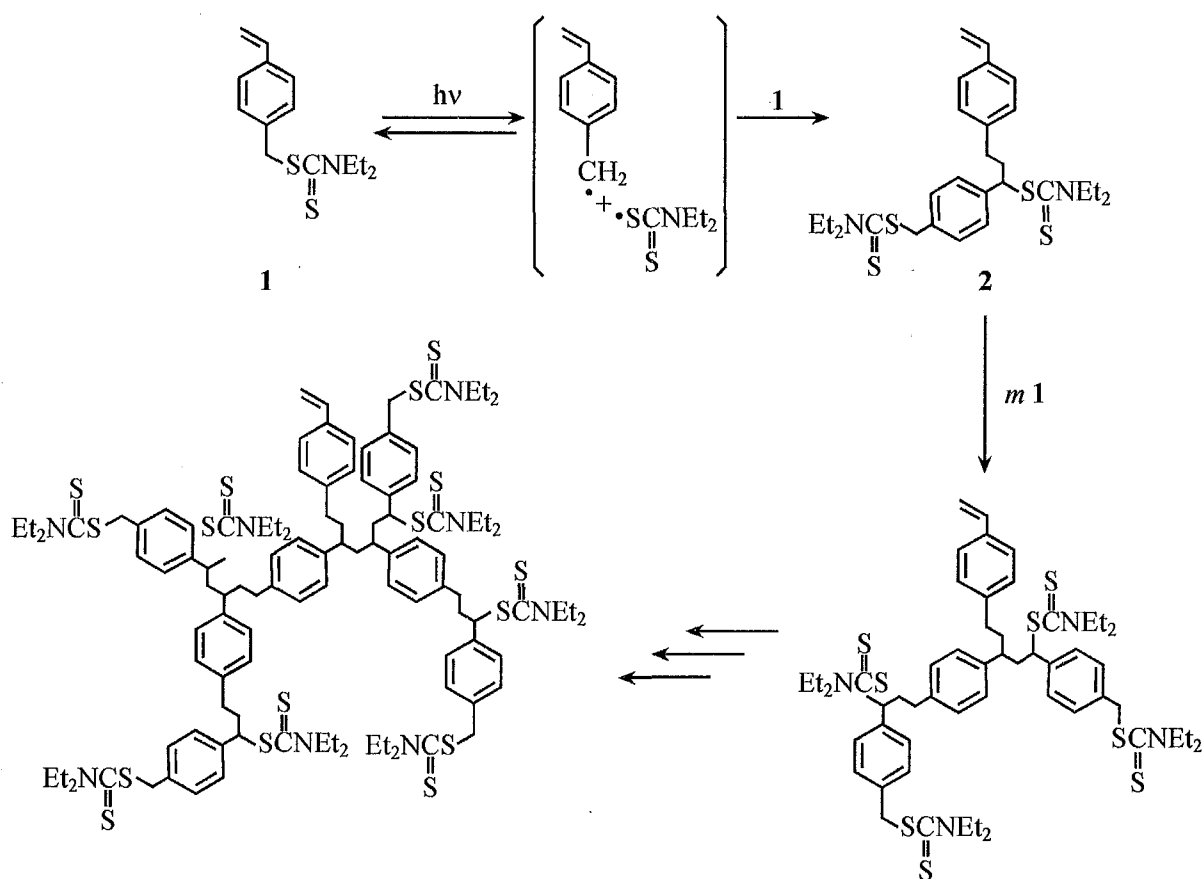
e = 3.68 – 3.75 and 4.00 – 4.10 (ppm) (4H, - N(CH₂ – CH₃)₂)

f = 1.25 – 1.30 (ppm) (6H, - N(CH₂ – CH₃)₂)

7-2-3 ハイパーブランチポリマーの合成

(a) ハイパーブランチポリマーの合成

前項により合成した inimer の単独光重合によりハイパーブランチポリマーを合成した。合成スキームを以下の Scheme 7-2 に示す。実験手段は次の方法でおこなった。ガラスアンプル中に所定量の inimer とベンゼンおよび攪拌子を入れ、系内を真空にして溶封する。このアンプルを紫外線照射装置 (ウシオ電機製 SX-UID250H 高圧水銀ランプ UV 照射距離: 20 cm) を用いて攪拌子を回しながら室温で UV 照射することにより、光誘起自己ラジカル付加反応によりハイパーブランチポリマーを合成した。反応後は *n*-ヘキサンを沈殿剤として沈殿精製をおこない、真空乾燥させた。得られたハイパーブランチポリマーは暗所で保存した。



Scheme 7-2 Synthetic scheme of hyperbranched polystyrene.

(b) ハイパーブランチポリマーの特性付け

合成により得られたハイパーブランチポリマーは TOSOH 製 HLS-8120 型高速液体クロマトグラフィー (GPC; カラム: GMH_{XL} × 2・G3000H_{XL} × 1、溶媒: THF、温度: 40℃、流速: 1.0 mL/min) 測定をおこない、見かけの分子量分布を標準ポリスチレン換算により求めた。

7-2-4 ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性

合成したハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性は光散乱測定と小角 X 線散乱 (SAXS) により解析した。静的光散乱 (SLS) より重量平均分子量 M_w 、動的光散乱 (DLS) より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式から得られる、流体力学的半径 R_H を求め、SAXS 測定より慣性半径 R_G を算出した。SLS の測定は溶媒に光学精製 THF ($n_D^{25} = 1.40$, $\eta^{25} = 0.456$ cp)、25°C 下で測定をおこない、測定した散乱角は 30° ~ 150° で 5° 間隔で測定をおこなった。屈折率増分は $dn/dc = 0.274$ mL/g を用いた。DLS の測定は同様に THF 中、25°C 下で測定をおこなった。解析は第 2 章 2-2-6 (a) Zimm plot 法、(b) Cumulant 法 に記した方法でおこなった。

本章で合成したハイパーブランチポリマーの慣性半径は極めて小さいため SAXS 測定により算出した。SAXS 測定は第 2 章 2-2-7 に記したものと同様の測定装置を用いておこなった。測定にはカメラ長: 58 mm (ポリエチレン強度測定)、384 mm (サンプル測定) で 15 分 (ポリエチレン強度測定) および 2 時間 (サンプル測定) X 線照射をおこなった。測定は空の雲母板セル (厚さ: 2 mm) でバックグラウンド測定をおこなった後、各サンプル溶液 (1 wt%) を入れて 2 時間照射して測定した。また、測定の前後でポリエチレンフィルムを用いて入射光の強度測定をおこない (15 分間照射)、強度の補正をした。得られたデータは以下に示す Guinier plot 法よりハイパーブランチポリマーの慣性半径 R_G を算出した。

無秩序に配向している任意の形状の粒子に対して、形状因子 $P(q)$ は一般に次式で表される。

$$P^{-1}(q) = \left(1 + \frac{\langle R_G^2 \rangle \cdot q^2}{3} + \dots \right) \quad (7-1)$$

$qR_G < 1$ (Guinier 領域) では散乱関数が粒子の形状に依存せず、式(7-1)が次式で表される。

$$P(q) = \exp \left(-\frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} \cdot q^2 \right) \quad (7-2)$$

測定で得られる散乱強度 $I(q)$ は $P(q)$ と構造因子 $S(q)$ との積で表されるが、希薄溶液系で測定した場合分子間干渉が無視できるため $S(q) = 1$ と近似することができる。したがって、次式で示すように $\ln I(q)$ を q^2 に対してプロットした時の初期勾配より慣性半径 R_G を算出することができる。

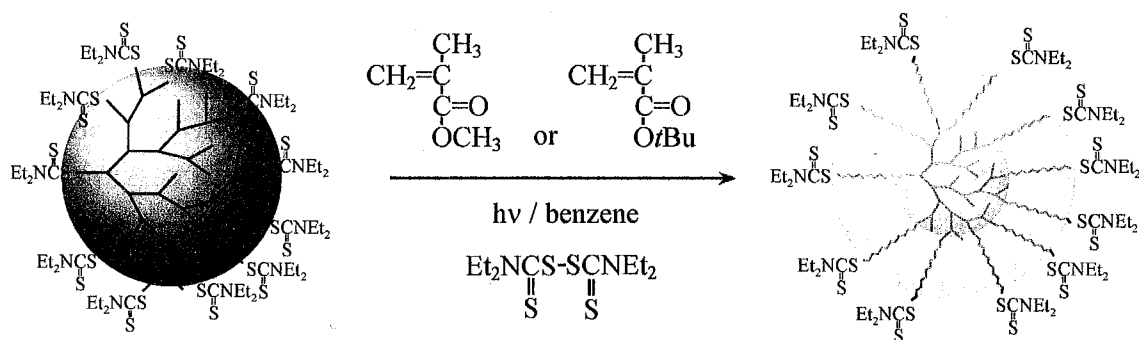
$$\ln I(q) = \text{const.} + \left(-\frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} \cdot q^2 \right) \quad (7-3)$$

7-2-5 スター・ハイパーブランチポリマーの合成

(a) スター・ハイパーブランチポリマーの合成

前々項により合成したハイパーブランチポリマーをマクロ開始剤とし、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸 *tert* ブチルをグラフト重合させることによりスター・ハイパーブランチポリマーを合成した。合成スキームを以下の Scheme 7-3 に示す。

実験手段は次の方法でおこなった。ガラスアンプル中にマクロ開始剤であるハイパーブランチポリマー、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸 *tert* ブチル、テトラエチルチウラムジスルフィド、ベンゼンおよび攪拌子を入れ、系内を真空にして溶封する。このアンプルを紫外線照射装置を用いて攪拌子を回しながら氷浴中で UV 照射することにより、スター・ハイパーブランチポリマーを合成した。反応後はメタノールを沈殿剤として沈殿精製をおこない、真空乾燥させた。得られたスター・ハイパーブランチポリマーは暗所で保存した。



Scheme 7-3 Synthetic scheme of star-hyperbranched polymer.

(b) スター・ハイパーブランチポリマーの特性付け

合成により得られたスター・ハイパーブランチポリマーは TOSOH 製 HLS-8120 型高速液体クロマトグラフィー (GPC; カラム: $\text{GMH}_{\text{XL}} \times 2 \cdot \text{G3000H}_{\text{XL}} \times 1$, 溶媒: THF、温度: 40°C 、流速: 1.0 mL/min) 測定をおこない、見かけの分子量分布を標準ポリスチレン換算により求めた。

7-2-6 スター・ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性

合成したスター・ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性は光散乱測定により解析した。SLS 測定より重量平均分子量 M_w および慣性半径 R_G を、動的光散乱 (DLS) より並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式から得られる、流体力学的半径 R_H を求めた。SLS の測定は溶媒に光学精製 THF ($n_D^{25} = 1.40$, $\eta^{25} = 0.456$ cp)、25°C 下で測定をおこない、測定した散乱角は 30° ~ 150°で 5°間隔で測定をおこなった。屈折率増分はそれぞれのサンプルについて測定して得た値を用いた。DLS の測定は THF および *m*-キシレン中、25°C 下で測定をおこなった。解析は第 2 章 2-2-6 (a) Zimm plot 法、(b) Cumulant 法 に記した方法でおこなった。

7-2-7 ハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーの形態観察

合成したハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーの固体状態での分子形態を原子間力顕微鏡 (AFM; JEOL 製 JSPM-4210) により観察した。非常に希薄なクロロホルム溶液を調製し、mica 基板上にスピナーコーティングしてサンプル調製をした。測定モードは AC モード、シリコンカンチレバー (バネ定数: 0.65 N/m、共振周波数: 40 kHz、先端曲率半径: 10 nm) でおこなった。

スター・ハイパーブランチポリマーについては透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製 JEM-200 CX) を用いても形態観察した。非常に希薄なクロロホルム溶液を調製し、カーボン膜を被膜した銅メッシュ上にキャストして一日乾燥した。さらに四酸化ルテニウム (RuO_4) 蒸気でポリスチレン部分を 15 分間染色して観察した。

7-2-8 ハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーの格子構造形成

ハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーが形成する溶液中の構造に関して SAXS 測定をおこなった。測定は THF または *m*-キシレン溶液をキャピラリー ($\phi = 2.0$ mm) に封管し、2 時間 X 線を照射した。測定装置は第 2 章 2-2-7 に記したものと同様の装置を用いた。

7-3 結果と考察

7-3-1 *N,N*-ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン (inimer) の合成

p-クロロメチルスチレンと *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物とをアセトン中で反応させることにより inimer を合成した。再結晶をすることにより白色粉末の精製 inimer を得た。ここで、inimer の精製度を $^1\text{H-NMR}$ 測定によりおこなった。Fig. 3-1 に出発物質である *p*-クロロメチルスチレンと精製 inimer の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。ビニル基プロトン $\delta = 5.68 - 5.74, 5.20 - 5.24, 7.20 - 7.30$ ppm、ベンゼン環プロトン $\delta = 6.60 - 6.75$ ppm、ベンジルプロトン $\delta = 4.50$ ppm は *p*-クロロメチルスチレンと同様のプロトンシグナルであるのに対し、inimer では新たにジチオカルバメート基のメチレンプロトン $\delta = 3.68 - 3.75, 4.00 - 4.10$ ppm、メチルプロトン $\delta = 1.25 - 1.30$ ppm が観測された。これら a:b:c:d:e:f のプロトンシグナルの積分値比が 2:1:4:2:4:6 となることから 100% 精製 inimer が合成できたことがわかる。

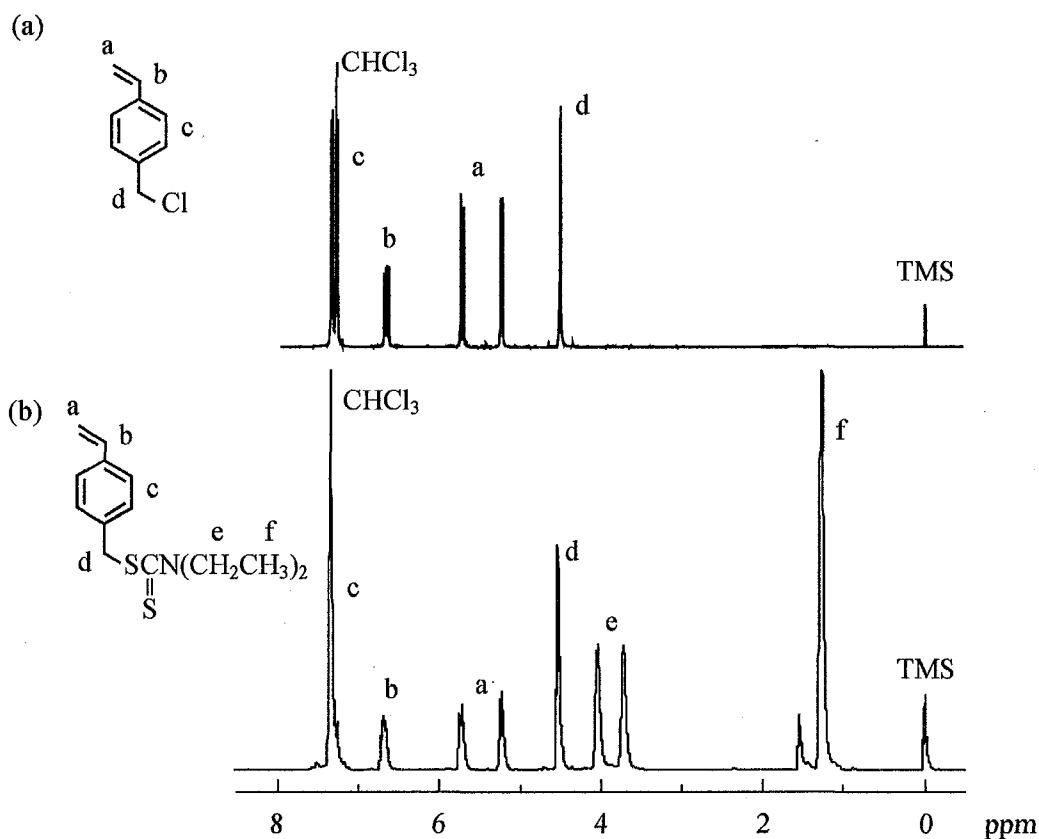


Fig. 3-1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) *p*-chloromethyl styrene and (b) inimer.

7-3-2 ハイパーブランチポリマーの合成

本章では Scheme 7-2 に示したように光誘起による inimer の自己ラジカル付加反応によりハイパーブランチポリマーを合成した。この重合方法は inimer 分子中に、光誘起により開裂しリビングラジカル重合の開始剤となるジチオカルバメート基と重合性基であるスチレン部位の二つの機能基を有する構造が重要なキーとなっている。すなわち、光照射により inimer **1** は活性なベンジルラジカルと不活性なジチオカルバメートラジカルに開裂する。活性なベンジルラジカルは他分子のビニル基に付加反応して二量体 **2** を形成する。この二量体 **2** は二つの開始剤部位と一つの重合性基をもつ AB₂ 型のモノマーに相当する。この反応が繰り返しおこなわれていくことによりハイパーブランチポリマーが合成される。

反応は重合中の分子内環化を抑制するため inimer の仕込み濃度を 50 wt% とし、紫外線照射時間を 4 時間、6 時間および 8 時間と変化させておこなった。いずれのサンプルも反応中においてゲル化や不溶物は観察されなかった。また、反応時間が長くなるほど重合度が高くなり、GPC プロファイルのピークの位置が高分子量側へシフトしていることがわかった。代表的なサンプル (HPS2) の GPC プロファイルを Fig. 7-2 に示す。GPC プロファイルは二峰性のピークを示し、見かけの分子量分布 M_w/M_n も 3~4 程度の値とかなり広い結果となった。この結果は重合反応中においてハイパーブランチポリマー同士の分子間でのカップリング反応が起きていることを示唆していると考えられる。

合成したハイパーブランチポリマーは非常に分子量分布が広いとため、THF - ヘキサン系での沈殿分別法により高分子量側のみを分取し、分子量分布を狭めた。分取したハイパーブランチポリマーの構造について考察するために測定した ¹H-NMR スペクトルの結果を Fig. 7-3 に示す。ベンゼン環のプロトン $\delta = 6.2 \sim 7.3$ ppm、ジチオカルバメート基のメチレンプロトン $\delta = 3.50 - 3.75, 3.95 - 4.10$ ppm、メチルプロトン $\delta = 1.15 - 1.30$ ppm のプロトンシグナルの積分値が 1:1:1.5 となっていることから表面付近にジチオカルバメート基はほぼ 100 % 残存していることがわかる。この結果は表面に多数の開始剤が存在していることを示唆しており、モノマーをグラフト重合することによりスター・ハイパーブランチポリマーへと誘導することができる。

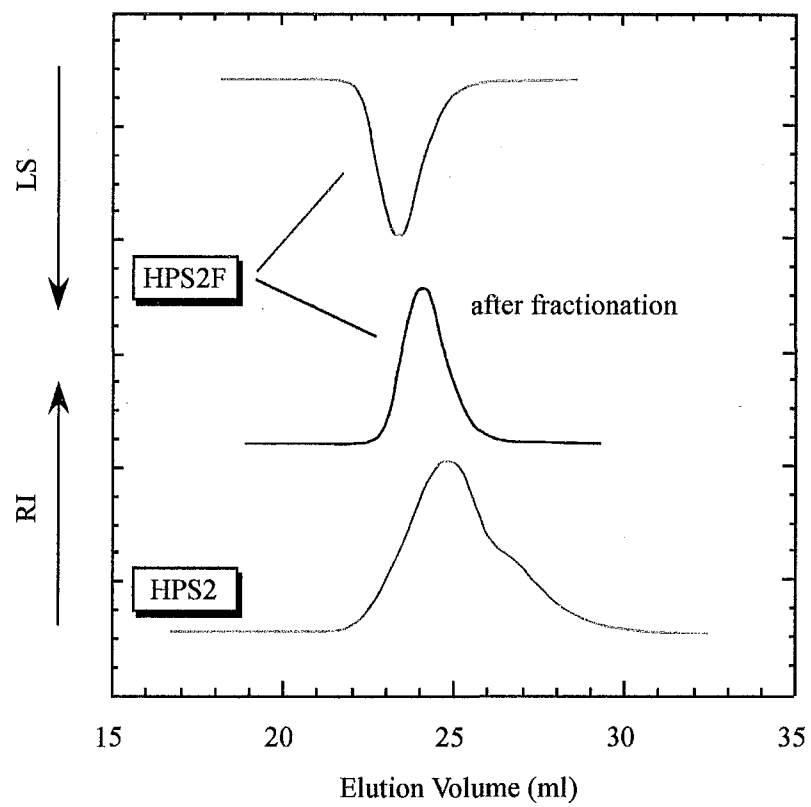


Fig. 7-2 GPC profiles of hyperbranched polystyrene HPS2.

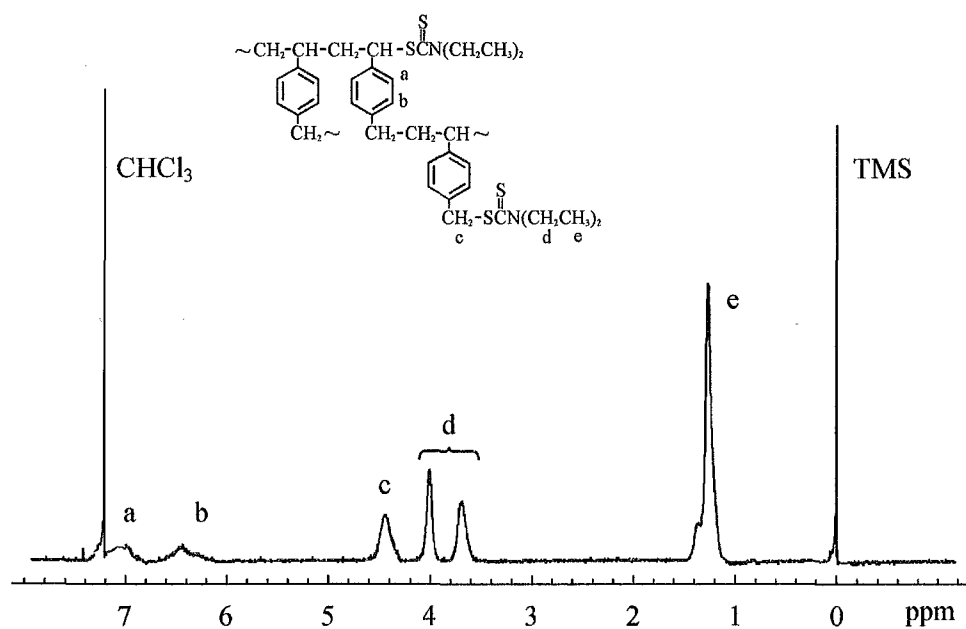


Fig. 7-3 ^1H -NMR spectrum of hyperbranched polystyrene HPS2F.

7-3-3 ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性

ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性を調べるために、沈殿分別法により見かけの分子量分布を狭め、光散乱測定、小角X線散乱測定により解析をおこなった。静的光散乱による Zimm plot 解析により求まる重量平均分子量 M_w 、動的光散乱により並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式より得られる流体力学的半径 R_H を求めた。また、小角 X 線散乱測定による Guinier's plot 解析により慣性半径 R_G を求めた。Fig. 7-4 に代表的なサンプルである HPS1F の Zimm plot を、Fig. 7-5 に HPS1F および HPS3F の Guinier's plot をそれぞれ示す。また、ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性を Table 7-1 に示す。

希薄溶液中におけるハイパーブランチポリマーの単分子安定性について考察するために、各濃度における見かけの拡散係数 $D(c)$ をポリマー濃度 c に対してプロットしたものを Fig. 7-6 に示す。この図で示した HPS3F は見かけの拡散係数に濃度依存性がみられないことがわかった。一方、ヒストグラムで表される粒径分布 (Fig. 7-7) から合成したハイパーブランチポリマーは単一の拡散モードを有し、単分散な粒径であることがわかった。以上の結果から、希薄溶液中において会合や凝集挙動がなく、粒径の分布の狭いナノ粒子として存在していることがわかった。

次に良溶媒中でのハイパーブランチポリマーの幾何形態について DLS 測定から考察する。溶液中において粒子が異方性のある棒状もしくは楕円状の場合、 $q R_H < 1$ の領域において拡散係数に角度依存性をもつようになる。すなわち、式(7-4)で表されるように見かけの拡散係数 $D(c)$ が散乱ベクトル q に依存した値をとる。

$$D(c) = (\Gamma_e q^{-2})_{q \rightarrow 0} \quad (7-4)$$

測定角度を $75^\circ \sim 120^\circ$ で 15° 間隔で変化させておこない、キュムラント解析により得られた一次キュムラント定数 Γ_e と散乱ベクトル q の積 $\Gamma_e q^2$ を q^2 に対してプロットした図を Fig. 7-8 に示す。このプロット図より HPS3F は角度依存性が見られないことから、ハイパーブランチポリマーの分子形状は幾何学的に等方性の粒子であることがわかる。

さらに固体状態での分子形態について AFM 測定により観察した。クロロホルム溶液 0.05 wt% を mica 基板上にキャストしてサンプル調製をした。大気中でのタッピングモードで測定をおこなった HPS3F の topography 像を Fig. 7-9 に示す。この図から球状のハイパーブランチポリマーが分散していることがわかる。また、粒子の直径は Fig. 7-9 (a) および (b) から $20 \sim 25$ nm と見積もることができるが、光散乱測定から算出した流体力学的直径 18.6 nm と比較するとやや大きい値を示している。しかし、測定時に用いたカンチレバーの曲率半径 10 nm を考慮に入れると実際の粒径より大きめに測定されるので、ほぼ光散乱測定の結果と AFM 観察の結果が同値であることがわかる。一方、高さ方向については約 5 nm 程度とつぶれた状態となっていることがわかる (Fig. 7-9 (c))。このことはハイパーブランチポリマーの内部はモノマーで密となっている構造ではなく、溶媒の入ることのできる空間が存在するため、乾燥下においては多少つぶれた構造が観察されると説明できる。

ハイパーブランチポリマーの内部構造に関して考察する。慣性半径と流体力学的半径の比 (R_G/R_H) は内部セグメント密度を表す指標となる。本章で合成したハイパーブランチポリマーは R_G/R_H 値が $1.00 \sim 0.74$ という値をとり、単一密度からなる剛体球の値 (0.775) に非常に近い値を示すことがわかった。これは第3章において解析をしたスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチル (腕数: $25 \sim 142$, R_G/R_H : $1.22 \sim 1.15$) と比較すると非常に小さい値をとっていることがわかる。つまりハイパーブランチポリマーは高分岐なスターポリマーと比べて内部セグメント密度が高く、

粒子表面付近は非素抜けな構造を有していると結論付けられる。しかし、上記の AFM 観察においても述べたように、乾燥下においては粒子の形態を保持できずにつぶれる構造をとることから、ハイパーブランチポリマーの内部構造はモノマーにより密に構成されているのではなく、若干の空間が存在すると結論付けられる。

Table 7-1 Characteristics of hyperbranched polystyrenes in THF.

Sample	irradiation time (h)	$10^{-4} \bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^b$	R_G (nm) ^a	R_H (nm) ^c	R_G/R_H
HPS1F	4	7.4	1.82	3.7	4.1	0.90
HPS2F	6	8.0	1.37	6.6	6.6	1.00
HPS3F	8	12.4	2.45	6.9	9.3	0.74

^a Determined by SLS in THF.

^b Determined by GPC using standard PSt calibration.

^c Determined by DLS in THF.

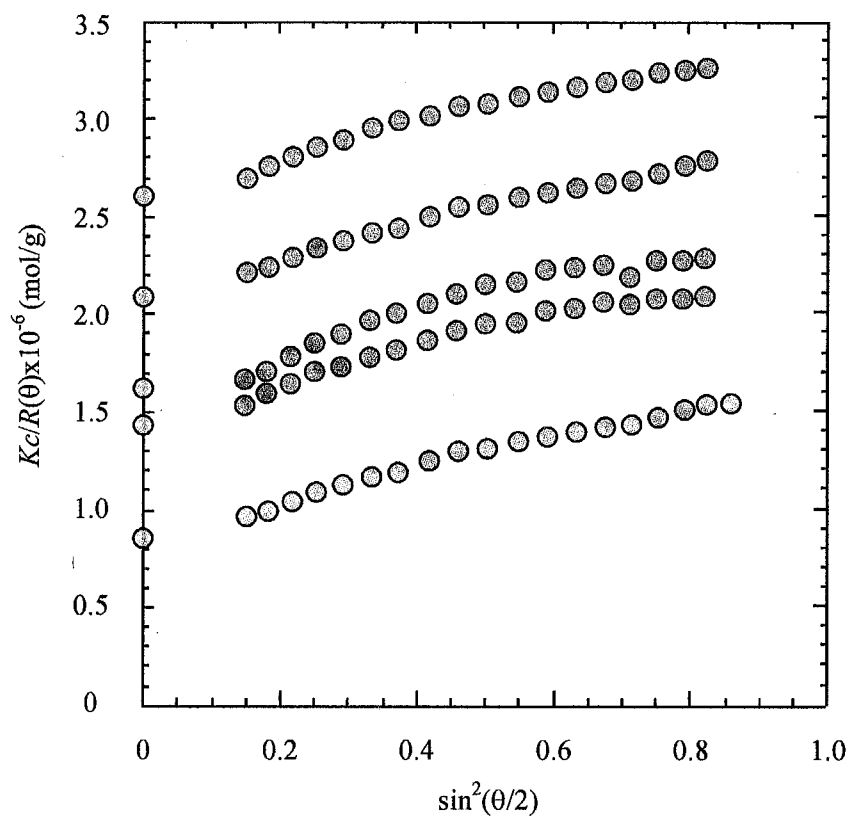


Fig. 7-4 Zimm plot of hyperbranched polystyrene HPS1F in THF.

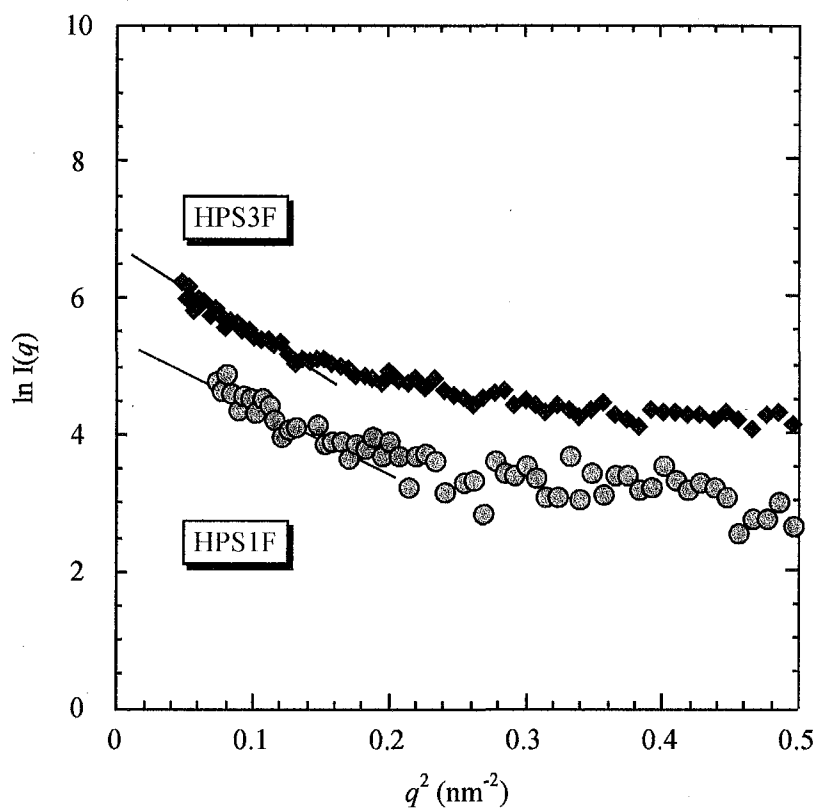


Fig. 7-5 Guinier's plots of hyperbranched polystyrene HPS1F and HPS3F.

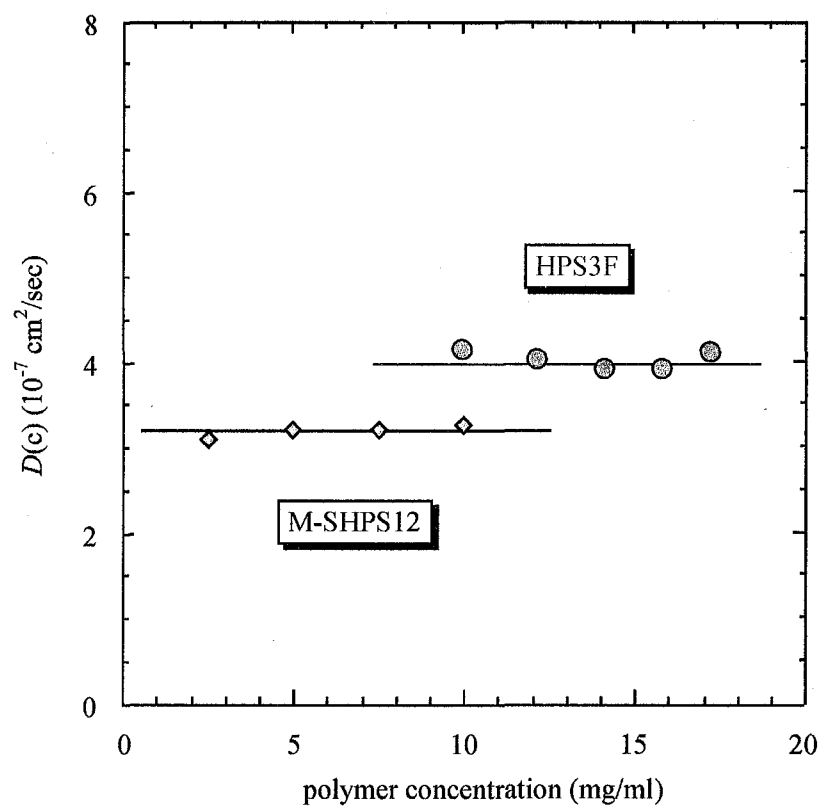


Fig. 7-6 Plots of translational diffusion coefficient $D(c)$ of hyperbranched polystyrene HPS3F and star-hyperbranched polymer M-SHPS12.

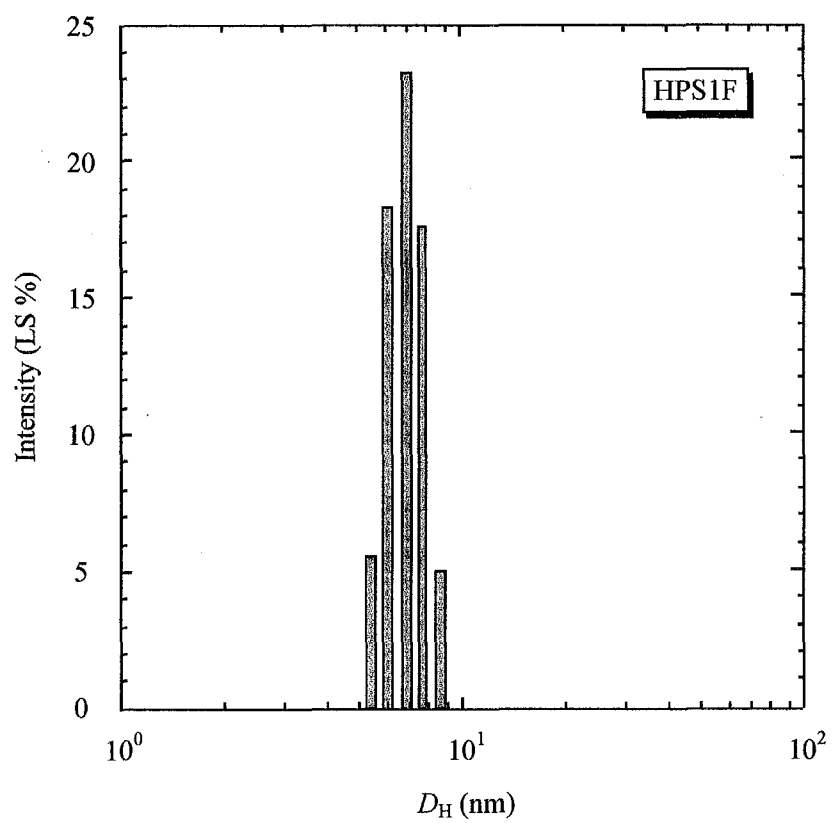


Fig. 7-7 Size distribution of hyperbranched polystyrene HPS1F in THF.

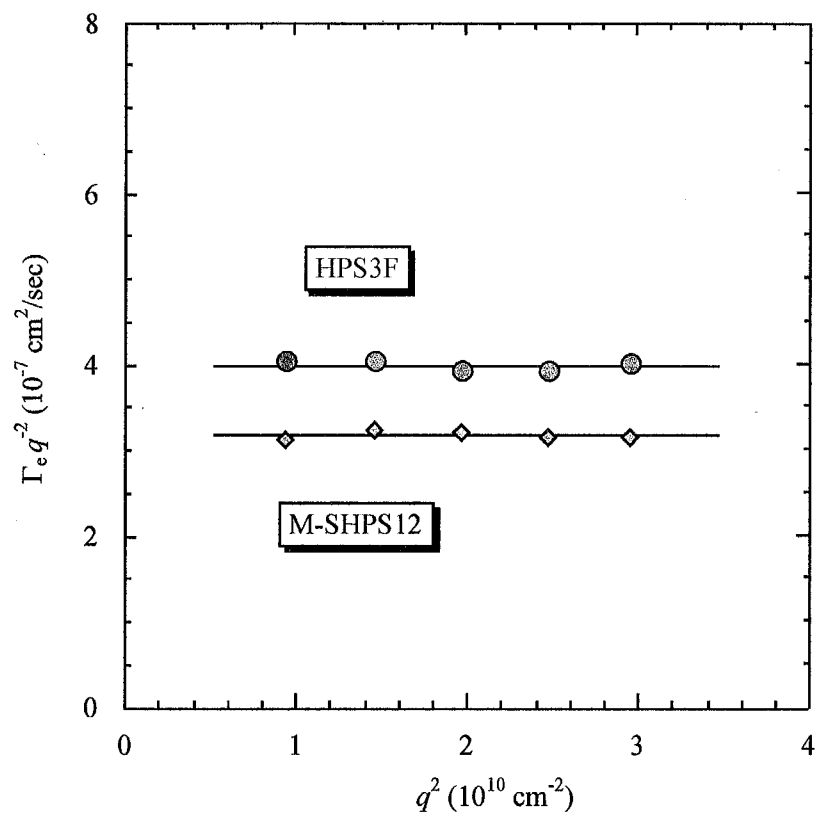


Fig. 7-8 Angular dependence $\Gamma_e q^{-2}$ on q^2 for hyperbranched polystyrene HPS3F and star-hyperbranched polymer M-SHPS12.

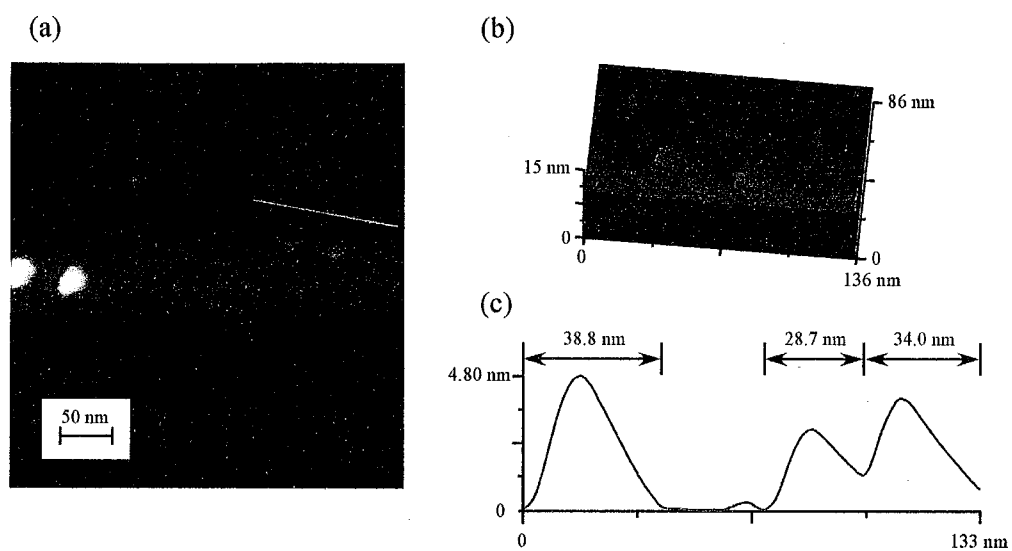


Fig. 7-9 AFM photographs of hyperbranched polystyrene HPS3F on mica substrate. (a) height contrast picture; (b) side view of magnification; (c) cross sectional view of the line in (a).

7-3-4 スター・ハイパーブランチポリマーの合成

本章 7-3-2 で合成したハイパーブランチポリマーは表面付近にほぼ 100 % ジチオカルバメート基が残存していることがわかった。つまりハイパーブランチポリマーをマクロ開始剤として様々なモノマーをグラフト化することができる。本研究ではメタクリル酸メチル (MMA) およびメタクリル酸 *tert* ブチル (*t*BMA) をグラフト重合することにより、ハイパーブランチポリマーをコアとしたスターポリマーを合成した。

始めに、マクロ開始剤であるハイパーブランチポリマーの 1 wt% 溶液を調製し、MMA を光誘起グラフト重合をしたところ短時間の紫外線照射において生成ポリマーの分子量分布が非常に広い結果となった。これは系内の局所的な高ラジカル濃度のためにポリマー同士のカップリング反応が起きたためであると考えられる。そこで、ラジカル濃度を下げる、つまり重合の平衡をドーマント側へ偏らせ、重合速度を減少させるためにテトラチウラムジスルフィド (TD) を添加してスターポリマーの合成をおこなった。TD はジチオカルバメート基の一等量加え、マクロ開始剤の濃度を 1 wt% とし、モノマーとして MMA または *t*BMA を用い、紫外線照射時間を 1h、4h、6h、8h と変化させて重合をおこなった。

Fig. 7-10 に重合前後の GPC プロファイルを示す。ここではマクロ開始剤である HPS1F、紫外線照射時間の異なる M-SHPS シリーズについて示してある。いずれのシリーズともに、マクロ開始剤が残存することなく、単峰性というピークの形状を保持したまま高分子量側へシフトした。また、紫外線照射時間に依存してスターポリマー由来のピークが高分子量側へシフトしていくことがわかる。しかし、照射時間の増加とともに見かけの分子量分布も広がっていき、特に 6h 照射した場合 (M-SHPS13) には分子間のカップリングに由来すると考えられるショルダーが観察される。

Fig. 7-11 に重合前後の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。ここでは (a) HPS1F および (b) M-SHPS12 について示している。ジチオカルバメート基のメチレンプロトン $\delta = 3.50 - 3.75, 3.95 - 4.10$ ppm およびメチルプロトン $\delta = 1.15 - 1.30$ ppm のプロトンシグナルが重合後で検出されないことや、ベンゼン環のプロトンシグナルも検出されないことから、グラフト鎖の被覆によりコアであるポリスチレン部はほとんど緩和現象を発現しないことがわかった。すなわち、この結果から表面には多数の MMA がグラフト重合されたことがわかる。また、*t*BMA を 8h 重合した B-SHPS21 はコアのポリスチレンに貧、グラフト鎖の *p*(*t*BMA) に良となるメタノールに溶解することから、ハイパーブランチポリマー表面から高密度にモノマーがグラフト重合されていることがわかった。

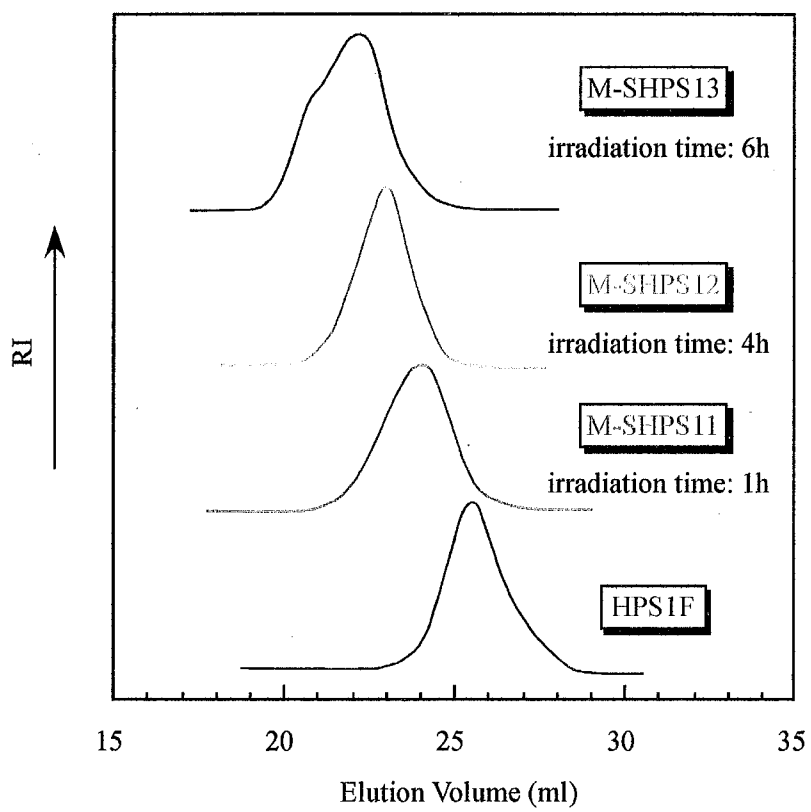


Fig. 7-10 GPC profiles hyperbranched polystyrene HPS1F and star-hyperbranched polymer M-SHPS series.

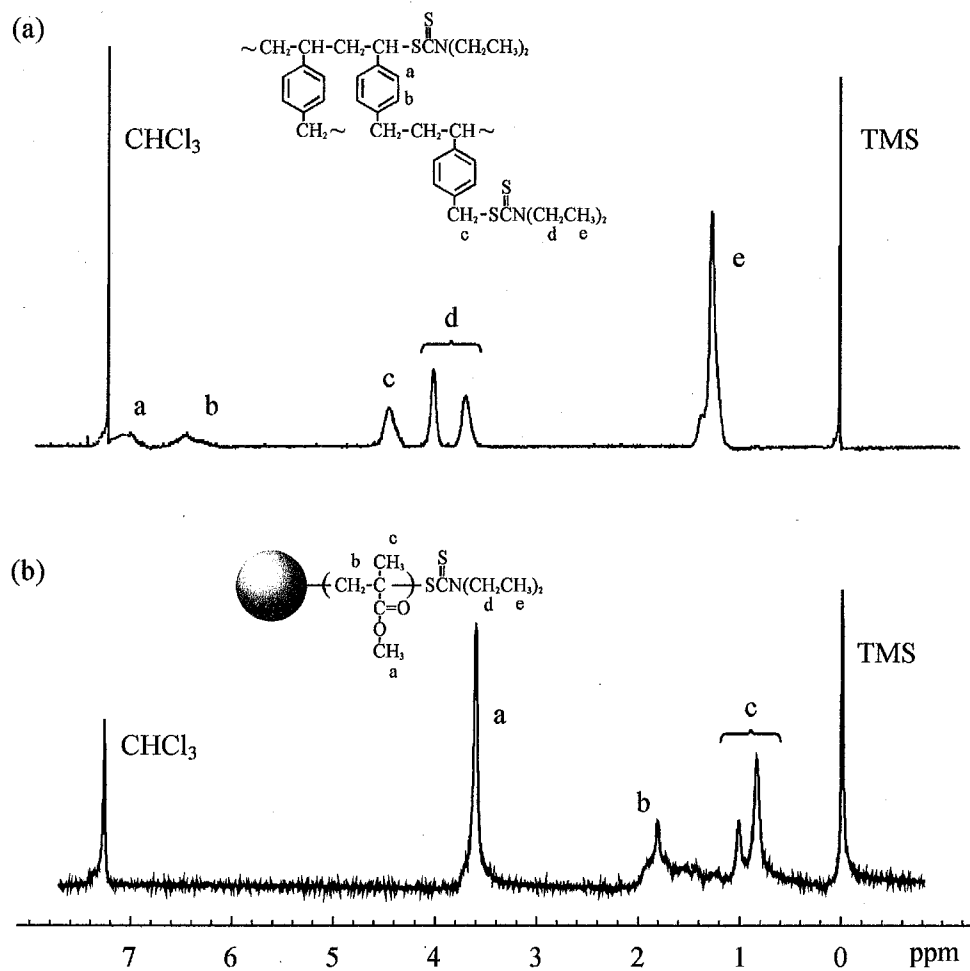


Fig. 7-11 ^1H -NMR spectra of (a) hyperbranched polystyrene HPS1F and (b) star-hyperbranched polymer M-SHPS12 in CDCl_3 .

7-3-5 スター・ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性

スター・ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性を調べるために、光散乱測定により解析をおこなった。静的光散乱による Zimm plot 解析により求まる重量平均分子量 M_w 、動的光散乱により並進拡散係数 D_0 と Stokes-Einstein の式より得られる流体力学的半径 R_H を求めた。スター・ハイパーブランチポリマーの希薄溶液特性を Table 7-2 に示す。

希薄溶液中でのスター・ハイパーブランチポリマー (M-SHPS12) の単分子安定性について考察する。Fig. 7-6 に示すように見かけの拡散係数 $D(c)$ がポリマー濃度 c に依存せずほぼ同一の値をとることから、会合や凝集がないことがわかる。また、Fig. 7-8 に示すように一次キュムラント定数 Γ_0 と散乱ベクトル q の積 $\Gamma_0 q^2$ が q^2 に対して角度依存性を示さないことから、スター・ハイパーブランチポリマーは幾何学的に異方性のない粒子であることが明らかとなった。

AFM および TEM 観察によりスター・ハイパーブランチポリマーの固体状態での分子形態について考察する。クロロホルム溶液 0.1 wt% を mica 基板上にキャストして試料を調製した。大気中でのタッピングモードで測定をおこなった M-SHPS12 の topography 像を Fig. 7-12 に示す。この図から mica 基板上に球状の粒子が観察され、一部では一定方向に配列している箇所も観察される。また、四酸化ルテニウム (RuO_4) によりポリスチレン部を染色して TEM 観察したものを Fig. 7-13 に示す。この図からコアであるハイパーブランチポリスチレン HPS1F が分散していることが確認される。その粒子サイズは約 15 nm であり、ハイパーブランチポリマーの流体力学的直径 13.2 nm とほぼ一致することがわかった。

Table 7-2 に示したようにスター・ハイパーブランチポリマーの R_G/R_H 値は 0.97 ~ 1.06 をとり、コアとなる HPS1F ($R_G/R_H = 0.90$) と比較して大きな値をとることがわかった。この結果は合成したスター・ハイパーブランチポリマーは表面のグラフト鎖の存在により、ハイパーブランチポリマーと比較して粒子表面付近が流体力学的に素抜けになったためであると説明できる。すなわち、合成したポリマーはコアとなるハイパーブランチポリマーから高密度にグラフトしているスター型の構造を有していると結論付けられる。

次に Θ 溶媒中での拡がりについて DLS および SAXS 測定により考察する。直鎖状の PMMA は m -キシレン中 24°C で Θ 温度となることが報告されている。¹⁹ そこで m -キシレン中 (Θ 溶媒) および THF 中 (良溶媒) での拡がりの温度依存性について Fig. 7-14 に示す。Daoud-Cotton モデルではスターポリマーの拡がりは次式で表される。

$$R(f) \cong \begin{cases} N^{1/2} \cdot f^{1/4} \cdot a & (\Theta \text{ 溶媒}) \\ N^{3/5} \cdot f^{1/5} \cdot a \cdot \nu^{1/5} & (\text{良溶媒}) \end{cases} \quad (7-5)$$

このモデルにおいてスターポリマーの腕ポリマーの拡がり、中心のコアから表面に向かって、非摂動鎖、排除体積効果のない準希薄溶液中での拡がり、自己排他挙動 (self-avoiding behavior) を示す希薄溶液中での拡がり、と 3 つの領域に分けられる。良溶媒である THF 中においては温度によらずほぼ同一の拡がりを示し、スターポリマーと同様のコンホメーションをとっているのに対し、 m -キシレン中では拡がりの温度依存性が顕著に観察される。特に Θ 温度付近である 25°C 下では PMMA 鎖が縮まっていることがわかった。 Θ 溶媒中では最外殻鎖の自己排他挙動を示す領域はなくなるため、特に Θ 温度付近である 25°C 下では PMMA 鎖が良溶媒中と比較して縮まっていることがわかった。この結果から式(7-5)で表されるように排除体積効果 ν が拡がりに大きな効果を与えていること

がわかる。25°Cでの拡がりには SAXS 測定で Guinier's plot 解析から慣性半径 $R_G = 6.8$ nm、DLS 測定から流体力学的半径 $R_H = 9.3$ nm と算出された。つまり、 R_G/R_H 値は 0.73 となり良溶媒である THF 中での R_G/R_H 値 1.05 と比較して小さな値を示し、単一密度からなる剛体球の値に近いことがわかった。この結果は PMMA 鎖が収縮することにより粒子表面が流体力学的に非素抜けとなり、内部セグメント密度が高い剛体球に類似した構造を有することを反映していると結論付けられる。

以上、ハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーは希薄溶液中において会合や凝集挙動を示さず、粒径分布が狭い球形のナノ粒子として挙動することがわかった。ハイパーブランチポリマーの R_G/R_H の値は剛体球に近い値を示し、高分岐なスターポリマーと比較して内部セグメント密度が高いことがわかった。このことはスターポリマーと比較して表面付近が非素抜けなことを意味しており、粒子間の絡み合いなどの存在しない系であると説明できる。

一方、スター・ハイパーブランチポリマーは高いグラフト密度をもつスター型の構造を有しているが、粒子表面付近はグラフト鎖が可動できる空間の存在により流体力学的に素抜けなために R_G/R_H の値が約 1.0 程度の値を示した。すなわち一成分からなるスターポリマーと同様のコンホメーションを取っているためであると考えられる。また、 Θ 溶媒中では Θ 温度付近においてグラフト鎖の収縮のために剛体球に近い挙動を示すことが明らかとなった。

次項ではこのような構造特性の異なる粒子の溶液中での格子構造形成に関して考察していく。

Table 7-2 Characteristics of star-hyperbranched polymers in THF.

Sample	Macroinitiator	second monomer	irradiation time (h)	$(dn/dc)_{SHPS}$ (mL/g)	$10^{-6} \bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^b$	R_G (nm) ^a	R_H (nm) ^c	R_G/R_H
M-SHPS11	HPS1F	MMA	1	0.17 ₆	0.66	1.98	7.7	8.0	0.97
M-SHPS12	HPS1F	MMA	4	0.081	1.54	1.19	15.2	14.4	1.05
B-SHPS21	HPS2F	<i>t</i> BMA	8	0.017	1.55	1.36	14.9	14.0	1.06

^a Determined by SLS in THF.

^b Determined by GPC using standard PSt calibration.

^c Determined by DLS in THF.

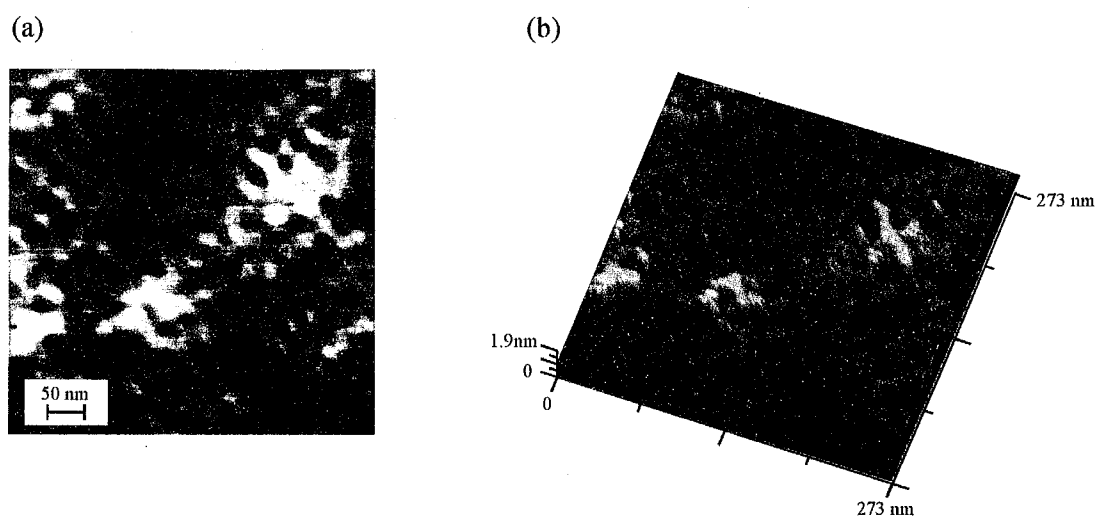


Fig. 7-12 AFM photographs of star-hyperbranched polymer M-SHPS12 on mica substrate.
(a) height contrast picture; (b) side view.

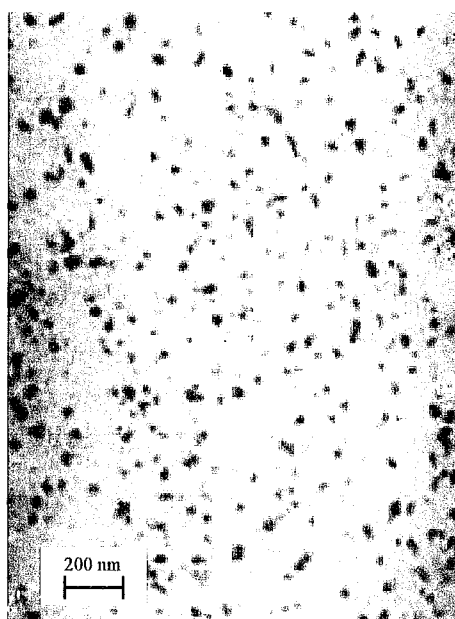


Fig. 7-13 TEM micrograph of star-hyperbranched polymer M-SHPS12

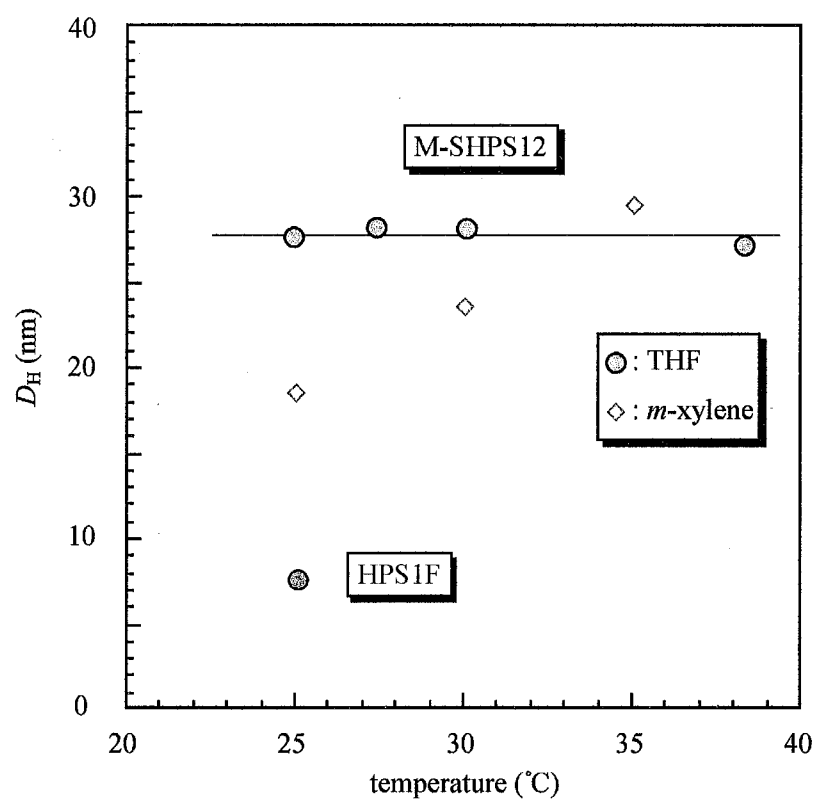


Fig. 7-14 Relationship between hydrodynamic diameter D_H of M-SHPS12 in THF or *m*-xylene and temperature.

7-3-6 格子構造形成

(a) ハイパーブランチポリマーが形成する格子構造

7-3-3 の希薄溶液特性において、本章で合成したハイパーブランチポリマーは流体力学的に非素抜けであり、内部セグメント密度が高い剛体球に似た挙動を示すことを明らかにした。そこで、重なり合い濃度 (C^* 濃度) 付近での溶液中の構造について小角 X 線散乱 (SAXS) により解析をおこなった。 C^* 濃度は Table 7-3 に示すように流体力学的半径 R_H を用いて Helfand の式により算出した。

HPS3F の 4 wt% および 14 wt% の THF 溶液を調製し、SAXS 測定をおこなった (Fig. 7-14 (a), (b))。それぞれ C^* 濃度付近および C^* 濃度以上の濃度領域である。いずれの濃度の場合でも一次ピークのみが観測され、二次ピーク以降の高次ピークは観測されず、高周期の格子構造を形成していないことがわかる。溶液中でのハイパーブランチポリマーの構造を fcc 構造と仮定して、一次ピーク q_1 より最隣接球間距離 D_s を算出すると、それぞれ 17.7 nm および 16.4 nm と求められた。これはハイパーブランチポリマーの流体力学的直径 18.6 nm と比較してやや小さい値を示していることから、ハイパーブランチポリマー同士が互いに接触してパッキングしていると説明できる。しかし、高次ピークが観察されないことから、明確な構造は構築されておらず、ランダムにパッキングしていると推察される。

ここで、準希薄溶液中におけるハイパーブランチポリマーの構造としては二種類の形態が考えられる。一つは準希薄溶液中におけるハイパーブランチポリマーの拡がりとは希薄溶液中での拡がりと同じであり、ハイパーブランチポリマー同士が相互侵入してパッキングしている構造。二つめとしてハイパーブランチポリマー同士は相互侵入せず、粒子が収縮することによりパッキングしている構造、の二種類が考えられる。先述したように本章で合成したハイパーブランチポリマーは流体力学的に非素抜けであり、内部セグメント密度が高く剛体球に類似した挙動を示すこと、あるいは固体乾燥状態での AFM 測定において、ハイパーブランチポリマーが内部空間の存在のためにつぶれた球構造として観察されたこと、をあわせて考えると準希薄溶液中におけるハイパーブランチポリマーは互いに相互侵入せずに収縮してパッキングしていると考えられる。しかし、内部のセグメント密度の分布が存在することからその収縮度合いは一律ではないと推察される。つまり、準希薄溶液中においてハイパーブランチポリマーの球構造を変形 (deformation) してパッキングしているために高周期構造が観測されないと説明できる。類似の挙動は Topp らのデンドリマーの系においても報告されている。¹⁷ 彼らはポリプロピレンイミンデンドリマーの濃厚溶液中での構造について小角中性子散乱 (SANS) を用いて解析をおこなっている。それによると体積分率が 0.10 ~ 0.60 領域で構造に由来する一次ピークのみが観測されるが、体積分率が 0.20 の時に最大ピークを観測したが、体積分率の上昇とともにそのピーク強度は減少していく。この結果は希薄溶液中での球構造が濃厚溶液中において deformation するためであると結論付けている。

(b) スター・ハイパーブランチポリマーが形成する格子構造

7-3-5 において良溶媒中におけるスター・ハイパーブランチポリマーはグラフト鎖の存在のために柔らかい粒子 (soft sphere) の挙動を示し、 Θ 溶媒中においては剛体球類似の挙動を示すことを明らかとした。そこでこの粒子の構造特性の相違が格子構造形成に与える効果を SAXS 測定により解析をおこなった。

Fig. 7-15 (c) に M-SHPS12 の SAXS 測定結果を示す。 C^* 濃度付近である 20 wt% THF 溶液 (良溶媒中) で測定をおこなったところ、体心立方格子 (bcc) 構造における (110)、(200)、(211) 面からの散乱に由来する $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ という散乱ベクトル q の比が発現した。これは粒子間でグラフト鎖が相互侵入することで、そのグラフト鎖のセグメント間の浸透圧由来の反発により格子構造を形成したと説明できる。すなわち、スター・ハイパーブランチポリマーは高密度のグラフト鎖により覆われており、スターポリマーと類似のコンホメーションをとっていることが明らかとなった。

Fig. 7-15 (d) に M-SHPS12 の 20 wt% *m*-xylene 溶液 (Θ 溶媒中) の SAXS 測定結果を示す。こちらは良溶媒中の結果と異なり、fcc 構造における (111)、(200) 面からの散乱に由来する $1 : \sqrt{4/3}$ という q の比が発現した。Gast らは選択溶媒中での polystyrene-*b*-polyisoprene ジブロックコポリマーからなる球形ミセルがコアとシェルの拡がりの比により発現する格子構造が変化し、それぞれの拡がりの比が 1.5 以下の場合 fcc 構造、1.5 以上の場合 bcc 構造を発現すると報告している。^{20,21} 本章では 25°C 下においてコアとなるハイパーブランチポリマーの流体力学的半径 $R_{H,HPS}$ は 4.1 nm、スター・ハイパーブランチポリマーの $R_{H,SHPS}$ は 9.3 nm なので、PMMA 鎖の厚み $\langle L \rangle_{PMMA}$ は 5.2 nm でありコアとグラフト鎖の厚みの比 $\langle L \rangle_{PMMA} / R_{H,HPS}$ は 1.27 と算出される。すなわち、 Θ 溶媒中でのスター・ハイパーブランチポリマーは上記のミセルと類似構造をとっているため、fcc 構造を発現したと説明できる。

本章では光誘起リビングラジカル重合により合成したハイパーブランチポリマーおよびスター・ハイパーブランチポリマーの構造特性と格子構造形成との相関について検討した。希薄溶液中において剛体球挙動を示すハイパーブランチポリマーは内部空間の存在のために準希薄溶液中では球構造の deformation がおこるため高周期構造を形成できず、ランダムパッキングしていることがわかった。一方、スター・ハイパーブランチポリマーはコアとシェルの拡がりの比に依存して格子構造が変化した。すなわち、コアに対してシェルが充分大きい拡がりである良溶媒中では bcc 構造を発現したのに対し、コアとシェルの拡がりの比がほぼ等しくなる Θ 溶媒中では fcc 構造を発現することを見出した。

Table 7-3 Characteristics of hyperbranched polystyrene and star-hyperbranched polymer.

Sample	$10^{-5} \bar{M}_w^a$	R_H (nm) ^b	C^* (wt%) ^c
HPS3F	1.24	9.3	5.78
M-SHPS12	15.4	14.4	17.0
		9.3	43.2

a Determined by SLS in THF.

b Determined by DLS in THF.

c Overlap threshold was calculated from equation: $C^* = 3\bar{M}_w / (4\pi N_A R_H^3)$.

Table 7-4 Physical values on spatial packing of cubic lattices of hyperbranched polystyrene and star-hyperbranched polymer.

Sample	solvent	polymer concentration (wt%)	q_1 (nm ⁻¹) ^a	d_1 (nm) ^b	D_s (nm) ^c	lattice structure
HPS3F	THF	4	0.434	14.5	17.7	-
		14	0.469	13.4	16.4	-
M-SHPS12	THF	20	0.291	21.6	26.4	bcc
	<i>m</i> -xylene	20	0.348	18.1	22.1	fcc

^a Calculated by $q_1 = 4\pi\sin\theta/\lambda$.

^b Calculated by $d_1 = 2\pi/q_1$.

^c Determined by $D_s = (\sqrt{3}/2)d_1$.

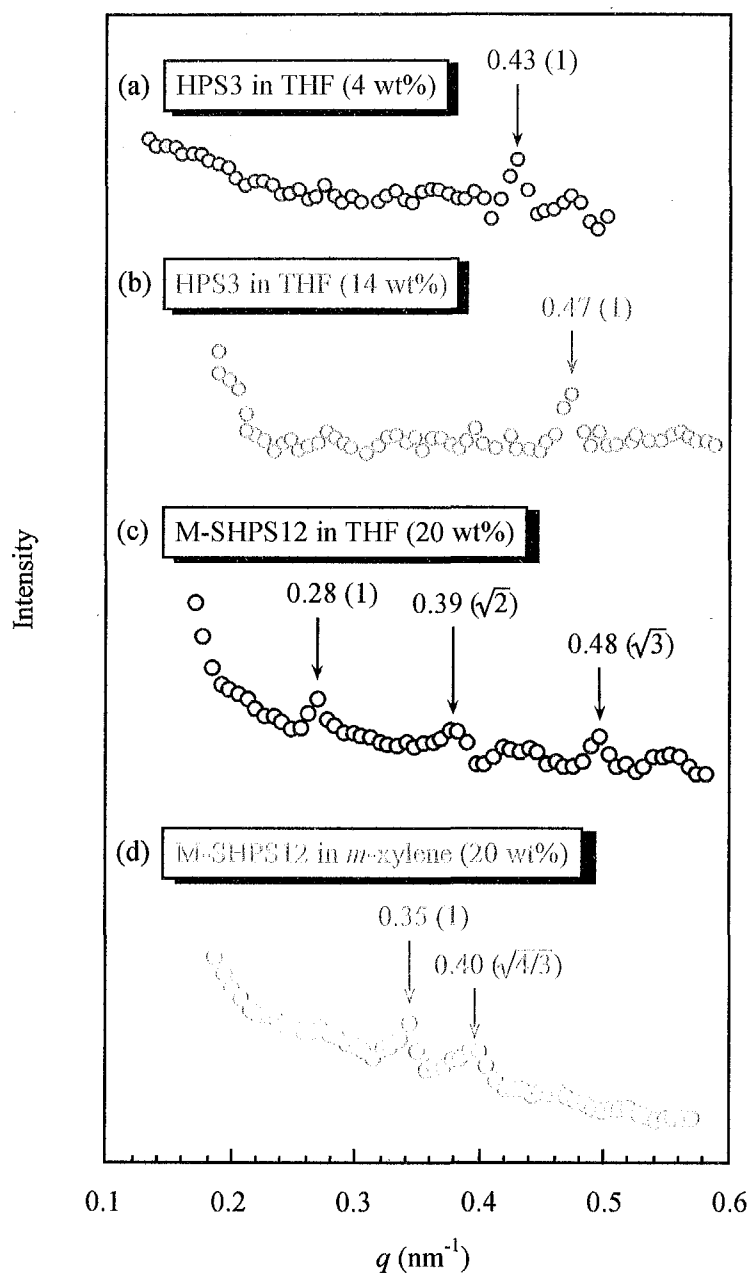


Fig. 7-15 SAXS intensity profiles of hyperbranched polystyrene and star-hyperbranched polymer near the C^* :
 (a) and (b) HPS3F in THF; (c) M-SHPS12 in THF; (d) M-SHPS12 in *m*-xylene (Θ state).

7-4 結論

本章では光誘起性を示す *N,N*-ジエチルジチオカルバメート基を有する *inimer* を自己ラジカル付加反応によりハイパーブランチポリスチレンを合成した。さらに表面からメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸 *tert* ブチルをグラフト重合することによりスター・ハイパーブランチポリマーへと誘導した。これらのポリマーの希薄溶液中での構造特性を明らかとし、準希薄溶液中での格子構造形成との相関について考察することを目的とした。以下に結論を述べる。

1. *N,N*-ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン (*inimer*) の光誘起自己ラジカル付加によりハイパーブランチポリスチレンを合成した。表面にはほぼ 100 % のジチオカルバメート基が存在しているため、これを開始剤としメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸 *tert* ブチルを光誘起グラフトと重合することにより、スター・ハイパーブランチポリマーを合成した。
2. 光散乱および小角 X 線散乱から、ハイパーブランチポリスチレンは内部セグメント密度が高く、流体力学的に非素抜けな剛体球に類似した挙動を示した。しかし、AFM 測定から粒子の内部構造はモノマーで密に構成されているのではなく、溶媒の入ることのできる空間が存在していることが明らかとなった。
3. スター・ハイパーブランチポリマーはスターポリマーと同様のコンホメーションをとり、良溶媒中において粒子表面付近が流体力学的に素抜けな柔らかい粒子 (soft sphere) として振舞うことがわかった。一方、 Θ 溶媒中においてはグラフト鎖の収縮のために内部セグメント密度が高くなり、剛体球に類似した挙動を示すことが明らかとなった。
4. ハイパーブランチポリマーは準希薄溶液中において内部空間の存在により球構造の deformation がおこるために高周期の格子構造を発現できず、ランダムパッキングしていることが明らかとなった。一方、スター・ハイパーブランチポリマーは溶媒に依存した格子構造を発現することがわかった。すなわち良溶媒中ではスターポリマーと同一のコンホメーションをとっているために、最外殻鎖の相互侵入にともなうセグメント間の反発が起因して bcc 構造を発現したのに対し、 Θ 溶媒中においては球構造が剛体球挙動を示すことに由来して fcc 構造を発現することを見出した。この構造の相違はコアとなるハイパーブランチポリマーとシェルのポリメタクリル酸メチルの拡がりの比で説明することができた。

参考文献

1. Gunatillake, P. A.; Odian, G.; Tomalia, D. A. *Macromolecules* **1998**, 21, 1556.
2. Kim, Y. H.; Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4592.
3. Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M. R.; Gubbs, R. B. *Science* **1995**, 269, 1080.
4. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10763.
5. Gaynor, S. G.; Edelman, S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 1079.
6. Ishizu, K.; Mori, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 665.
7. Ishizu, K.; Shibuya, T.; Mori, A. *Polym. Int.* **2002**, 51, 424.
8. Prosa, T. J.; Bauer, B. J.; Amis, E. J.; Tomalia, D. A.; Scherrenberg, R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 2913.
9. Topp, A.; Bauer, B. J.; Klimash, J. W.; Spindler, R.; Tomalia, D. A.; Amis, E. J. *Macromolecules* **1999**, 32, 7226.
10. Prosa, T. J.; Bauer, B. J.; Amis, E. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 4897.
11. Lescanec, R. L.; Muthukumar, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 2280.
12. Murat, M.; Grest, G. S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1278.
13. Mansfield, M. L. *Polymer* **1994**, 35, 1827.
14. Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Ballauff, M.; Werner, N.; Vögtle, F.; Lindner, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 8098.
15. Nisato, G.; Ivkov, R.; Amis, E. J. *Macromolecules* **1999**, 32, 5895.
16. Ohshima, A.; Konishi, T.; Yamanaka, J.; Ise, N. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 051808.
17. Topp, A.; Bauer, B. J.; Prosa, T. J.; Scherrenberg, R.; Amis, E. J. *Macromolecules* **1999**, 32, 8923.
18. Wang, H. Y.; Kobayashi, T.; Fujii, N. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 70, 355.
19. Quadrat, O.; Bohdanecký, M. *J. Polym. Sci. A-2* **1967**, 5, 1309.
20. McConnell, G. A.; Gast, A. P.; Huang, J. S.; Smith, S. D. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2102.
21. McConnell, G. A.; Gast, A. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 435.

第 8 章

総括

本論文ではイオニックスターポリマーやハイパーブランチポリマーなどの等方性の球構造をもつポリマーの合成方法を確立し、その溶液中での構造特性を明らかにするとともに、その構造に由来する高分子性を見出すことを目的とした。また、溶液物性から得られたイオニックスターポリマーの構造特性を利用して金属-ポリマー複合体の構築も試みた。以下に本研究で得られた知見を各章ごとに要約する。

第2章「両親媒性スターポリマーの合成と格子構造形成への表面荷電効果」では α 末端に三級アミノ基、 ω 末端にメタクリロイル基を有するポリエチレンオキサイドマクロモノマーをミセル内での架橋剤との組織化重合により、スター型ポリエチレンオキサイドを合成した。表面に存在する三級アミノ基を四級化することで、表面にカチオンを有するスターポリマーへと誘導した。腕数と格子構造形成との相関について小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて考察したところ、中性のスターポリマーは腕数が 72 本以上の場合に C^* 濃度付近で体心立方格子を発現したのに対し、表面に荷電をもつスターポリマーは腕数が 37 本の場合でも C^* 濃度以下で体心立方格子を発現し、表面の電気二重層の効果が格子構造形成の driving force となっていることを明らかにした。

第3章「スターポリマーの格子構造形成と拡散挙動」では第2章にて合成したスター型ポリエチレンオキサイドおよび本章で原子移動ラジカル重合法により合成したスター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルを用いて、希薄溶液から準希薄溶液までの拡散挙動について ^1H pulsed field gradient spin-echo NMR および動的光散乱測定より解析をおこない、格子構造との相関について考察した。スター型ポリエチレンオキサイドは水素結合などのポリマー間の相互作用が非常に強く拡散挙動に寄与することが示された。一方、スター型ポリメタクリル酸 *tert* ブチルは腕数により拡散挙動が異なることが示された。すなわち、腕数が 55 本の場合、格子構造を形成せず希薄溶液から準希薄溶液にいたるすべての濃度領域において単一緩和の拡散挙動を示した。一方、腕数が 142 本の場合、格子構造形成の転移点付近において単分子のスターポリマーと一部形成した格子構造に由来する二つの緩和が観察された。また準希薄溶液では濃度揺らぎに由来する協同拡散とスターポリマーの自己拡散というポリマー性と粒子性の二つの性質を合わせた拡散挙動を示すことを明らかにした。

第4章「アニオン性スターポリマーの合成と拡がりに与えるイオン凝縮能の考察」では原子移動ラジカル重合法により合成したスター型ポリアクリル酸 *tert* ブチルの酸触媒による加水分解によりアニオン性スターポリマーを設計した。希薄水溶液中における腕数、pH、イオン強度をパラメーターとしたスターポリマーの拡がりを動的光散乱法により考察したところ、カウンターイオンの大部分がスターポリマー鎖内にトラップされるために静電遮蔽距離が直鎖状ポリマーと比較して短くなり、スターポリマー間的高分子電解質効果が非常に弱いことが示された。また、大部分のカウンターイオンを鎖内に取り込むというナノカプセル的なスターポリマー構造の高分子性を見出した。さらに、多分岐高分子電解質の理論との比較から、荷電間の相互作用とカウンターイオンの浸透圧に由来する排除体積効果が組み合わされることにより、局所的な静電的 Kuhn 長が増加している結果を見出した。

第5章「アニオン性スターポリマーの格子構造形成と粘弾性挙動」ではスター型ポリアクリル酸が形成する格子構造の安定性を粘弾性測定により解析した。格子構造を形成している場合でも比較的濃度が薄い場合はずり下においてその構造が崩壊し、ニュートン粘性を示すことが流動挙動から明らかとなった。一方、濃度の上昇にともなう、相互作用の弱い構造体から一種のゾルゲル転移を経て結晶構造へ構造転移することを粘弾性挙動から明らかにした。また、SAXSの結果とシミュレーションにより提出されたモデルを用いてスターポリマー間の相互作用について解析したところ、腕数や荷電密度が低い場合はソフトな相互作用ポテンシャルを示したのに対し、腕数が多数導入され荷電密度の高い場合は柔らかい粒子の性質であるにもかかわらず、剛体球類似のポテンシャルを示した。また、擬固体である結晶構造を構築するためにはスターポリマー間の相互作用エネルギーが $100k_B T$ 以上必要であることを見出した。

第6章「金属内包スターポリマーの設計」ではスターポリマーのナノカプセル的な機能に着目し、銀クラスターを内包したスターポリマーおよびスター・ブロック共重合体を合成した。鋳型となるスターポリマーとしてスター型ポリアクリル酸、およびスター型(ポリメタクリル酸メチル-*b*-ポリアクリル酸)を用いた。銀イオンの導入量を変化させることにより還元後の銀クラスターサイズおよびサイズ分布が制御でき、そのサイズが3～4 nmと非常に小さい量子ドットサイズであることが透過型電子顕微鏡観察からわかった。また、赤外分光測定から銀クラスターはカルボキシル基と強い相互作用によりスターポリマー鎖内部に存在していることが明らかとなった。一方、スターポリマーは金属内包後も形状を保持し、単分子ナノ構造体であることを光散乱測定および原子間力顕微鏡観察から明らかにした。

第7章「リビングラジカル重合を基盤とするハイパーブランチポリマー群の合成と格子構造形成」では光誘起性を示す *N,N*-ジエチルジチオカルバメート基を有するモノマーの自己ラジカル付加反応によりハイパーブランチポリマーを合成した。さらに表面からモノマーをグラフト重合することによりスター・ハイパーブランチポリマーへと誘導した。これらのポリマーの希薄溶液中での構造特性を明らかにしたところ、ハイパーブランチポリマーは内部セグメント密度の高い剛体球に類似した挙動をとり、一方スター・ハイパーブランチポリマーは粒子表面付近が流体力学的に素抜けな *soft sphere* の挙動を示すことがわかった。格子構造と粒子の構造特性との相関について SAXS により考察したところ、ハイパーブランチポリマーは準希薄溶液中において球構造の変形が起こるためにランダムパッキングしていることが明らかとなった。一方、スター・ハイパーブランチポリマーは良溶媒中では体心立方格子、 Θ 溶媒中では面心立方格子を発現することを明らかにした。

I. 本論文に関する投稿論文

1. Ishizu, K.; Furukawa, T. "Synthesis of functionalized poly(ethylene oxide) macromonomers." *Polymer* **2001**, 42 (16), 7233-7236.
2. Furukawa, T.; Ishizu, K. "Synthesis and Characterization of Poly(ethylene oxide) Star Polymers Possessing a Tertiary Amino Group at Each Arm End by Organized Polymerization Using Macromonomers." *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 253 (2), 465-469.
3. Furukawa, T.; Ishizu, K. "Lattice Formation of Peripherally Charged Star Polymers in Aqueous Solution." *Macromolecules* **2003**, 36 (2), 434-439.
4. Furukawa, T.; Ishizu, K.; Yamane, Y.; Ando, I. "Diffusional behavior of multi-arm star polymers by ^1H pulsed field gradient spin-echo NMR method." *Polymer* in press
5. Furukawa, T.; Ishizu, K. "Synthesis and Polyelectrolyte Behavior of Poly(methacrylic acid) Star Polymers." *J. Appl. Polym. Sci.*, to be submitted
6. Furukawa, T.; Ishizu, K. "Synthesis and viscoelastic behavior of multiarm star polyelectrolyte." *Macromolecules* in press
7. Furukawa, T.; Ishizu, K. "Design of Star Polymer Encapsulated Silver Nanoclusters." *Polymer*, to be submitted
8. Ishizu, K.; Ochi, K.; Furukawa, T. "Nano-scaled Ordering of Hyperbranched and Star-hyperbranched Polymers." *J. Appl. Polym. Sci.*, to be submitted.

II. 他の投稿論文

1. Ishizu, K.; Takeda, H.; Furukawa, T. "Synthesis and solution-properties of two-component hyperbranched copolymers." *Polymer* **2000**, 41 (23), 8299-8304.
2. Ishizu, K.; Toyoda, K.; Furukawa, T. "Architecture and solution properties of amphiphilic polymer brushes with peripheral charged ions." *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 261 (2), 552-558.
3. Ishizu, K.; Toyoda, K.; Furukawa, T. "Electrostatic Interaction of Anionic/Nonionic Polyelectrolyte Prototype Copolymer Brushes with Cationic Linear Polyelectrolyte." *Macromolecules* **2004**, 37 (10), 3954-3957.
4. Ishizu, K.; Khan, R. A.; Furukawa, T.; Furo, M. "Controlled Radical Polymerization of *N*-Isopropylacrylamide Initiated by Photofunctional 2-(*N,N*-Diethyldithiocarbamyl)isobutyric Acid Sodium Salt in Aqueous Medium." *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91 (5), 3233-3238.

III. 総説

1. Furukawa, T.; Ishizu, K. "Structure of Multi-branched Polymers in Solution: Stars, Dendrimers, and

- Hyperbranched Polymers.” *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Ed. by P. Somasundaran and O. Schmid. Marcel Dekker, New York, in press
2. Ishizu, K.; Furukawa, T. “Architecture and Surfactant Behaviors of Amphiphilic Prototype and AB-type Copolymer Brushes.” *Progress in Materials Science Research*, Ed by F. Columbus, Nova Science Publishers, New York, in press
 3. Ishizu, K.; Furukawa, T.; Ochi, K. “Architecture of Star and Hyperbranched Polymers: Synthesis, Solution Properties and Structural Ordering.” *Focus on Polymer Research*, Ed. by F. Columbus, Nova Science Publishers, New York, in press
 4. 古川泰一、石津浩二 “デンドリティック高分子 物理化学的性質” エヌ・ティー・エス 柿本・青井監修

IV. 国際会議

1. Furukawa, T.; Ishizu, K. “Lattice Formation of Peripherally Charged Star Polymers in Aqueous Solution.” First International Meeting on Applied Physics (APHYS-2003), Badajoz, Spain

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始、適切な御助言と暖かい御指導を賜りました
東京工業大学 石津 浩二 教授
に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めていく上で、多数の御助言と御指導を頂きました
東京工業大学 打田 聖 助手
に心より感謝いたします。

粘弾性測定に関して御助言と御指導を頂きました
名古屋工業大学材料工学科 猪股 克弘 助教授
に心より感謝いたします。

磁場勾配 NMR 測定に関して多くの御助言と御指導を頂きました
東京工業大学 安藤 勲 教授
東京工業大学 黒木 重樹 助手
東京工業大学 山根 祐治君
東京工業大学 金坂 将君
東京工業大学 上口 憲陽君
に深く感謝いたします。

原子間力顕微鏡測定に関して多くの御協力を頂きました
東京工業大学 越智 紅一郎君
に深く感謝いたします。

研究をおこなうにあたって様々な面で御指導と御協力を頂きました石津研究室の諸先輩方、同期の皆様に深く感謝いたします。また、現石津研究室のメンバーである D3 朴宰範さん、M2 柿沼宏和君、神成広義君、M1 越智紅一郎君、勝原秀弥君、B4 佐藤友美さん、牧野正孝君、山田博絵さんに感謝いたします。
最後に、本学で学ぶにあたり、いろいろな面で支えてくださった両親と姉妹に感謝して、本論文の結びとさせていただきます。

2005 年 2 月 28 日

古川 泰一