

## 分岐高分子材料の高機能化に関する研究

田中, 章博

Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University

<https://doi.org/10.15017/26452>

---

出版情報 : 九州大学, 2012, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

九州大学大学院工学府物質創造工学専攻

博士論文

分岐高分子材料の高機能化に関する研究

平成 24 年 12 月

田 中 章 博

# 目次

第1章 緒言		
1-1	高分子材料とは	1
1-2	本研究の目的	7
1-3	本論文の概要	10
第2章 高分岐ポリマーの工業的製造方法の開発		
2-1	緒言	12
2-2	光重合を用いた高分岐ポリマーの工業的製法の確立	14
2-2-1	実験	14
2-2-2	結果と考察	18
2-3	熱重合を用いた高分岐ポリマーの工業的製法の確立	34
2-3-1	実験	34
2-3-2	結果と考察	35
2-3-3	光重合と熱重合の比較	40
2-3-4	熱重合 添加物検討	45
2-3-5	結果と考察	46
2-3-6	重合方法の比較	52
2-4	まとめ	55
第3章 高分岐ポリマーの機能化		
3-1	緒言	57
3-2	モノマー設計による機能化	60
3-2-1	実験	60
3-2-2	結果と考察	63
3-3	末端官能基の変換による機能化	65
3-3-1	DC基の水素化反応	65
3-3-2	DC基のチオール化反応	68
3-3-3	DC基のハロゲン化反応	73
3-3-4	ハロゲン基のアンモニウム塩化反応	75
3-4	共重合による機能化	78
3-4-1	実験	79
3-4-2	結果と考察	85
3-5	グラフト重合による機能化	86
3-5-1	実験	86

3-5-2	結果と考察	89
3-6	まとめ	89
第4章 高分岐ポリマーの応用検討		
4-1	緒言	92
4-2	触媒担体への応用	92
4-2-1	ビタミンB12固定化ハイパーブランチポリマーの 合成と触媒反応	94
4-3	エレクトロクロミック材料への応用	104
4-3-1	エレクトロクロミック部位の導入	105
4-3-2	エレクトロクロミック素子評価	107
4-3-3	結果と考察	109
4-4	MRI造影剤への応用	114
4-4-1	常磁性化合物を導入した 水溶性ハイパーブランチポリマーの合成	115
4-4-2	常磁性化合物を導入した 水溶性ハイパーブランチポリマーの物性評価	116
4-4-3	水溶性ハイパーブランチポリマーを用いたMRI造影試験	122
4-4-4	結果と考察	123
4-5	まとめ	130
第5章 結語		
		132

謝辞

## 第1章 緒言

### 1-1 高分子材料とは<sup>1) 2) 3)</sup>

高分子材料といってもその種類は無数にある。我々が日常に使用しているプラスチックは高分子材料としては代表的なものであるが、そのプラスチックだけ見ても数十種類以上ある。一般的に高分子は分子量が10,000以上で主として共有結合で分子構成されている化合物であり、通常の高分子の分子量は数万～数十万の物が多く用いられている。低分子有機化合物と高分子の相違点としては、単一の分子量ではなく様々な分子量分布をもった混合物であることである。この高分子材料特有の分子量分布は高分子の性能を表す重要な値であり、高分子材料の物性を大きく支配しているといっても過言ではない。

高分子を構造的に大別すると1次元高分子、2次元高分子、3次元高分子や枝分かれ高分子、クシ型高分子、星型高分子などが知られている(図1-1)。

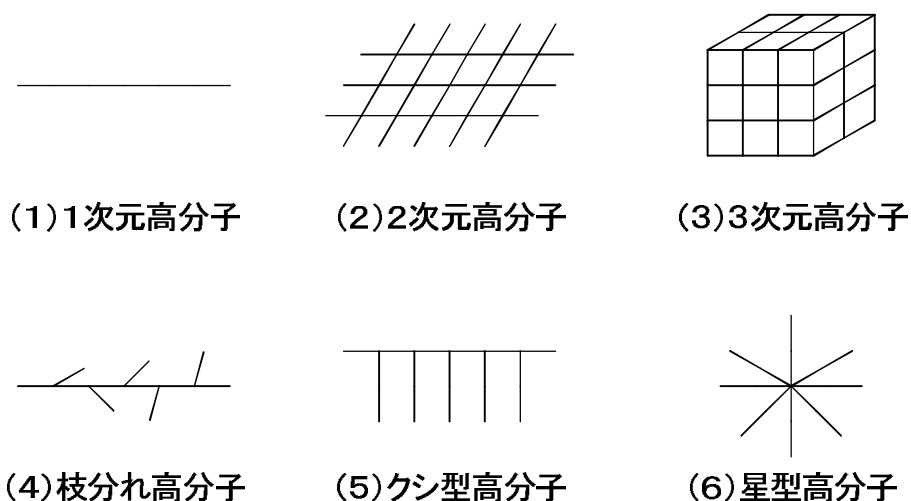


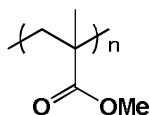
図1-1 高分子の諸形態

1次元高分子は適当な溶媒に可溶であり、また多くの物は過熱によって溶解し、冷却すると元の固体に戻る性質=熱可塑性を有していることから熱可塑性樹脂と呼ばれる。これに対して3次元高分子は加熱しても熔融せず、溶媒に不溶の性質を有する物が多く、熱硬化性樹脂と呼ばれる。

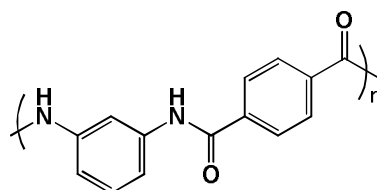
また、高分子鎖を構成する成分の配列や空間構造によって、1次構造、2次構造、高次構造などが定義されている。1次構造は高分子鎖の構成単位の種類や配列順序を指し、高分子の各種物性がこれに影響される。2次構造は個々の高分子鎖中の水素結合などによって形成される立体構造に関するもので、ランダム構

造や、らせん構造などを指す。2次構造以上の構造を高次構造といい、様々な2次構造体が凝集し、新しい構造体を形成する場合などを指す(図1-2)。

(1) 1次構造

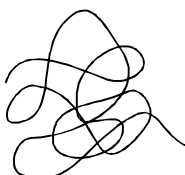


ポリメタクリル酸メチル

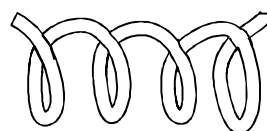


ポリアミド

(2) 2次構造



ランダム構造



らせん構造

(3) 高次構造



二重らせん構造

図1-2 高分子の高次構造

高分子材料を合成方法から、天然高分子、合成高分子に2種類に大別する事ができる。天然高分子としてはでんぷんやたんぱく質、セルロースなどが知られている。合成高分子は塩化ビニルやポリエステルなど通常高分子材料として使用されている化合物であり、今後機能性高分子の開発を行うにあたってもほとんどすべて合成高分子である。

合成高分子の重合方式についてはおおよそ表1-1のように分類する事ができる。

表 1 - 1 合成高分子の重合法による分類

重合方法	代表的なポリマー種
付加重合系	ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチルなど
重縮合系	ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、シリコーン樹脂など
付加縮合系	フェノール樹脂、メラミン樹脂など
重付加系	ポリウレタン、エポキシ樹脂など

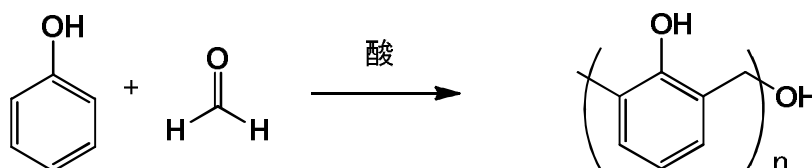
以上紹介してきたように、高分子材料はその用途に合わせて、重合方式やモノマーの分子設計を変化させて材料の開発を行っている。

次に代表的な機能性高分子の物性と用途について説明する。

1) 熱硬化性樹脂

i) フェノール樹脂

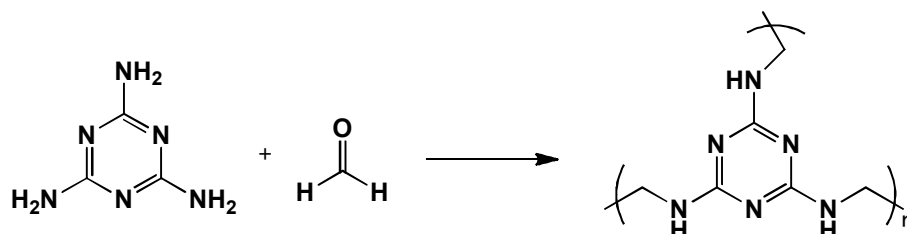
合成反応式：



最も古くから使用されてきた熱硬化性樹脂である。性状は液状の物から固体の物まで様々有り、油溶性、アルコール溶性、水溶性などがあり、用途に応じて使い分ける。高機械的強度、耐熱性、耐薬品性、電気特性の優れた材料が得られる。用途としては成型品材料、積層品材料、塗料、接着剤など多方面で利用される。

i i) メラミン樹脂

合成反応式：

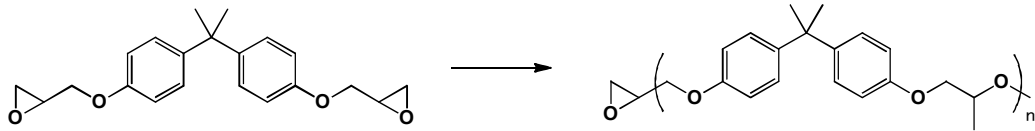


無色透明で熱硬化性樹脂の中でも硬度が高く、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性などに優れている。電気絶縁性も優れ、透明樹脂なので着色も容易である。用途としては電気絶縁材料、塗料、表面処理剤、接着剤などに幅広く使用

される。

i i i) エポキシ樹脂

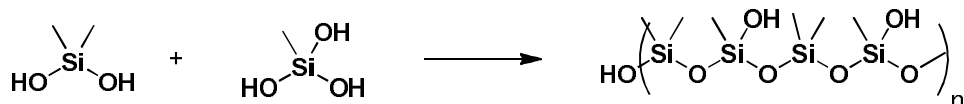
合成反応式：



重合度や構造の差によって液状の物から固体の物までである。成型収縮が少ないので、精密成型品などに利用される。用途としては塗料や接着剤、とくに金属・ガラスの接着に用いられる。

i v) シリコン樹脂

合成反応式：

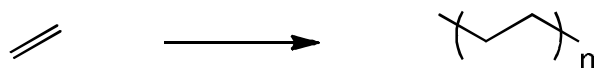


耐熱性の著しく優れる材料である。撥水性も優れ、電気特性もよく、耐薬品性にも優れている。耐熱電気絶縁性材料のほか、撥水剤などにも広く使用される。

2) 熱可塑性樹脂

i) ポリエチレン樹脂

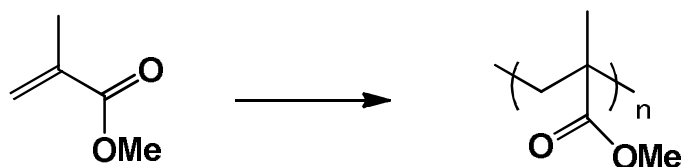
合成反応式：



代表的な熱可塑性樹脂の一つで、低密度 (LDPE) と高密度 (HDPE) がある。一般的に柔軟で半透明である。耐酸性、耐アルカリ性が高く、耐溶剤性もよい。各種成型品をはじめ、フィルム、絶縁材料、パイプなど多方面で利用される。

i i) ポリメタクリル酸メチル樹脂

合成反応式：



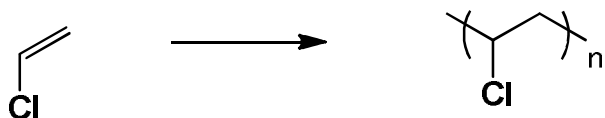
非常に透明性の高い無色透明な樹脂で、機械的強度も強く、強靱で電気絶縁



性も優れ、加工性も良好である。複屈折が低いことから光学系材料としても幅広く使用され、有機ガラスや電子材料など幅広い用途で使用される。

i i i) ポリ塩化ビニル樹脂

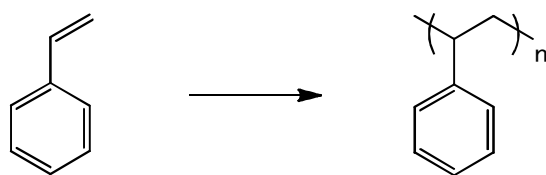
合成反応式：



代表的な熱可塑性樹脂である。透明なため着色も容易にできる。可塑剤の添加により硬質から軟質まで硬さの制御が可能である。耐酸性、耐アルカリ性に優れ、高電気絶縁性も優秀である。用途としては、パイプなどの成型品、フィルム、シート、電線用被覆材料など多方面で利用される。

i v) ポリスチレン樹脂

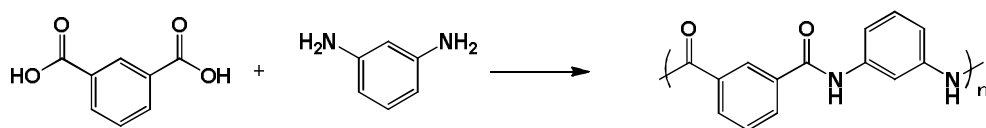
合成反応式：



硬く無色透明な樹脂で、軟化点が低く、衝撃強度が小さいが、成型性は優れる。電気絶縁性がよく着色性も優れるため、各種家電製品などの部品として利用される。

v) ポリアミド樹脂

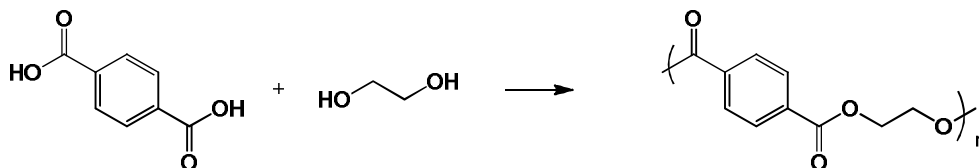
合成反応式：



機械的強度が強く、融点も他の熱可塑性樹脂と比較してもかなり高く難燃性である。電気特性もよく、化学的な耐薬品性も高い。低摩擦性で耐磨耗性も高い事から歯車などの機械部品をはじめ、パイプ、フィルム、シート、電気絶縁材料など多方面で利用される。

v i) ポリエステル樹脂

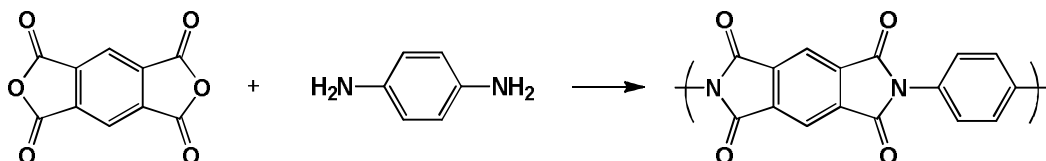
合成反応式：



熱可塑性で無色透明な樹脂であり、耐熱性も高く、機械的強度も高い。電氣的性質、耐薬品性も優秀で、成型品の寸法安定性も良い。繊維やフィルム、シートとして利用される。

v i i) ポリイミド樹脂

合成反応式：



耐熱性が著しく優れ、500℃まで分解しない物もある。機械的強度に優れ、電気特性も優秀である。この特徴を利用し、高耐熱性電気絶縁材料、耐熱性塗料などに利用される。

上述のように高分子材料には多種多様な種類があり、それぞれの種類で特徴が大きく異なるので、必要な物性に応じてポリマー種を選択する事で、各種機能性高分子材料を開発する事が可能である。

また高分子材料はそれ自身既にたくさんの機能を有している。これらの物性・機能はその高分子材料が持っている一般的な性質といえるもので、これらの物性・機能を単独もしくは組み合わせる事で色々な用途にあわせて利用してきている。

高分子材料に対して要求される物性は、単独や組み合わせだけで達成できなくなっているため、上述の高分子のもつ一般的機能に加えて非常に特殊な機能を付加する必要があるが出てきている。また上述したような物理的性能だけでなく、ライフサイエンス材料と利用するために生体適合性を有する生体機能材料や、電気伝導性や光電的的性能をもった電気機能材料の開発が積極的に行われている。

## 1-2 本研究の目的

最近の市場ニーズでは材料に対する要求特性が厳しくなっており、単一特性に優れているだけでは実用価値が低くなりつつある。そのため単純な構造のポリマー材料だけでは一般的に対応できず、高度の複合特性を有する材料への期待が大きくなってきている。そのような環境の中、注目されているのが高分岐ポリマーである。

従来までの高分子材料は一般的に直鎖状の形状を持つ物が多く、産業界において広く利用されている材料であり、軽量かつ強靱、加工性がよく成型しやすいなどの特徴を数多く有している物が多い。

それに対して高分岐ポリマーは、分子鎖内に積極的に分岐点を導入している点で直鎖状ポリマーと比較して下記のような特徴を有している。

- ①特異な構造やナノメートルサイズの微粒子である。
- ②ポリマー末端に数多くの官能基を有することが可能である。
- ③ポリマー末端の官能基を制御する事で溶解性や相溶性、ガラス転移温度、反応性を制御する事が可能である。
- ④分子間の絡み合いが少なく微粒子的挙動を示すことから線状ポリマーと比較して低熔融粘度、低溶液粘度である。
- ⑤分岐構造を多数有している事から非晶性になりやすいため溶媒溶解性の制御が可能である。

上述のように、高分岐ポリマーは直鎖状ポリマーとの性能上の違いから様々な応用展開が期待されている材料の一つである。

特に末端基数の多さは高分岐ポリマーの最も顕著な特徴であり、分子量が増加すれば分岐の数も増えるので、末端基の絶対数は高分子量の高分岐ポリマーほど多くなる。このような末端基数の多い高分岐ポリマーは、末端基の種類によって分子間相互作用が大きく左右されるので、ガラス転移温度や溶解性などが大きく変化するという一般の直鎖状高分子にはない特徴を有する。また末端基に反応性官能基を付与した場合には、非常に高密度に反応性官能基を有することになるため、ある機能物質と反応させると、非常に高感度で高速に反応することが期待される。

高分岐ポリマーとして学術的に研究されているものに1985年に Tomalia らによって報告された dendritic polymer (4)。1980年代は各種 dendritic polymer の合成研究が中心であった。Tomalia らが dendritic polymer の合成法としての開発した Divergent 法に対して、Frechet らは新しい dendritic polymer の合成法として Convergent 法<sup>5)</sup>を提案した (図1-3)。

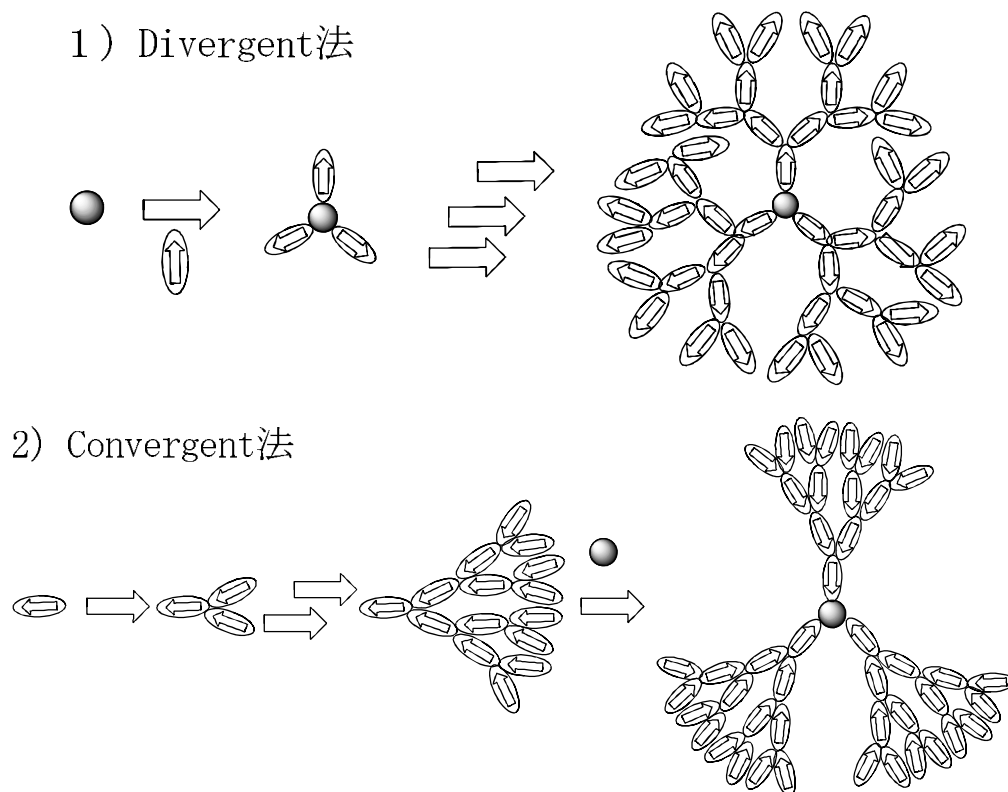


図1-3 デンドリマーの合成方法

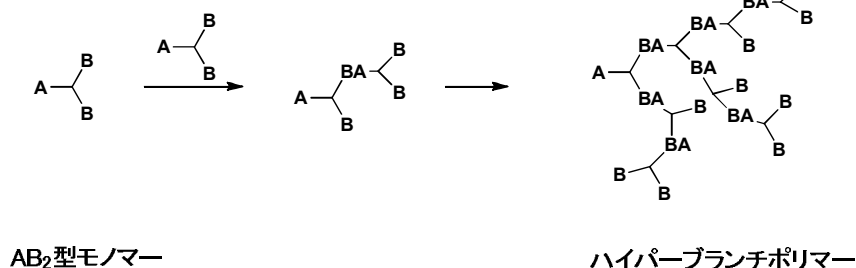
デンドリマーの合成例としては多数あり、市販されているポリ（アミドアミン）デンドリマー<sup>6)</sup>やポリイミンデンドリマー<sup>7)</sup>の他にポリアミン<sup>8)</sup>、ポリアミド<sup>9)</sup>、ポリエーテルアミド<sup>10)</sup>、ポリエーテル<sup>11)</sup>、ポリエステル<sup>12)</sup>、ポリエーテルケトン<sup>13)</sup>等の合成例が報告されている。更にはケイ素<sup>14)</sup>、リン<sup>15)</sup>などの元素を有するデンドリマーの合成例も報告されている。デンドリマー骨格は分子設計・材料設計上、分子サイズや熱的、力学的性質を左右するための重要な要素であるが、デンドリマーの価値は基礎的な骨格の化学構造に加えて、三次元的な分子形態や機能原子団の空間配列の効果が加味され、大幅な機能拡張が期待できる点である。

しかしながらデンドリマーは分子内に規則的な構造を有している単一分子量の有機化合物と考える事ができ、有機合成を駆使して保護-脱保護、合成-精製を繰り返して合成するために大量に製造する事が難しい。

一方ハイパーブランチポリマーはデンドリマーと比較して合成が簡便であり、通常の直鎖状ポリマーと同様の工程で合成することができる。ハイパーブランチポリマーは1分子中に2種類の置換基を合計3個以上もつ、いわゆる $AB_x$ 型モノマーの1段階重合でえられる $AB_x$ 型<sup>16)</sup>、同一分子内に同一の置換基を2個

有する  $A_2$  モノマーと 3 個有する  $B_3$  モノマーとを共重合させる事で得られる  $A_2 + B_3$  型等がある<sup>17)</sup> (図 1-4)。

### 1) $AB_x$ 型



### 2) $A_2 + B_3$ 型

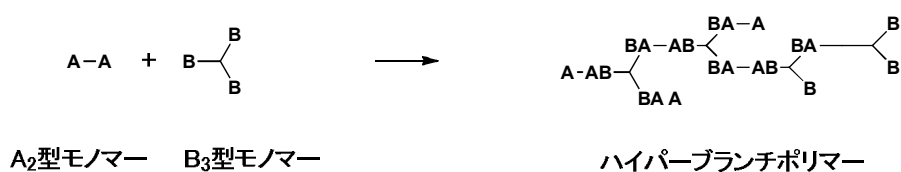


図 1-4 ハイパーブランチポリマーの合成法

ハイパーブランチポリマーとしては、ポリフェニレン<sup>18)</sup>、ポリエステル<sup>19)</sup>、ポリエーテル<sup>20)</sup>、ポリアミド<sup>21)</sup>などの合成例が報告されている。

$AB_x$  型モノマーの重合では Flory によって統計学的にはゲル化は進行しない事が報告されているが<sup>22)</sup>、 $A_2 + B_3$  はゲル化しやすい重合系のため、ゲル化を抑制して重合挙動を制御する事が課題となっている。

ハイパーブランチポリマーは dendrimer のように高分岐ポリマーとしての特異的な特徴を有しているにもかかわらず、dendrimer と異なり通常の直鎖状ポリマーと同様の手法で簡便に合成できるメリットを有している。ハイパーブランチポリマーを今後産業的利用するためには、工業的に製造可能な製造法を確立する必要がある。

そこで本研究では高機能性高分子としてハイパーブランチポリマーを選択して、その工業的製造法の確立とハイパーブランチポリマーの応用検討を目的として研究を行った。

### 1-3 本論文の概要

上述のようにこれまでの直鎖状ポリマーと比較してユニークな特徴を有し、産業的にもその活用が期待されているハイパーブランチポリマーに注目し、研究を実施した。本研究の内容について概略を示す。

第2章では高分岐ポリマーの工業的製造方法の開発について検討した。

高分岐ポリマーを産業的に活用するに当たり、安定的に高分岐ポリマーを合成することは必須である。通常数ミリグラムスケールの反応をグラムスケール、キログラムスケールへとスケールアップを行うと反応収率の低下、取扱量増加による操作性の低下などがおこり、安定した品質の高分岐ポリマーを得る事ができない。そこで安定した高分岐ポリマーを得る事のできる製造方法の検討を行った。

第3章では高分岐ポリマーの機能化について検討した。

高分岐ポリマーを産業的に活用するためには、使用用途に合った各種機能化を行う必要がある。そこで高分岐ポリマーの各種機能化の方法を検討した。また高分岐ポリマーは直鎖状高分子も異なる物性を有するので、諸物性の測定も行った。

第4章では高分岐ポリマーの応用検討について検討した。

第3章にて開発した機能化高分岐ポリマーを様々な場面での活用を想定し、高分岐ポリマーの持つ様々な特異的な物性を活かした用途について検討した。

第5章では本論文の総括を述べる。

参考文献

- 1) 大津隆行, 高分子合成の化学, 化学同人, (1979)
- 2) 吉田高年, 伊沢康司, 泉有亮, 岡本弘, 高瀬福巳, 前川悦郎, 有機工業化学概論, 培風館, (1983)
- 3) 鈴木技術士事務所編, 高機能性高分子材料, (1981)
- 4) D.A.Tomalia, H.Baker, J.Dewald, M.Hall, G.Kallos, S.Martin, J.Roeck, J.Ryder, P.Smith, *Polym. J.*, **17**, 117(1985)
- 5) C.J.Hawker, J.M.Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638(1990)
- 6) D.A.Tomalia, A.M.Naylor, W.A.Goddard, III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 138(1990)
- 7) J.C.Hummelen, J.L.J.van Dongen, E.W.Meijer, *Chem. Eur. J.*, **3**, 1489(1997)
- 8) H.K.Hall, Jr., D.W.Polis, *Polym. Bull.*, **17**, 409(1987)
- 9) L.J.Twyman, A.E.Beezer, J.C.Mitchell, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4423(1994)
- 10) G.R.Newkome, X.Lin, *Macromolecules*, **24**, 1443(1991)
- 11) A.B.Padias, H.K.Hall, Jr., D.A.Tomalia, J.R.McConnell, *J. Org. Chem.*, **52**, 5305(1987)
- 12) H.Lhre, A.Hult, E.Soderlind, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6388(1996)
- 13) A.Morikawa, M.Kakimoto, Y.Imai, *Macromolecules*, **26**, 6324(1993)
- 14) S.W.Krska, D.Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3604(1998)
- 15) M.Petrucci-Samija, V.Guillemette, M.Dasgupta, A.K.Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1968(1999)
- 16) J.M.J.Frechet, M.Henmi, I.Gitsov, S.Aoshima, M.R.Leduc, R.B.Grubbs, *Science*, **269**, 1080(1995)
- 17) M.Jikei, S.-H.Chon, M.Kakimoto, S.Kawauchi, T.Imase, J.Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 2061(1991)
- 18) Y.H.Kim, O.W.Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990)
- 19) K.L.Wooley, C.J.Hawker, J.M.J.Frechet, *Polym. J.*, **26**, 187(1994)
- 20) K.E.Uhrich, C.J.Hawker, J.M.J.Frechet, S.R.Turner, *Macromolecules*, **25**, 4583(1992)
- 21) Y.H.Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4947(1992)
- 22) P.J.Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2718(1952)

## 第2章 高分岐ポリマーの工業的製造方法の開発

### 2-1 緒言

高分子材料に期待される機能は多岐にわたり、求められる物性も多種多様なものが多い。その中でこれまでの高分子材料とは構造的にも物性的にも異なる高分岐ポリマーに注目が集まっている。

高分岐ポリマーの種類としてはスターバーストポリマー、デンドリマー、ハイパーブランチポリマーなどが知られており、それぞれ図2-1のような模式図で表現される。

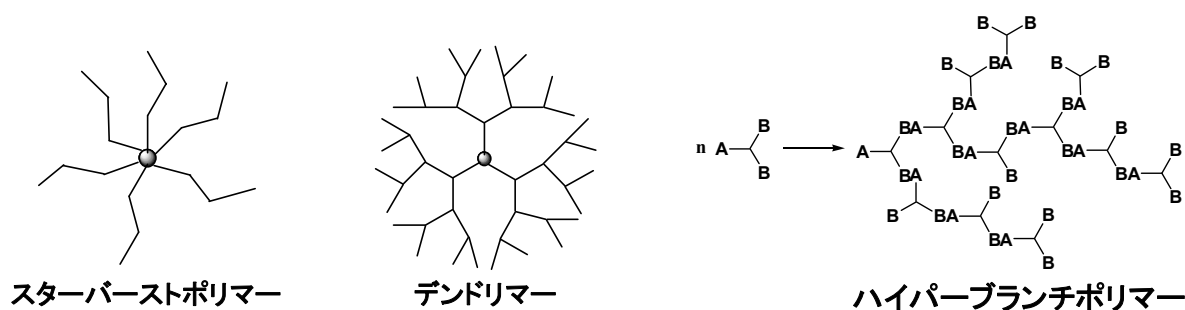


図2-1 分岐高分子の模式図

各種分岐ポリマーには表2-1に示されるような特徴がある。

表2-1 各種分岐ポリマーの特徴

	分岐度	機能性	生産性
スターバーストポリマー	少	少	容易
デンドリマー	多	多	困難
ハイパーブランチポリマー	中	中	容易

この中で末端官能基の保護-脱保護を繰り返して重合を行うデンドリマーと比較して、①一段階で重合が出来るなど合成が簡便である。②スターバーストポリマーよりもより粒子性を有する。③機能化ポテンシャルの高いなどの性質を有するハイパーブランチポリマーの特徴を図2-2にまとめた<sup>1)~6)</sup>。本研究では、ハイパーブランチポリマーを開発対象として選んだ。



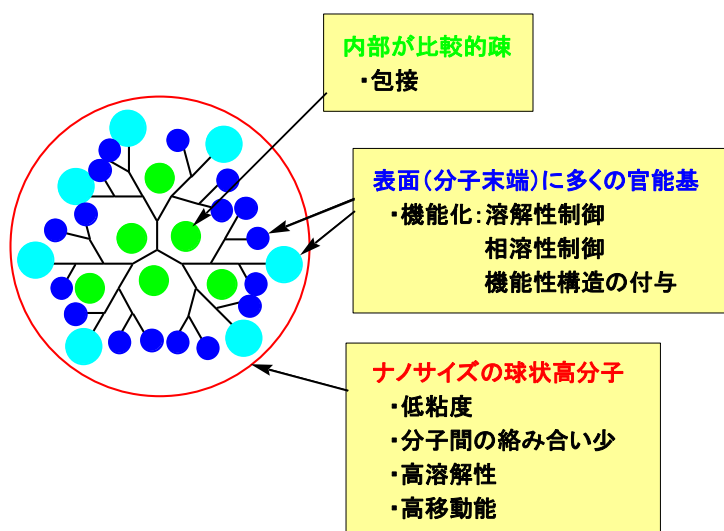


図 2-2 ハイパーブランチポリマーの特徴

工業的製造方法の開発をする高分岐ポリマーとして、石津らによって報告されている同一分子内に重合性二重結合部位とジチオカルバメート基を同時に有するモノマーを用いたリビングラジカル重合を活用した<sup>7) ~ 13)</sup>。その理由としては以下の点が挙げられる。

- 1) スチレン系、アクリル系と異なるポリマー種で検討が可能。
- 2) リビングラジカル基を有しているので、その後の機能化が容易に行う事ができる。
- 3) ナノサイズの粒子径の微粒子である。
- 4) 一段階で重合が可能である。

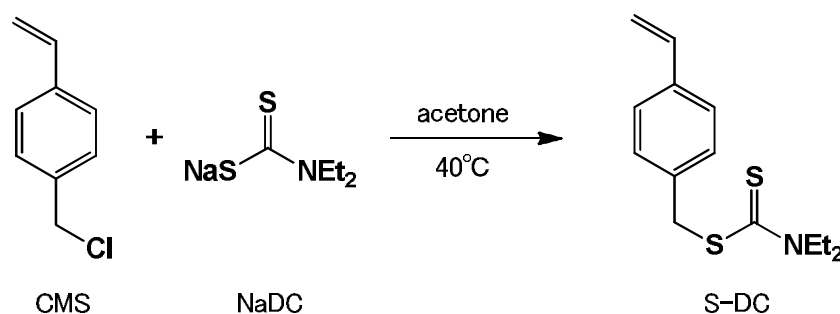
以下、ジチオカルバメート基を有するリビングラジカル重合系の工業的製造法の開発について述べる。

## 2-2 光重合を用いた高分岐ポリマーの工業的製法の確立

### 2-2-1 実験

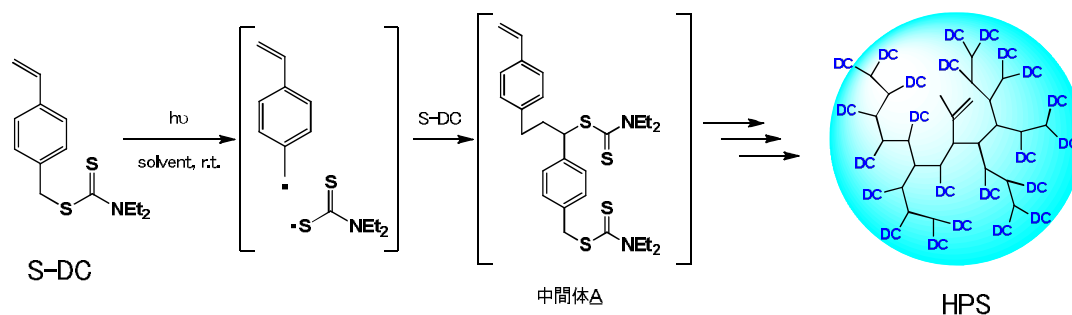
石津らによって報告されている方法に従い、ジチオカルバメート基を有するモノマーの合成、ハイパーブランチポリマーの重合を以下のように行った。

#### 2-2-2-1 N, N-ジエチルジチオカルバミルメチルスチレン (S-DC) の合成



2 Lの反応フラスコに、クロロメチルスチレン (CMS) 120 g (0.786 mol)、N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム3水和物 (NaDC) 181 g (0.804 mol)、アセトン1400 gを入れ、攪拌下、40°Cで1時間反応させた。反応後、析出した塩化ナトリウムを濾過して除き、その後エバポレーターで反応溶液からアセトンを留去させ、反応粗粉末を得た。この反応粗粉末をトルエンに再溶解させ、トルエン/水系で分液後、-20°Cの冷凍庫内でトルエンから目的物を再結晶させた。再結晶物を濾過、真空乾燥して、白色粉末の目的物206 g (収率97%)を得た。液体クロマトグラフィーによる純度は100%であった。融点56°C。

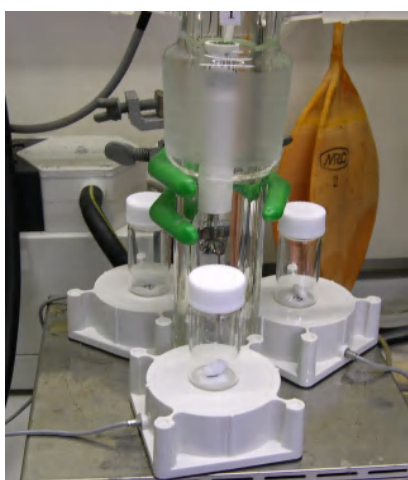
#### 2-2-2-2 ジチオカルバメート基を分子末端に有するスチレン系ハイパーブランチポリマー (HPS) の合成



S-DCに窒素雰囲気下、高圧水銀灯を照射すると、リビングラジカル基で

あるジチオカーバメート基（DC基）からベンジルラジカルが発生する。照射によって発生したベンジルラジカルは同一反応系内に存在するS-DCと反応し、 $AB_2$ モノマー型中間体Aを形成する。高圧水銀灯を照射し続けることで中間体Aからもベンジルラジカルが発生し、S-DCとの反応連続的に起こす事で目的とするHPSを得た。

HPS重合を行う際に、高圧水銀灯の照射方法として図2-3に示す外部照射法と内部照射法の二つの方法を用いた。



a) 外部照射法



b) 内部照射法

図2-3 光重合反応時の光照射方法

光照射方法についてそれぞれの特徴を以下に示す。

a) 外部照射法：モノマー使用量が少量で済むのが特徴である。温度制御が困難で、光源からの距離の調整などが必要である。そこで重合の初期検討に使用した。

b) 内部照射法：大量製造する際に使用した。モノマーを大量に使用するのが欠点である。そこで大量製造フローの確立に使用した。

#### A) 外部照射による重合

50.0 mLの反応フラスコに、S-DC 6.00 g (22.6 mmol)、キシレン 4.00 g を入れ、反応系内を窒素置換した。この溶液を100 Wの高圧水銀灯から距離5 cmの位置に固定し、外部照射による光重合反応を、攪拌下、室温で7時間行なった。この時の反応転化率は55%だった。この時フラスコ内部にキシレンへの不溶物が発生した為、キシレン 20 g をいれて希釈した後、ろ紙を用いて不溶物のろ別をおこなった。この反応液を300 gのメタノールを用いて再沈精製を実施し、減圧濾過を行い、白色固体を得た。得ら

れた固体をキシレン20gで再溶解し、メタノール600gを用いて再沈精製を行い、減圧濾過、真空乾燥を実施して目的のHPSを2.40g得た。収率40.0%。

GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは15,000、分散度Mw/Mnは4.0であった。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果を図2-4に示す。このNMRスペクトルは石津らによって報告されているNMRスペクトルと一致していることから、HPSが合成できていると判断した。

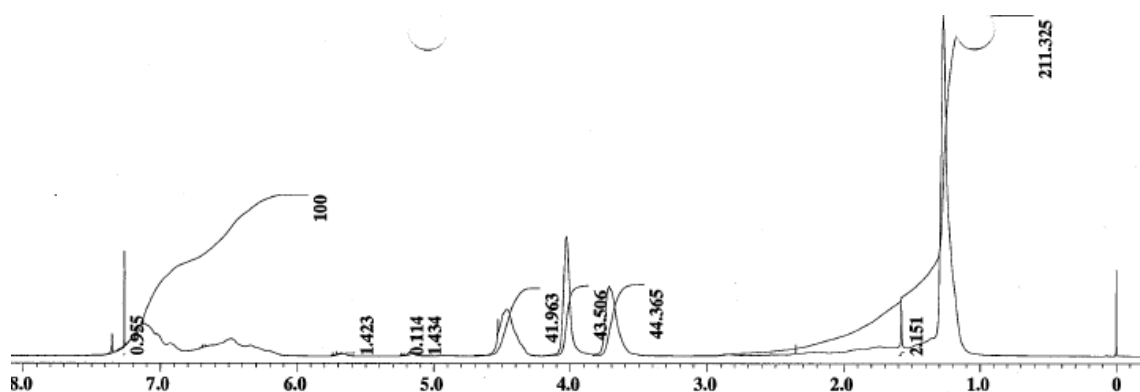


図2-4 HPSの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (溶媒: CDCl<sub>3</sub>)

#### B) 内部照射による重合

300mLの反応フラスコに、S-DC108g (0.407mol)、トルエン72.0gを入れ、攪拌して淡黄色透明溶液を調製した後、反応系内を窒素置換した。この溶液の真ん中から100Wの高圧水銀灯[セン特殊光源(株)製、HL-100]を点灯させ、内部照射による光重合反応を、攪拌下、室温で12時間行なった。次にこの反応液をメタノール3000gに滴下してポリマーを高粘度な塊状状態で再沈殿した後、上澄み液をデカンテーションで除いた。さらにこのポリマーをテトラヒドロフラン300gに再溶解した後、この溶液をメタノール3000gに添加してポリマーをスラリー状態で再沈殿した。このスラリーを濾過し、真空乾燥して、目的のHPSを48.0g得た。収率44.4%。

GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは20,900、分散度Mw/Mnは4.9であった。

C) 使用分析機器、分析条件

液体クロマトグラフィー

装置：Agilent 製 1100 Series

カラム：Inertsil ODS-2

カラム温度：40℃

溶媒：アセトニトリル/水=60/40

検出器：UV-254nm、RI

ゲル浸透クロマトグラフィー

装置：東ソー (株)、HLC-8220GPC

カラム：Shodex KF-804L+KF-803L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：UV-254nm、RI

絶対分子量 GPC-MALS

装置：Wyatt DAWN HELEOS

測定温度：40℃

粘度測定

装置：東機産業 (株) VISCOMETER TV-22 TV-L

<sup>1</sup>H-NMR スペクトル

装置：日本電子データム (株) 製 JNM-LA400

溶媒：CDCl<sub>3</sub>

内部標準：テトラメチルシラン

## 2-2-2 結果と考察

### 2-2-2-1 重合溶媒検討

光重合時の溶媒効果を検討した結果を図2-5～2-7に示す。図2-5は重合時間と転化率の相関を示し、図2-6は重合時間と重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、図2-7は転化率と重量平均分子量の相関を示す。図2-5、2-6からは溶媒の影響による重合速度に関する考察が、図2-7からは重合挙動に関する考察が得られる。

重合に用いた溶媒とその略号を以下に示す。

検討溶媒：

Tol : トルエン、THF : テトラヒドロフラン、  
CHN : シクロヘキサノン、DMF : N,N-ジメチルホルムアミド、  
MIBK : 4-メチル-2-ペンタノン

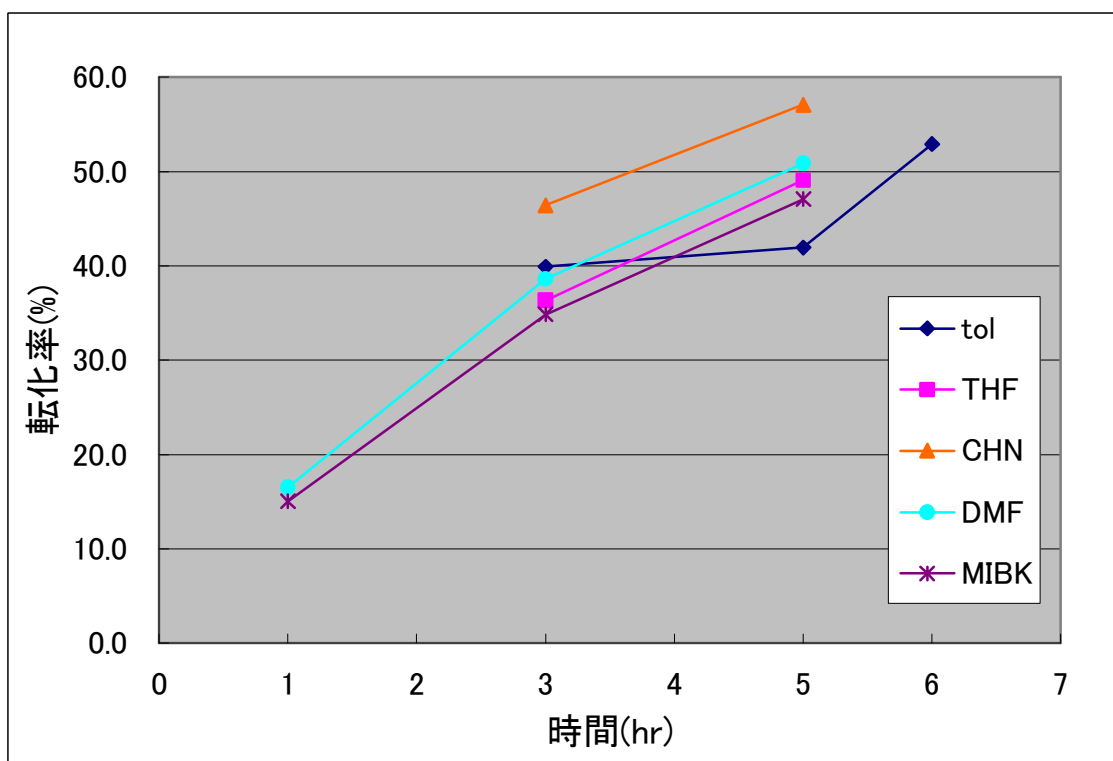


図2-5 重合時間と転化率の関係

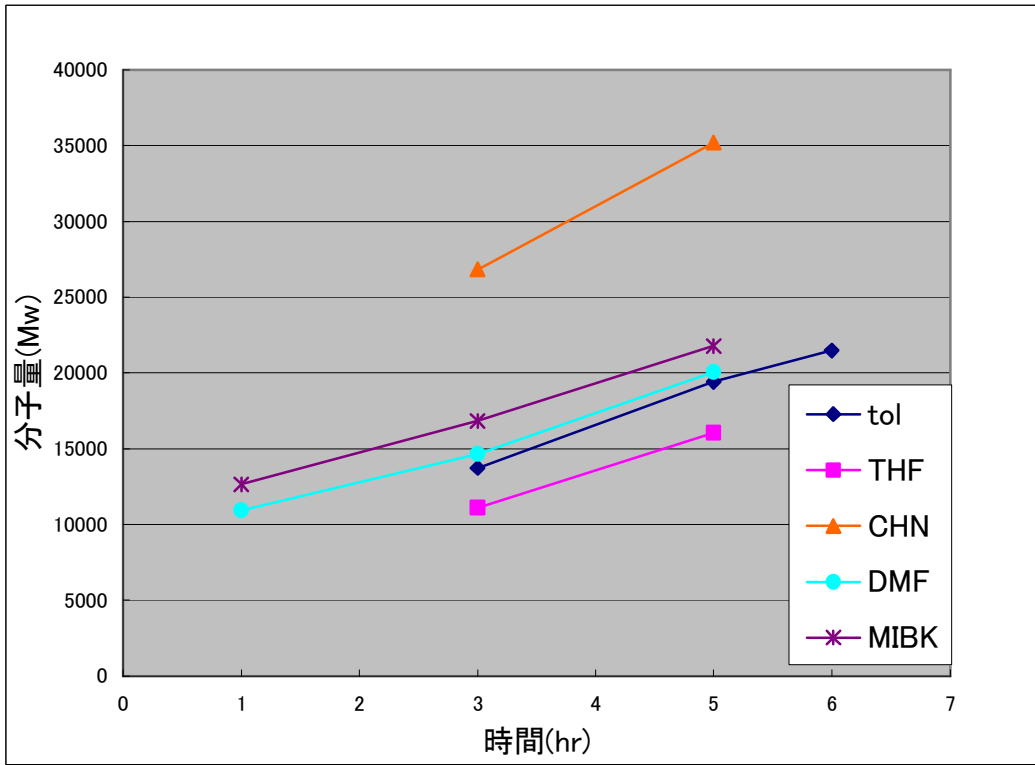


図 2 - 6 重合時間と分子量の関係

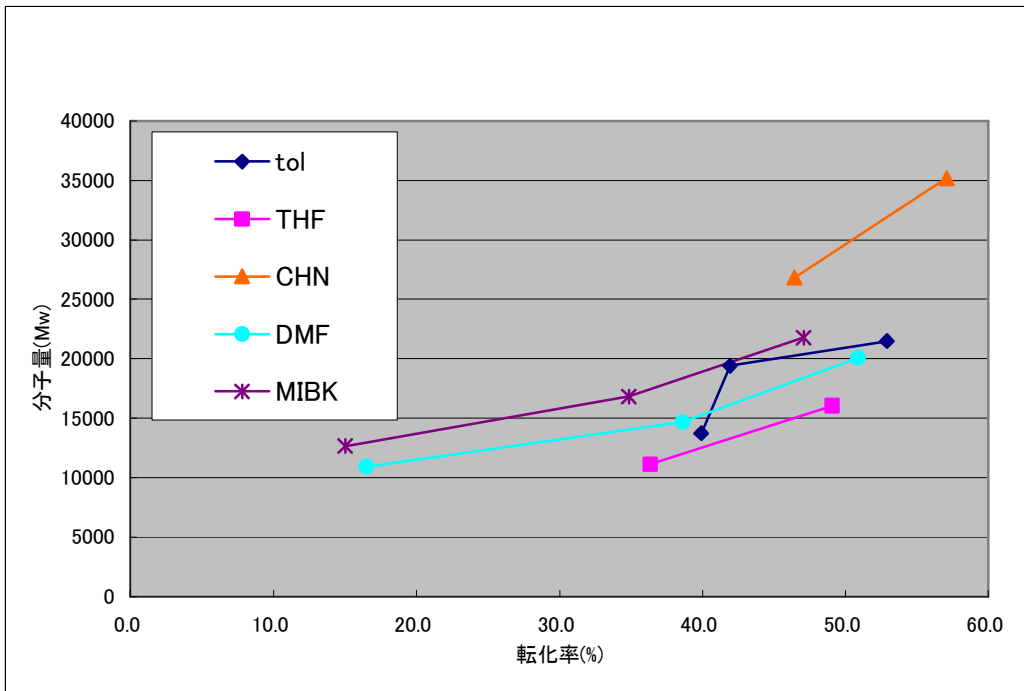


図 2 - 7 転化率と分子量の関係

図2-5～2-7より本重合では、モノマーと出来たポリマーの溶解する溶媒であれば、幅広い種類の溶媒が使用できて、かつ重合速度に対する溶媒の影響は少ない事が明らかとなった。しかしシクロヘキサノンを用いた場合のみ、他の溶媒を用いた場合と比較して分子量が大きくなる傾向が確認された。同じケトン系の溶媒でMIBKを用いた際には重合挙動に変化がないので、ケトン系の溶媒が影響しているわけではなく、シクロヘキサノン特有の結果であると思われる。

シクロヘキサノン溶媒使用時のみ重合挙動の異なる原因として以下のような仮説を考えた。

- ①シクロヘキサノン使用時はベンジルラジカルの発生量が少ない。
- ②発生したベンジルラジカルがシクロヘキサノンに連鎖移動し、見かけ上ベンジルラジカルの濃度を低下させている。

この仮説を検証するために、図2-8に示すようにモデル化合物を用いて光照射時のベンジルラジカルの発生挙動を過渡吸収スペクトルで追跡を試みたが、ベンジルラジカルの発生挙動を確認、追跡することはできなかった。

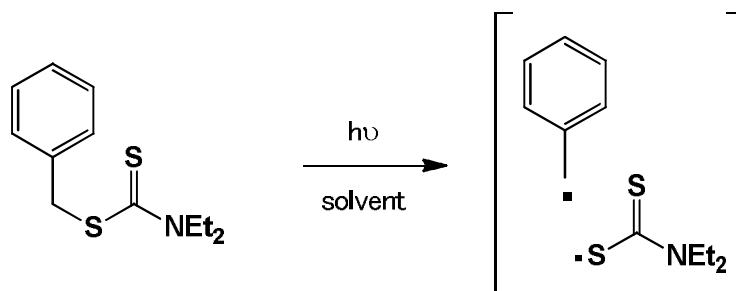


図2-8 モデル化合物のラジカル発生模式図

以上の結果から、シクロヘキサノン溶媒では分子量が大きくなることを確認したが、本反応には幅広い種類の溶媒を用いる事が出来る事が明らかとなった。



## 2-2-2-2 重合濃度検討

次に重合時のモノマー濃度を60～30wt%の間で変化させ、重合濃度の影響を検討した結果を図2-9～2-11に示す。

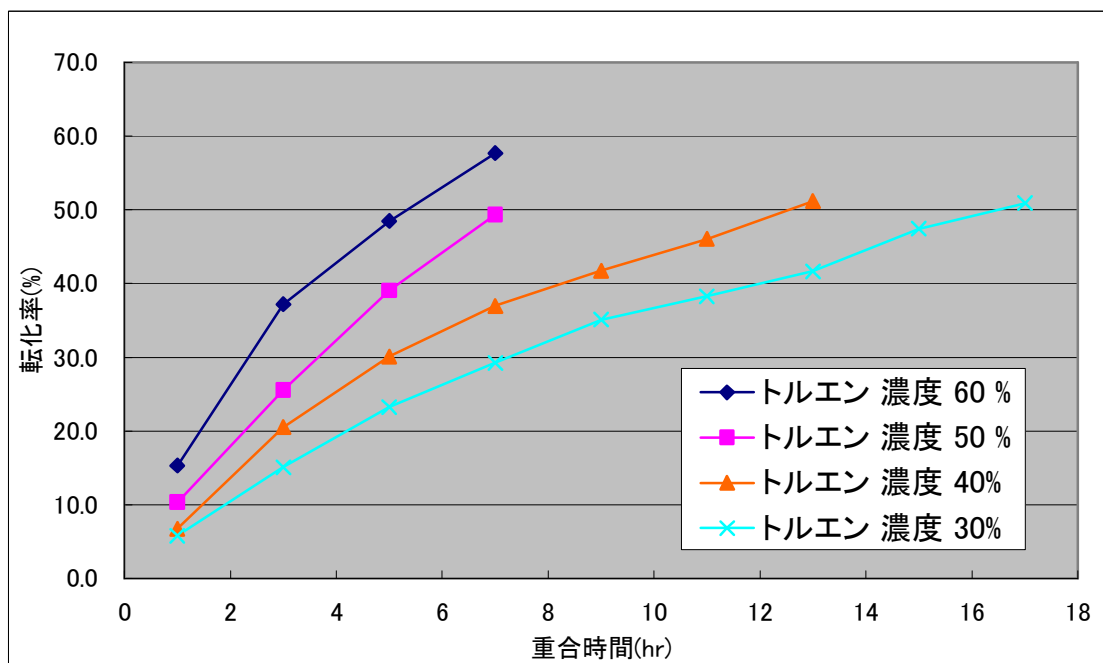


図2-9 反応時間と転化率の関係

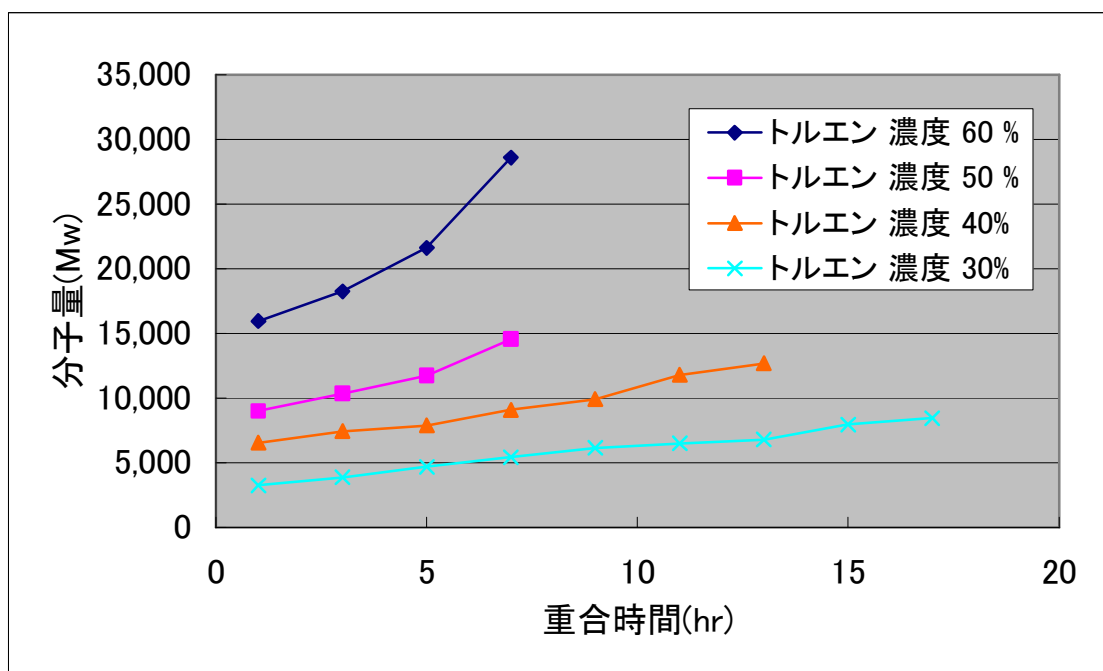


図2-10 反応時間と分子量の関係

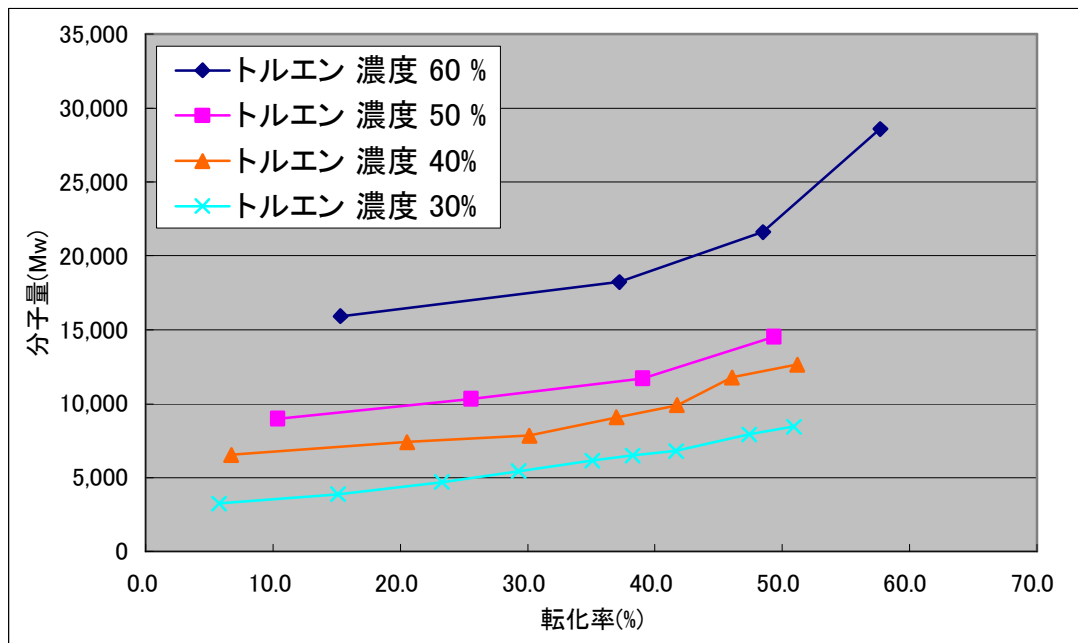


図 2 - 1 1 転化率と分子量の関係

図 2 - 9 ~ 2 - 1 1 の結果から、重合濃度は重合に大きく影響を及ぼす事が明らかとなった。また重合濃度 60%以上では S - DC が溶解せず、重合を行う事が出来なかった。

濃度が低くなるにつれて重合速度が遅くなり、同一転化率でも分子量が小さくなる。この事から分子量の制御は重合時の濃度の制御を行う事で可能である事が明らかとなった。

### 2-2-2-3 外部照射時の高圧水銀灯から距離の影響

高圧水銀灯を用いた反応では高圧水銀灯からの距離によって重合挙動が異なる事が推測されたため、高圧水銀灯から反応フラスコまでの距離を変えて重合挙動を追跡した。

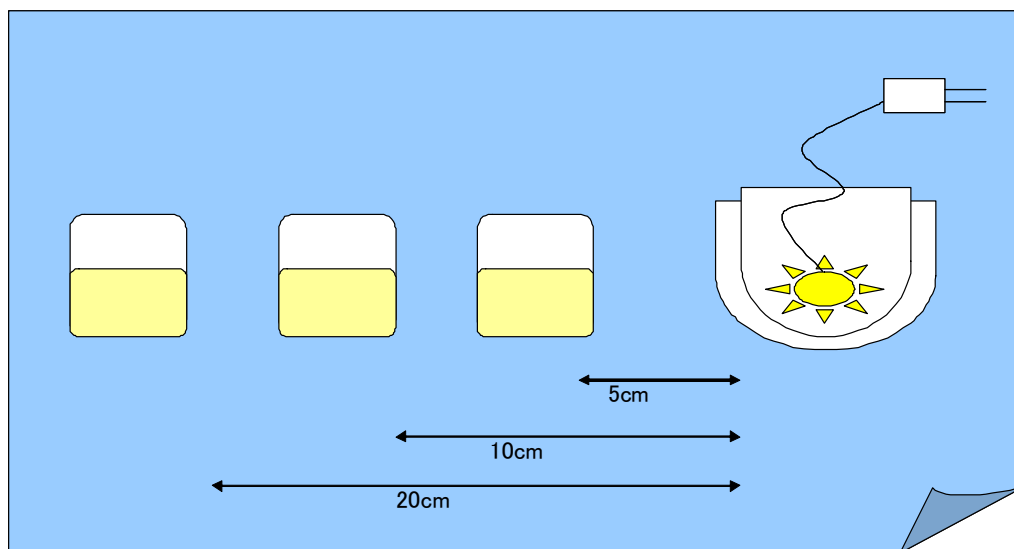


図 2-1-2 実験模式図

実験模式図を図 2-1-2 に示す。高圧水銀灯の位置を固定して重合を行うサンプル瓶の位置を高圧水銀灯から 5 ~ 20 cm の間で変化させて重合検討を行った。その結果を図 2-1-3 ~ 2-1-5 に示す。

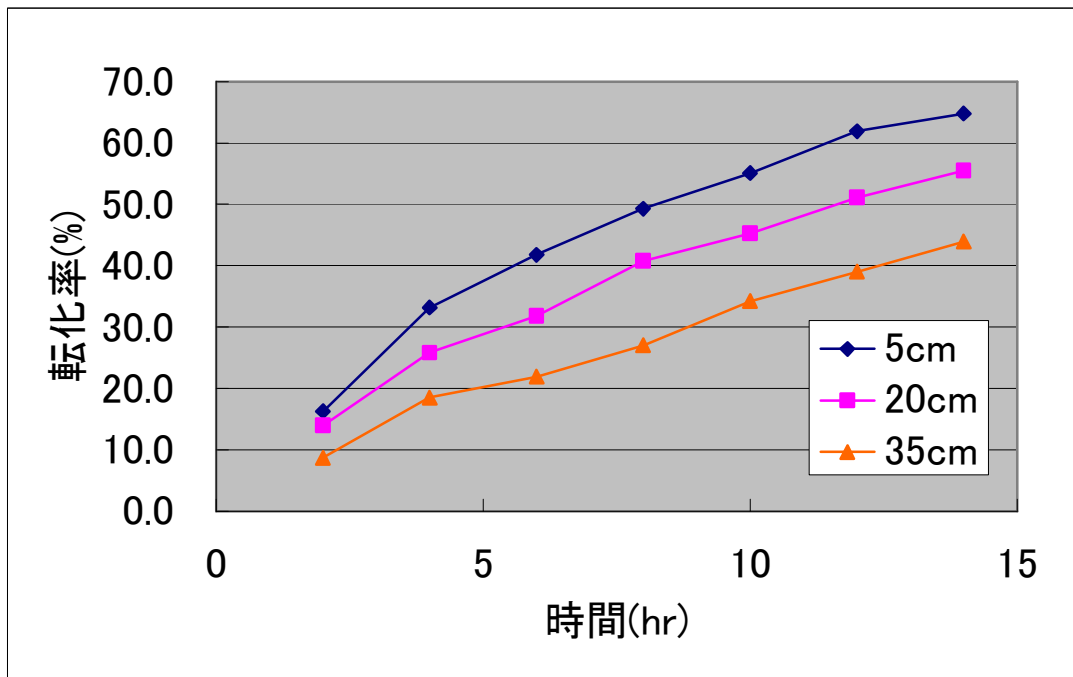


図 2 - 1 3 反応時間と転化率の関係

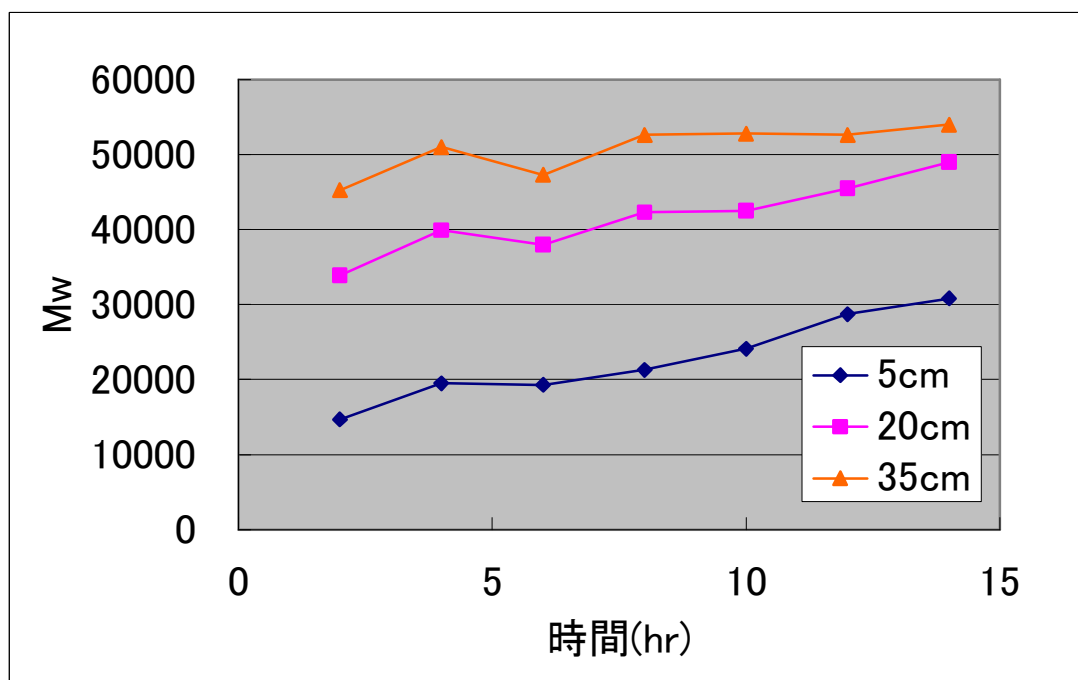


図 2 - 1 4 反応時間と分子量の関係

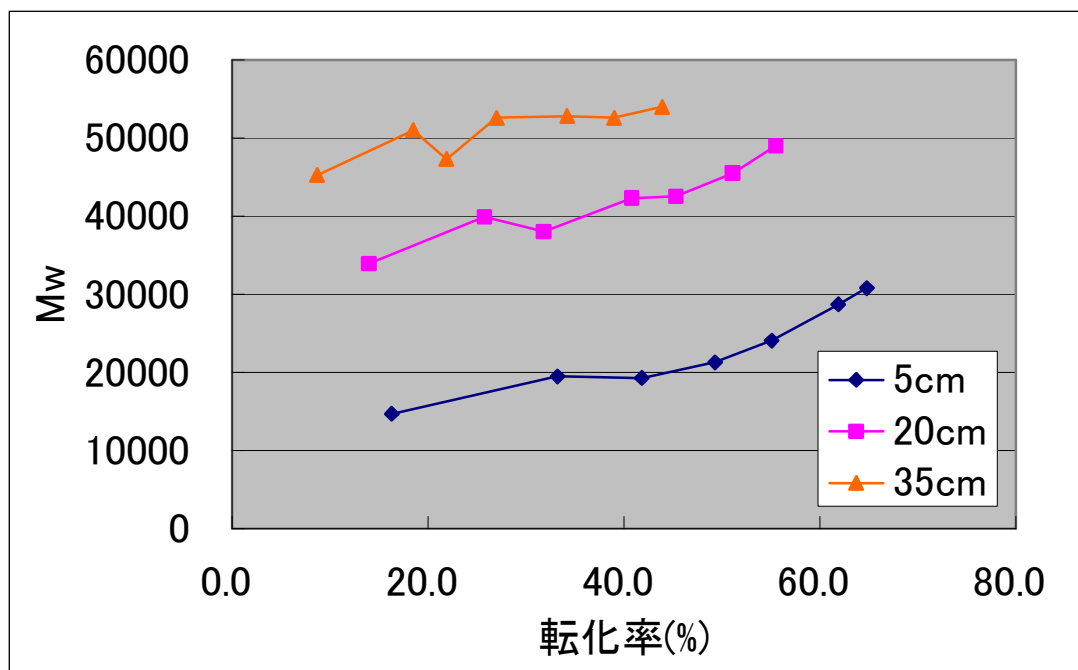


図 2 - 1 5 転化率と分子量の関係

図 2 - 1 3 より光源からの距離が離れるにつれて重合反応が遅くなる事が明らかとなった。光エネルギーは距離の 2 乗に反比例して低下する事から、光源からの距離が離れるにつれて発生するラジカルが減少し、重合反応が遅くなったと考察される。

図 2 - 1 4、2 - 1 5 より光源から反応フラスコまでの距離が離れるにつれて同様の転化率での重量平均分子量 (Mw) は大きくなる事がわかった。重合時の濃度や反応のスケールなどを固定して重合を行っているので、光源からの距離が重合に大きな影響を及ぼす事が明らかとなった。分子量が異なる理由としては光源から離れるほど発生するラジカルが少なくなるためと考察している。

これらの反応では転化率と分子量の相関が光源からの距離によって大きく異なっている事から、得られた HPS は分子量が違うだけでなく分岐構造が異なっている可能性があるため、次に分岐構造の差異について検討した。

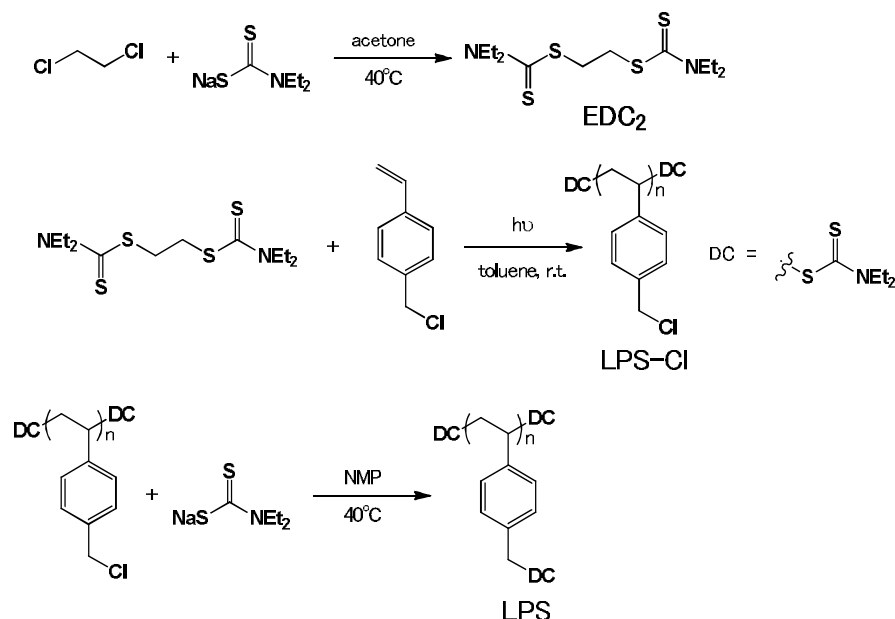
## 2-2-2-4 分岐構造の確認

分岐構造の差異の評価については、溶液粘度測定法と絶対分子量測定法の2種類の方法を用いて評価した。分岐高分子は同一分子量であれば分岐構造の多いものほど溶液粘度が低くなることや、分岐構造が多くなるほど絶対分子量と相対分子量の比が高くなることが知られているため、分岐構造の評価に有効である。

### 2-2-2-4-1 溶液粘度測定

分岐高分子は同一分子量であれば分岐構造の多いものほど溶液粘度が低くなることが知られている。そこで得られたポリマーの溶液粘度を測定し、比較物質として直鎖状高分子のLPSを合成し、HPSと比較を行った。

#### (A) 直鎖状LPSの合成



#### (A-1) 1, 2-ビス(N, N-ジエチルジチオカルバミル)エタン ( $\text{EDC}_2$ ) の合成

1000 ml の反応フラスコに、1, 2-ジクロロエタン 44.0 g (0.440 mol)、N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム 3水和物 [関東化学(株)製] 109 g (0.484 mol)、アセトン 400 g を入れ、攪拌下、 $40^\circ\text{C}$  で 18 時間反応させた。反応後、析出した塩化ナトリウムを濾過して除き、その後エバポレーターで反応溶液からアセトンを留去させ、反応粗粉末を得た。この反応粗粉末をトルエンに再溶解し、トルエン/水系で分液後、トルエンを留去して白色の粗結晶を得た。この粗結晶をトルエン 180 g 用いて再結晶を行い、目的の白色結晶 ( $\text{EDC}_2$ ) 48 g (収率 75%) を得た。液

体クロマトグラフィーによる純度は99%であった

(A-2) 直鎖状ポリクロロメチルスチレン (LPS-C1) の合成

100mlの反応フラスコに、クロロメチルスチレン[セイミケミカル(株)製、CMS-14(商品名)] 20.0g (0.131mol)、トルエン20g、EDC<sub>2</sub> 0.24g (0.74mmol)を入れ、反応系内を窒素置換した。この溶液を100Wの高圧水銀灯[セン特殊光源(株)製、HL-100]から距離5cmの位置に固定し、攪拌下、外部照射による光重合反応を室温で5時間行なった。この時の転化率は20%だった。トルエン60gをいれて希釈した後、この反応液を1000gのメタノールを用いて再沈精製を実施し、減圧濾過を行い、白色固体を得た。得られた固体をキシレン10gで再溶解し、メタノール1000gを用いて再沈精製を行い、減圧濾過、真空乾燥を実施して目的のLPS-C1を2.8g得た。得率14%。

(A-3) ジチオカルバメート基を側鎖に有する直鎖状ポリスチレン (LPS) の合成

100mlの反応フラスコにLPS-C1 1.20g (7.76mmol)、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム3水和物[関東化学(株)製] 4.00g (17.8mmol)、NMP 48.0gを入れ、攪拌下、40℃で18時間反応させた。反応後、反応溶液からNMPを留去させ、反応粗粉末を得た。この反応粗粉末をトルエン20gに再溶解させ、トルエン/水で分液後、トルエンを留去させて白色固体を得た。この白色固体をトルエン20g用いて溶解し、メタノール600gを用いて再沈精製を行い、減圧濾過、真空乾燥を実施して目的のLPSを3.2g得た。収率91%。

GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M<sub>w</sub>は35,000、分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は2.2であった。

溶液粘度測定条件：

重合したポリマー0.4gをトルエン1.6gに溶解し、20wt%の溶液を調整した。上記溶液1mLを使用し、測定温度：20℃で測定した。

HPS、LPS、光源からの距離を変えて重合したHPSの溶液粘度測定の結果を図2-16に示す。

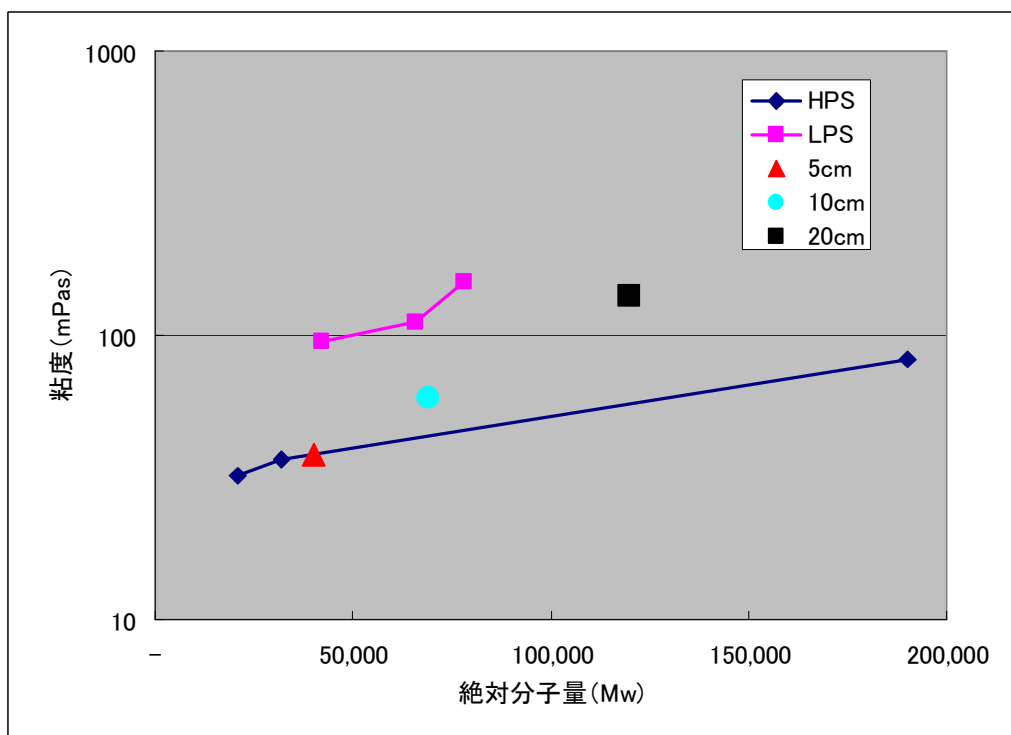


図 2 - 1 6 分子量と粘度の関係

図 2 - 1 6 の結果から光源からの距離が離れるほど H P S と比較して溶液粘度が上昇している事が明らかとなった。この結果は光源からの距離が離れるほど分岐度が低下し、直鎖成分が増えている事を示唆している。



## 2-2-2-4-2 絶対分子量測定

分岐構造が多くなるほど絶対分子量と相対分子量の比が高くなることが知られているため、重合した HPS の絶対分子量の測定を行った。

HPS、LPS、光源からの距離を変えて重合した HPS の粘度測定の結果を表 2-2 に示す。

表 2-2 各種サンプルの絶対分子量、相対分子量測定

距離	相対分子量	絶対分子量	絶対/相対
5cm	21,000	40,000	1.90
10cm	34,000	69,000	2.03
20cm	61,000	120,000	1.97
HPS	35,000	42,000	1.20
	67,000	204,000	3.04
LPS	20,000	35,000	1.75

絶対分子量と相対分子量の比からは光源からの距離を変化させても分岐度に変化がないことが明らかとなった。しかし、相対分子量と絶対分子量の比は、絶対分子量が大きくなると数値が大きくなる傾向があるため、同一分子量でこの比を比較する必要がある。

以上の結果、光源からの距離が離ればなれるほど分子量が大きくなり、分岐度が低下する事が明らかとなった。この結果は重合のスケールを変化させると得られる HPS の構造が変化する事を意味し、工業的に製造するにはかなりハードルの高い反応であると言える。

### 2-2-2-5 反応溶液循環式重合の検討

光源からの距離が重合に大きく影響を及ぼす事が明らかになったため、安定した重合を行うためには重合スケールをあげても光源からの距離を常に一定にする必要がある。

そこで、光源からの距離を一定にしたまま重合のスケールを大きくするために下記図2-17に示すような循環型重合装置を考案し、検討を行った。

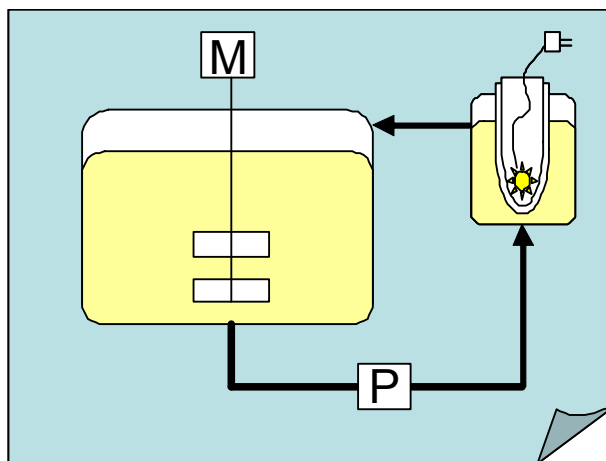


図2-17 循環型重合装置模式図

光照射を行う光反応部と反応溶液を溜めておくバッファータンクを準備し、定量ポンプを用いて光反応部とバッファータンク内の反応液を循環させながら光重合を行った。光重合部の容積を一定にしながらか重合反応を行う事が出来るため、光源からの距離を一定に保ったまま光重合を実施できると考えた。

この模式図を元に実際の実験に用いた実験装置の写真を図2-18に示す。

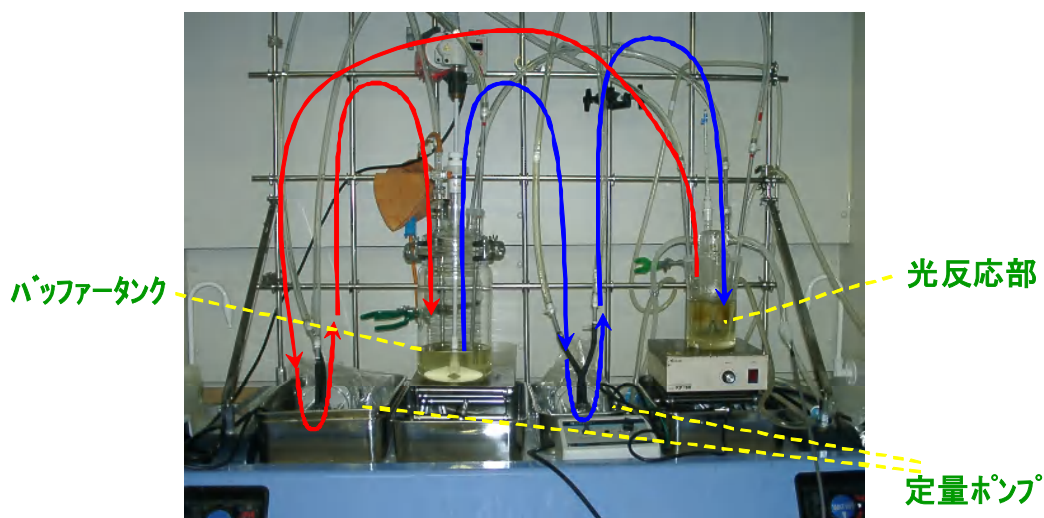


図 2 - 1 8 循環型実験装置写真

上記循環型重合装置を用いた重合条件を以下に示す。

- |            |   |
|------------|---|
| ・ 光照射方法    | 内部照射  |
| ・ モノマー初期濃度 | 60%   |
| ・ 攪拌       | スターラーチップ  |
| ・ 水銀ランプ    | 100W  |
| ・ 温度       | 30℃   |
| ・ 光反応装置容量  | 580 mL  |
| ・ 総反応液量    | 550 g (光反応装置容量×1 倍量) : 循環無し<br>1650 g (光反応装置容量×3 倍量)<br>3575 g (光反応装置容量×6.5 倍量) |

上記重合条件で検討を行った結果を図 2 - 1 9 ~ 2 - 2 0 に示す。

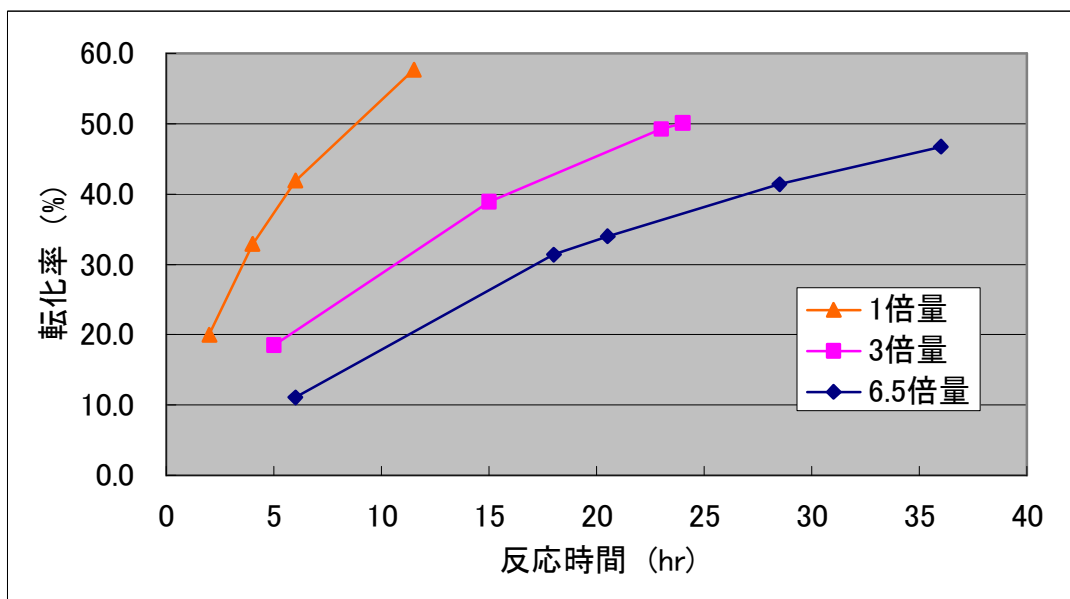


図 2 - 1 9 反応時間と転化率の関係

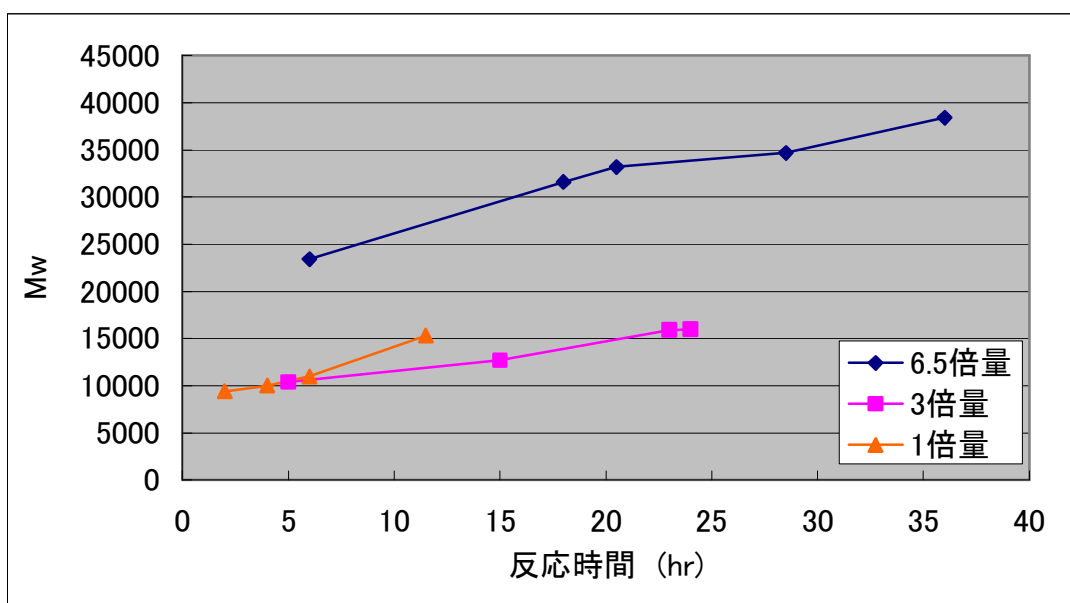


図 2 - 2 0 反応時間と分子量の関係

図 2 - 1 9 より、反応液量の増加に伴い重合速度が遅くなっており、光源からの距離が一定であるにもかかわらず反応液の総量が異なる事で反応速度に差が出る事が明らかとなった。

図 2 - 2 0 から反応液量が増加するにあたって分子量が大きくなる傾向が見られ、光源からの距離が一定であるにもかかわらず反応液の総量が異なる事で分子量にも影響がある事が明らかとなった。

また光重合を行うと、内部照射法ではランプジャケット周辺に、外部照射法ではサンプル瓶壁面の光源側に溶媒不溶なゲル化物の析出を確認した。反応装置内にゲル化物が発生すると、製品への混入や取り除くためのろ過工程が必要になり、工業的製造には不利な結果となった。

以上の結果から、ジチオカルバメート基を用いた光重合は重合スケールに大きく影響し、分子量や分岐度が大きく変化する事が明らかとなった。このような反応系では工業化に向けて大量製造した際に品質のバラツキの原因になる事が想定されるので、光重合系での工業化は困難であると判断した。

### 2-3 熱重合を用いた高分岐ポリマーの工業的製法の確立

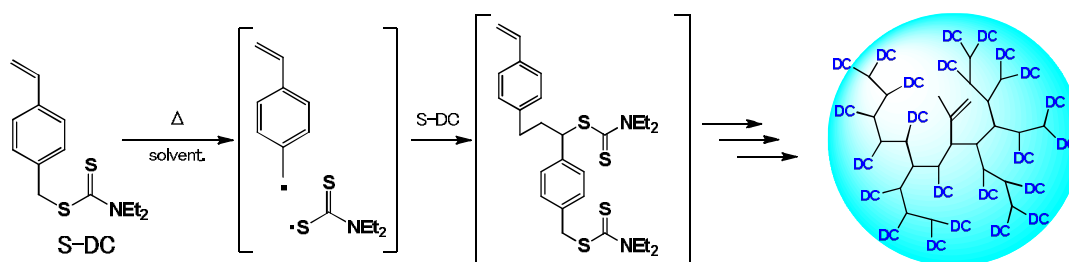
光重合では工業的な条件で安定して重合を制御できない事を前節で述べた。ジチオカルバメート基を利用した高分岐ポリマーを工業的に安定した形で製造するためには、光重合に変わる新しい重合系を探索する事が必須である。

そこで本節では光重合に代えて、熱重合で安定的に高分岐ポリマーを製造できる事を見出した。更に通常の熱重合では分子量の制御はできても分岐度の制御はできなかったが、添加剤として末端反応抑制剤を入れることで分岐度も制御した高分岐ポリマーを工業的に製造できる手法を見出した。以下に詳細を述べる。

#### 2-3-1 実験

前節で合成したリビングラジカル基を有するモノマーを用いて、光重合ではなく熱重合にてハイパーブランチポリマーの重合を以下のように行った。

##### 2-3-1-1 ジチオカルバメート基を分子末端に有するスチレン系ハイパーブランチポリマー (HPS) の合成



HPS

リビングラジカル基を用いて光重合<sup>7), 14) ~ 16)</sup>で反応が進行する事は知られていたが、熱による重合の例は無かったので、光重合の重合条件を参考に実験を行った。S-DCに窒素雰囲気下、加熱することで、リビングラジカル基であるジチオカルバメート基 (DC基) からベンジルラジカルが発生し、光重合と同じメカニズムで重合が進行すると考えた。

100 mLの反応フラスコにN, N-ジエチルジチオカルバミルメチルスチレン (以下S-DC) 6.00 g (22.6 mmol)、キシレン4.00 gをいれて攪拌して完全に溶解した。攪拌しながら窒素置換して反応フラスコをオイルバスに入れ、フラスコ内の温度が140℃になるまで加熱した。フラスコ内の温度140℃で3時間重合を行った。重合終了後、反応フラスコをオイルバスから出し、室温まで冷却した後キシレン20 gを入れた。この時の転化率は64%だった。この反応液を300 gのメタノールを用いて再沈精製を実施

し、減圧濾過を行い、白色固体を得た。得られた固体をキシレン20gで再溶解し、メタノール600gを用いて再沈精製を行い、減圧濾過、真空乾燥を実施して目的の白色粉末（HPS）3.60gを得た。収率60%。

GPCによるポリスチレン換算で測定される相対分子量の重量平均分子量 $M_w$ は40,000、分散度 $M_w/M_n$ は2.4であった。

$^1H-NMR$ スペクトルを測定した結果、光重合品とNMRスペクトルと一致していることから、HPSが合成できていると判断した。

### 2-3-2 結果と考察

ジチオカーバメート基を用いた重合反応は光重合の報告しかなく、新規な重合条件を探索する必要がある。

通常のラジカル重合で検討されている熱重合を検討したところ、熱重合でも重合が進行する事が確認できたので、詳細に反応条件を検討した。

#### 2-3-2-1 重合温度の検討

重合温度として100~140°Cの間で重合挙動の確認を行った。その結果を図2-21~2-22に示す。

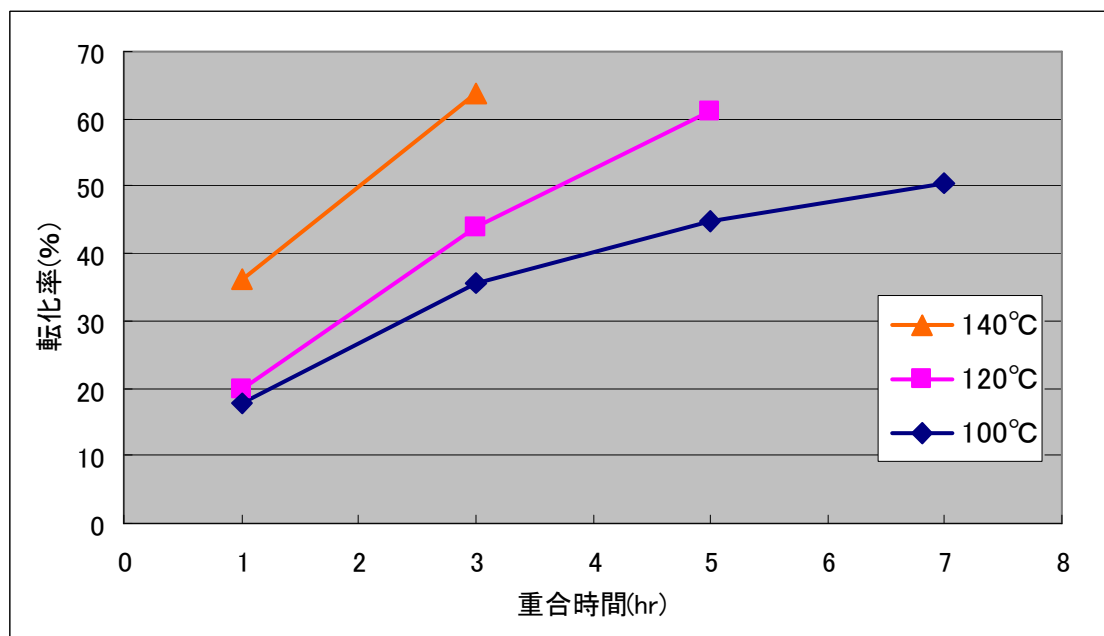


図2-21 重合時間と転化率の関係

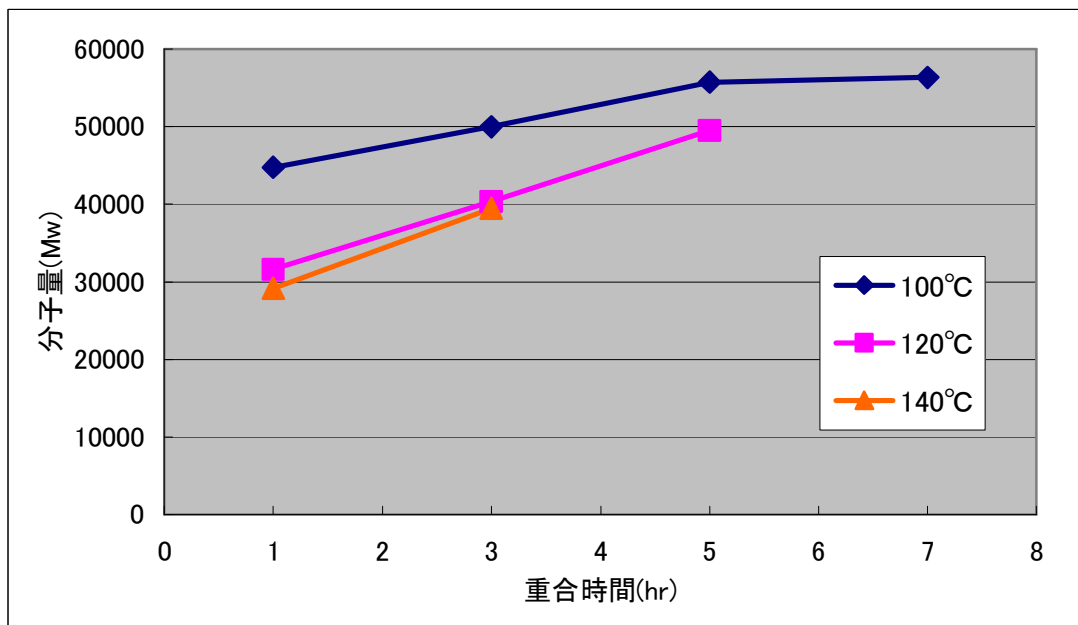


図 2-22 重合時間と分子量の関係

図 2-21、2-22 の結果から、重合温度が高くなるほど反応が早くなる事が明らかとなった。分子量は 120°C 以上では同じ分子量となり、温度が上がるほど分子量が小さくなる事が明らかとなった。更に熱重合では光重合時に観察されたゲル化物が全く生成しないことが明らかとなった。

以上の結果から、本反応では温度を制御する事で重合反応を制御できる事が明らかとなり、大量製造に向いている製造法である可能性が示唆された。

### 2-3-2-2 重合溶媒の検討

次に重合溶媒の検討を行った。先の重合温度の検討より 120°C 以上の重合温度が必要である事がわかったので、以下の溶媒を用い 120°C で検討した。

検討結果を図 2-23~2-24 に、検討に用いた溶媒と沸点を下記に示す。

検討溶媒：

キシレン：沸点 140°C、シクロヘキサノン (CHN)：沸点 156°C、ジエチレングリコールジメチルエーテル (diglyme)：沸点 162°C、*o*-ジクロロベンゼン (ODB)：沸点 180°C



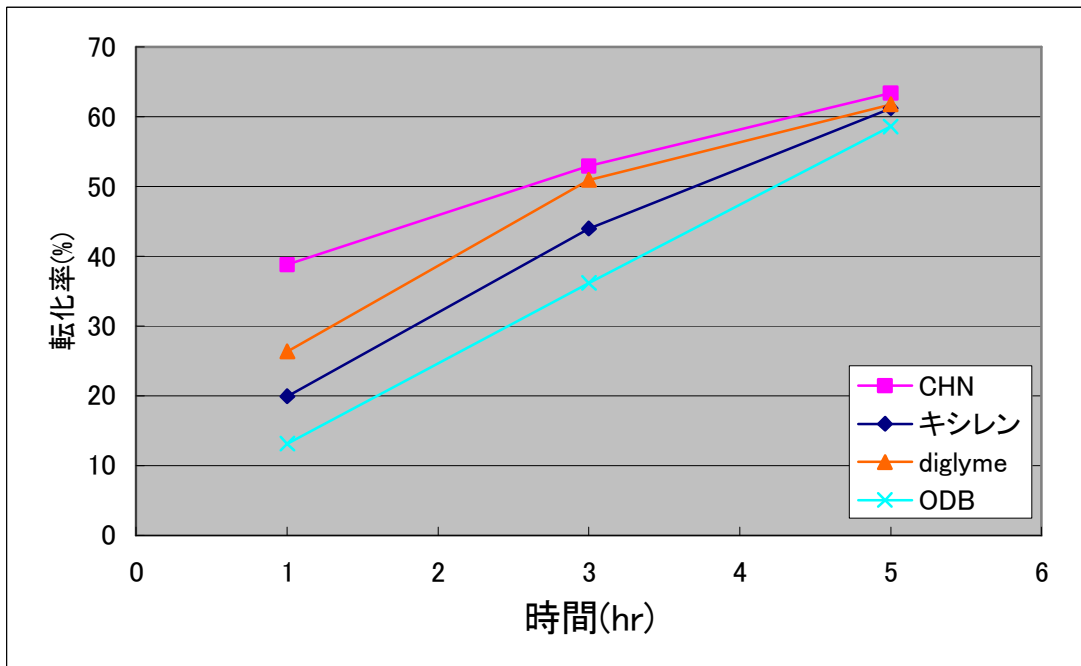


図 2-23 重合時間と転化率の関係

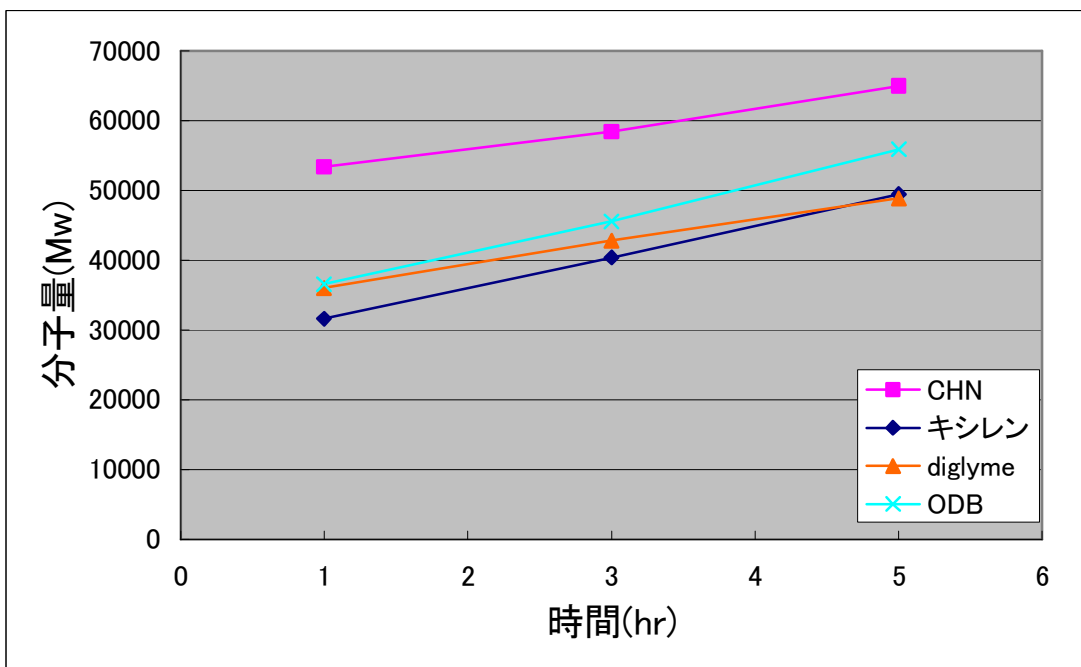


図 2-24 重合時間と分子量の関係

図 2-23、2-24 より、光重合と同様に溶媒の種類を変化させても重合

速度、分子量に大きな変化の無いことが明らかとなり、またどの溶媒を用いてもゲル化物が発生しない事が明らかとなった。

以上の結果から、本反応には幅広い種類の溶媒を用いる事が出来る事が明らかとなり、大量製造に向いている製造法であることを意味している。

### 2-3-2-3 重合濃度の検討

次に重合挙動の確認として重合反応時の濃度の検討を行った。溶媒をキシレンに固定し重合濃度を30～90wt%まで変化させて検討した。検討結果を図2-25～2-26に示す。

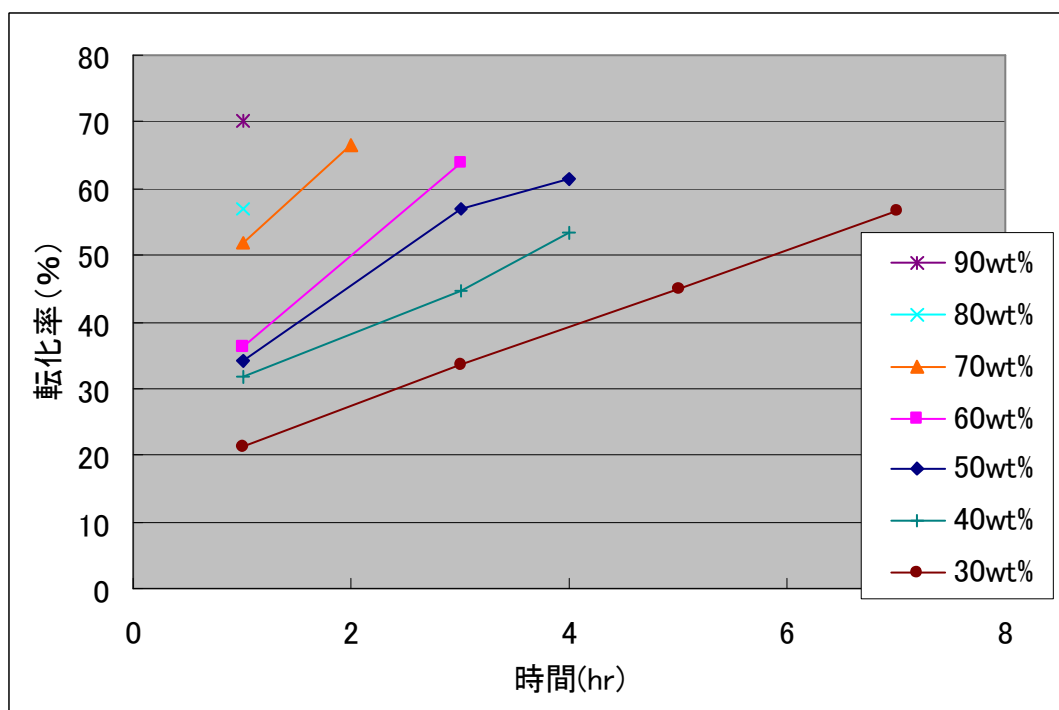


図2-25 重合時間と転化率の関係

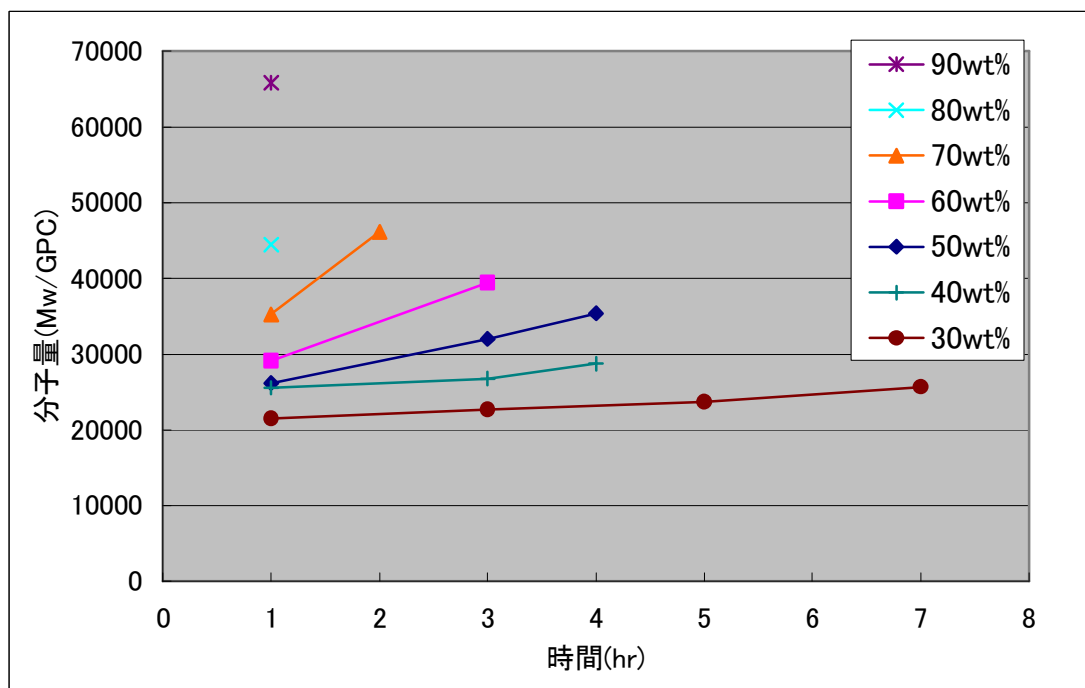


図 2 - 2 6 重合時間と分子量の関係

光重合と同様、反応濃度は重合速度、分子量に大きな影響を与える事が明らかとなった。濃度が低くなるにつれて重合速度が遅くなり、同一転化率でも分子量が小さくなる。この事から分子量の制御は重合時の濃度の制御を行う事で可能である事が明らかとなった。

更に光重合時にはS-DCの溶媒への溶解度の関係から60wt%までしか濃度を上げることが出来なかったが、熱重合では温度上げることで90wt%という高濃度でも重合反応を行える事が明らかとなった。

以上の結果から、本反応では重合濃度を制御する事で目的の分子量のHPSを得る事ができる事が明らかとなり、大量製造に向いている製造法であることを示唆している。

### 2-3-3 光重合と熱重合の比較

前節までの検討結果から、光重合と比較して熱重合の方が同様の重合濃度条件では分子量が大きくなる傾向がある事がわかった。その結果を図2-27～2-28に示す。

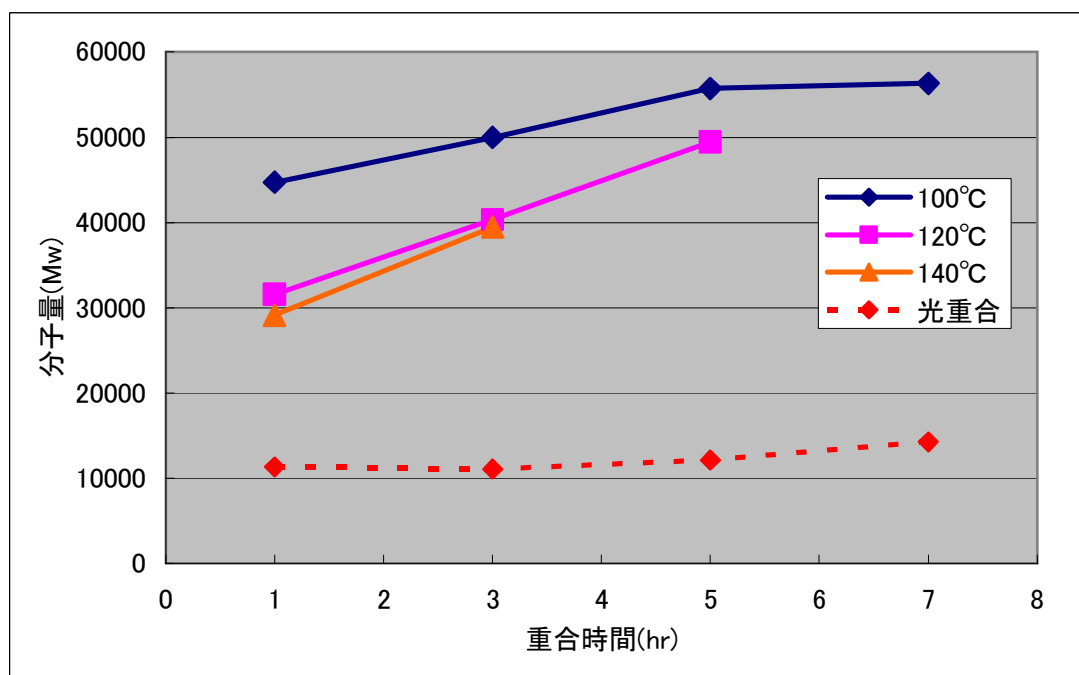


図2-27 重合時間と分子量の関係

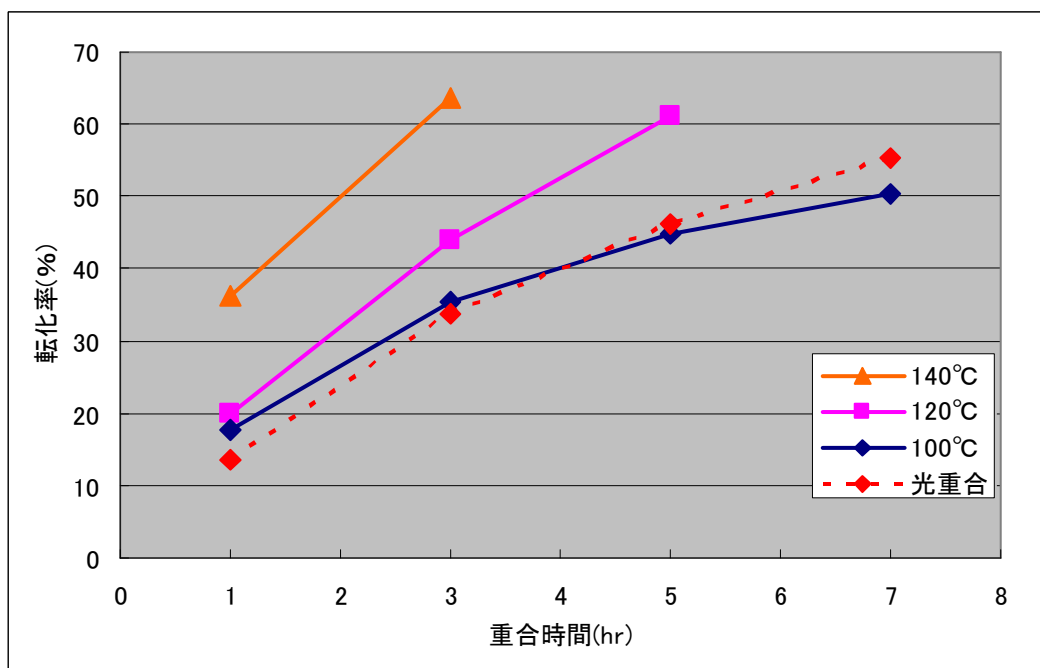


図 2-28 重合時間と転化率の関係

キシレン溶媒を用い、濃度 60 w t % で重合を行った光重合と熱重合を比較すると熱重合の方が得られる分子量が大きい事がわかる。この反応挙動の差を図 2-29 のように考察した。

A) ラジカル発生量の影響

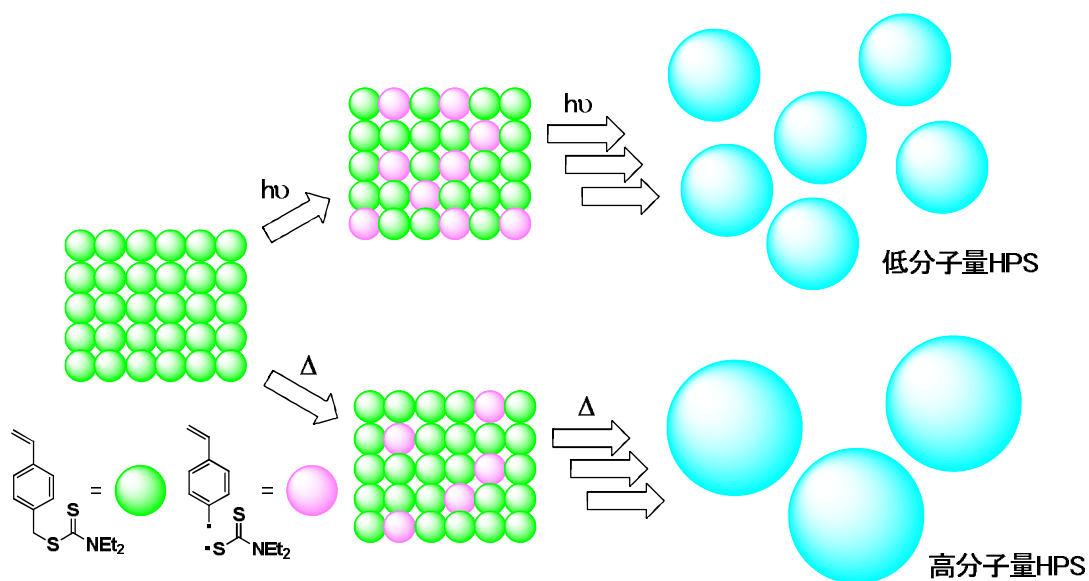


図 2-29 光と熱によるラジカル発生の模式図

直鎖ポリマー重合の場合、使用する開始剤の量を制御して分子量コントロールを行っている。同一モノマー濃度の場合、使用する開始剤量が少ないほど、得られる重合物の分子量は大きくなる。このことから熱重合では光重合と比較して発生しているラジカル量に差があると考えた。模式的には図 2-29 に示すように、熱によるラジカル発生量は光によるラジカル発生量より少ないと推測される。

そこでラジカル発生量の差を調べようとしたが、前節でも述べたように過渡吸収スペクトルではラジカル発生を検出する事が出来ず、熱重合を意識して重合温度である 100℃～140℃の加熱状態での ESR 測定を試みたが、こちらの条件でも発生しているだろうラジカルを検出する事は出来なかった。

### 2-3-3-1 分岐構造の確認

次にこれまで検討を行ってきた熱重合によって得られた HPS の分岐度の確認として、溶液粘度法を用い評価を行った。キシレン溶媒で各種濃度、温度で重合を行ったサンプルの溶液粘度を測定した結果を図 2-30 に示す。

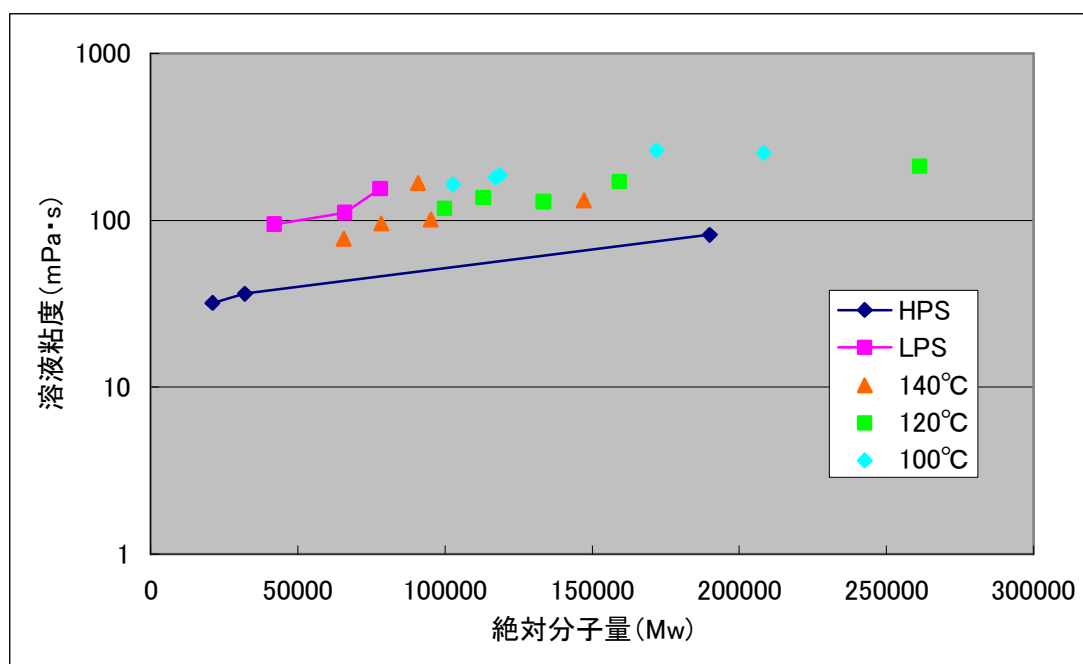


図 2-30 絶対分子量と溶液粘度の関係

図 2-30 の結果より、今回の熱重合によって得られた HPS は光重合で得られた HPS よりも分岐度が低い事が明らかとなった。すべての重合温度条件、

重合濃度条件で光重合HPSよりも溶液粘度が高くなっている。しかし直鎖上LPSと比較すると溶液粘度が低い結果から、図2-31に示すように今回検討した熱重合では分岐の度合いが光重合品よりも少なくなり直鎖上成分が増加し、分子間同士の絡まりあいが増加する事で溶液粘度が上昇していると考察した。

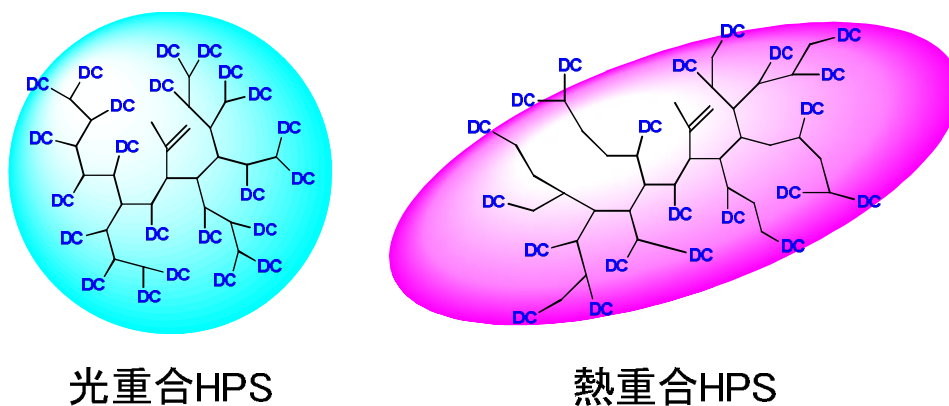


図2-31 重合条件による分岐の模式図

次に何故光重合と比較して熱重合では分岐度が低下したのか考察した。

#### A) ラジカル発生量の影響

前述のように、光重合と比較して熱重合では発生するラジカル量が少ないと思われる。本反応では系中で発生しているオリゴマーからも効率良くラジカルが発生しないとハイパーブランチポリマーを生成することが出来ず直鎖上ポリマーが生成しやすいと考えられる。その模式図を図2-32に示す。

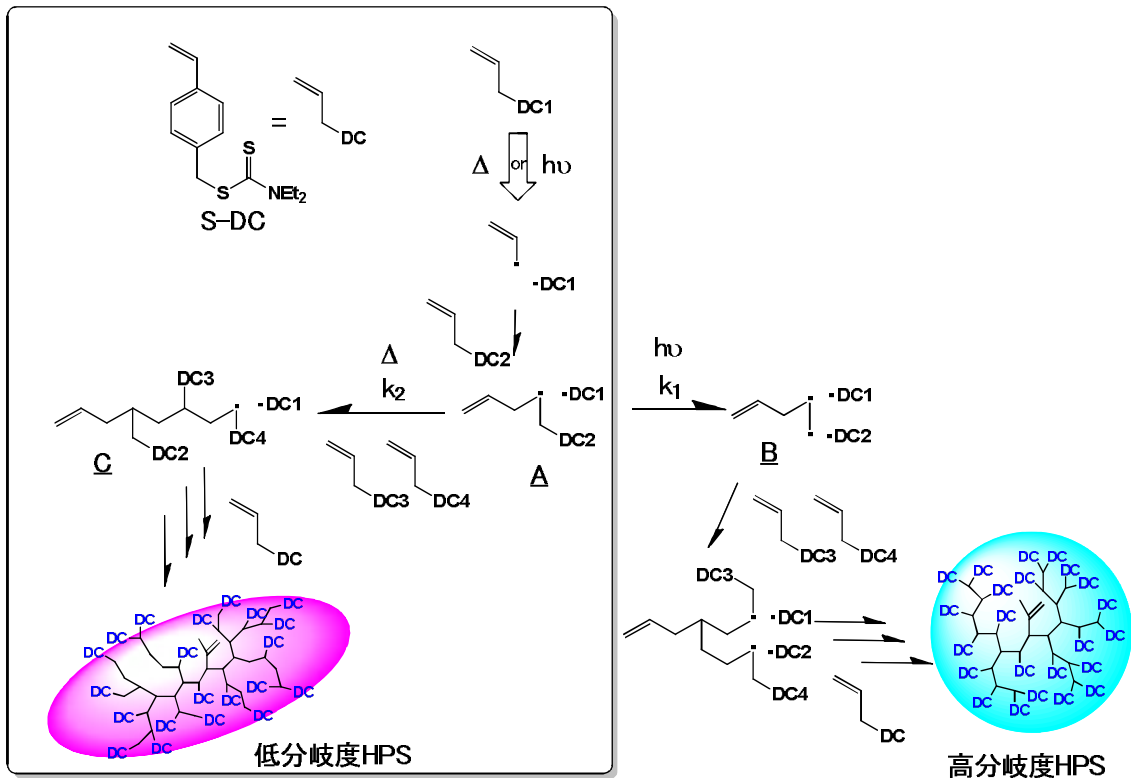


図 2-32 光と熱によるラジカル重合機構の差の模式図

光もしくは熱でラジカルを発生した S-DC は反応系中にある他の S-DC と反応して中間体 **A** を形成すると考えられる。この中間体 **A** までは光と熱で差は無い物と推測される。

光重合の場合は先に考察したように発生するラジカルが多いと想定される事から中間体 **B** を速やかに発生すると言える ( $k_1 > k_2$ )。中間体 **B** のように分岐するようにラジカルが発生し反応系中のほかの S-DC と反応することで高分岐 HPS を生成すると考えられる。

一方、熱重合の場合は発生するラジカルが少ない事から中間体 **A** から更にラジカルが発生するよりも早く、反応系中の他の S-DC と反応して中間体 **C** を発生していると推測される ( $k_1 < k_2$ )。その結果、ポリマー内の分岐部分が光重合と比較して少なくなり、低分岐度 HPS を生成すると言える。

以上、これまでの結果から熱重合で光重合と同等の HPS を重合するためにはラジカルの発生量を制御する必要がある事が明確になった。次項では熱重合で光重合と同様のラジカル発生量にするための検討を行う。



### 2-3-4 熱重合 添加物検討

前節でHPSの重合方法として工業的スケールで製造できない光重合から、容易に工業的スケールで重合可能な熱重合の検討を行ったが、光重合と比較して、①相対的に分子量(Mw)が大きい、②相対的に分岐度が低いなど課題が明確になった。その原因としては光と熱によるラジカル発生量が異なるためと考察したので、今節ではラジカル発生量を制御する方法を検討する事とした。

DC基を用いたラジカル重合で重合条件の制御としては東工大・石津<sup>7)</sup>らによって、DCDCを用いた光重合系が報告されているが、その効果については図2-33に示すように重合系中でS-DCとS/DCラジカルの平衡をS-DC側にずらす効果がある連鎖移動剤であると報告されている。

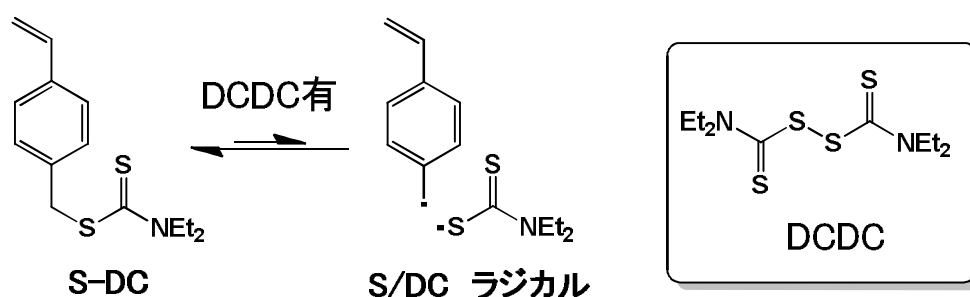


図2-33 S-DCラジカル

そこで今回検討している熱重合反応にこのDCDCを添加することでラジカル発生挙動を制御し、分子量、分岐度を制御できるかどうか検討を行った。

#### 2-3-4-1 実験

100mLの反応フラスコにS-DC 6.00g (22.6mmol)、キシレン4.00g、二硫化テトラエチルチウラム(関東化学社製)(以下DCDC) 0.060g (S-DCの質量に対して1質量%、0.20mmol、0.009moleq.)をいれて攪拌して完全に溶解した。攪拌しながら窒素置換を実施し反応フラスコをオイルバスに入れ、フラスコ内の温度が140℃になるまで加熱し、140±5℃に達した時点で重合を開始とした。3時間後反応フラスコをオイルバスから出し、室温まで冷却した後キシレン20gを入れた。この反応液を300gのメタノールを用いて再沈精製を実施し、減圧濾過を行い、白色固体を得た。得られた固体をキシレン20gで再溶解し、メタノール600gを用いて再沈精製を行い、減圧濾過、真空乾燥を実施して目的の白色粉末を3.6g得た。

ゲル浸透クロマトグラフィー(以下GPC)によるポリスチレン換算で測定

される重量平均分子量 $M_w$ は21,000、分散度 $M_w/M_n$ は2.4であった。絶対分子量を測定したところ重量平均分子量 $M_w$ は42,000であった。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、光重合品と $\text{NMR}$ スペクトルと一致している事から、 $\text{HPS}$ が合成できていると判断した。

### 2-3-5 結果と考察

末端反応抑制剤である $\text{DCDC}$ をいれても重合が同程度の速度で進行するがわかった。以降、詳細に検討した。

#### 2-3-5-1 $\text{DCDC}$ 添加量の検討

$\text{DCDC}$ の添加量を0~10質量%/ $\text{S-DC}$ の間で重合挙動の検討を行った。その結果を図2-34~2-35に示す。

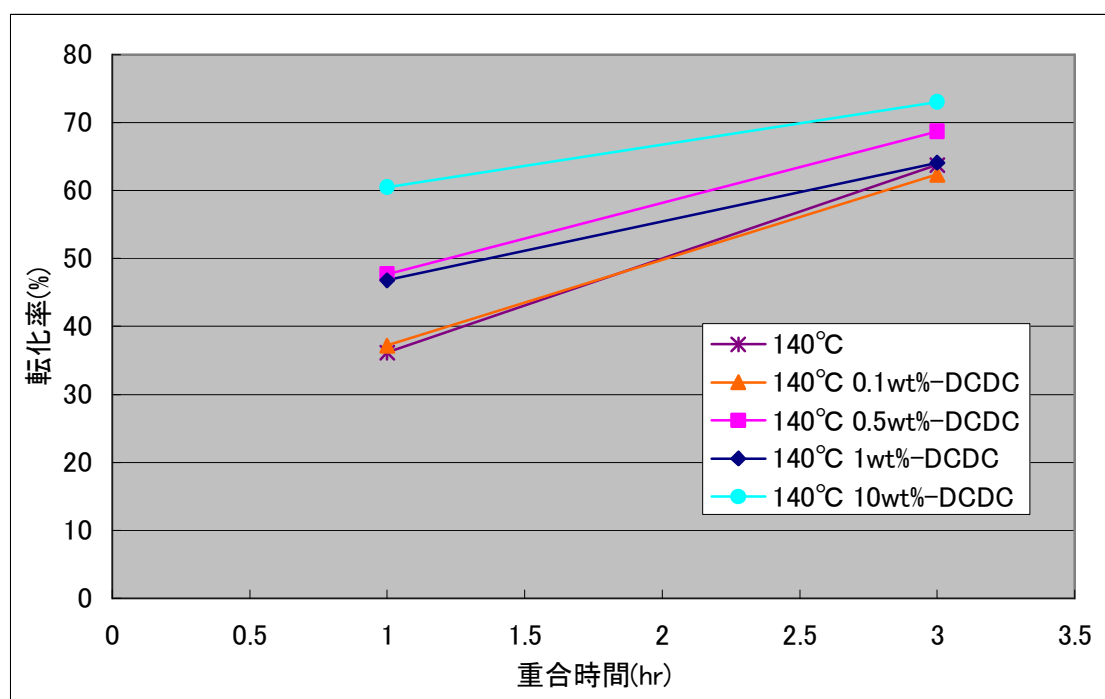


図2-34 重合時間と転化率の関係

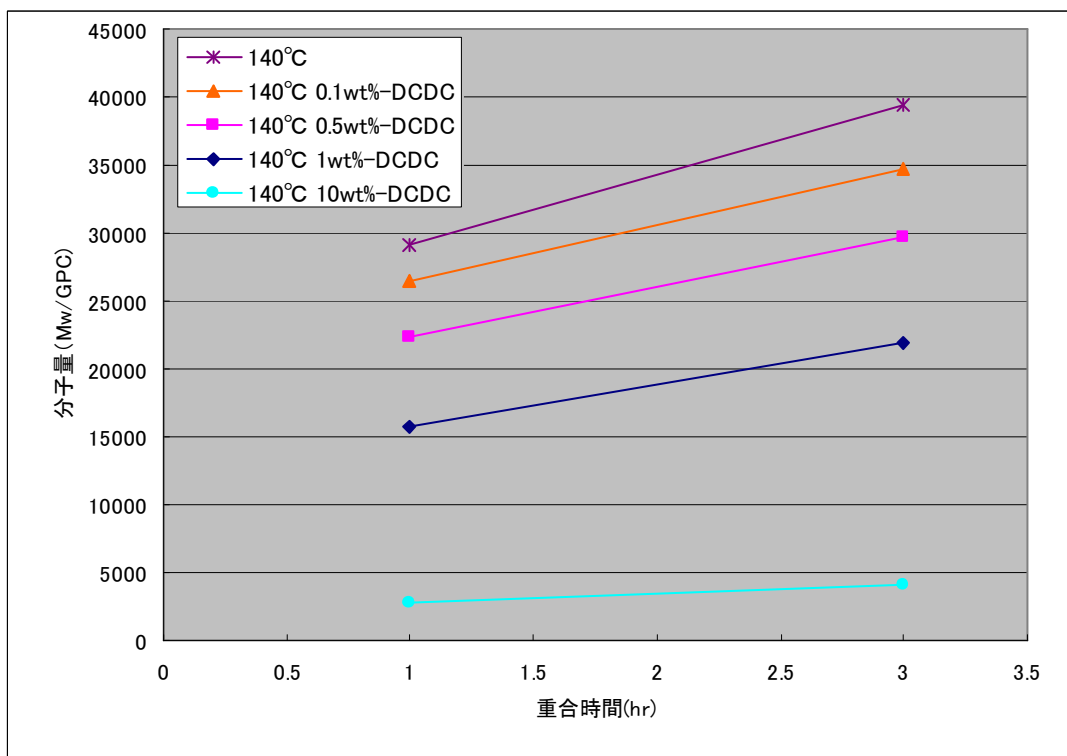


図 2-35 重合時間と分子量 (Mw) の関係

図 2-34、2-35 の結果から、DCDC の添加量を増やしても重合速度については大きく変化しない事が明らかとなった。一方得られる分子量については大きく変化し、DCDC の添加量が多くなるほど分子量が著しく低下する事が明らかとなった。

以上の結果から、DCDC の添加量を制御する事で分子量を制御できる事が明確になり、大量製造に向いている製造法であることを示唆している。

### 2-3-5-2 重合温度の検討

重合温度として 100~140°C の間で重合挙動の検討を行った。その結果を図 2-36~2-37 に示す。

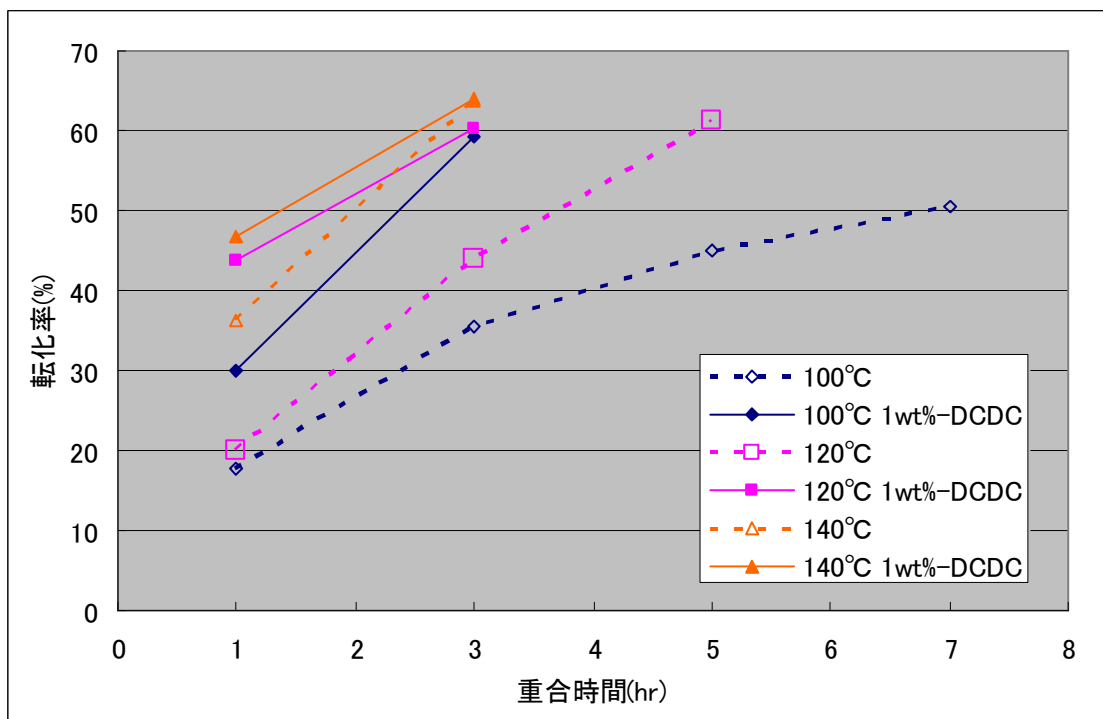


図 2 - 3 6 重合時間と転化率の関係

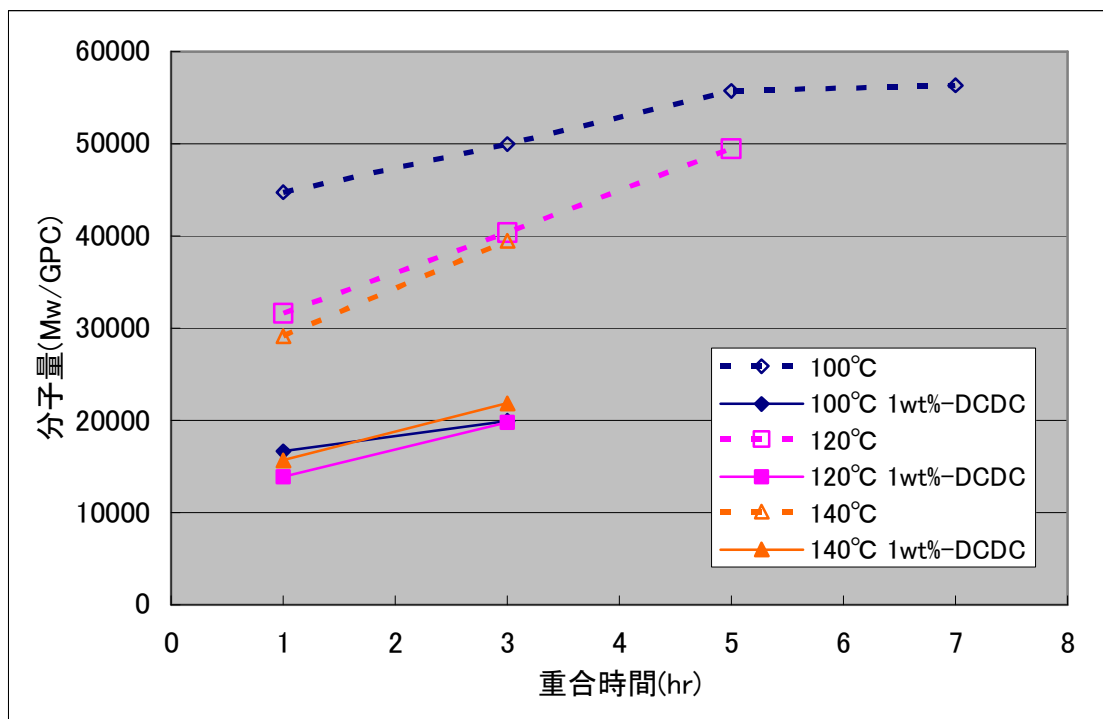


図 2 - 3 7 重合時間と分子量 (Mw) の関係

図2-36、2-37の点線はDCDCを添加していない系、実線はDCDCを1重量%/S-DC添加して重合した系を示す。

図2-36、2-37の結果から、DCDC未添加時には重合温度によって重合速度、分子量が大きく異なる結果になっていたが、DCDCを1重量%/S-DC添加する事で、反応温度が100℃~140℃の間では重合速度、分子量に全く差が出なくなることが明らかとなった。

DCDCを添加する事で反応温度の依存性が無くなったことから、大量製造に向いている製造法であることを示唆している。

### 2-3-5-3 重合溶媒の検討

次に重合溶媒の検討を行った。DCDCを1重量%/S-DC添加し、N-メチルピロリドン (NMP)、シクロヘキサノン (CHN)、キシレンを用い100℃と140℃で検討した結果を、図2-38、2-39に示す。

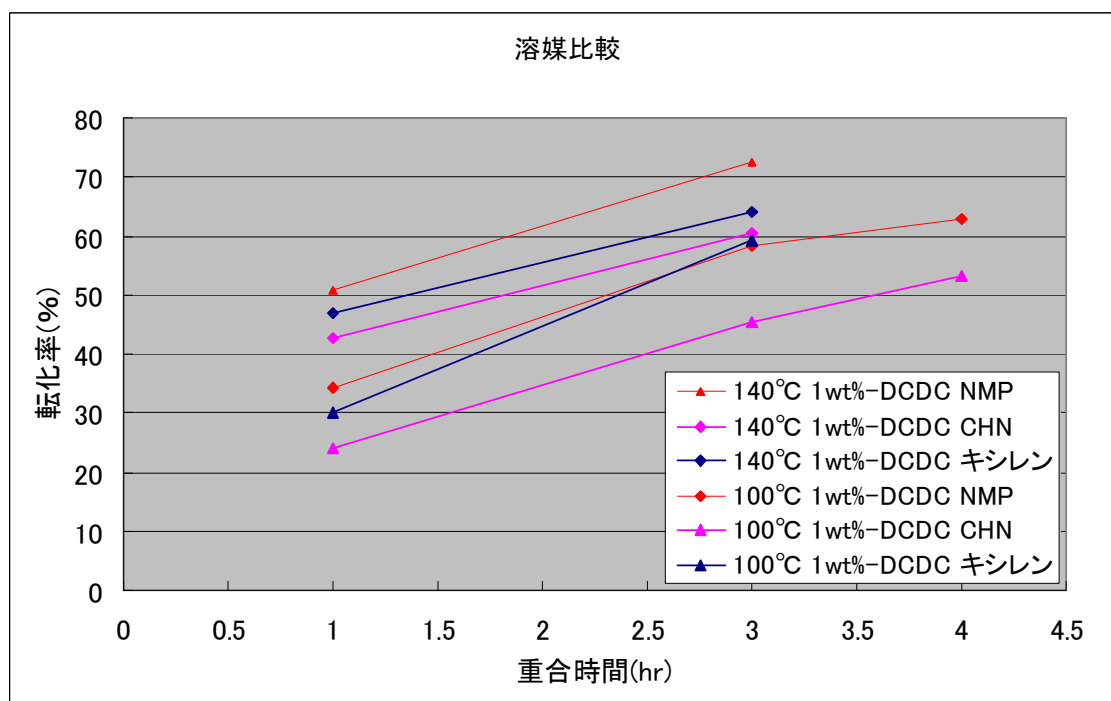


図2-38 重合時間と転化率の関係

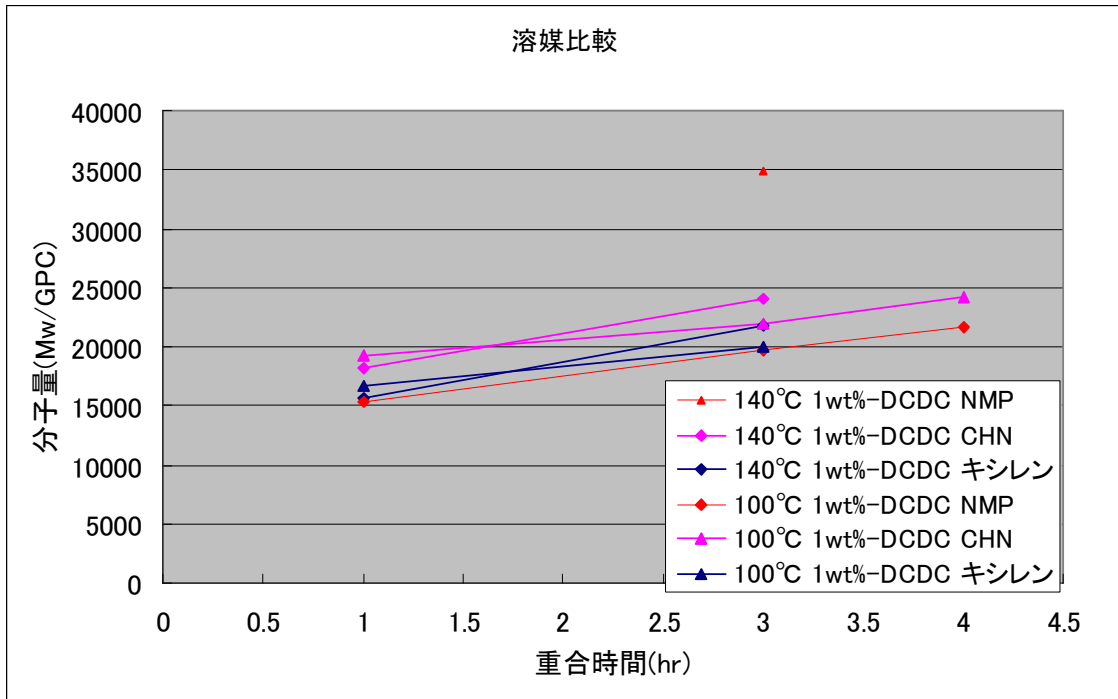


図 2-39 重合時間と分子量 (Mw) の関係

図 2-38、2-39 より、DCDC 未添加と同様に溶媒の種類を変化させても重合速度、分子量に大きな変化の無いことが明らかとなり、またどの溶媒を用いてもゲル化物が発生しない事が明らかとなった。

以上の結果から、本反応には幅広い種類の溶媒を用いる事が出来、大量製造に向いている製造法であることを示唆している。

#### 2-3-5-4 重合濃度の検討

次に重合挙動の確認として重合反応時の濃度の検討を行った。溶媒をキシレンに固定、DCDC を 1 重量% / S-DC 添加し重合濃度を 50 ~ 70 wt% まで変化させて検討を実施した。検討結果を図 2-40 ~ 2-41 に示す。

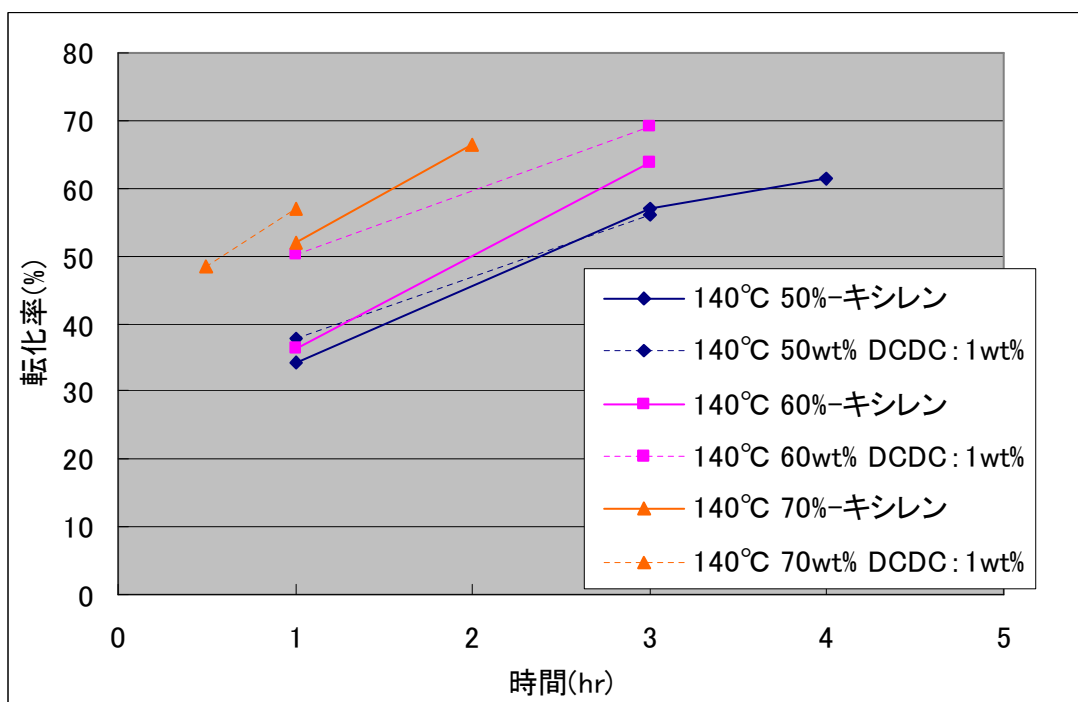


図 2-40 重合時間と転化率の関係

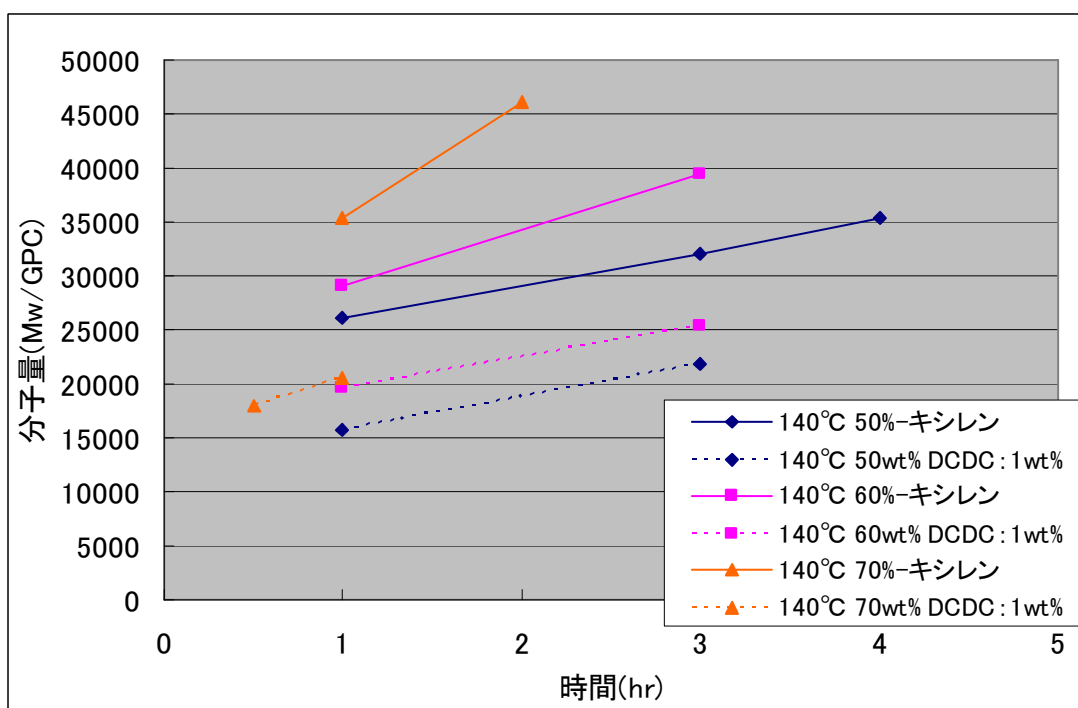


図 2-41 重合時間と分子量 (Mw) の関係

図 2-40、2-41 の実線はDCDCを添加していない系、点線はDCDCを1重量%/S-DC添加して重合した系を示す。

DCDC未添加と同様、反応濃度は重合速度に大きな影響を与える事が明らかとなった。濃度が低くなるにつれて重合速度が遅くなった。ただし同一転化率における分子量は濃度にほとんど影響を受けない事が明らかとなった。

以上の結果から、本反応では重合濃度を制御する事で目的の分子量のHPSを得る事ができる事が明らかとなり、大量製造に向いている製造法であることを示唆している。

## 2-3-6 重合方法の比較

### 2-3-6-1 重合条件の比較

これまで重合方法として、①光重合、②熱重合と検討を行い、熱重合の中でも②-1. DCDC無し、②-2. DCDC有りと三種類の検討を行った。

各種重合条件の検討結果まとめた物を図2-42～2-43に示す。

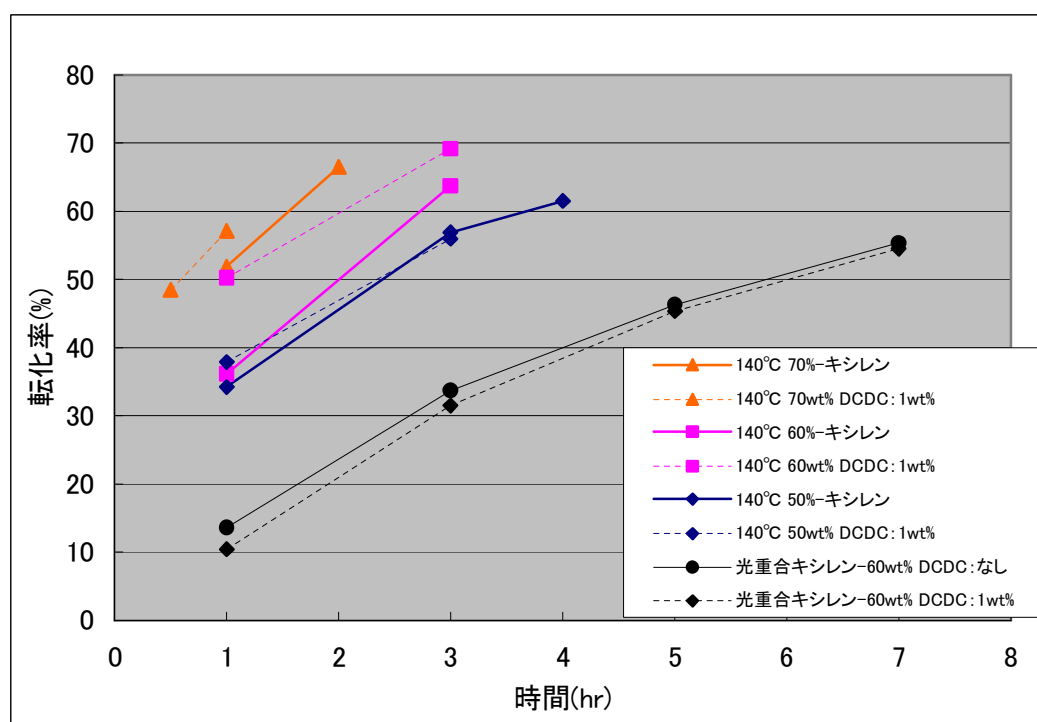


図2-42 重合時間と転化率の関係のまとめ



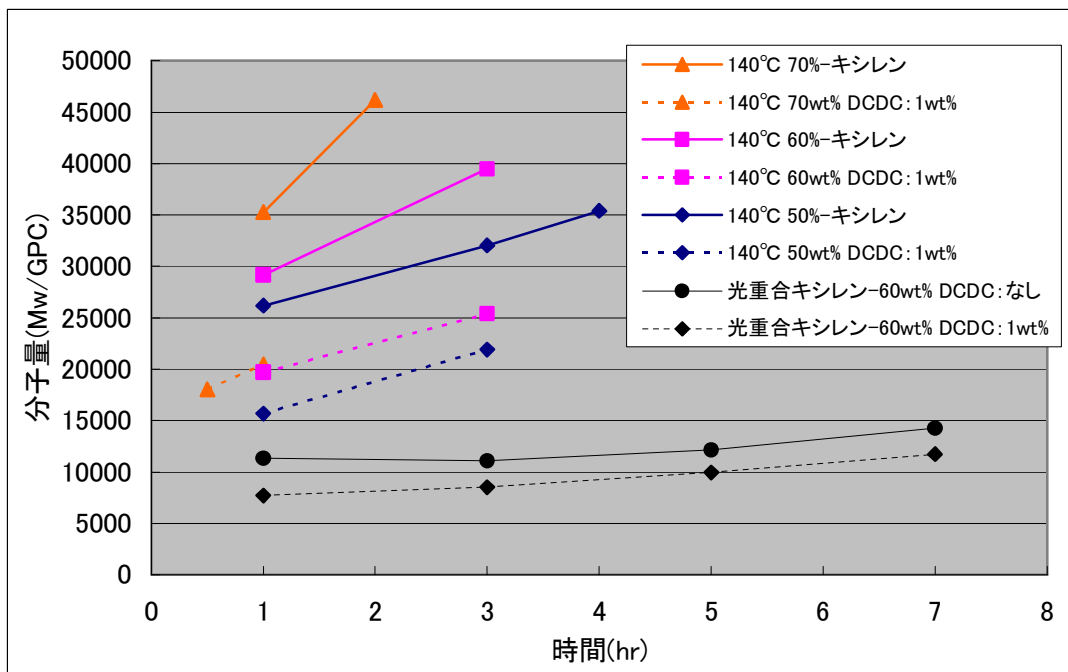


図 2-4-3 重合時間と分子量 (Mw) の関係のまとめ

図 2-4-2、2-4-3 の結果から、光重合に比べて熱重合は反応時間が早いことがわかった。光重合では転化率が 50% 超えるのに 7 時間程度かかるが、熱重合では重合濃度にもよるが転化率が 50% 超えるのに 3 時間で十分であった。重合時にゲル化物の形成がないなどのスケールアップに対しての有利な点は DCDC の有無に関わらず同じ傾向であった。

一方、光重合と比較して分子量が大きいなどの課題もあったが、末端反応抑制剤として DCDC を少量添加する事で光重合と同等の HPS を熱重合でも重合できることが明らかとなった。

### 2-3-6-2 分岐度の確認

これまで DCDC を添加した熱重合を検討してきた。DCDC を添加していない系は光重合に比べて分岐度が小さい事を報告してきたが、DCDC を添加して重合した HPS の分岐度を検討するために粘度の測定を行った。その結果を図 2-4-4 に示す。

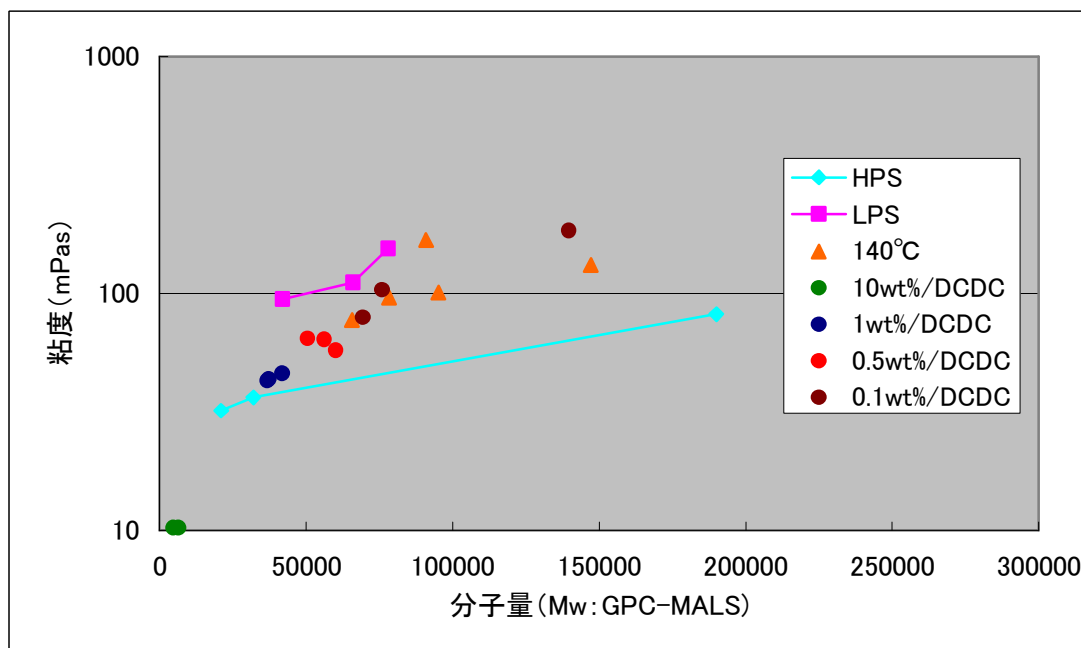


図 2-44 絶対分子量と粘度の関係

図 2-44 より、DCDC の添加量が多いほど粘度が低くなっている事が明らかとなった。DCDC : 1 質量% / S-DC の添加量のときは光重合とほぼ同等の分子量、溶液粘度の HPS が得られる事がわかった。

次に重合スケールの検討を行った。DCDC を添加した熱重合の反応スケールを S-DC : 595 g スケールまで上げて実験を行った結果を表 2-3 に示す。

表 2-3 熱重合のスケールアップ効果

Run	S-DC (g)	重合時間 (h r)	Mw	分岐度 <sup>1)</sup>	粘度 <sup>2)</sup> (m P a s)
1	6	3	21,000	2.00	46
2	595	12	20,000	1.95	44

重合条件 : S-DC / キシレン = 60 / 40 質量 / 質量、DCDC 1 質量% / S-DC、重合温度 120°C

1) 分岐度 : 絶対分子量 (MW) / 相対分子量 (Mw)

2) 粘度 : 20 質量%トルエン溶液 - 20 度での測定

表 2-3 の結果から明らかなように、重合スケールを 100 倍にしても同一の HPS が出来ている事がわかった。

## 2-4 まとめ

今章では様々な特異的機能を有するハイパーブランチポリマーとしてHPSを選定して、HPSの工業的重合方法の検討を行った。重合方法としては光重合と熱重合の検討を行った。

光重合では重合スケールを変化する事でHPSの分子量が大きく変化する事がわかり、また分岐度のスケールに依存して変化するため、工業的に製造する手法としては利用できない事が明らかとなった。

光重合に代わって熱重合の検討を行ったところ、光重合と比較して、重合時にゲル化物が発生しない事や高濃度でも重合が可能な事などのメリットがある事がわかった。

しかしながら熱重合で得られたHPSは光重合よりも分子量が大きく、分岐度が低い事がわかったため、分子量を下げ、分岐度を上げる検討を行ったところ、末端反応抑制剤としてDCDCを1wt%/S-DC程度添加する事で光重合と同等のHPSを得る重合方法を見出した。

このDCDCを添加した熱重合という方法を用いる事で工業的スケールでも重合可能であり、工業的製造フローを確立することが出来た。

参考文献

- 1) Z.Muchtar, M.Schappacher, A.Deffieux, *Macromolecules*, **34**, 7595(2001)
- 2) K.Ishizu, J.Park, T.Shibuya, A.Sogabe, *Macromolecules*, **36**, 2990(2003)
- 3) T.J.Prosa, G.J.Bauer, E.J.Amis, D.A.Tomalia, R.Scherrenberg, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **35**, 2913(1997)
- 4) T.J.Prosa, G.J.Bauer, E.J.Amis, *Macromolecules*, **34**, 4897(2001)
- 5) C.J.Hawker, R.Lee, J.M.J.Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583(1991)
- 6) H.Tokuhisa, M.Zhao, L.A.Baker, V.T.Phan, D.L.Dermody, M.E.Garcia, R.F.Peez, R.M.Crooks, T.M.Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4492(1998)
- 7) K.Ishizu, A.Mori, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 665(2000)
- 8) K.Ishizu, A.Mori, *Polymer International*, **50**, 906(2001)
- 9) K.Ishizu, Y.Ohta, S.Kawauchi, *Macromolecules*, **35**, 3781(2002)
- 10) K.Ishizu, T.Shibuya, A.Mori, *Polymer International*, **51**, 424(2002)
- 11) K.Ishizu, T.Shibuya, S.Kawauchi, *Macromolecules*, **36**, 3505(2002)
- 12) K.Ishizu, T.Shibuya, J.Park, S.Uchida, *Polymer International*, **53**, 259(2004)
- 13) K.Ishizu, K.Ochi, T.Furukawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4, 3340(2006)
- 14) T.Otsu, M.Yoshida, A.Kuriyama, *Polym. Bull. (Berlin)*, **7**, 45(1982)
- 15) T.Otsu, A.Kuriyama, *koubunshi Ronbunshu*, **40**, 583(1983)
- 16) T.Otsu, A.Kuriyama, *Polym. Bull. (Berlin)*, **11**, 135(1984)

## 第3章 高分岐ポリマーの機能化

### 3-1 緒言

前章では、これまでの高分子材料とは構造的にも物性的にも異なる高分岐ポリマーとしてリビングラジカル重合を利用したハイパーブランチポリマー：HP Sを選定し、工業的に製造可能かどうかの検討を行ってきた。検討の結果、工業的に製造可能な重合条件を選定する事ができた。

検討したHP Sの高分岐ポリマーとしての性能は、田中<sup>1)</sup>らによって報告されている表面、界面へ濃縮されやすいという構造上の特徴は有しているが、それ以外の機能を有してはいない。ハイパーブランチポリマーの有する特徴として図3-1に示すような特徴がある。

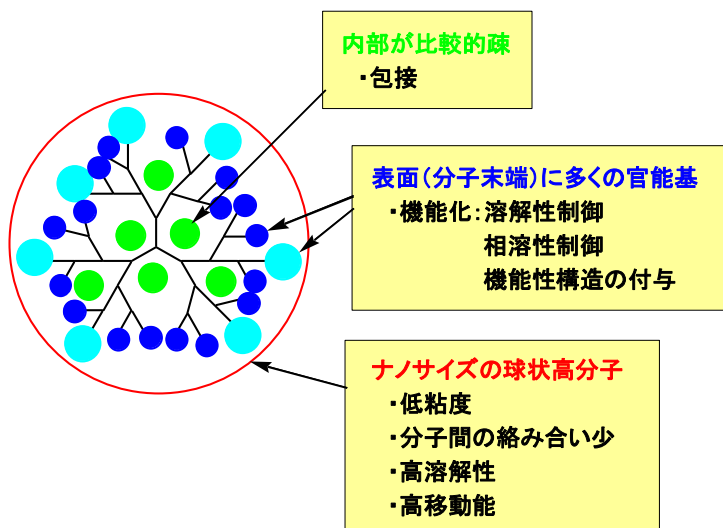


図3-1 ハイパーブランチポリマーの特徴

そこで本章では、HP Sに各種機能を付加させる方法を検討した。HP Sの機能化のコンセプトを図3-2、3-3に示す。

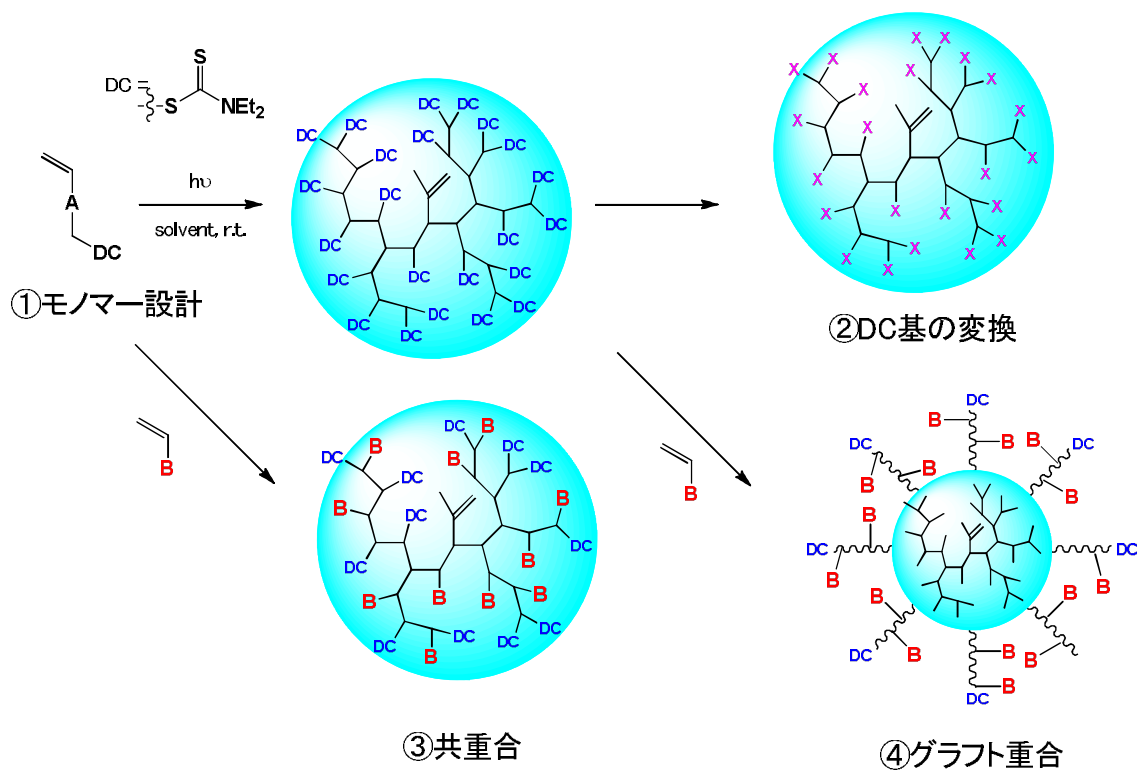


図 3-2 HPS の高機能化のコンセプト

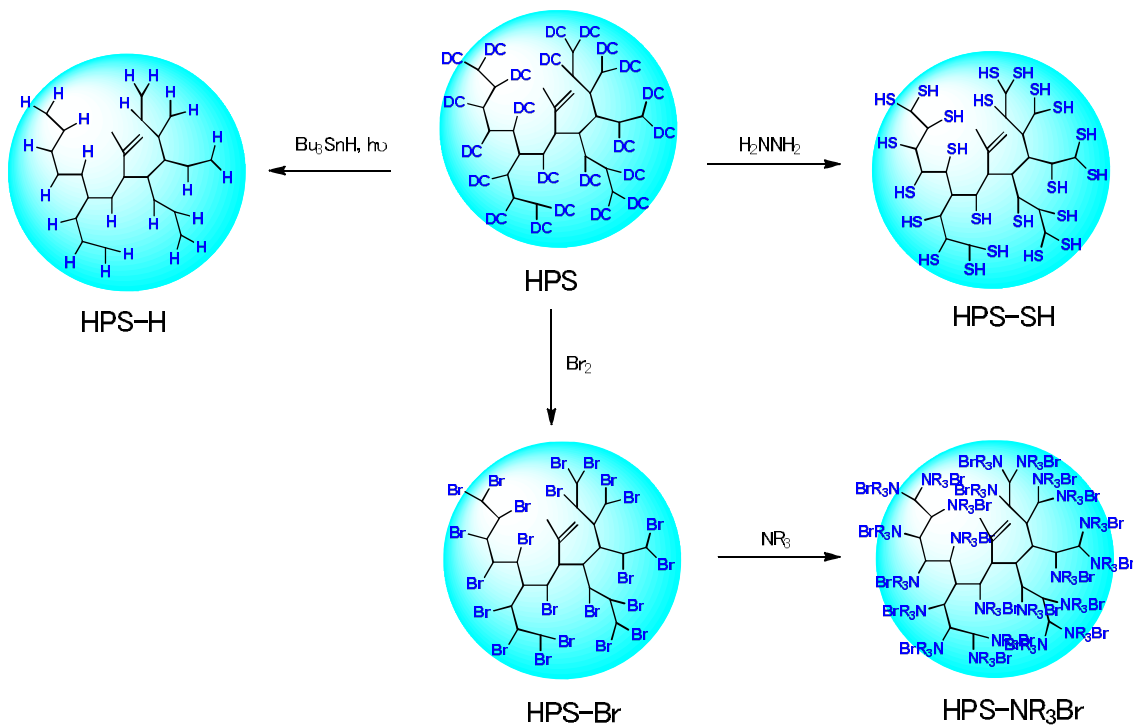


図 3-3 DC 基の変換反応コンセプト

図 3-2、3-3 には各種 HPS の機能化のコンセプトを示す。高分岐ポリ

マーに機能を付加するためには、機能を有する官能基や物質を高分岐ポリマーに導入すればよいと考えた。以下にその詳細を示す。

#### 1) モノマー設計<sup>2) ~5)</sup>

S-DCとは骨格の異なるモノマーを設計し、高分岐ポリマーの骨格を変更することで機能化を行う。メリットとしては骨格を変える事でポリマー自体の性能を大きく変化させる事が可能（官能基の導入、溶媒への溶解性、ガラス転移温度、密度など）。デメリットとしては各種必要な機能ごとにモノマー合成、ポリマー重合が必要になり、幅広く機能化を行うには煩雑である。

#### 2) 末端官能基の変換

重合したHP Sの末端官能基はDC基である。このDC基を様々な有機合成的手法を用いることで、各種官能基を導入する事が出来る。メリットとしては既存の有機反応で期待する官能基（たとえばハロゲンやチオール等）を自由に導入することが出来る。デメリットとしてはポリマーの反応は導入率などの制御が難しい。

#### 3) 共重合による機能化<sup>6) ~9)</sup>

導入したい官能基を有するモノマーと共重合させることで、期待する官能基（たとえば水酸基やエポキシ基など）を容易に導入する事が出来る。メリットとしては、既存の様々な官能基を有するモノマーを利用する事ができ、また導入率も仕込み量である程度制御可能である。デメリットとしては、ほとんどの場合がランダムに高分岐ポリマー中に導入されるため、ポリマー内部にある官能基は反応性がほとんどない可能性がある。

#### 4) グラフト重合による機能化<sup>6), 10)</sup>

HP SのDC基は光もしくは熱でラジカルを発生するリビングラジカル基である。重合したHP Sに官能基を有するモノマーを入れグラフト重合することで機能化コア-シェル型のポリマーを得ることができる。メリットとしては導入する官能基の量は重合条件（仕込み量、重合時間など）で制御が可能であり、共重合とは異なり導入した官能基はすべてポリマーの外部にあるために導入した官能基のほとんどを利用する事ができる。デメリットとしてはシェル部分が直鎖状ポリマーになるために高分岐ポリマー特有の高溶解性等の特徴がなくなる可能性がある。

本章では機能化ハイパーブランチポリマーの合成を行い、次章で機能化ハイパーブランチポリマーを用いた応用例について検討する。

### 3-2 モノマー設計による機能化

石津らは同一分子内に重合性二重結合部位とジチオカルバメート基を同時に有するモノマーとして、これまで検討してきた図3-4に示すS-DCのほかにもEMA-DCも検討している。EMA-DCについてもS-DCと同様に重合の検討を行った結果を以下に示す。

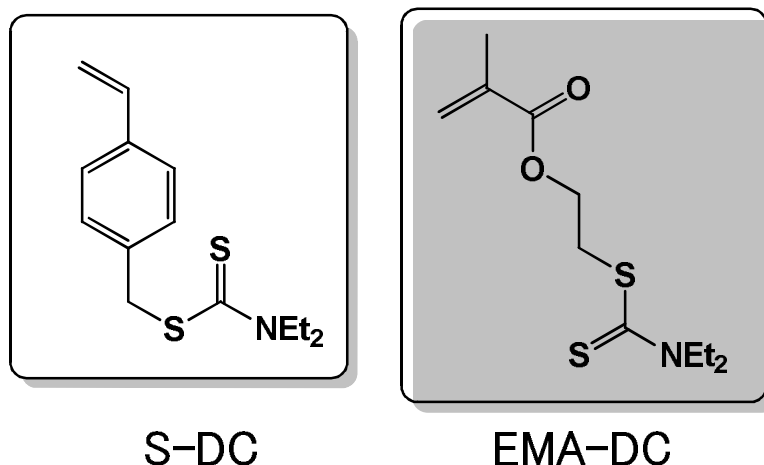
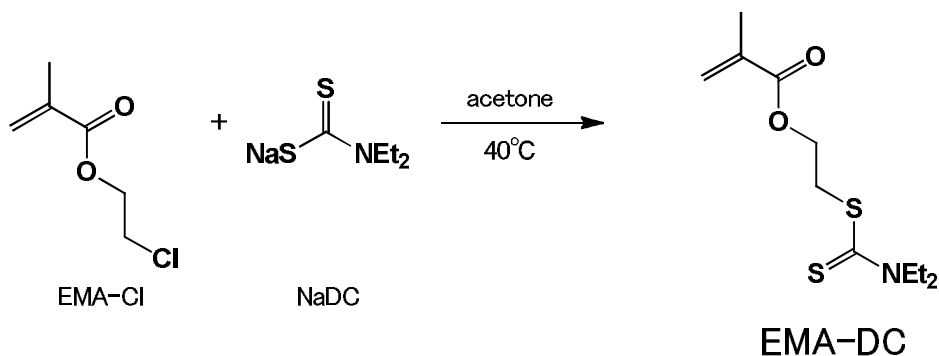


図3-4 S-DC と EMA-DC の構造式

#### 3-2-1 実験

石津らによって報告されている方法<sup>1)</sup>に従い、ジチオカルバメート基を有するモノマーの合成、ハイパーブランチポリマーの重合を以下のように行った。

##### 3-2-1-1 N, N-ジエチルジチオカルバミルエチルメタクリレート (EMA-DC) の合成

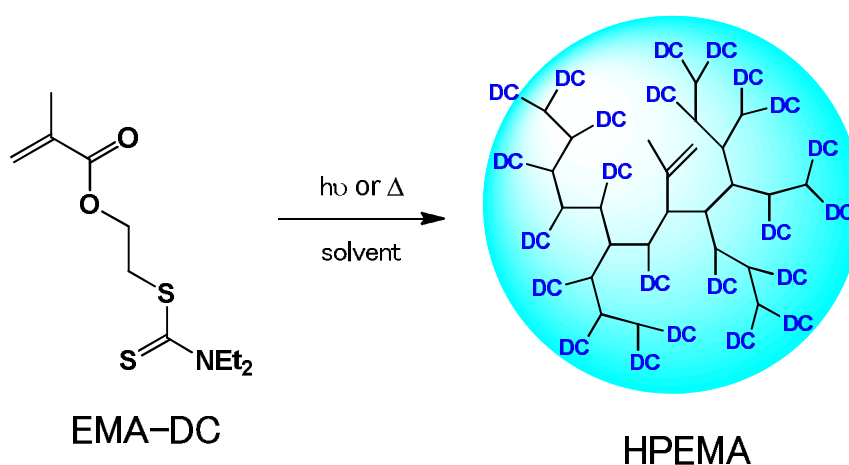


2 Lの反応フラスコに、クロロエチルメタクリレート (EMA-Cl) 100 g (0.673 mol)、N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム3水和物 (NaDC) 178 g (0.790 mol)、アセトン1100 gを入れ、



攪拌下、40℃で14時間反応させた。反応後、析出した塩化ナトリウムを濾過して除き、その後エバポレーターで反応溶液からアセトンを留去させ、反応粗粉末を得た。この反応粗粉末を1,2-ジクロロエタンに再溶解させ、1,2-ジクロロエタン/水系で分液後、1,2-ジクロロエタン相から1,2-ジクロロエタンを留去させて黄色液体の目的物171g(収率97%)を得た。液体クロマトグラフィーによる純度(面百値)は96%であった。

### 3-2-1-2 ジチオカルバメート基を分子末端に有するアクリル系ハイパーブランチポリマー (HPEMA) の合成



#### 1) 光重合 (内部照射法)

300mlの反応フラスコに、EMA-DC 90.0g (0.344mol)、トルエン90.0gを入れ、攪拌して淡黄色透明溶液を調製した後、反応系内を窒素置換した。この溶液の真ん中から100Wの高圧水銀灯[セン特殊光源(株)製、HL-100]を点灯させ、内部照射による光重合反応を、攪拌下、室温で5時間行った。次にこの反応液をメタノール3000gに滴下してポリマーを高粘度な塊状状態で再沈殿した後、上澄み液をデカンテーションで除いた。さらにこのポリマーをテトラヒドロフラン400gに再溶解した後、この溶液をメタノール5000gに添加してポリマーをスラリー状態で再沈殿した。このスラリーを濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物44.0g(収率49%)を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは43,200、分散度Mw/Mnは2.9であった。

#### 2) 熱重合 : DCDCなし

100mLの反応フラスコにEMA-DC 2.00g (7.65mmol)、

NMP 3.00 g をいれて攪拌して完全に溶解した。攪拌しながら窒素置換を実施し反応フラスコをオイルバスに入れ、フラスコ内の温度が 100℃になるまで加熱し、100±5℃に達した時点で重合を開始とした。5時間後反応フラスコをオイルバスから出し、室温まで冷却した後NMP 5.00 g を入れた。この時の転化率は66%だった。この反応液を100 g のメタノールを用いて再沈精製を実施し、減圧濾過を行い、白色固体を得た。得られた固体をNMP 5.00 g で再溶解し、メタノール100 g を用いて再沈精製を行い、減圧濾過、真空乾燥を実施して目的の白色粉末 (HP E M A) を0.60 g (収率30%) 得た。GPCによるポリスチレン換算で測定される相対分子量の重量平均分子量 $M_w$ は68,000、分散度 $M_w/M_n$ は2.6であった。絶対分子量を測定したところ重量平均分子量 $M_w$ は110,000であった。

分岐の程度を示す指標として分岐度を絶対分子量 $M_w$ /相対分子量 $M_w$ と定義した。この時分岐度は1.62であった。

粘度の測定を次のように行った。HPS 0.6 g、トルエン0.9 g の均一溶液 (40質量%トルエン溶液) を作成し、粘度計 (東機産業 (株) V I S C O M E T E R TV-22 TV-L) で粘度を測定したところ、測定温度20℃で1113 m P a · s であった。

### 3) 熱重合 : D C D C あり

100 mL の反応フラスコにEMA-DC 6.00 g (0.0230 mol)、NMP 9.00 g、DCDC 0.06 g (EMA-DCの質量に対して1質量%) をいれて攪拌して完全に溶解した。攪拌しながら窒素置換を実施し反応フラスコをオイルバスに入れ、フラスコ内の温度が100℃になるまで加熱し、100±5℃に達した時点で重合を開始とした。16時間後反応フラスコをオイルバスから出し、室温まで冷却した後NMP 45.0 g を入れた。この時の転化率は50%だった。この反応液を600 g のメタノールを用いて再沈精製を実施し、減圧濾過を行い、白色固体を得た。得られた固体をNMP 55.0 g で再溶解し、メタノール600 g を用いて再沈精製を行い、減圧濾過、真空乾燥を実施して目的の白色粉末 (HP E M A) を3.00 g (収率50%) 得た。GPCによるポリスチレン換算で測定される相対分子量の重量平均分子量 $M_w$ は42,000、分散度 $M_w/M_n$ は2.5であった。絶対分子量を測定したところ重量平均分子量 $M_w$ は65,000であった。

分岐の程度を示す指標として分岐度を絶対分子量 $M_w$ /相対分子量 $M_w$ と定義した。この時分岐度は1.55であった。

粘度の測定を次のように行った。HP E M A 0.60 g、トルエン0.90 g の均一溶液 (40質量%トルエン溶液) を作成し、粘度計 (東機産業 (株)

VISCOMETER TV-22 TV-L) で粘度を測定したところ、測定温度 20℃で 538 mPa・s であった。

### 3-2-2 結果と考察

石津らの報告ではモノマーの骨格をスチレン骨格からアクリル骨格に変更させても光重合で HPEMA が得られる事は報告<sup>1)</sup>されていた。今回は熱重合でも S-DC 同様に EMA-DC でも重合が進行することが明らかとなった。また HPS の場合と同様に熱重合では DCDC の添加の有無で分子量や溶液粘度が異なる事がわかり、モノマーの骨格を変化させても DC 基を用いたリビングラジカル重合では光重合と熱重合でほぼ同等の物が得られる事が示唆された。

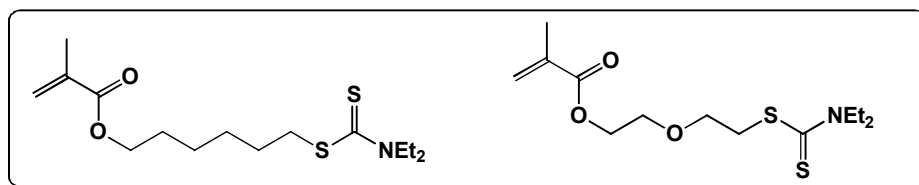
高分岐ポリマーの機能化という観点からモノマーを変更して高分岐ポリマーを重合し、HPS と HPEMA でどの程度機能が異なるかを確認するために各種物性の測定を行った結果を表 3-1 に示す。

表 3-1 HPS と HPEMA の物性一覧

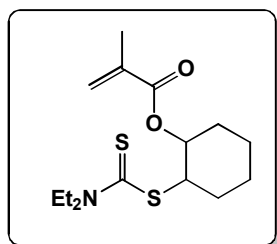
サンプル名	HPS	HPEMA
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.165	1.230
屈折率 (@589nm)	1.685	1.604
Tg (°C)	56	52
Td(5%)	248	186
ゼータ電位 (mV)	-46.5	-8.6

表 3-1 から明らかな通り、HPS と HPEMA では各種物性に差があった。密度に関しては直鎖ポリマーの傾向と同じで HPS より HPEMA の方が高い結果となった (直鎖ポリスチレン: 1.047、直鎖 PMMA: 1.19)。屈折率は HPS の方が高く、HPEMA の方が低かった。この傾向も直鎖ポリマーと同じ傾向であった (直鎖ポリスチレン: 1.59、直鎖 PMMA: 1.49)。ガラス転移温度については HPS、HPEMA に大きな差は見られなかった。5%分解温度については HPS の方が高く、HPEMA の方が低かった。

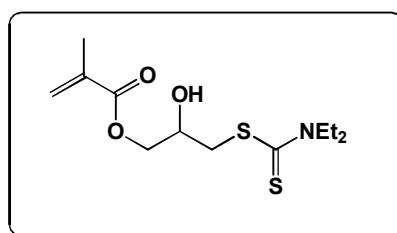
以上の結果から、高分岐ポリマーの機能化にモノマー設計は有効な手段である事が明らかとなった。また分岐ポリマーの物性は直鎖ポリマーの物性と傾向が似ている事も明らかとなったので、モノマーの設計指針は直鎖ポリマーの物性を参考に立てられることが示唆された。



溶解性制御、ガラス転移温度制御



低密度化



官能基導入

図 3-5 モノマーの設計指針

今後は今回得られた知見を元に図 3-5 に示すような指針を元に必要な物性に合う高分岐ポリマーを合成できると思われる。

### 3-3 末端官能基の変換による機能化

次に安定的に製造できるようになったHPSの機能化を行った。HPSの末端官能基であるDC基の有機合成反応については過去の報告例は無く、新たに有機合成的手法を検討する必要があった。

#### 3-3-1 DC基の水素化反応

HPSにあるDC基は光や熱でラジカルを発生するリビングラジカル基である事から、機能性材料として利用する際に安定性に課題があると考えられる。そこで安定性を向上させるためにDC基を水素化するのが良いと考えたが、DC基の水素化反応の合成例は無かった。しかし類似の反応として下記図3-6に示すラジカル水素化反応が知られている。<sup>12)</sup>

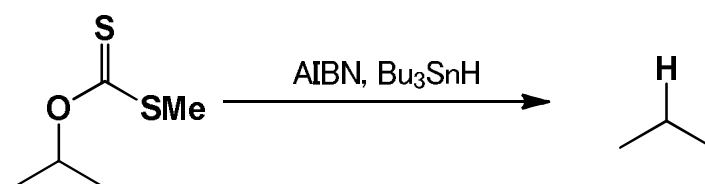
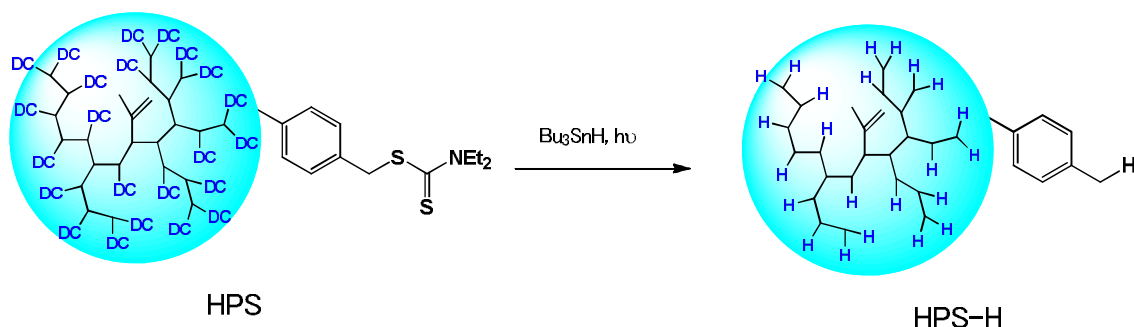


図3-6 ラジカル水素化反応例

図3-6の反応ではラジカル開始剤が必要になるが、HPSの反応系では光もしくは熱でラジカルが発生するために、ラジカル開始剤を添加することなく反応が進行すると考え実験を行った。

#### 3-3-1-1 HPSの水素化



300mlの反応フラスコに、HPS 14.0g (0.0527mol)、水素化トリブチルスズ28.0g (0.0962mol)、トルエン140gを入れ、攪拌して無色透明溶液を調製した後、反応系内を窒素置換した。この溶液の真ん中から100Wの高圧水銀灯[セン特殊光源(株)製、HL-100]を点灯さ

せ、内部照射による反応を、攪拌下、室温で15分間行なった。次にこの反応液にトルエン500gを添加して希釈し、この希釈液をメタノール3600gに滴下して、HPS-Hをスラリー状態で再沈殿した。このスラリーを濾過し、真空乾燥して、白色粉末のジチオカルバメート基が水素に置換されたハイパーブランチポリマー (HPS-H) 5.30g (収率85%)を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は38,900、分散度 $M_w/M_n$ は4.8であった。NMRより構造確認を行い、DCが水素に変換されていることを確認した。

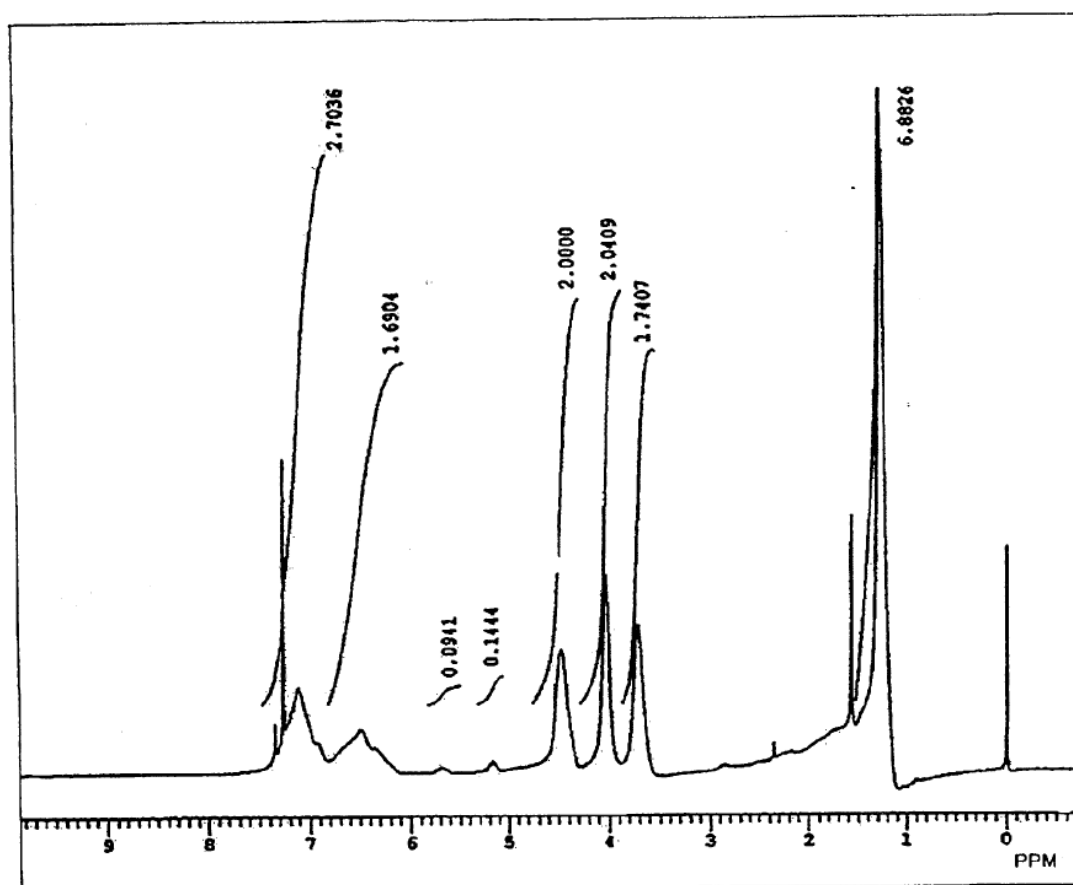


図3-7 HPSの1H-NMRスペクトル (溶媒:  $CDCl_3$ )

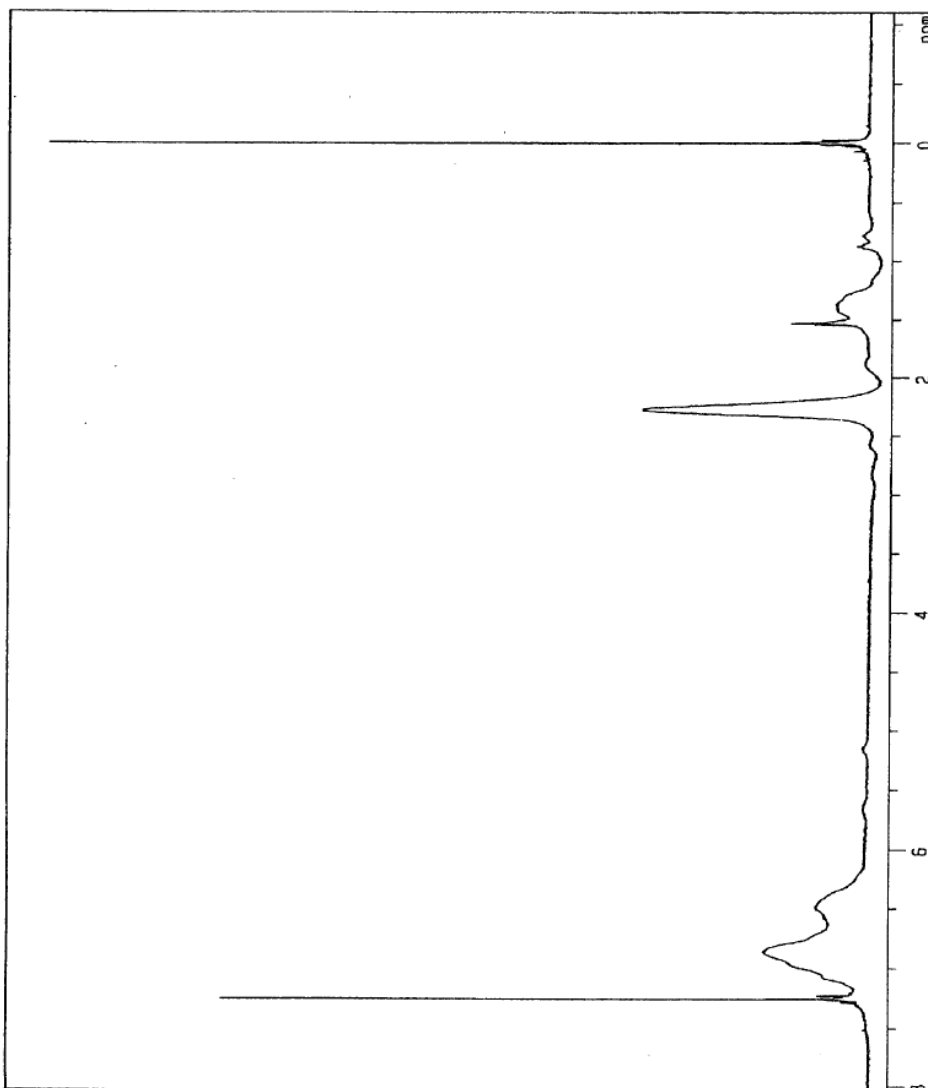


図3-8 HPS-Hの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )

同様の手法でHP $\text{EMA}$ の水素化反応も進行することが確認できた。

### 3-3-1-2 結果と考察

DC基の水素化反応の報告は無かったが、類似の反応を適応し水素化トリブチルスズを使用することで、ポリマー種に影響なく進行することが確認できた。

次に水素化したHPS-H、HP $\text{EMA-H}$ の各種物性を測定した結果を表3-2、3-3に示す。

表 3-2 HPS、HPS-Hの各種物性

サンプル名	HPS	HPS-H	直鎖PS
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.165	1.046	1.047
屈折率 (@589nm)	1.685	1.611	1.59
Tg (°C)	56	77	93
Td(5%)	248	338	——
ゼータ電位 (mV)	-46.5	-45.8	——

表 3-3 HPEMA、HPEMA-Hの各種物性

サンプル名	HPEMA	HPEMA-H	直鎖PMMA
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.230	1.173	1.19
屈折率 (@589nm)	1.604	1.497	1.49
Tg (°C)	52	72	65
Td(5%)	186	308	——
ゼータ電位 (mV)	-8.6	-2.8	——

表 3-2、3-3の結果から明らかな通り、DC基を水素に変換する事で直鎖ポリマーと同等の物性を示す事が明らかとなった。

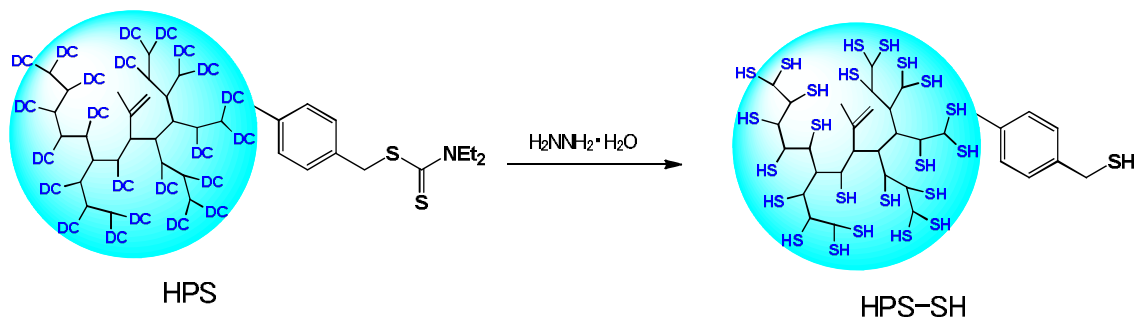
水素化反応が進行することはわかったが、水素化しただけでは新しい機能を付加させることができなかったため、次に反応性の官能基への変換を行った。

### 3-3-2 DC基のチオール化反応

DC基は光や熱でラジカルを発生する官能基であるので、安定性に課題がある事が懸念される。先に安定性向上のためにDC基の水素化を行ったが、水素化では新しい機能を付与できないため、反応性の置換基への変換が必要になった。そこでジチオカーバメート基のチオール基への変換反応を検討したところ、ヒドラジンをを用いると加水分解反応が進行し、目的のチオール基が得られる事がわかったため、以下検討を行った。



### 3-3-2-1 HPSの加水分解反応



100 ml の反応フラスコに、HPS 5.00 g (0.0188 mol)、1,4-ジオキサソラン 50 g を入れ、攪拌して無色透明溶液を調製した後、ヒドラジン水和物 50.0 g (1.0 mol) を加え、反応系内を窒素置換した。溶液を 72 時間還流した後、室温まで冷却した。二層分離した溶液の下層を除去、これに飽和食塩水を加えて有機層を洗浄後、無水硫酸マグネシウムによって乾燥させた。この溶液を濃縮し、クロロホルム 5 g を加え、これを 50 g の n-ヘキサンに滴下することで、再沈殿を行った。得られた無色粉末を再度クロロホルム 5 g に溶解し、50 g のメタノールに滴下し、再沈殿を行った。得られた無色粉末を乾燥して、ジチオカルバメート基がチオール基に変換したハイパーブランチポリマー 2.50 g を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 16,900 であった。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの測定結果から、DC 基はチオール基へ変換されたと判断した。

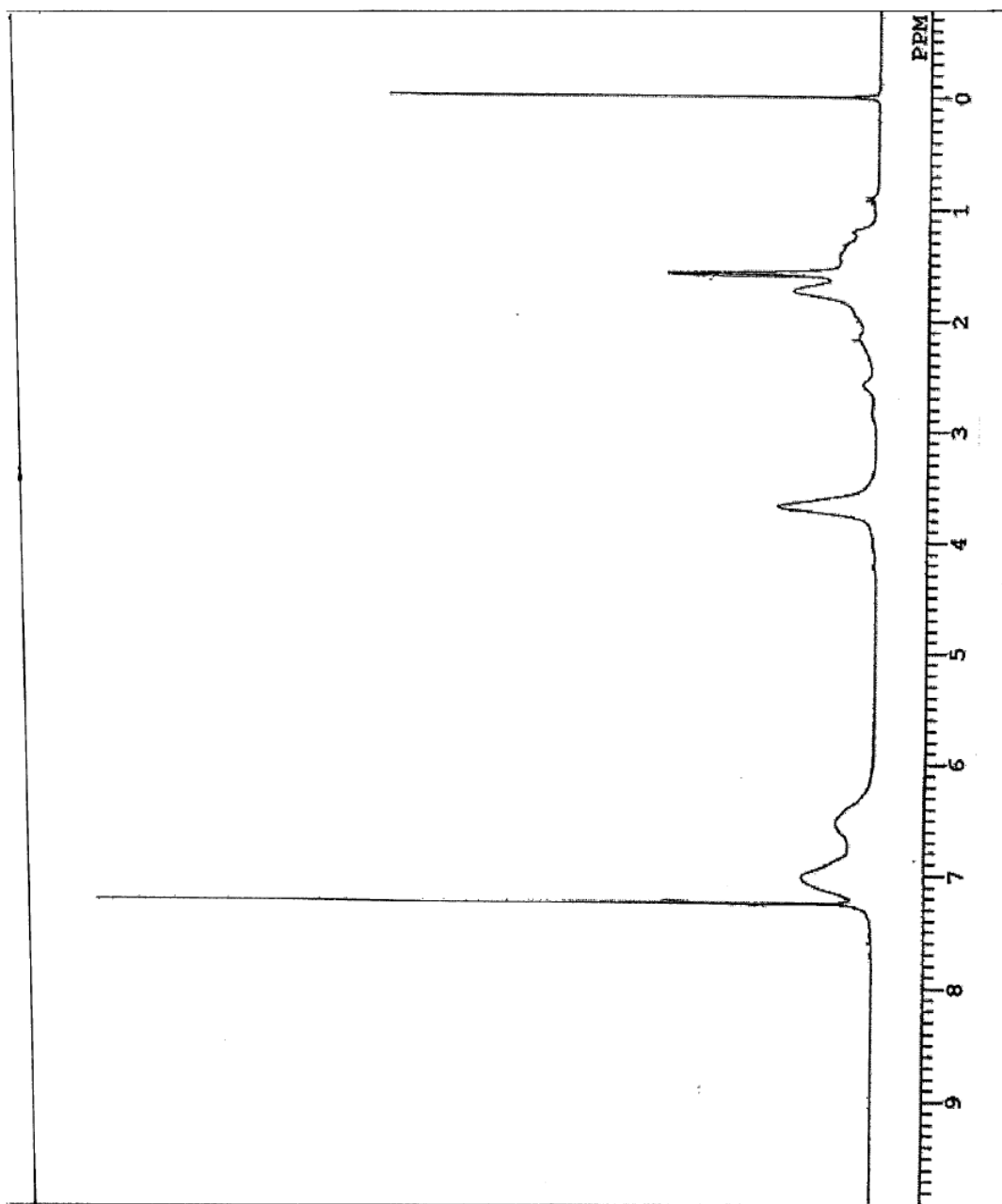


図3-9 HPS-SHの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (溶媒： $\text{CDCl}_3$ )

### 3-3-2-2 結果と考察

72時間反応させることでDC基をすべてチオール基へ変換する事ができた。しかしながらすべてチオール基へ変換したHPS-SHを空气中で数日間保管していたところ、溶媒へ溶解しない状態（不溶化）になってしまった。不溶化した理由を図3-10のように考えている。

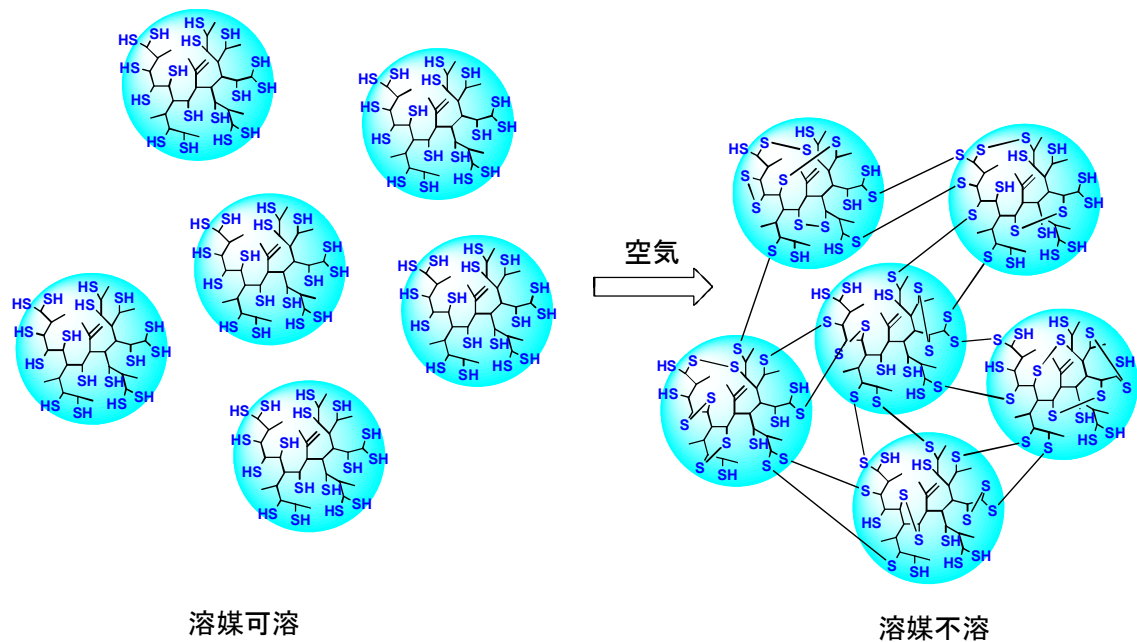


図 3-10 HPS-SHの不溶化メカニズム

チオール基は空気中の酸素によって酸化されることでジスルフィドになることは知られている。図 3-10 のように HPS-SH ポリマー末端に多数あるチオール基がポリマー内だけでなくポリマー間でもジスルフィド結合を発生させる事で不溶化したと考えた。

そこでチオール基への変換率を低下させることで、分子間のジスルフィド結合をできにくくさせることで不溶化を防ぐ事ができると考え、チオール基への変換率の制御と安定性について検討を行った。その結果を図 3-11、3-12 に示す。

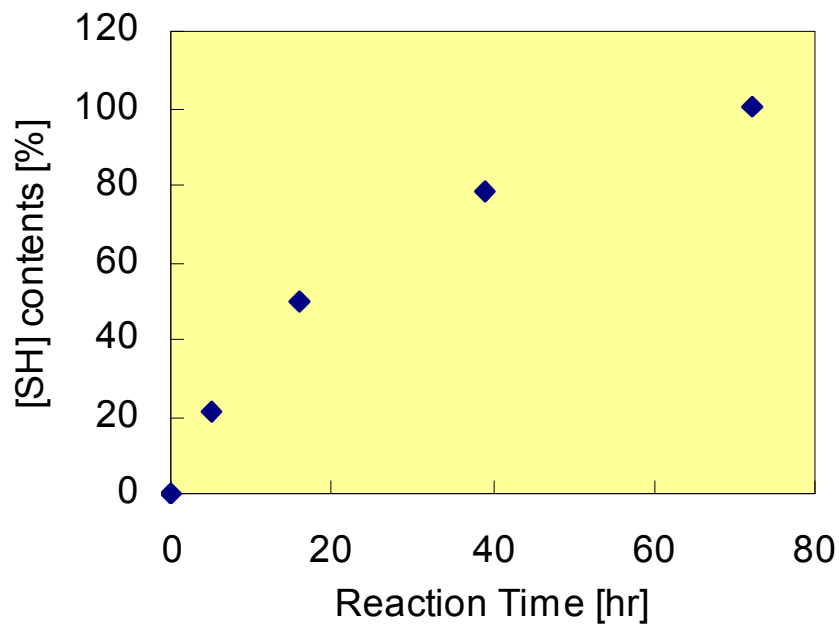


図 3-1-1 反応時間とチオール基への変換率の関係

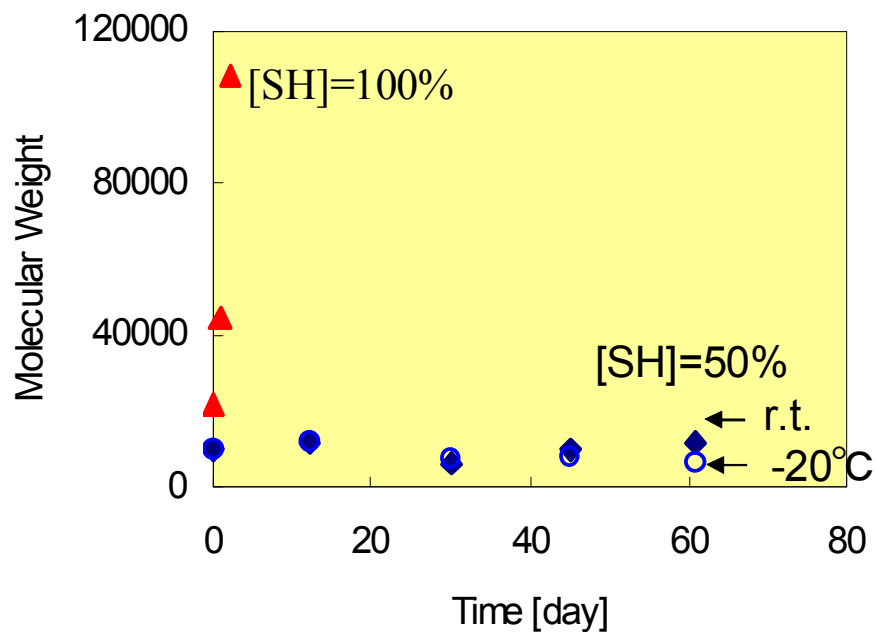


図 3-1-2 チオール基と保存安定性との関係

図 3-1-1 の結果より、チオール基への変換率は反応時間で容易に制御できる事が明らかとなった。図 3-1-2 の結果より、チオール基変換率 100% で

は数日で分子量が増大しているのがわかる。この結果からも図3-10に示すようなメカニズムで不溶化していると考えられる。しかしながらチオール変換率を50%にする事で2ヶ月以上も安定して保存できる事がわかった。

以上の結果から、反応性のある置換基としてDC基をチオール基へ変換できる事がわかり、チオール変換率を50%程度にする事で長期的に安定なHPS-SHを得る事ができることがわかった。

今回得られたHPS-SHの活用方法としては、チオール基を有する特徴から金ナノ粒子の分散剤として利用でき、そのままスピコートなどの成膜法によって薄膜を作成することが報告されている。<sup>13)</sup>

### 3-3-3 DC基のハロゲン化反応

更なる機能化を検討するために水素、チオール基以外の官能基への変換反応を検討する事とした。様々化合物への変換を考慮した際に、ハロゲン化合物は有用な中間体であると考えられるため、DC基のハロゲン化反応を検討した。図3-13に示すようなベンジル位のラジカルハロゲン化反応<sup>14)</sup>は有機合成上よく用いられる反応であるので、この反応を活用して臭素化反応を検討した。

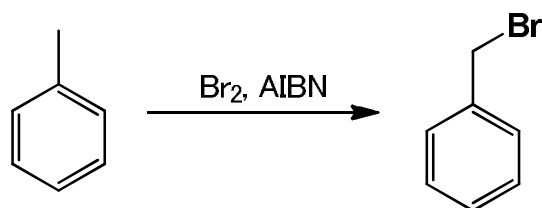
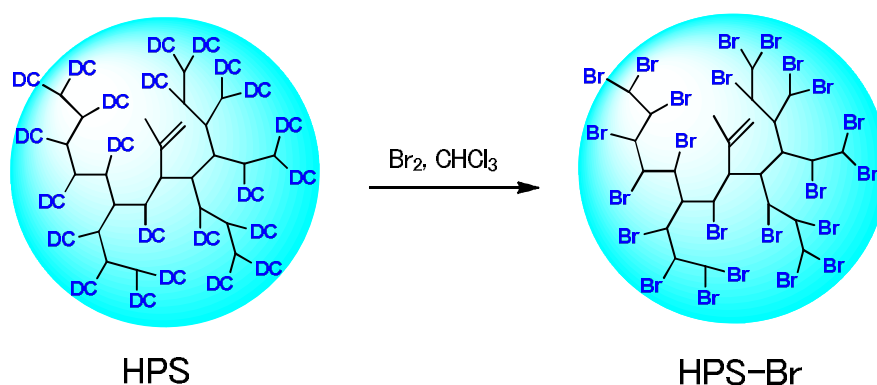


図3-13 ラジカル臭素化反応

#### 3-3-3-1 HPSの臭素化反応



300 mLの反応フラスコに、HPS 10.0 g (0.0376 mol) 及びクロロホルム50 gを仕込み、反応系内を窒素置換した。これに、臭素1

6.0 g (0.100 mol) をクロロホルム50 gに溶解させたものを滴下して加え、3時間還流を行った。温度30℃まで冷却後、生成した橙色沈殿を濾別した。飽和食塩水及び20質量%チオ硫酸ナトリウムを加えて、有機相を洗浄した。この溶液をメタノール500 gに滴下して再沈殿を行った。得られた黄色粉末を再度クロロホルム40 gに溶解し、500 gのメタノールに滴下し、再沈殿を行い、得られた無色粉末を乾燥して、HPS-Br 4.60 g (62%) を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは6,600、分散度Mw/Mnは2.2であった。1H-NMRスペクトルの測定結果を図3-13に示した。図3-7に示している4.0 ppm及び3.7 ppmのジチオカルバメート基のメチレン基由来のピークが消失しており、また、1.3 ppmのジチオカルバメート基のメチル基由来のピークが減少したことが観測された。これより、HPS末端のジチオカルバメート基は、ほぼ100%臭素原子に置換されていることが明らかとなった。

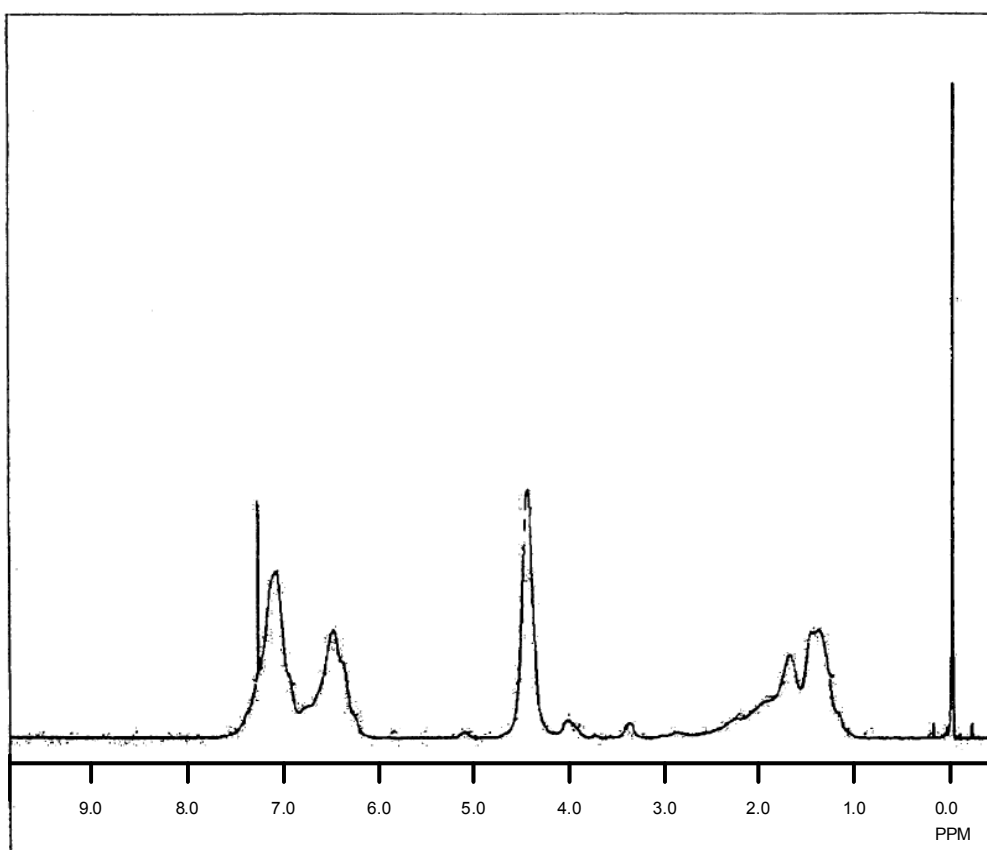


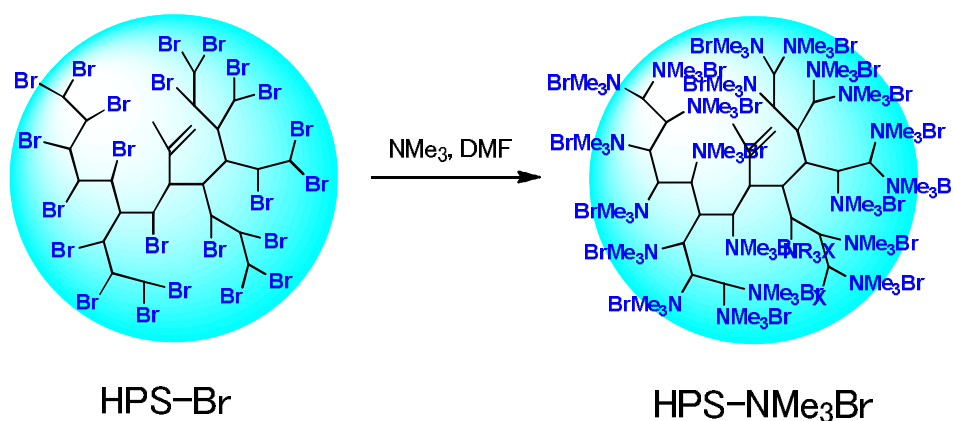
図3-13 HPS-Brの1H-NMRスペクトル(CDC1<sub>3</sub>)

以上の結果からDC基を臭素に置換できることが明らかとなった。ハロゲン化体は様々な化合物へ誘導できる重要な中間体である。次にこのハロゲン化体の誘導化検討を行った。

### 3-3-4 ハロゲン基のアンモニウム塩化反応

これまで検討してきた高分岐ポリマーはすべて水に不溶であった。更なる高機能化のために水に溶解する高分岐ポリマーを検討した。水に溶解させるために先ほど合成できることが明らかとなったHPS-Brに三級アミンを反応させて4級アンモニウム塩にする手法を検討した。

#### 3-3-4-1 HPS-Brのトリメチルアンモニウム塩化反応



300 mLの反応フラスコに、HPS-Br 0.500 g (2.54 mmol) 及びN, N'-ジメチルホルムアミド3.00 gを仕込み、30質量%トリメチルアミン水溶液0.590 g (3.00 mmol)を加えた。このとき系内は懸濁した。系内を窒素置換し温度80℃で6時間加熱した。温度30℃まで冷却後、生じた沈殿をアセトンにて洗浄した。この固体を水3.0 gに溶解し、20 gのアセトンにて再沈殿を行い、乾燥すると薄茶色粉末0.33 gを得た。この粉末は、メタノールや純水に10質量%以上可溶であった。1H-NMRスペクトルを図3-14に示す。図3-13に示されていた4.4 ppmのベンジル基のメチレン基由来のピークが、4.7 ppmにシフトしており、新たに3.3 ppmにメチル基由来のピークが観測された。HPS-Br末端の臭素原子がほぼ100%トリメチルアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。

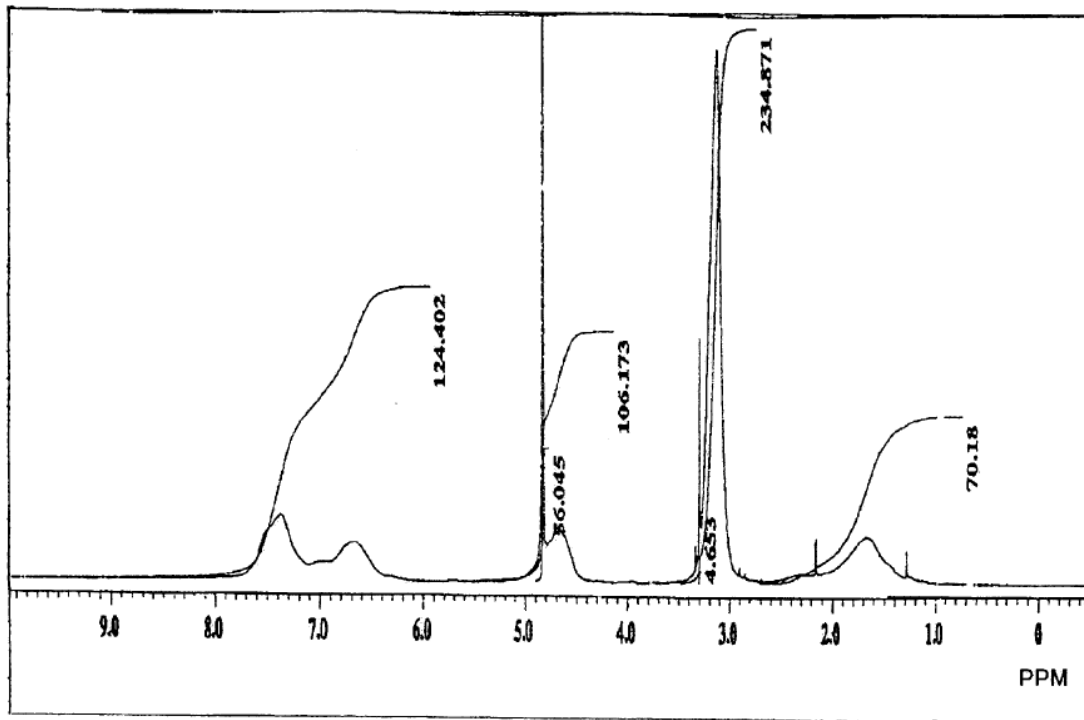


図 3-14 HPS-NMe<sub>3</sub>Br の 1H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)



### 3-3-4-2 結果と考察

同様の反応で図 3-15 に示す各種アミン類を反応させることができた。

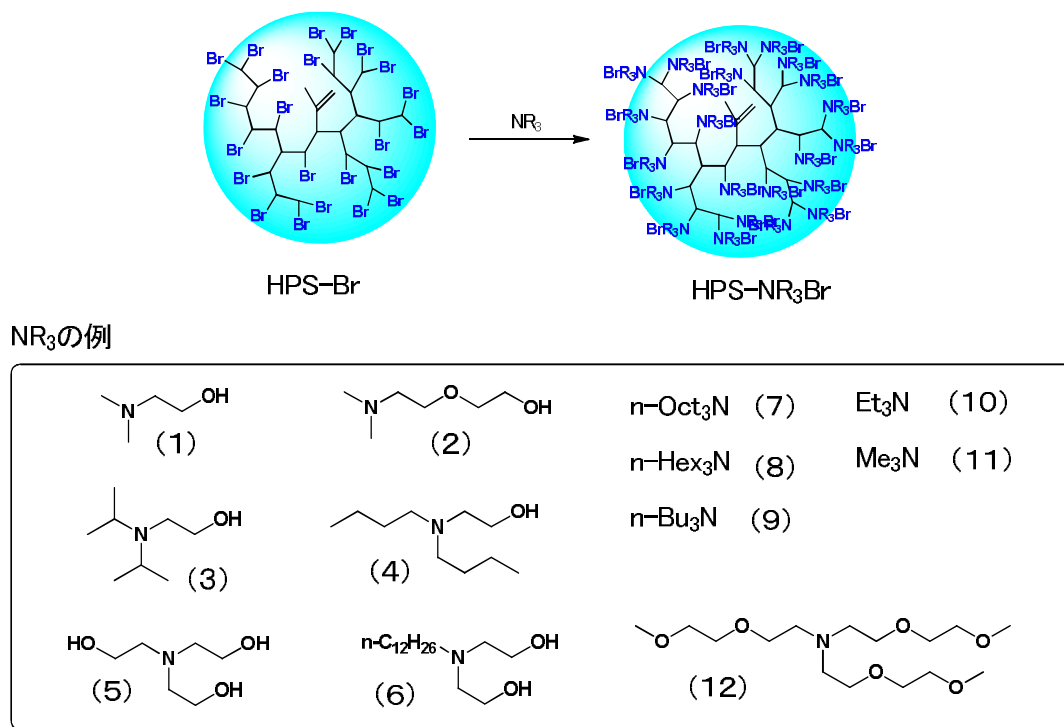


図 3-15 HPS-Br に導入可能なアミン類

図 3-15 の結果から、HPS-Br は様々なアミンと反応することが明らかとなった。得られた HPS-NR<sub>3</sub>Br の水溶性を調べたところ、化合物 (9)、(10)、(11)、(12) が再現性良く水に溶解することがわかった。

今回合成したアンモニウム塩は先に報告したチオール基と同様、金属ナノ粒子の分散剤として利用できる事<sup>15)</sup> や、抗菌剤として利用できる事<sup>16)</sup> が報告されている。

### 3-4 共重合による機能化

前項ではHPSの末端官能基であるDC基の変換反応について報告した。DC基の変換反応については様々な有機合成反応を適応する事ができ、水素化やチオール化、臭素化など様々な置換基に可能で、ハイパーブランチポリマーの機能化を実現する事ができた。

しかし、検討してみると「高分子を低分子と同様に有機合成反応を行おうとすると、溶解する溶媒種が限られるか高濃度で溶解できない」、「溶液の粘度が高い」などの高分子特有の問題が発生し、産業的に活用する事は困難である事が予想された。

そこで高分子から合成を行い機能化する方法ではなく、高分子重合時に機能化を行う方法として、直鎖高分子の機能化の手法としてもよく用いられる図3-16に示す共重合を選定した。

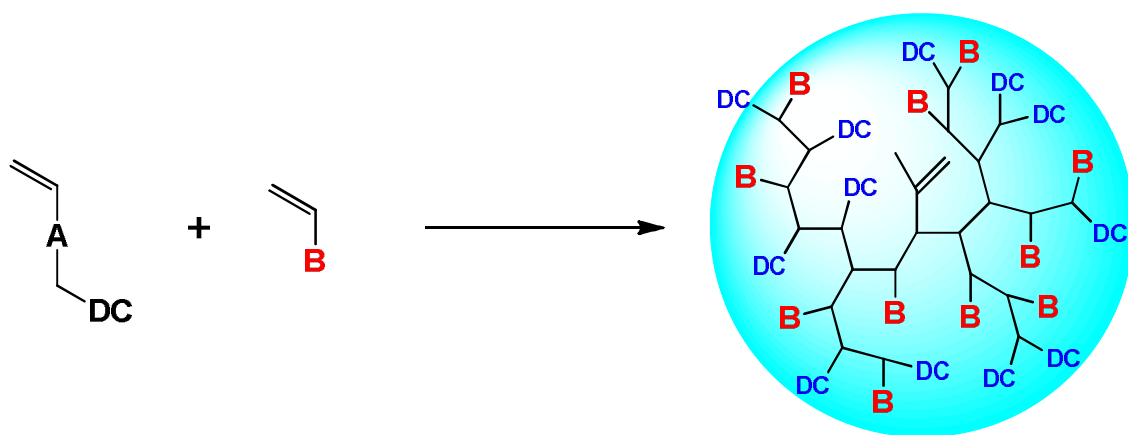
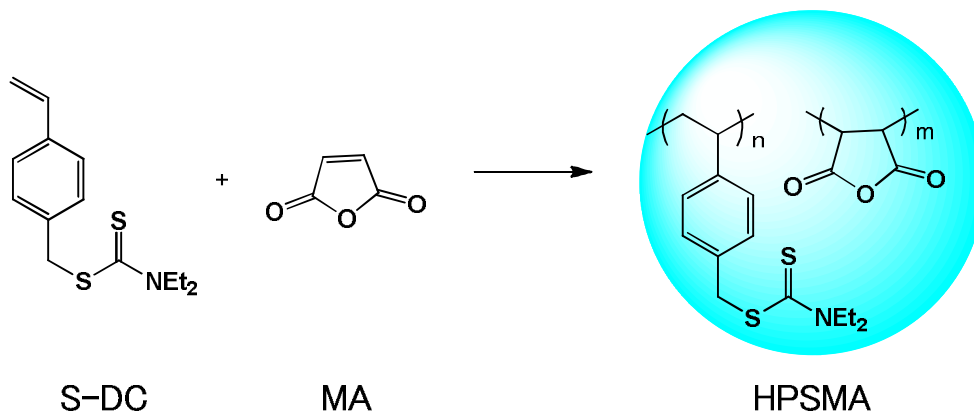


図3-16 共重合を利用したハイパーブランチポリマー

以降は、共重合を活用した各種機能化ハイパーブランチポリマーの合成検討を行った。

### 3-4-1 実験

#### 3-4-1-1 S-DCと無水マレイン酸との共重合による HP SMAの合成



1000 ml 反応フラスコに、S-DC 25.0 g (0.0942 mol)、無水マレイン酸 9.24 g (0.0942 mol)、酢酸エチル 342.0 g を入れ、攪拌して淡黄色透明溶液を調製した後、反応系内を窒素置換した。この溶液の真ん中から 100 W の高圧水銀灯 [セン特殊光源 (株) 製、HL-100] を点灯させ、内部照射による光重合反応を、攪拌下、温度  $30 \pm 5^\circ\text{C}$  で 3 時間行った。次にこの反応液をヘキサン 2000 ml に滴下してポリマーを高粘度な塊状状態で再沈殿した後、上澄み液をデカンテーションで除いた。更にこのポリマーを酢酸エチル 100 ml に再溶解した後、この溶液へキサン 2000 ml に添加してポリマーをスラリー状態で再沈殿した。このスラリーを濾過し、真空乾燥して、うす黄色粉末の目的物 15.7 g を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 6,400、分散度  $M_w/M_n$  は 2.93 であった。FT-IR の測定結果を図 3-17 に示す。  $1781\text{ cm}^{-1}$  に酸無水物に由来するピークが観測された結果から無水マレイン酸が導入されたと判断した。 $^1\text{H-NMR}$  の結果から S-DC と無水マレイン酸の導入比は 1 : 1 であった。

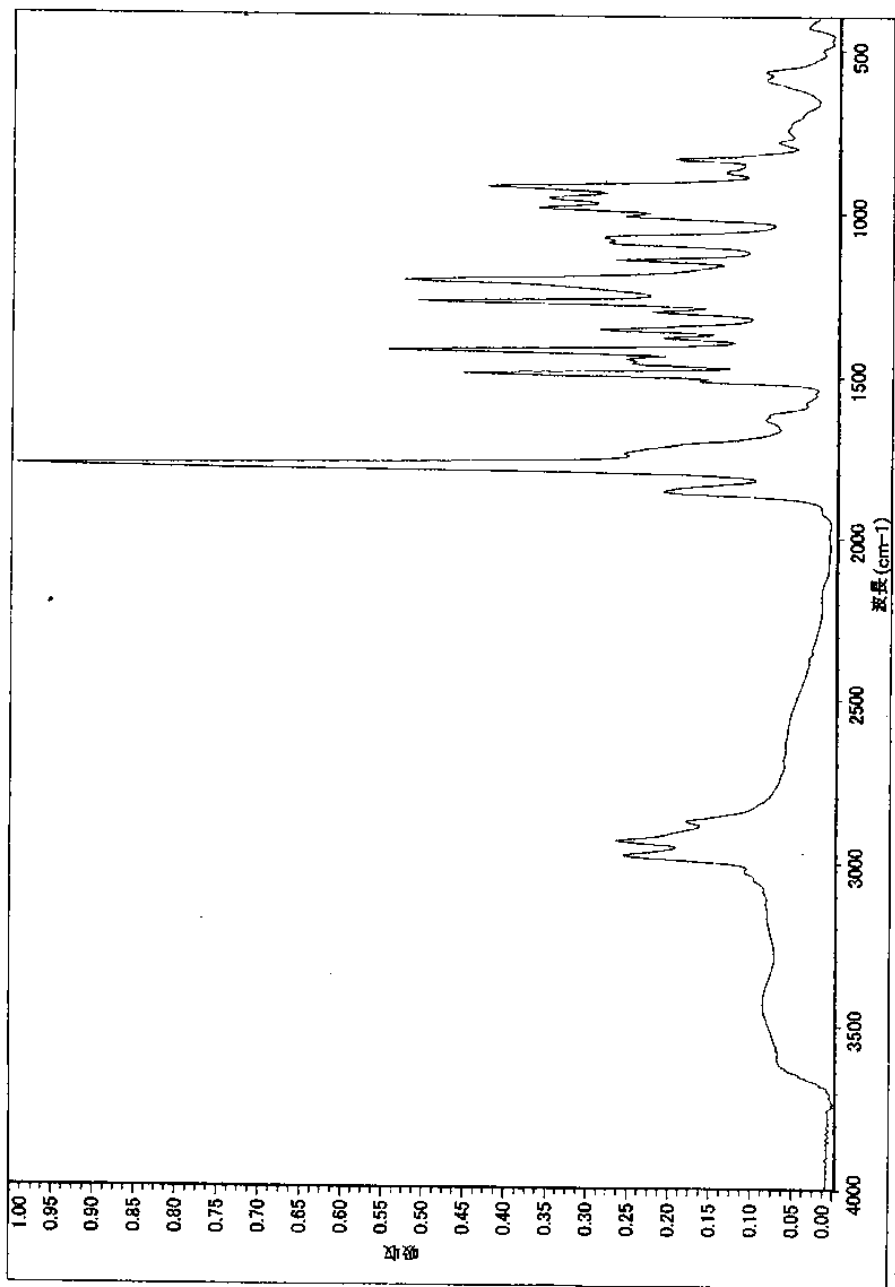
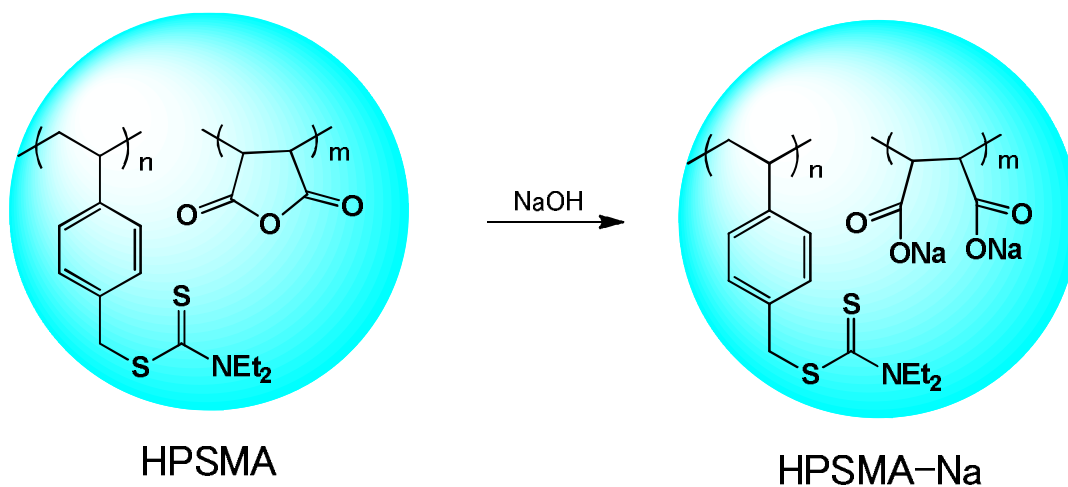


図 3-17 HPSMAのFT-IRスペクトル

### 3-4-1-2 HPSMAの加水分解によるHPSMA-Naの合成



50 ml ガラス製反応フラスコに、HPSMA 1.00 g (3.0 mmol)、テトラヒドロフラン 15.0 g に溶解してうす黄色透明溶液を調製した。この溶液を 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 8.00 g に滴下し、スラリー状溶液を温度  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  で 18 時間攪拌した。次に、この反応液にメタノール 20 ml を添加してポリマーを粉末状態に析出させた後、濾過し、メタノール 200 ml で洗浄後、真空乾燥してうす黄白色粉末の目的物 1.00 g を得た。FT-IR の測定結果を図 3-18 に示す。  $1781\text{ cm}^{-1}$  の酸無水物中に由来するピークが消失し、  $1560\text{ cm}^{-1}$  にカルボキシル基ナトリウム塩由来のピークが観測された。この結果から HPSMA-Na が得られたと判断した。

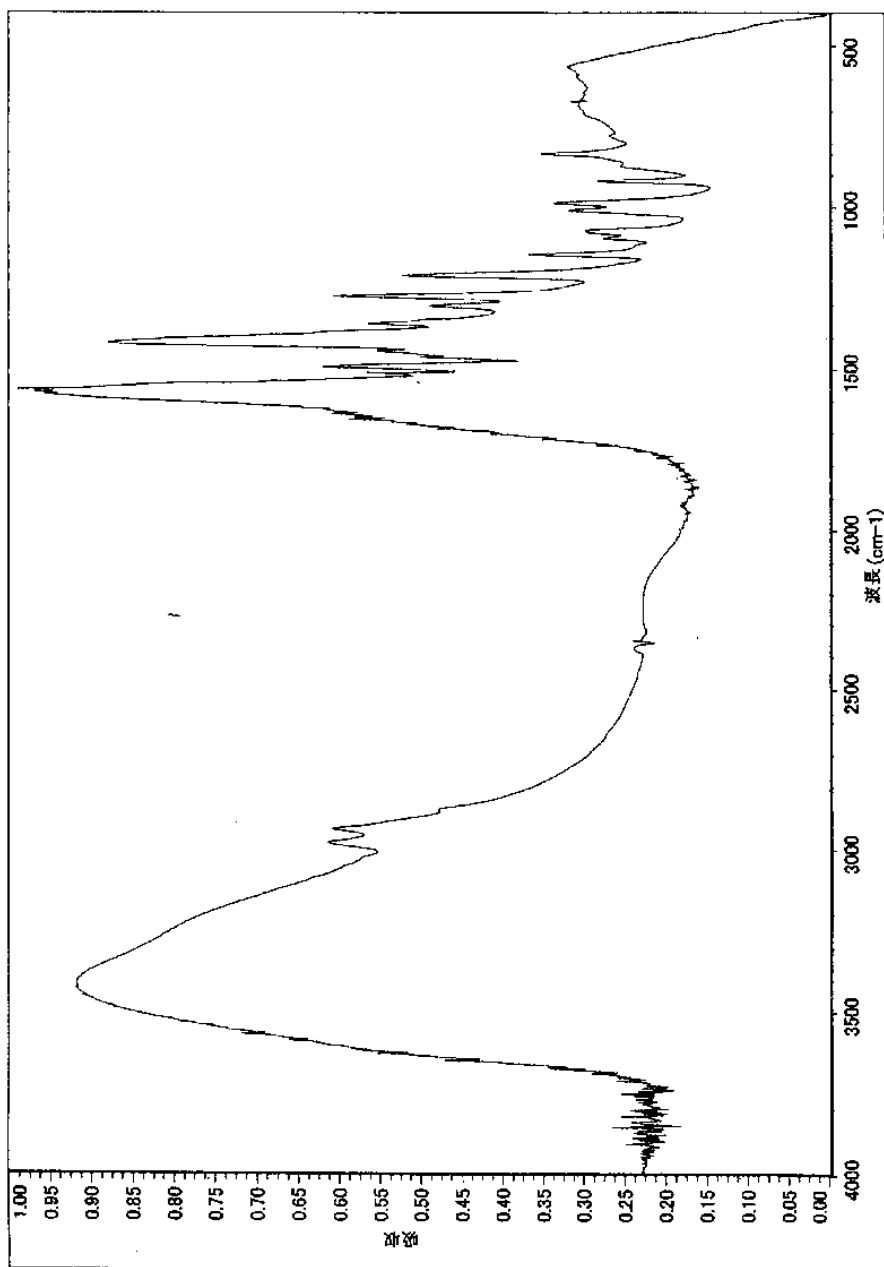
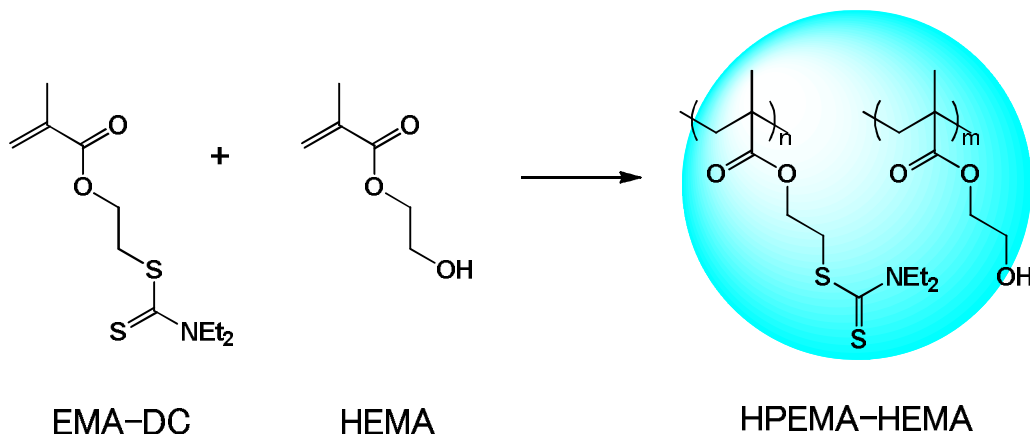


図3-18 HPSMA-NaのFT-IRスペクトル

HPSMAは水へは不溶であったが、HPSMA-Naは純水に対して10質量%以上可溶であった。

### 3-4-1-3 EMA-DCと2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) との共重合によるHPEMA-HEMAの合成



1000 ml の反応フラスコに、EMA-DC 40.0 g (0.153 mol)、HEMA 20.0 g (0.153 mol)、およびテトラヒドロフラン 400 g を仕込み、攪拌して淡黄色透明溶液を調製した後、反応系内を窒素置換した。この溶液の真ん中から 100 W の高圧水銀灯[セン特殊光源(株)製、HL-100]を点灯させ、内部照射による光重合反応を、攪拌下で、温度 30 ± 5 °C で 6 時間行った。次にこの反応液をヘキサン 3000 g に滴下してポリマーをスラリー状態で再沈殿した。このスラリーを濾過し、得られたポリマーをテトラヒドロフラン 170 g に再溶解した後、この溶液をヘキサン 1500 g に滴下してポリマーをスラリー状態で再沈殿した。このスラリーを濾過し、真空乾燥して、うす黄色粉末の目的物 27.3 g を得た。得られたポリマーのゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定された重量平均分子量  $M_w$  は 24,000 であり、分散度  $M_w/M_n$  は 4.06 であった。得られたポリマーの  $^{13}C$ -NMR の測定結果を図 3-19 に示した。194 ppm、50 ppm、および 13 ppm の N, N-ジエチルジチオカルバミルエチルメタクリレートに由来するピークの積分値の平均値と 67 ppm、および 60 ppm のメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルに由来するピークの積分値の平均値から、EMA-DC と HEMA のモル比は 1.0 対 1.1 であり、反応の仕込みの比率で制御できることがわかった。

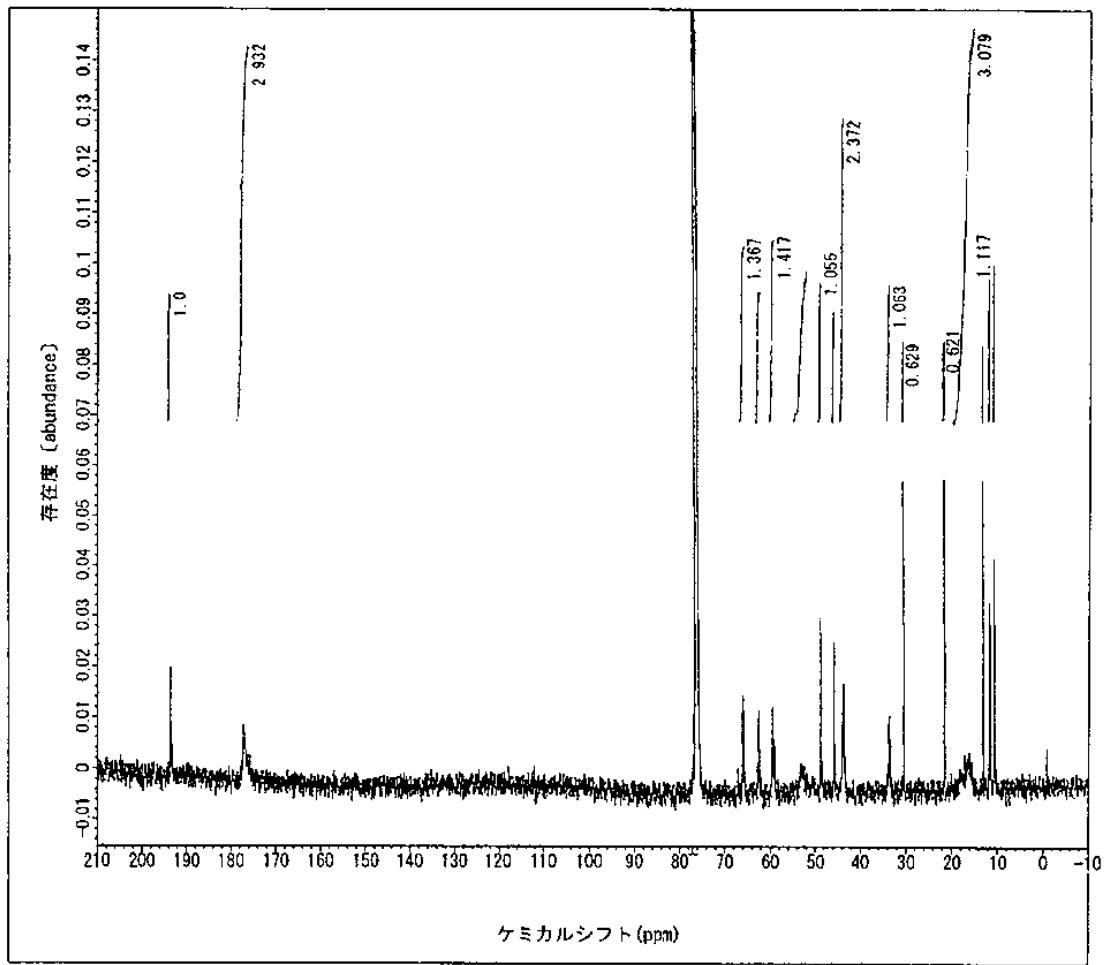


図3-19  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )



### 3-4-2 結果と考察

これまで検討してきた光反応や熱反応で同様に共重合も行える事が明らかとなった。また共重合の組成比は仕込みのモル比で制御が可能であり、必要な官能基を必要なだけ導入する事ができる。共重合できるモノマーとしては図3-20に示すモノマーも導入できることが確認できた。

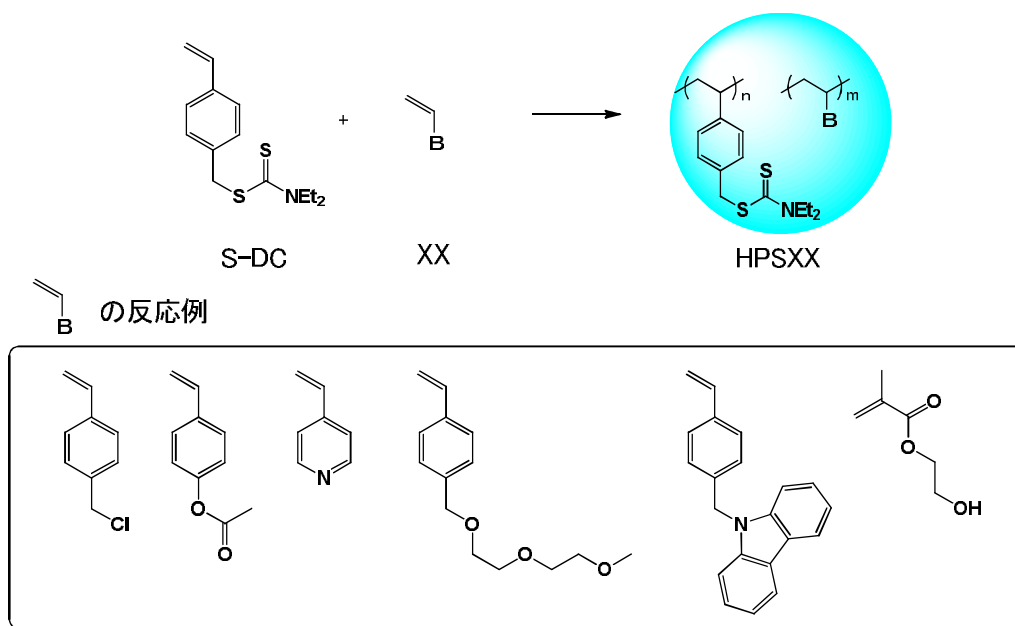


図3-20 S-DCと共重合可能なモノマー

ハロゲン基、水酸基といった反応性官能基やエチレングリコール鎖やカルバゾール基といった機能性物質も導入することができた。

上記以外にもラジカル重合するようなモノマーであれば同様に導入できると考えられるため、共重合による高分岐ポリマーの機能化は有用な手段である。

### 3-5 グラフト重合による機能化

前項では反応性官能基や機能性物質の導入に共重合を用いた結果を示した。共重合を用いることで様々な官能基や機能性物質を導入できる事を明らかにした。同じように高分岐ポリマーの機能化を行うための方法として図3-20に示すリビングラジカル基の特徴を活かしたグラフト重合を活用したコア-シェル型ハイパーブランチポリマーの光重合が石津ら<sup>17)</sup>によって報告されている。

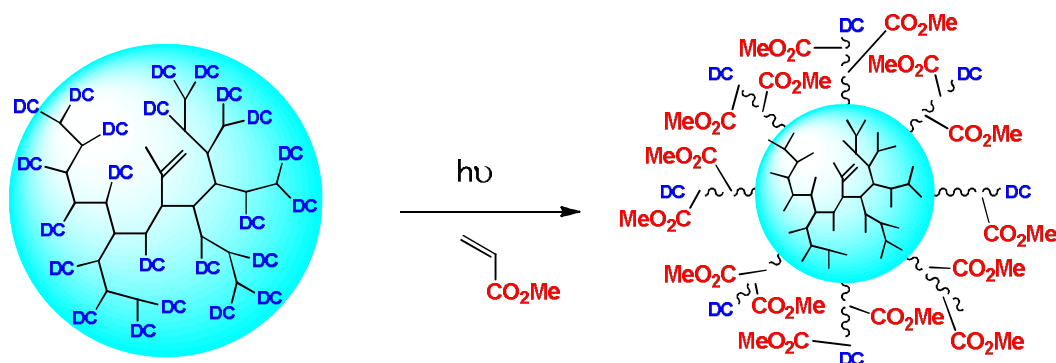
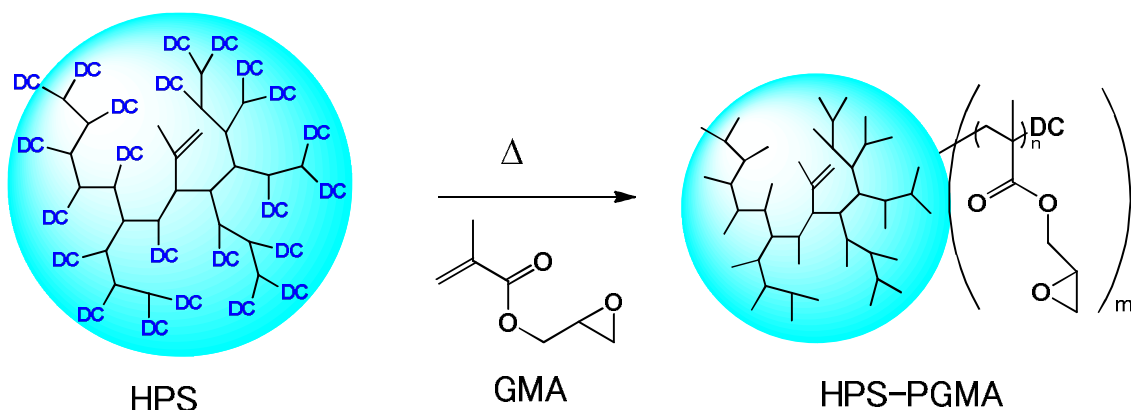


図3-20 グラフト重合を活用した  
コア-シェル型ハイパーブランチポリマー

このグラフト重合を活用して、ハイパーブランチポリマーへ各種官能基の導入したコア-シェル型ハイパーブランチポリマー合成の検討を行った。

#### 3-5-1 実験

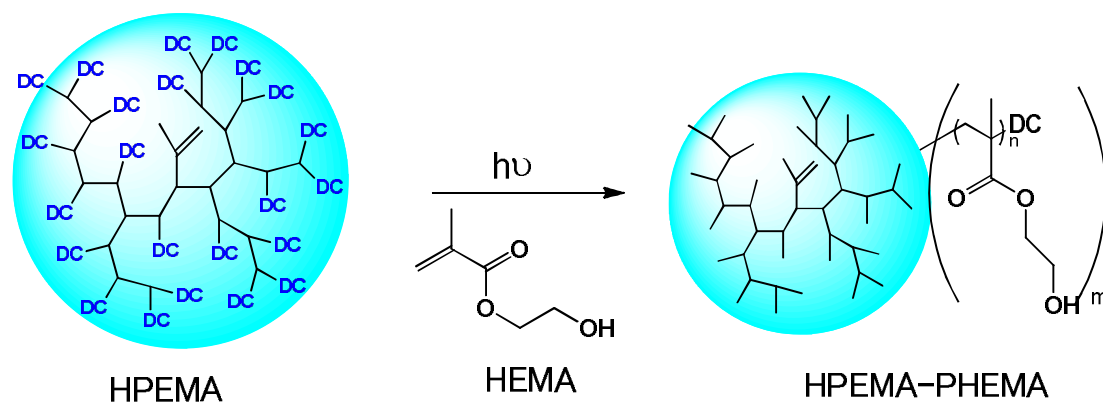
##### 3-5-1-1 HPSとメタクリル酸グリシジル (GMA) を用いたコア-シェル型ハイパーブランチポリマーHPS-PGMAの合成



500mlの光反応フラスコに、HPS 2.67g (0.010mol)、

GMA 71.1 g (500 mmol)、DCDC 2.97 g (10 mmol) 及び THF 290 g を入れ、攪拌して均一な溶液とした。窒素置換した後、攪拌しながら高圧水銀ランプで3時間光照射し反応させた。その後、反応溶液をジイソプロピルエーテル1.5 L に添加してポリマーを沈殿させた。この沈殿物を減圧濾過し、真空乾燥して、目的物 (HPS-PGMA) 31.6 g を得た。得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は67,000、分散度： $M_w$  (重量平均分子量) /  $M_n$  (数平均分子量) は3.3であった。<sup>1</sup>H-NMRよりコア-シェル型ハイパーブランチポリマー中のHPSとPGMAの組成比を求めたところ、モル比は1対8であった。

### 3-5-1-2 HPEMAとメタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA) を用いたコア-シェル型ハイパーブランチポリマー HPEMA-PHEMAの合成



300 ml 反応フラスコにHPEMA 790 mg (3.0 mmol)、HEMA 39.2 g (0.30 mol)、DCDC 893 mg (3.0 mmol)、及びDMF 160 g を入れ、攪拌して淡黄色透明溶液を調製した後、反応系内を窒素置換した。この溶液の真ん中から100Wの高圧水銀灯[セン特殊光源(株)製、HL-100]を点灯させ、内部照射による光重合反応を、攪拌下で、温度 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ で12時間行った。つぎにこの反応液をTHF 400 g-ヘキサン600 gの混合溶液に滴下してポリマーをスラリー状態で再沈殿した。得られた粘稠物をデカンテーションにより分別し、 $40^\circ\text{C}$ 温浴下2-プロパノール100 gに再溶解した後、この溶液をヘキサン1,000 gに滴下してポリマーをスラリー状態で再沈殿した。このスラリーを濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物11.0 gを得た。得られたポリマーのゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定された重量平均分子量 $M_w$ は60,000

であり、分散度 $M_w/M_n$ は4.78であった。

得られたポリマーのFT-IRの測定結果を図3-21に示した。

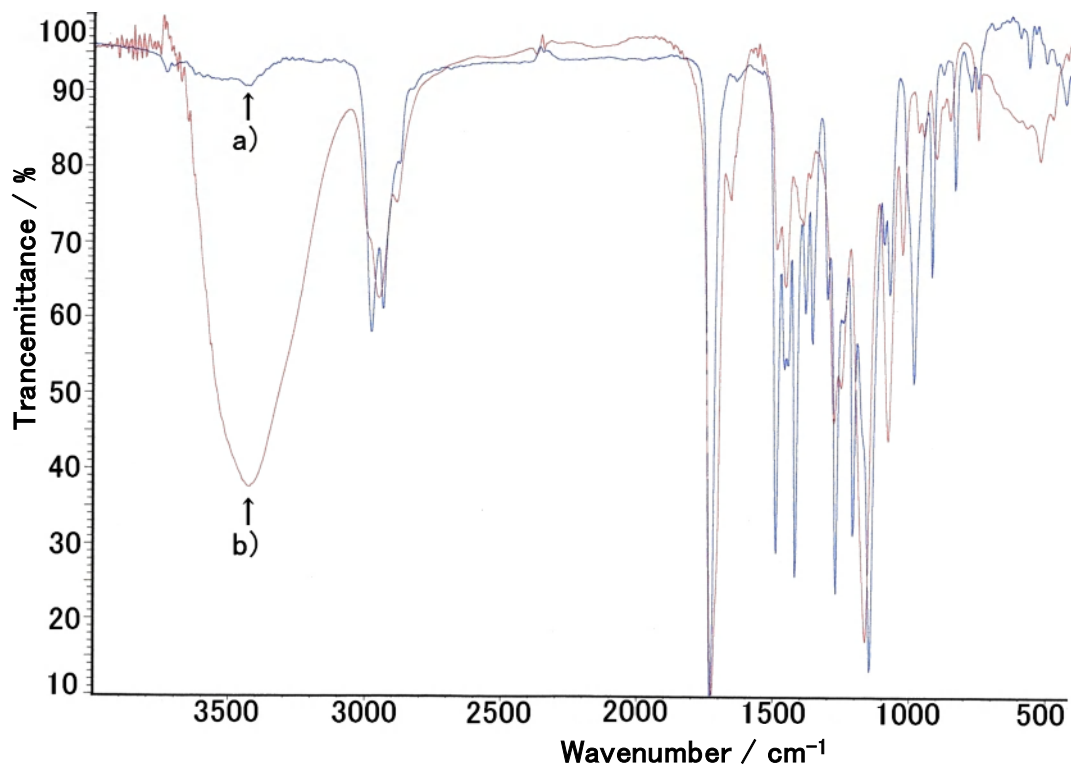


図3-21 FT-IRスペクトル  
a) HP-EMA、b) HP-EMA-PHEMA

HP-EMAと比較して、HP-EMA-PHEMAは $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近にOH伸縮由来の吸収が見られることから、OH基を多量に有する事が示唆された。また、得られたHP-EMA-PHEMAをDMFに $250\text{ }\mu\text{g/ml}$ となるように溶解させて、紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、図3-22に示されるようにジチオカルバメート基に由来する吸収が $280\text{ nm}$ 付近に見られた。

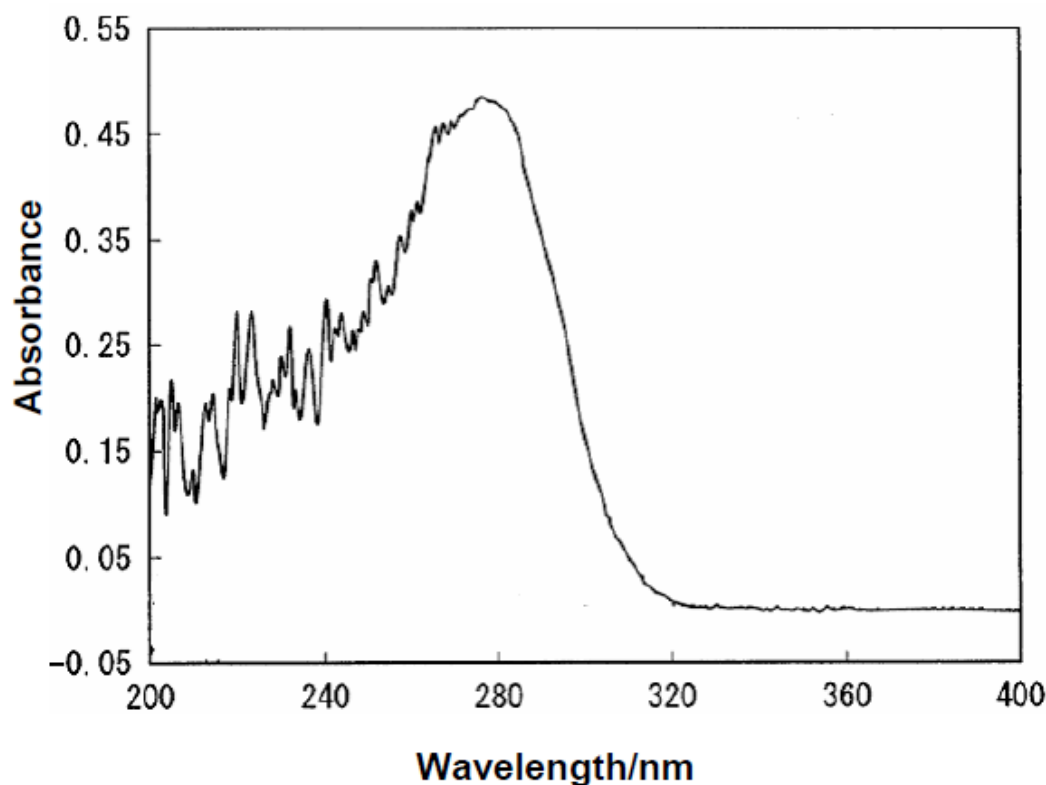


図3-22 UVスペクトル (溶媒：DMF)

この吸光度から得られたコア-シェル型ハイパーブランチポリマー中のHP EMAとPHEMAの組成比を求めたところ、モル比は1対4.2であった。

### 3-5-2 結果と考察

グラフト重合を利用する事で様々な置換基を導入したコア-シェル型ハイパーブランチポリマーを合成することが出来た。導入した反応性官能基を利用する事で、更なる機能化が可能である。今回合成したハイパーブランチポリマーを利用した応用検討については次章で詳細に述べる。

### 3-6 まとめ

本章では、前章で工業的に安定に製造できるようになったハイパーブランチポリマー：HP Sの機能化の手法について報告した。機能化の手法としては、①モノマーの設計、②末端官能基の変換、③共重合、④グラフト重合など様々な手法を選択できる事が明らかとなった。

今回合成できた各種官能基を導入した高分岐ポリマーは光学的、熱的に安定であり、更に各種溶媒への溶解性を制御できるという特性を付加されるので、

塗料材料、接着剤材料、樹脂フィラー、各種成形材料、ナノメートルサイズの多孔形成剤、レジスト材料、電子材料、印刷材料、電池材料、及び医用材料等として利用することができる。

次章では合成した機能化ハイパーブランチポリマーの応用検討について述べる。

参考論文

- 1) H.Atarashi, F.Ariura, K.Akabori, A.Tanaka, M.Ozawa, K.Tanaka, T.Nagamura, *Trans. Material Res. Soc. Jpn.*, **32**(1), 231(2007)
- 2) J.M.J.Frechet, M.Henmi, I.Gitsov, S.Aoshima, M.R.Leduc, R.B.Grubbs, *Science*, **269**, 1080(1195)
- 3) C.J.Hawker, J.M.J.Frechet, R.B.Grubbs, J.Dao, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10763(1995)
- 4) S.G.Gaynor, S.Edelman, K.Matyjaszewski, *Macromolecules*, **29**, 1079(1996)
- 5) C.J.Hawker, R.Lee, J.M.J.Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583(1991)
- 6) 大津隆行, 高分子合成の化学, 化学同人, (1979)
- 7) S.Muthukrishanan, G.Jutz, X.Andre, H.Mori, A.H.E.Muller, *Macromolecules*, **38**, 9(2005)
- 8) C.Paulo, J.E.Puskas, *Macromolecules*, **34**, 734(2001)
- 9) H.Liu, C.-E.Wilen, *Macromolecules*, **34**, 5067(2001)
- 10) K.Ishizu, A.Mori, T.Shibuya, *Polymer*, **42**, 7911(2001)
- 11) K.Ishizu, T.Shibuya, A.Mori, *Polymer International*, **51**, 424(2002)
- 12) D.Crich, L.Quintero, *Chem. Rev.*, **89**, 1413(1989)
- 13) 安井圭, 小澤雅昭, 国際公開 WO2009/31594
- 14) A.Gea, N.Farcy, N.R. i Rossell, J.C. Martins, P.J. De Clercq, A. Madder, *Eur. J. Org. Chem.*, **18**, 4135(2006)
- 15) 小島圭介, 田中章博, 大土井啓祐, 永島英夫, 末隆志, 国際公開 WO2010/021386
- 16) 長村利彦, 小澤雅昭, 岩間武久, 特開 2011-37716
- 17) K.Ishizu, K.Ochi, T.Furukawa., *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**(4), 3340(2006)

## 第4章 高分岐ポリマーの応用検討

### 4-1 緒言

第3章までにハイパーブランチポリマー工業的スケールでの合成法の確立や、機能化のために官能基の導入について述べた。しかしながらこれまで合成してきたハイパーブランチポリマーについて、高分岐ポリマーの特徴を活かした応用法について検討されていない。高分岐ポリマーは一般的に図4-1に示すような特徴を有している。

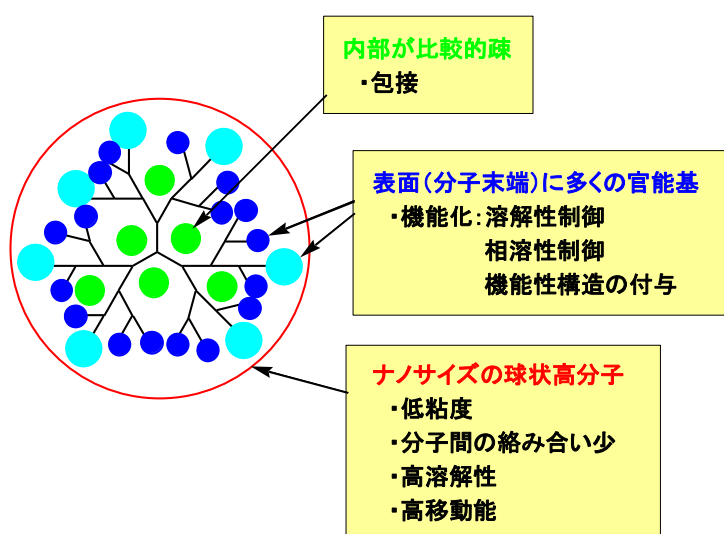


図4-1 ハイパーブランチポリマーの特徴

図4-1に示しているハイパーブランチポリマー特徴の中で分子表面に多くの官能基を有している事や、溶解時の溶液粘度が低い、溶解性を制御できる等の特徴を活かした応用ができないかと考えた。その中でハイパーブランチポリマーの特徴を活かせる用途をいくつか見出したので、それについて述べる。

### 4-2 触媒担体への応用

有機合成反応において触媒は必要不可欠なものとなっている。通常有機合成触媒は低分子化合物が多い。その理由としては反応溶媒に容易に溶ける事で触媒の活性を向上させ、低使用量でも効率よく反応を進行させることができるためである。

近年、触媒に使用する貴金属の資源問題や目的化合物への残留金属の問題から反応終了後に容易に回収できる触媒が期待されている。特に医薬品などの製造では残留金属の問題は深刻で、最終工程近くでは貴金属触媒を使用できない



という課題がある。

現状用いられている低分子触媒は溶媒に均一に分散しているために反応は速やかに進行するのは良いが、触媒回収という点ではかなり課題が残る。たとえば分液などの通常の後処理工程の操作で生成物からは大部分を取り除く事は可能であるが、完全に除去するためにはシリカゲルカラムや活性炭、金属スカベンジャーなどで処理をする必要があり、高価かつ作業が煩雑である。また通常の後処理工程では触媒が分解してしまうので、触媒をそのまま回収再利用する事はほとんど不可能である。また貴金属の回収を行うにしても分液などの廃液の中では金属濃度はかなり希薄であり、希薄溶液からの金属回収はコストもかかり、かなり難しい。

このような低分子触媒の弱点を克服するために、古くはパラジウムカーボンといった固体金属触媒から、近年では高分子に金属触媒を固定化した触媒が開発され、使用されている。しかしながら固体触媒は回収再利用という観点では低分子触媒の欠点を克服し、反応終了後ろ過などの簡便な操作で回収でき、再利用する事は容易であるが、溶媒に完全に溶解していないスラリー状態で反応を行うため低分子触媒と比較すると反応が遅くなるといった課題があった。

そこで、上記低分子触媒や固体触媒の課題を克服するためには、これまで検討してきたハイパーブランチポリマーが利用できると考えた。つまり、ハイパーブランチポリマーの表面にある官能基に触媒となる機能性物質を固定化することでハイパーブランチポリマー型触媒として利用でき、更に溶解性も制御する事で反応溶媒に完全に溶解した触媒になる。ハイパーブランチポリマー型触媒であれば溶媒に溶解した際の溶液粘度も低いため、低分子触媒と同等の反応性を維持できる事が期待できる。触媒回収も基本は高分子であるために貧溶媒に滴下することで容易に再沈殿可能で、ろ過などの簡便な作業で回収可能と考えられる。

そこでハイパーブランチポリマー型触媒の合成と触媒性能の確認の検討を行った。

#### 4-2-1 ビタミンB12固定化ハイパーブランチポリマーの合成と触媒反応<sup>1)</sup>

ビタミンB12は、テトラピロール系の平面配位子であるコリン環内の4個の窒素原子にコバルトが配位した金属錯体であり、中心コバルトが+1～+3の酸化状態をとることができるので、多様に電子状態が自在に変化することにより、多彩な反応の触媒として応用されている。

高分子表面へのビタミンB12の固定化は、修飾電極の耐久性向上を目指したものや<sup>2) 3) 4)</sup>、高分子薄膜上への固定化<sup>5)</sup>が報告されているが、高分岐高分子上へ固定化した検討はなされていない。また、電極上にビタミンB12化合物を共有結合で担持した修飾電極を用いて、電解質溶液中で電解還元することが報告されているが<sup>6)</sup>、かかる方法では、電解質溶液に伝導性を与えるために、大量の電解質を用いる必要があった。また触媒となるビタミンB12化合物を回収・再利用するにはクロマトグラフィによる分離操作が必要であり、多大な労力を必要となる。

このような特異的な反応性を有するビタミンB12をハイパーブランチポリマーに固定化することで、高い触媒効率と、これまでの単分子触媒とは異なる生成物選択性を有する新規ハイブリッド触媒の提供、およびビタミンB12化合物を高分子に固定化することで、ビタミンB12触媒を容易に回収・再利用できると考えて、検討を行った。

##### 4-2-1-1 ビタミンB12固定化ハイパーブランチポリマーの合成

図4-2に示すように、第3章で合成した水酸基導入ハイパーブランチポリマー：HPEMA-PHEMA-HにビタミンB12誘導体の固定化を行った。

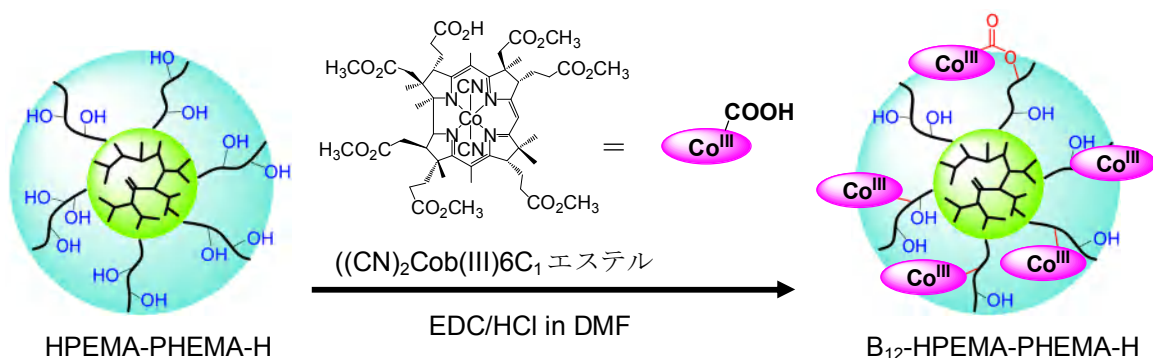


図4-2 ビタミンB12のハイパーブランチポリマーへの固定化

ビタミンB12誘導体の仕込み量：0.1当量

25 ml フラスコにビタミンB12 誘導体 ( $(\text{CN})_2\text{Cob}(\text{III})6\text{C}_1$  エステル) 80.3 mg ( $7.47 \times 10^{-5} \text{mol}$ )、コアシエル型ハイパーブランチポリマー-HPHEMA-PHEMA-H (104.8 mg (含OH基  $7.89 \times 10^{-4} \text{mol}$ ))、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 47.4 mg ( $3.88 \times 10^{-4} \text{mol}$ ) を入れ、窒素置換した。乾燥N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液 (3 ml) を加え溶解させた後、氷浴下で1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド (EDC/HCl) 73.0 mg ( $3.81 \times 10^{-4} \text{mol}$ ) を加え、室温で4時間攪拌した。その後、クロロホルム 100 ml を加え蒸留水で3回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶液を濃縮し、GPC (溶離液クロロホルム、371 nm 検出波長) により精製した。分取した第一成分 (ブロード) にシアン化カリウム (KCN) 水溶液 (KCN 76.0 mg ( $1.17 \times 10^{-3} \text{mol}$ ))、水 100 ml を加え分液漏斗で激しく振とうし、蒸留水で3回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去してクロロホルム/n-ヘキサンで再沈殿した。生成物をろ過、減圧乾燥し紫色粉末を得た。

収量 86.5 mg 修飾率 6.6%

B12-HPHEMA-PHEMA-H 1 g 当りのB12の固定化量 349 mg

GPCチャートを図4-3に示す。ビタミンB12誘導体修飾後のUV-visスペクトルを図4-4に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図4-5に示す。

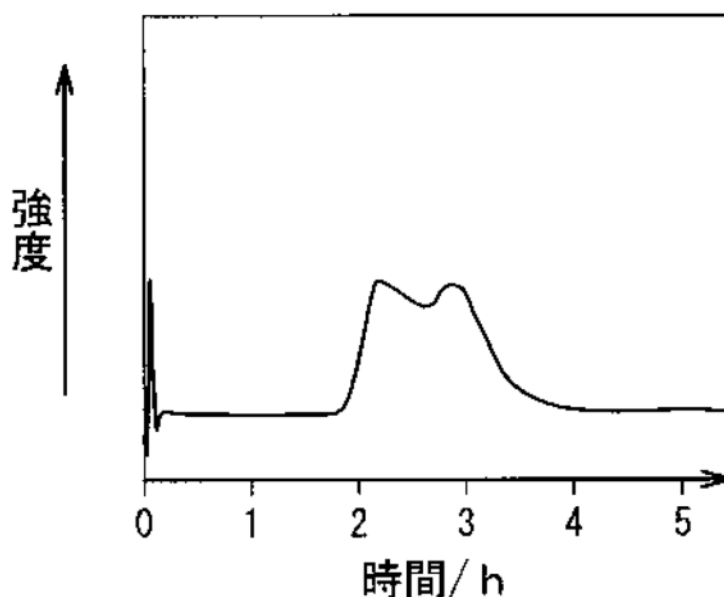


図4-3 B12-HPHEMA-PHEMA-HのGPCチャート

図4-3にはB12-HPHEMA-PHEMA-HのGPCチャートを示し、横軸に溶離時間、縦軸にはUV強度を示す。

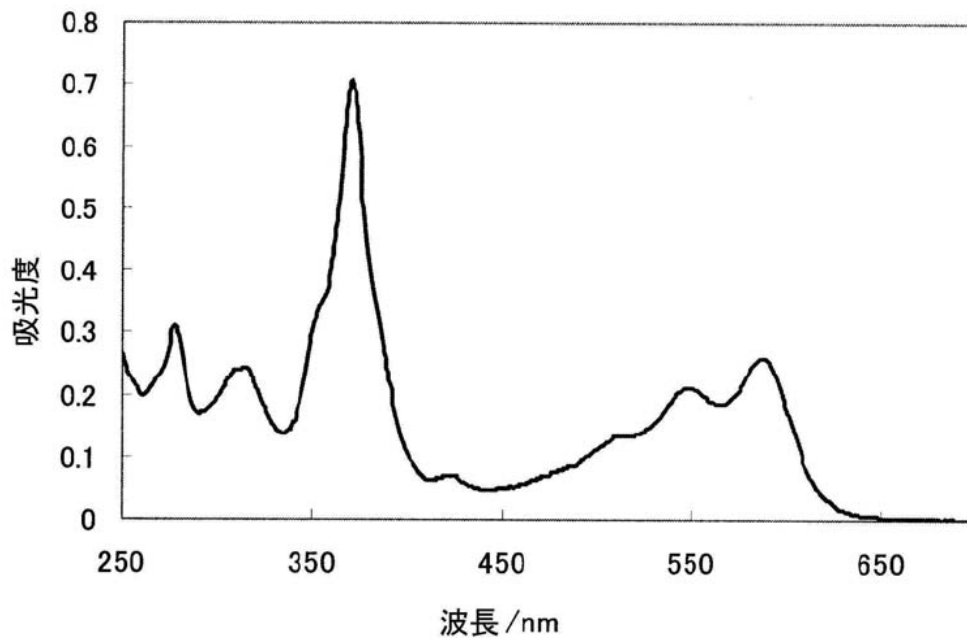


図4-4 B12-HPHEMA-PHEMA-HのUV-Visスペクトル (溶媒: 塩化メチレン)

図4-4にはB12-HPHEMA-PHEMA-HのUV-Visスペクトルを示し、横軸は波長、縦軸には吸光度を示す。ビタミンB12特有の吸収が確認できたので、ハイパーブランチポリマーに固定化できていると判断した。

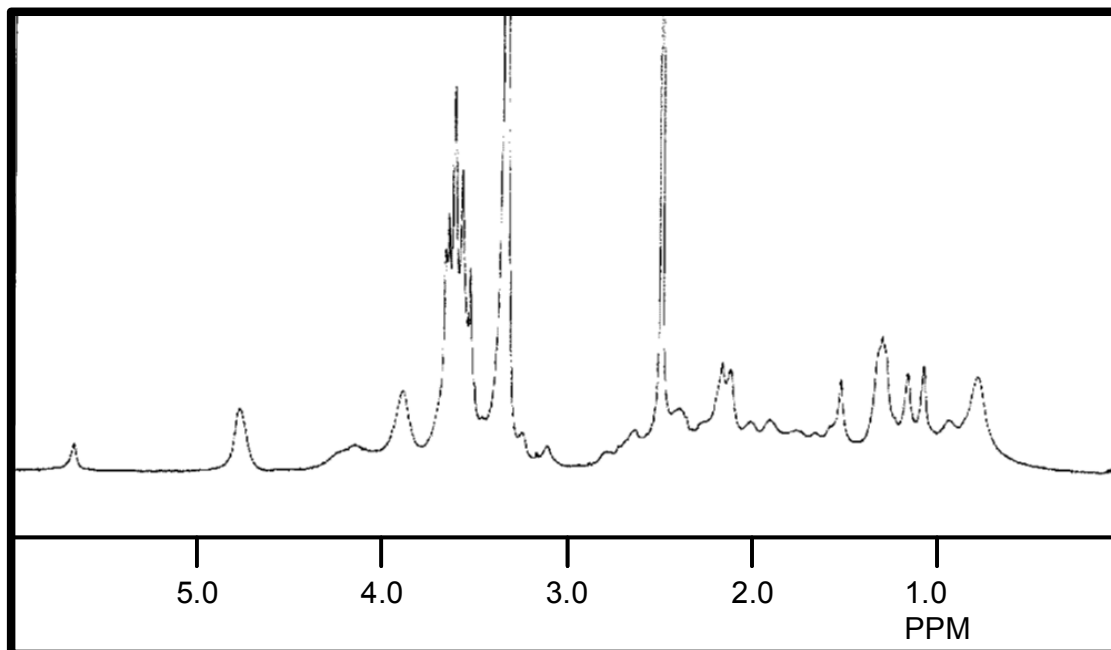


図4-5 B12-HPHEMA-PHEMA-Hの  
1H-NMRスペクトル (溶媒: DMSO-d6)

ビタミンB12の仕込み量を0.05~1.0当量まで変化させて同様の方法を用いてビタミンB12固定化ハイパーブランチポリマーの合成を行った。その結果を表4-1に示す。

表4-1 ビタミンB12の仕込み量と修飾率

仕込み比	修飾率 (%)	B12-HBP 1g当りの 固定化量 (mg)
0.05	1.9	130
0.1	6.6	349
	4.5	263
0.2	7.7	383
	7.2	368
0.3	11.4	481
0.4	18.3	597
	15.6	557
0.7	20.2	620
1.0	19.3	610

ビタミンB12の仕込み量を増加させることで修飾率は増加するが、修飾率は20%程度で頭打ちとなった。その原因として、ビタミンB12は非常に大きな分子であるため、ビタミンB12同士の立体障害の影響で20%以上は導入されなかったと推測される。

#### 4-2-1-2 ビタミンB12固定化ハイパーブランチポリマーの物性評価

<B12-HPHEMA/PHEMA-Hのマイクロ環境評価>

B12-HPHEMA-PHEMA-H (修飾率15.6%)を種々の溶媒に溶解し、それぞれUV-visスペクトルを測定した。また、ビタミンB12誘導体を用いて同様の操作を行った。表4-2に種々の溶媒中でのB12-HPHEMA-PHEMA-H及びビタミンB12誘導体の $\alpha$ 帯の吸収極大波数と溶媒の極性パラメータ $E_T^N$ を示す。

表 4-2 種々の溶媒中でのビタミン B12 誘導体の吸収極大波数

溶媒	極性パラメータ $E_T^N$	波数 ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ )	
		B12-HBP	B12 誘導体
1,4-ジオキサン	0.164	1.6966	1.6909
塩化メチレン	0.309	1.6995	1.6961
アセトニトリル	0.460	1.7036	1.7024
メタノール	0.762	1.7088	1.7117

表 4-2 の結果から、ハイパーブランチポリマーに固定化したビタミン B12 とビタミン B12 誘導体はほぼ同じ吸収極大波数を示す事が明らかとなった。

#### 4-2-1-3 ビタミン B12 固定化ハイパーブランチポリマーの脱ハロゲン化触媒活性

< B12-HP-EMA-PHEMA-H を用いた臭化フェネチルの脱ブロモ化反応 >

図 4-6 に示す脱ブロム化反応を行った。

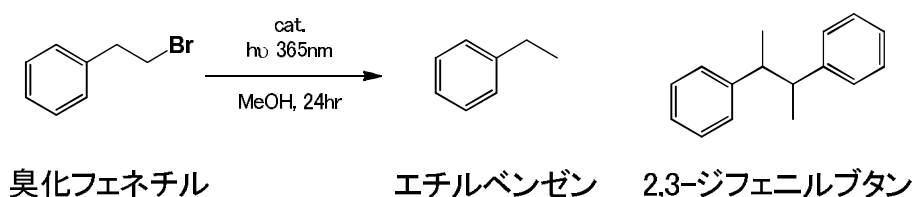


図 4-6 ビタミン B12 の脱ブロム化反応

B12-HP-EMA-PHEMA-H (修飾率 7.2%) を用いて、修飾されているビタミン B12 誘導体が  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、臭化フェネチルが  $1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$  に調整されたメタノール溶液 25 ml に酸化チタン 19 mg を加え、15 分間窒素バブリングして脱気した。それから、攪拌しながらブラックライト (フナコシ (株) 製、15 W) により反応器外表面における紫外線強度  $1.76 \text{ mW cm}^{-2}$  で紫外線を 14 時間照射し、GC-MS で生成物解析及び定量を行った。同様の操作を修飾率 1.9%、6.6%、15.6% の B12-HP-EMA-PHEMA-H でも行った。反応結果を下記の表 4-3 に示した。

< 対照実験 : ビタミン B12 誘導体を用いた臭化フェネチルの脱ブロモ化反応 >

ビタミン B12 誘導体 (Cob (II) 6C<sub>1</sub> エステル) が  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、臭化フェネチルが  $1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$  に調整されたメタノール溶液 25 ml に酸化

チタン19mgを加え、15分間窒素バブリングして脱気した。それから、攪拌しながらブラックライト（フナコシ（株）製、15W）により反応器外表面における紫外線強度 $1.76\text{ mW cm}^{-2}$ で紫外線を14時間照射し、GC-MSで生成物解析及び定量を行った。反応結果を下記の表4-3に示した。

<対照実験：HPEMA-PHEMA-Hを用いた臭化フェネチルの脱ブロモ化反応>

臭化フェネチルが $1.9 \times 10^{-3}\text{ M}$ に調整されたメタノール溶液25mlに酸化チタン19mg、HPEMA-PHEMA-H0.44mgを加え、15分間窒素バブリングして脱気した。それから、攪拌しながらブラックライト（フナコシ（株）製、15W）により反応器外表面における紫外線強度 $1.76\text{ mW cm}^{-2}$ で紫外線を14時間照射し、GC-MSで生成物解析及び定量を行った。反応結果を表3に示した。

<対照実験：ビタミンB12誘導体+HPEMA-PHEMA-Hの混合物を用いた臭化フェネチルの脱ブロモ化反応>

ビタミンB12誘導体（Cob(II)6C1エステル）が $2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ 、臭化フェネチルが $1.9 \times 10^{-3}\text{ M}$ に調整されたメタノール溶液25mlに酸化チタン19mg、HPEMA-PHEMA-H5.04mgを加え、15分間窒素バブリングして脱気した。それから、攪拌しながらブラックライト（フナコシ（株）製、15W）により反応器外表面における紫外線強度 $1.76\text{ mW cm}^{-2}$ で紫外線を14時間照射し、GC-MSで生成物解析及び定量を行った。反応結果を表4-3に示した。



表 4-3 反応転化率と生成物の生成比率一覧

	転化率 (%)	収率 (%)	
		エチルベンゼン	2,3-ジフェニルブタン
B12-HPHEMA-PHEMA-H 修飾率 1.9%	98	46	19
B12-HPHEMA-PHEMA-H 修飾率 6.6%	100	67	30
B12-HPHEMA-PHEMA-H 修飾率 7.2%	96	56	25
B12-HPHEMA-PHEMA-H 修飾率 15.6%	100	55	23
ビタミン B12 誘導体	95	86	4
HPHEMA-PHEMA-H	0	0	0
ビタミン B12 誘導体+ HPHEMA-PHEMA-H	100	80	3

#### 4-2-1-4 結果と考察

表 4-2 の結果から、ビタミン B12 をハイパーブランチポリマーに固定化した場合と固定していない場合で吸収極大波数が一緒であるということは、ポリマーに固定化してあるビタミン B12 と固定していないビタミン B12 が同じ溶媒環境にいることが明らかとなった。

ハイパーブランチポリマーに固定する事でポリマー鎖の影響を受ける。その結果溶媒からの溶媒和を受けにくくなることが懸念されたが、今回の合成したビタミン B12-HPHEMA-PHEMA-H のビタミン B12 はポリマーの影響を全く受けず、固定化していないビタミン B12 とほとんど同じ溶媒環境にある事がわかった。従って、この触媒を反応触媒として利用すれば、固定化していないビタミン B12 と同じ反応性を示す事が期待できる結果となった。

そこで図 4-6 に示す脱ブロム化反応で反応性の確認を行ったところ、表 4-3 のような結果となった。マイクロ環境評価結果から、触媒の反応活性が低分子であるビタミン B12 誘導体とほとんど変わらないことが予想されていた通り、固定化ビタミン B12 触媒と非固定のビタミン B12 誘導体の反応性には差は無かった。

次にビタミン B12 のハイパーブランチポリマーへの固定化量は反応速度にはほとんど影響ない結果となった。反応生成物である単純脱ブロモ化体であるエチルベンゼンと二量化体である 2,3-ジフェニルブタンとの生成比率は修

飾率によらずおおよそ7 : 3程度であった。

同様の反応をビタミンB12誘導体のみを用いて行った際には、エチルベンゼンと2,3-ジフェニルブタンとの生成比率は95 : 5となり単純脱ブロモ化体が選択的に得られる結果となった。同様に、ビタミンB12誘導体とハイパーブランチポリマーであるHP-EMA-PHEMA-Hとを一緒に入れた反応でもエチルベンゼンと2,3-ジフェニルブタンとの生成比率はビタミンB12誘導体を単独で用いた場合と同等であった。参考までにHP-EMA-PHEMA-H単独では、反応は全く進行しない事を確認している。

ハイパーブランチポリマーに固定化したビタミンB12触媒を用いたときだけに反応の選択性が大きく変化した理由を以下のように考察した。ビタミンB12誘導体の脱ブロム化反応の反応機構として久枝<sup>1)</sup>らは図4-7のように報告している。

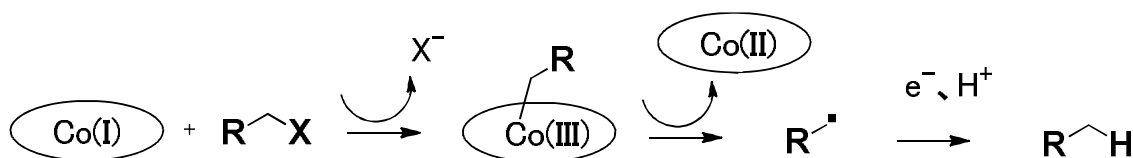


図4-7 ビタミンB12の脱ブロム化反応の反応機構

このような反応機構で今回の反応も進行していると思われる。この中で単純脱ブロモ化反応と二量化反応に影響を及ぼす段階としては、ラジカル種が発生する部分と考えている。このときのポリマーに固定していないビタミンB12と固定化しているビタミンB12では図4-8、4-9に示すような差があると考えられる。

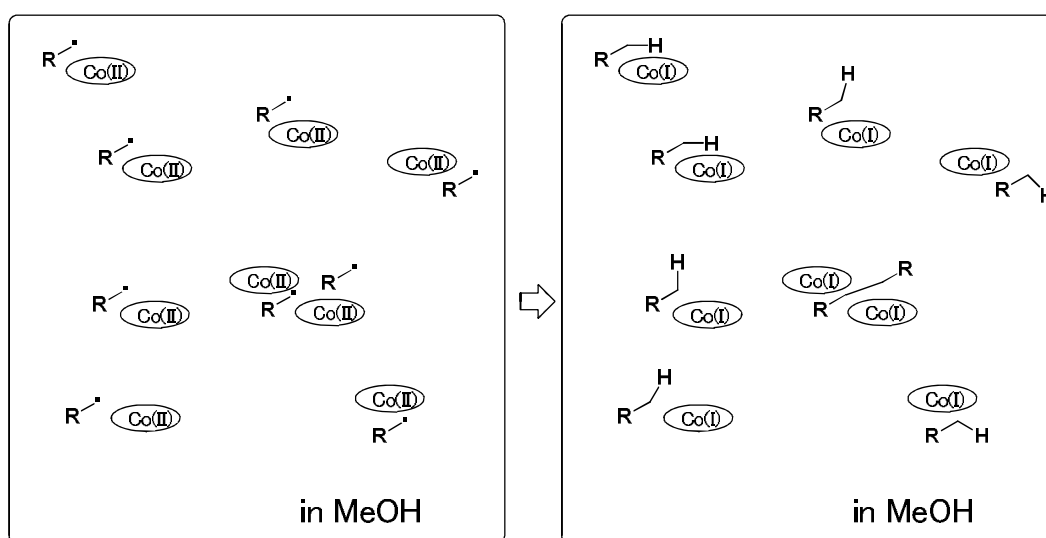


図4-8 希薄溶液中の単純脱ブロモ化体生成メカニズム

図4-8に単純還元体の生成メカニズムを示す。ビタミン B12 誘導体のみの反応では希薄反応溶液 ( $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ ) であるために、発生したラジカルが反応溶液中のメタノールなどと速やかに反応し、単純脱ブロモ化体が選択的に得られると考えられる。

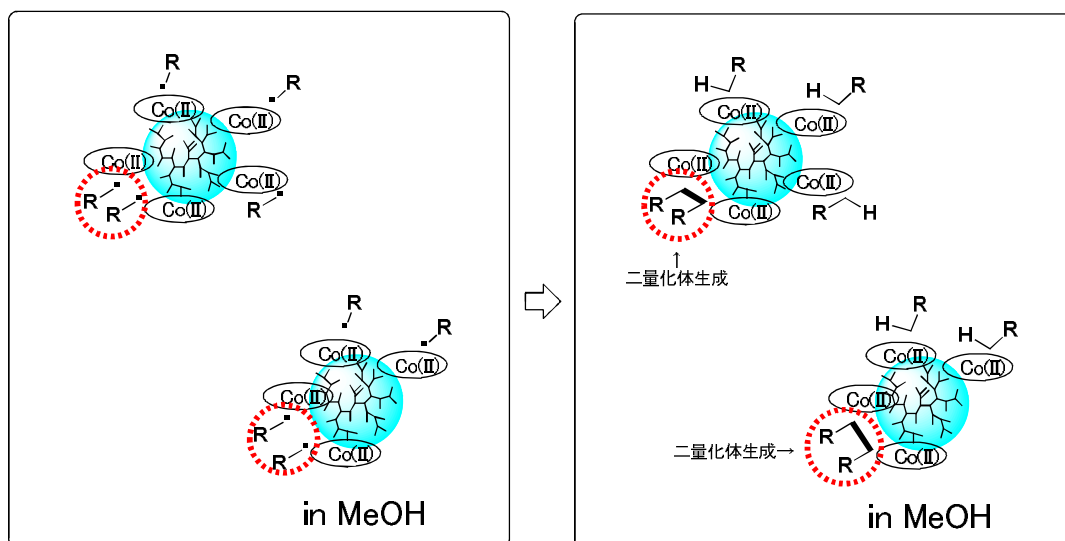


図4-9 二量化体生成メカニズム

ハイパーブランチポリマーを用いたメカニズムを図4-9に示す。ハイパーブランチポリマーに固定化したビタミン B12 はポリマー表面に高濃度に濃縮されている。そのためにハイパーブランチポリマー表面でラジカル種が発生する。ポリマー表面でのみラジカル種が発生するので、見かけ上局所的に高濃度のラジカル種が発生している状態に近い状態になっていると考えられる。このような状況下では溶媒のメタノールとも反応するが、近接するビタミン B12 から発生したラジカル種との反応も進行しやすくなり、二量化体の生成比率が向上したと推測している。

以上の結果から、ハイパーブランチポリマーの末端にビタミン B12 を導入する事でハイパーブランチポリマーの特徴を活かす事が可能で、低分子と同等の反応性を有する高分子触媒を開発する事ができた。

### 4-3 エレクトロクロミック材料への応用

調光素子や表示素子に応用されるエレクトロクロミック素子は、電圧を印加すると可逆的に酸化還元反応が起こり、可逆的に着色化または無色化されるエレクトロクロミズムという現象を利用した素子である。このエレクトロクロミックデバイスは、一般に、図4-10に示すような透明電極基板、エレクトロクロミック層、透明電極基板が順次設けられている素子により構成される。

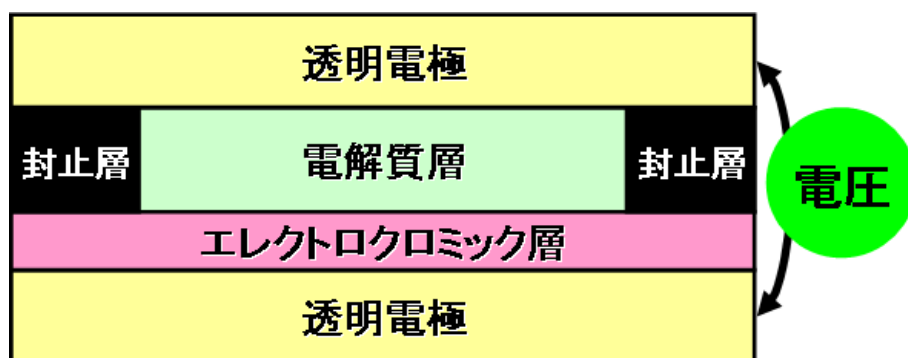


図4-10 エレクトロクロミック素子 模式図

エレクトロクロミックデバイスは液晶やELなどの表示デバイスと比較して、以下のような特徴を有しているといわれている。

特徴：高反射率、広視野角、高コントラスト、高着色効率、  
低駆動電圧、低消費電力

課題：応答速度、繰り返し安定性、長期安定性

これまで、エレクトロクロミック特性を有する化合物として、例えば酸化タンゲステンなどの無機化合物が知られており<sup>7)</sup>、透明電極上に該無機酸化物を真空蒸着法またはスパッタリング法にて成膜して、エレクトロクロミック素子を作製する方法が提案されている。しかしながら、この製造方法は、膜形成時に真空技術が必須であり、コストが高くなるという課題があった。

より安価で簡単な製造工程により製造できる素子として、例えばビオロゲン誘導体などからなる有機エレクトロクロミック化合物等を利用した各種エレクトロクロミック素子が提案されている。例えば、緑色エレクトロクロミック表示用ビオロゲン化合物<sup>8)</sup>、ビオロゲン構造を有する高分子化合物を用いたエレクトロクロミックミラー<sup>9)</sup>、高分子固体電解質の前駆体成分と反応性ビオロゲン化合物の共重合により得られる電解質層を設けたエレクトロクロミック素子<sup>10)</sup>などが提案されている。

さらに、陽イオンのドーピングによりエレクトロクロミック特性を発現させたトリアジン環含有多分岐重合体<sup>11)</sup>、外周部にエレクトロクロミック機能を有する機能性官能基からなる機能性層を有するコア-シェル型マイクロスフェア（マイクロスフェアは例えば dendritic polymer や hyperbranched polymer である）の含有層を有するエレクトロクロミック素子<sup>12)</sup> など、hyperbranched polymer のエレクトロクロミック素子への適用も提案されている。

しかしながらこれまでに提案されている有機エレクトロクロミック化合物は、特に表示素子への適用という観点から、応答速度や着色効率、繰り返し安定性などの点において、従来の表示素子である液晶におけるそれら性能と比して課題を残すものであり、更なる性能向上が求められるものであった。

先の hyperbranched polymer 等の高分子化合物を用いた有機エレクトロクロミック化合物にあつては、各種有機溶媒に対する溶解性が低く、使用可能な溶媒が限定されることとなり、素子作製時の薄膜形成が困難であるなどの問題もあった。

応答速度が速く、高い着色効率を有し、繰り返し安定性に優れ長期使用可能であり、しかも種々の溶媒への溶解性に優れるエレクトロクロミック材料を開発する事を目的として、hyperbranched polymer の末端部分にエレクトロクロミック部位の固定化を検討した。

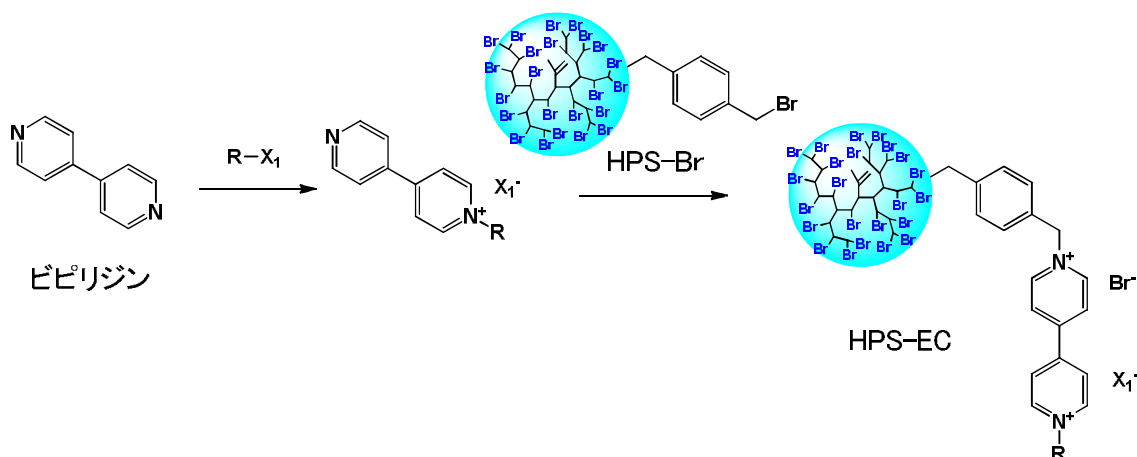
エレクトロクロミック部位を hyperbranched polymer の末端部分に固定化することのメリットとしては、以下のものが考えられる。

- 1) hyperbranched polymer には多数の末端官能基があるので、エレクトロクロミック部位を多数導入できる。そのため薄膜で高着色が期待できる。
- 2) polymer なので、そのまま薄膜化が容易である。
- 3) 末端部分 = polymer 表面にのみエレクトロクロミック部位が存在しているので、薄膜化した際にエレクトロクロミック部位同士が隣接する事で、電子の授受を行いやすくなり、応答速度が速くなる。
- 4) 官能基を制御する事で溶解性も制御可能。

導入するエレクトロクロミック部位としては長期安定性が確認されているピオロゲン部位を選定し、hyperbranched polymer へ固定化することとした。

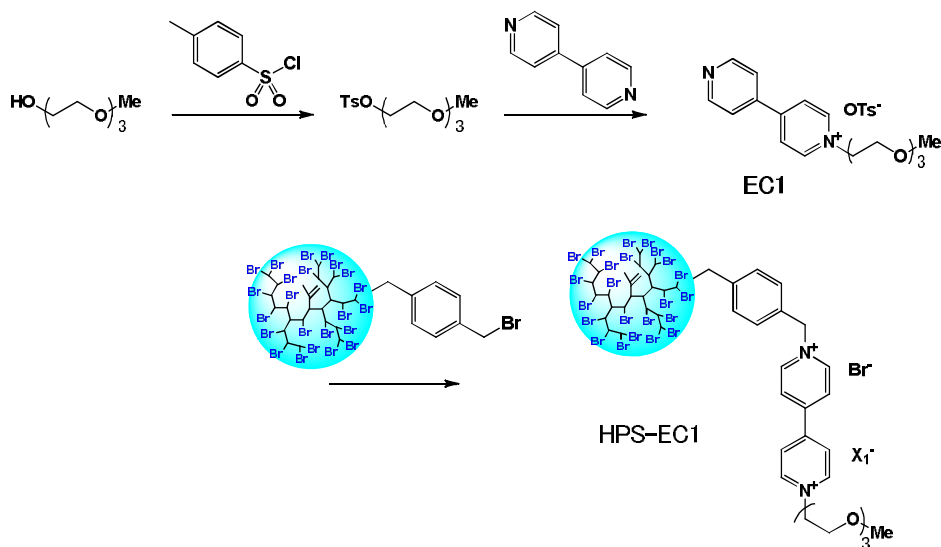
これらの hyperbranched polymer の特徴を活かしたエレクトロクロミック材料の検討を行った。

### 4-3-1 エレクトロクロミック部位の導入



上記反応を用いてHPS-ECの合成を行った。

#### 4-3-1-1 HPS-ECの合成



< 2 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) エトキシ ] エチル p - トシルートの合成 >

反応器にTHF 50 ml、水 50 ml に溶解させた水酸化ナトリウム 3.19 g (79.6 mmol)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 10.0 g (61.0 mmol) を加え、0℃で攪拌した。40 ml のTHFに溶解させたp-トシルクロリド 12.9 g (67.0 mmol) を反応器にゆっくり滴下し、滴下後、室温に戻して終夜攪拌した。希硫酸で溶液を酸性に

した後、ジクロロメタンで抽出し、飽和食塩水で3回洗浄後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過した。ろ液を濃縮し、シリカゲルカラム（溶媒 ヘキサンのみ→ヘキサン：クロロホルム=4：1）で精製して無色の液体2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル p-トシレート 14.4 g (41.0 mmol)を得た（収率：67%）。

< {1-[2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル]-4,4'-ビピリジニウム} p-トシレートの合成 >

窒素雰囲気下、反応器に4,4'-ビピリジル 788 mg (5.05 mmol)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル p-トシレート 2.20 g (6.20 mmol)、アセトニトリル 50 mlを加え、室温で1時間攪拌し、続けて60℃で終夜還流した。室温に戻した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラム（溶媒 メタノール：アセトン=4：6）で精製して黄色の液体 {1-[2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル]-4,4'-ビピリジニウム} p-トシレート 1.40 mg (2.73 mmol)を得た（収率：54%）。

<HPS-EC1の合成 >

窒素雰囲気下、反応器にHPS-Br 234 mg (1.18 mmol)、{1-[2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル]-4,4'-ビピリジニウム} p-トシレート 733 mg (1.43 mmol)、N,N'-ジメチルホルムアミド 50 mlを加え、室温で30分間攪拌後、続けて60℃で終夜還流した。室温に戻した後、溶媒を留去し、テトラヒドロフランで洗浄して、黄色の固体HPS-EC1を得た。EC基の導入率は<sup>1</sup>H NMR測定より85%であった。

#### 4-3-2 エレクトロクロミック素子評価

<HPS-EC3の薄膜作製 >

5質量%のHPS-EC3/メタノール溶液を調製し、ITOガラス基板（2.0 cm×1.5 cm）上にスピコート法（2,000 rpm、1分間）によってエレクトロクロミック（EC）層を成膜し、100℃で24時間真空乾燥した。レーザー顕微鏡にて膜厚を測定したところ、300 nmであった。

同様に10質量%のEPS-EC3/メタノール溶液を調製し成膜したところ、EC層の膜厚は500 nmであった。

### <EC素子作製方法>

1時間アルゴンバブリングにより脱気した0.1Mテトラブチルアンモニウムブロミドシクロヘキサノン溶液 1 $\mu$ Lを、マイクロピペッターを用いて前述のHPS-EC3の薄膜上に滴下し、この上にITOガラス基板を重ね合わせ、パラフィルムでシールすることにより、図4-11に示すエレクトロクロミック（EC）素子を作製した。



図4-11 エレクトロクロミック素子構造

### <ECセル評価法>

製造したEC素子に、乾電池2個を用いて電圧3.2Vを印加し、530nmにおける透過率、又は、400nm~800nmの吸光度変化を測定した。

光源はキセノンランプ（光学フィルターを用いて400nm以下の波長をカット）を使用し、Ocean Optics USB4000を用いて検出した。正・負極の切り替えは、乾電池にスイッチを取り付けて手動で行った。



### 4-3-3 結果と考察

図4-12に示すようにビオロゲン上の置換基各種検討を行った。

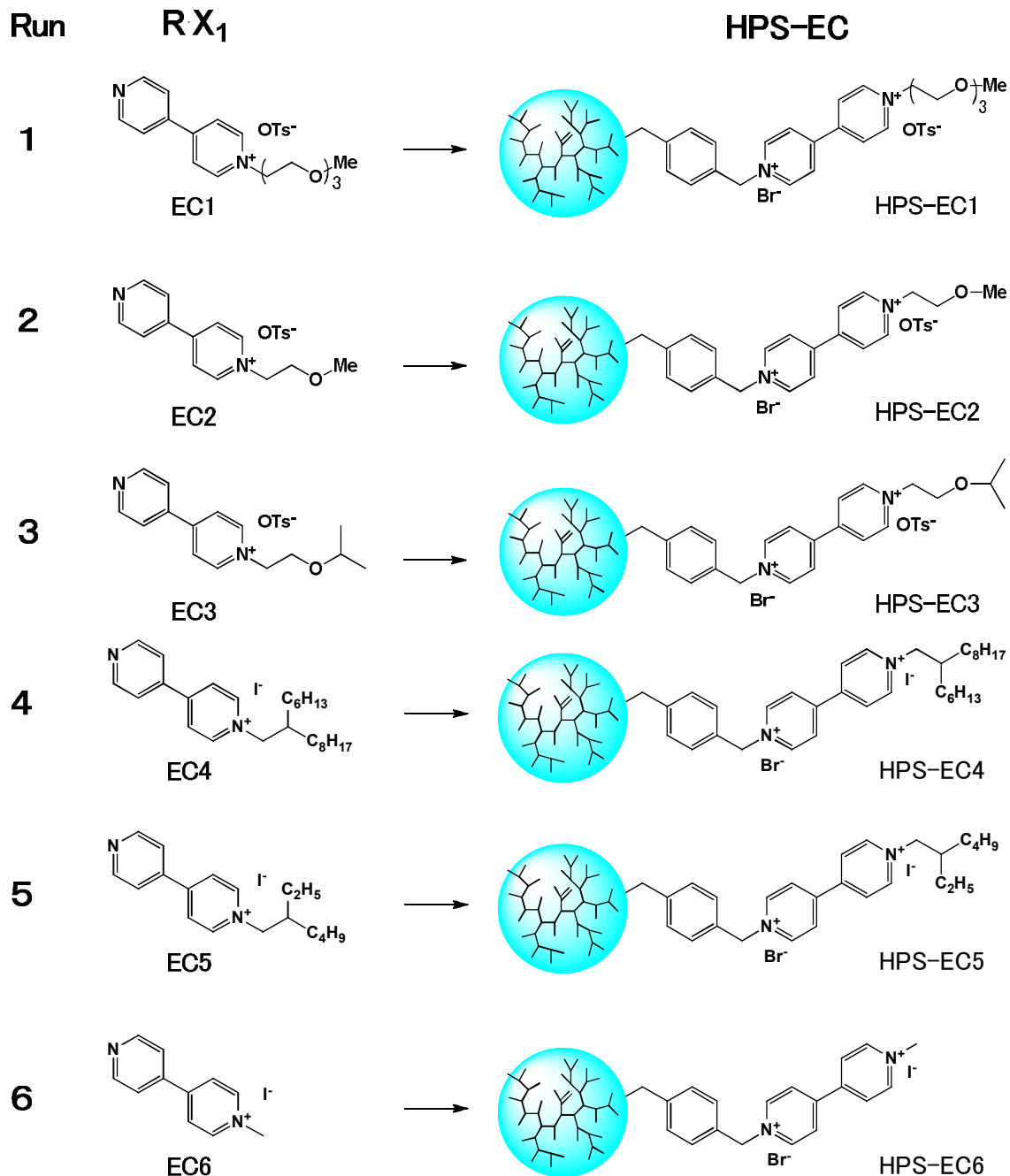


図4-12 合成したHPS-EC

ビオロゲン上の置換基の種類によって得られたハイパーブランチポリマーの溶媒への溶解性は大きく変化する結果となった。HPS-EC5やHPS-EC6はDMFやDMSOにわずかにしか溶解せず、EC素子を作成することは

できなかった。HPS-EC1、HPS-EC2、HPS-EC3といった置換基を導入する事で溶媒への溶解性は飛躍的に向上し、水やアルコール、DMF、DMSO等に溶解可能なハイパーブランチポリマーを合成する事ができた。その中でも合成の再現性、溶媒への溶解性、成膜性を考慮してHPS-EC3が最も性能が良い事がわかり、EC素子評価を行う事とした。

#### 1) EC素子の着色・消色時間評価、着色持続時間評価

HPS-EC3層の膜厚が300nmのECセルを用い、HPS-EC3薄膜を成膜したITOガラス基板を負極、対向するITOガラス基板を正極として電圧3.2Vを印加した結果を図4-13に示す。

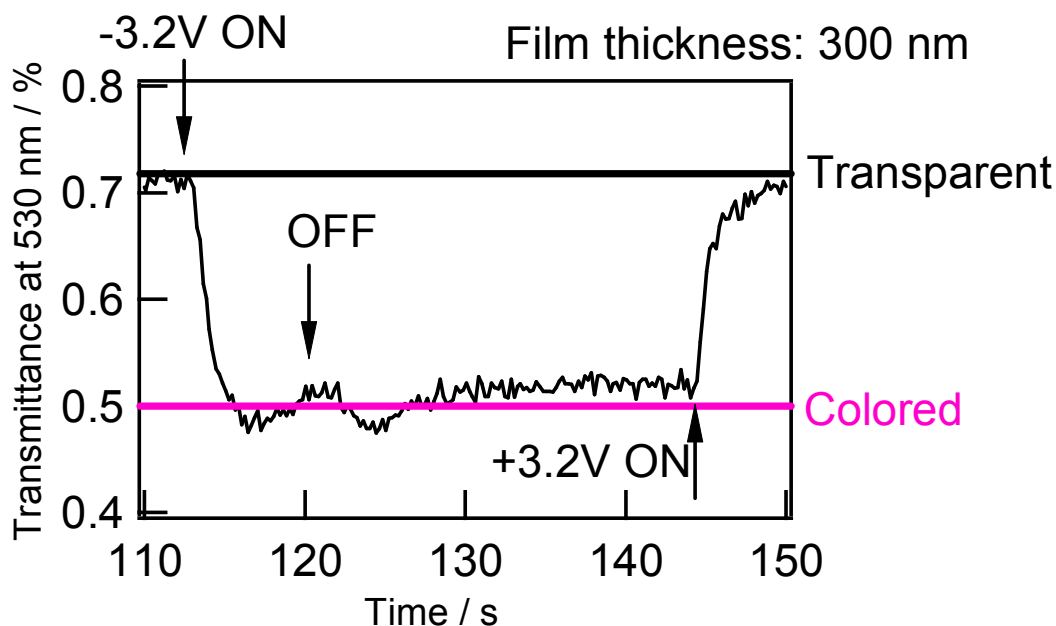


図4-13 EC素子の応答速度

図4-13は横軸に時間(秒)、縦軸に530nmの透過率を示す。電圧を印加したところ、即座に着色(紫色)が観測された。このとき、着色にかかった時間は1秒程度であった。更に、HPS-EC3薄膜を成膜したITOガラス基板側に正極、対向するITOガラス基板側に負極の反転した電圧3.2Vを印加すると、着色は即座に消去された。このとき、消色にかかった時間は1.0秒程度であった。すなわち、本EC素子は着色・消色共に1秒程度であり、非常に優れた応答速度を有していることが確認された。

また120秒で電圧印加をやめて、145秒で+3.2Vの電圧を印加するまで25秒程度着色状態を維持している。その後、正負を反転して電圧を印加したところ即座に消色され、消え残りも生じることはなかった。すなわち、本セルが少なくとも25秒程度の着色状態のメモリー特性を有し、逆電圧印加により自在に消色可能であることが確認できた。

波長530nmにおいて、本ECセルの透明時の透過率は0.72、紫色呈色時の透過率は0.5であった。

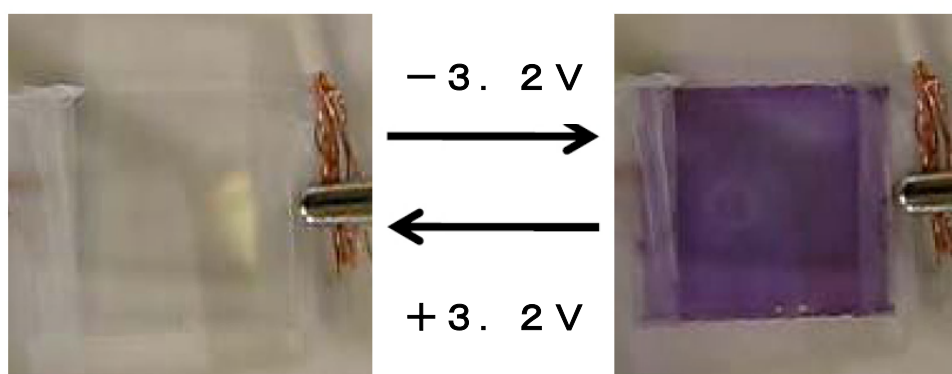


図4-14 電圧印加前後のEC素子写真

図4-14には電圧印加前後の写真を示す。写真に示すように、電圧印加前後で明らかな着色を確認できる。また300nmという極薄膜であるにも関わらず、高着色を示している。以上の結果からハイパーブランチポリマーの末端に高密度にEC基をつけることで、極薄膜であっても高着色状態を発現できる事が明らかとなった。

## 2) ECセルの繰り返し特性評価

前記で使用したEC素子を用いて、5秒毎に着消色を繰り返した結果を図4-15に示す。

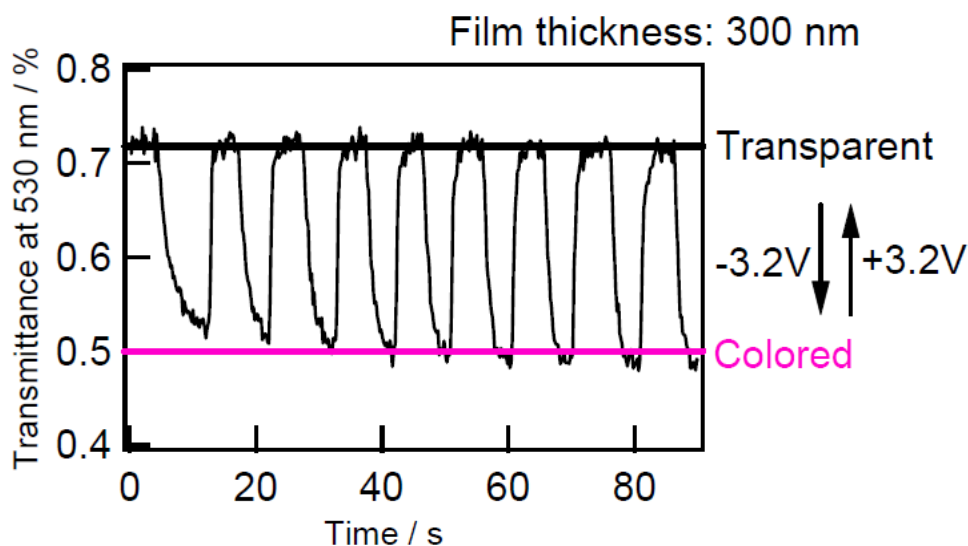


図4-15 ECセルの繰り返し特性評価

図4-15は横軸を時間（秒）、縦軸は530 nmの透過率を示す。先ほどと同様に電圧印加に対して速やかに応答し、着色・消色を10回以上行なっても電圧印加前後の透過率に変化がないことから消え残りなどが発生しないことが確認できた。以上の結果からこのEC素子は繰り返し特性にも優れることが確認できた。

### 3) EC素子における吸光度の膜厚依存性

HPS-EC3層の膜厚が300 nm又は500 nmのEC素子を用い、膜厚300 nm及び膜厚500 nmそれぞれの印加前後の吸光度変化量を示した。HPS-EC3層の膜厚300 nm及び500 nmのいずれのEC素子も、520~530 nm波長付近に吸収極大が見られ、このときの吸光度は、それぞれ、0.2（膜厚：300 nm）、0.5（膜厚：500 nm）であった。この結果は、本セルが紫色に着色していること、そして膜厚500 nmのECセルの着色がより濃いものであることを示すものであった。

そしてこの520~530 nm波長付近の吸収は、ビオロゲンのラジカルカチオンダイマー由来の吸収であるとみられ、この結果は、HPS-EC3の末端に位置するビピリジニウム基が容易にラジカルカチオンダイマーを形成することを示唆するものである。ビオロゲンのラジカルカチオンダイマーは溶液中であれば高濃度の場合でのみ観察される<sup>12)</sup>。このことから、ハイパーブランチャポリマーの末端では高密度でビオロゲン基が存在していることが示唆される。

以上の結果からハイパーブランチポリマーの末端にEC基を導入する事でハイパーブランチポリマーの特徴を活かすことができ、極薄膜で高着色、高コントラスト、高速応答可能なEC素子を作成できることが明らかとなった。

#### 4-4 MRI造影剤への応用

臨床現場において使用されている磁気共鳴画像（MRI）法とは、水のプロトンの信号を画像化する技術であり、生体内に存在するプロトンの位置情報と周囲のコントラストを2次元で濃淡表示する技術である。プロトンの位置情報は、核磁気共鳴（NMR）内の静磁場を意図的に歪める傾斜磁場を用いることによって得られ、コントラストは水や脂質などのプロトンのNMR情報として得られるスピン密度、緩和時間、拡散速度、化学シフト、位相などによって決定される。特に緩和時間は、観測されるスピンを含む水分子と周辺分子の間の相対的な配置や運動によって変化し、周囲の組織の状態をよく反映することから、種々の診断において広く用いられている。

このMRI法に用いられるMRI造影剤は、生体組織中の水の緩和時間を変化させることにより、その分布量が異なる組織間にコントラストを付加する。すなわち造影剤は水のプロトンの緩和時間の変化を通し間接的に検出される。

上記MRI造影剤としては、ガドリニウムやマンガンを含有するT1緩和造影剤や、酸化鉄を用いたT2緩和造影剤が用いられており、これらの金属イオンと水のプロトンとの相互作用により縦横の緩和が促進される。なお、これらの金属イオンは有毒である傾向があるため、生体組織が吸収する能力を低減させるために、実際には配位子によってキレート化されているものが使用される。しかしながら、このキレート化は金属イオンが有している緩和能力をも減少させ、造影剤としての効果を低減させることにもつながっている。そこで、分子サイズに応じた回転相関時間の増大による緩和能上昇効果（常磁性体緩和促進効果）を利用した造影剤<sup>14)</sup>、超常磁性体の酸化鉄ナノ粒子をポリマーで複合化し平均粒子径が26nm程度のガン細胞選択性を有する造影剤<sup>15)</sup>、ポリマー主鎖構造からスパーサーアームを付与した巨大分子造影剤<sup>16)</sup>などが報告されている。

現在広く使用されているMRI造影剤であるGd-DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）錯体は、水溶性を示す低分子化合物であるため、血流に乗って臓器・組織に広く分布できる。しかしながらGd-DTPAは脂溶性が低いために肝臓などの臓器にはほとんど取り込まれず、また低分子化合物であることから、ガン細胞の造影については感度が低く、ターゲット臓器及び疾患によっては造影に限界がある。

また、ガン細胞などへの細胞選択性の付与を期待して平均粒子径の大きな化合物の検討がなされているものの、MRI造影剤として十分な水溶性を達成することは難しく、またガン細胞などへの選択性が期待できる平均粒子径の大きさを得るには合成上に課題があった。

このように、これまで提案された造影剤にあっては、その緩和能力、生体安全性、ターゲット臓器及び疾患の全てにおいて満足できるものではなく、さら

なる性能の向上が望まれている。そこでハイパーブランチポリマーの特性を活用することでMR I 造影剤に必要な特性を発現させることができるのではと考えた。

水溶性は末端の官能基を変化させる事で付与可能であるし、癌細胞などへの集積に必要なサイズも分子量の制御などで行える。そこでMR I 造影剤に十分な緩和能力を持つとともに、金属イオンの解離がなく生体安全性に優れ、適度な水溶性及び脂溶性を有し、広い臓器分布及び臓器への取り込み効果を有することで、幅広いターゲット臓器及び疾患の造影が可能な、新規なMR I 造影剤に使用可能な水溶性ハイパーブランチポリマーの検討を行った。

#### 4-4-1 常磁性化合物を導入した水溶性ハイパーブランチポリマーの合成

図4-16に示すように合成を行った。

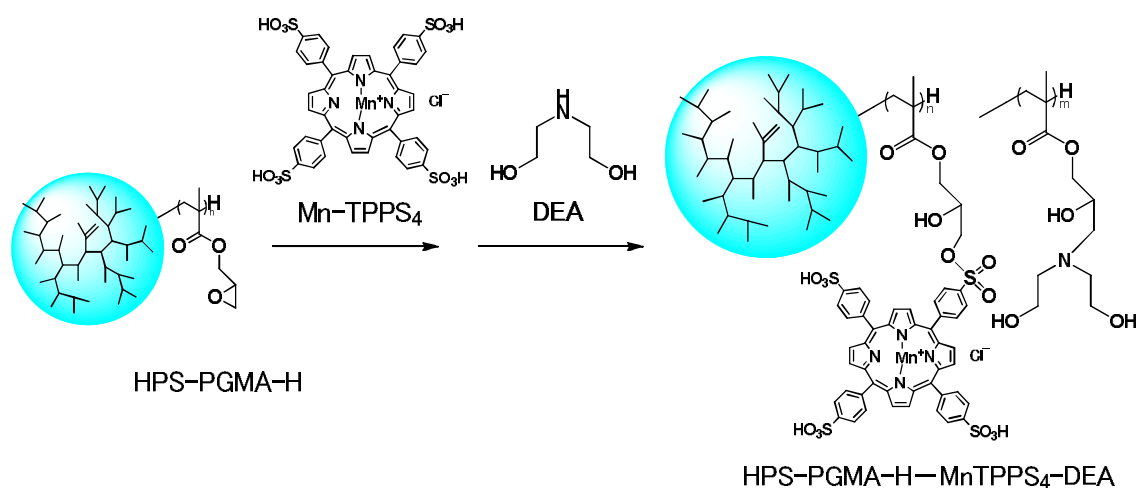


図4-16 ハイパーブランチポリマーへの常磁性化合物の固定化

前章で合成したHPS200-PGMA8-H 0.40gと、MnTPPS<sub>4</sub><sup>17)</sup> 0.52gとをDMSO 480mlに溶解させた。この溶液を、60℃のオイルバス中で3時間攪拌した後、オイルバスを外し室温(およそ25℃)まで冷却した。この反応液へ、DEA 4.0gを滴下し、そのまま室温で15時間攪拌した。この反応液をジエチルエーテル2000mlに滴下して、粘着性の固体を析出させた。上澄み液をデカンテーションで取り除いた後、残った粘着性固体を減圧乾燥し、脱イオン水150gに溶解させた。この溶液を濾過して不溶物を除去し、得られた水溶液を凍結乾燥して、緑茶色粘着性固体の目的物(HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA) 0.6gを

得た（収率53%）。なお得られた目的物は、水に対する溶解度が10質量%以上であった。

使用するハイパーブランチポリマーとしてHPS1000-PGMA15-Hを用いて同様の反応を行い、HPS1000-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAも合成した。得られた目的物は、水に対する溶解度は先ほどと同様10質量%以上であった。

比較としてDEAを反応させていないHPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>、HPS1000-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>を同様の方法で合成し、溶解性を測定したところ、両方のサンプルとも水に対する溶解度が1質量%未満であり、本目的物をMRI造影剤として臨床応用するには水溶性に欠けるという結果となった。

#### 4-4-2 常磁性化合物を導入した水溶性ハイパーブランチポリマーの物性評価

##### <粒子径測定>

HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA、HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAをそれぞれ脱イオン水に分散させ、0.02mg/mlのサンプル10mlを調製した。このサンプル1mlを動的光散乱法により粒子径を測定した。得られた結果を図4-17に示す。



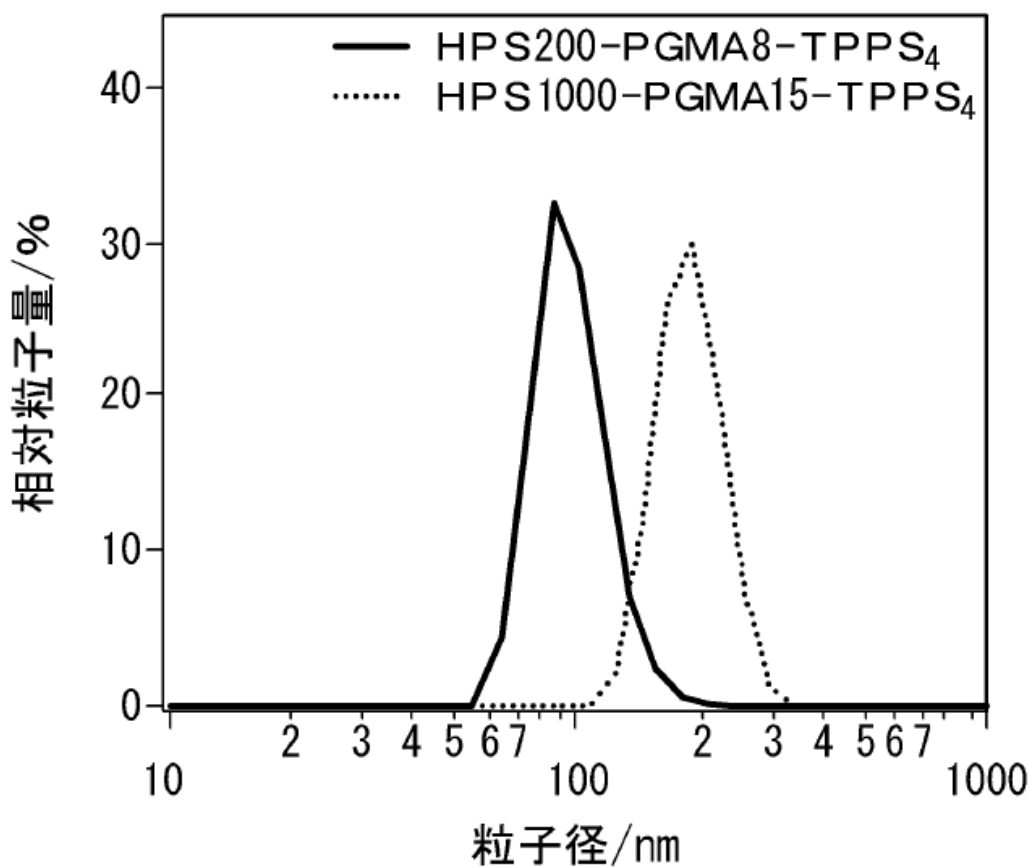


図4-17 水溶性ハイパーブランチポリマーのDLSチャート

各コア-シェル型ハイパーブランチポリマーは、それぞれおよそ85 nm (HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA)、およそ200 nm (HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA)を中心とした粒度分布を有する集合体を形成していることが確認された。

使用するコアのHPSの分子量とシェルの長さを制御する事で水溶液中の粒子サイズを制御できる事が明らかとなった。

#### <透過型電子顕微鏡観察>

HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA、及HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAをそれぞれ脱イオン水に分散させ、2 mg/mlのサンプル10 mlを調製した。このサンプルを前処理したエラスチックカーボン支持膜 [応研商事 (株) 製 (グリッドピッチ: 100 μm)] に5 μlのせ、余分な溶液を濾紙で吸い取った。なお、支持膜の前処理として、電子顕微鏡用親水化処理装置 [日本電子 (株) 製 HDT400] を用いて放電処理

を行った。

透過型電子顕微鏡 (TEM) [FEI社製 Tecnai20] にて、加速電圧80KV、電流10Aの測定条件で、サンプルの形態観察を行った。それぞれ図4-18 (HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA) 及び図4-19 (HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA) に示す (スケールバーはそれぞれ100nmを表す)。

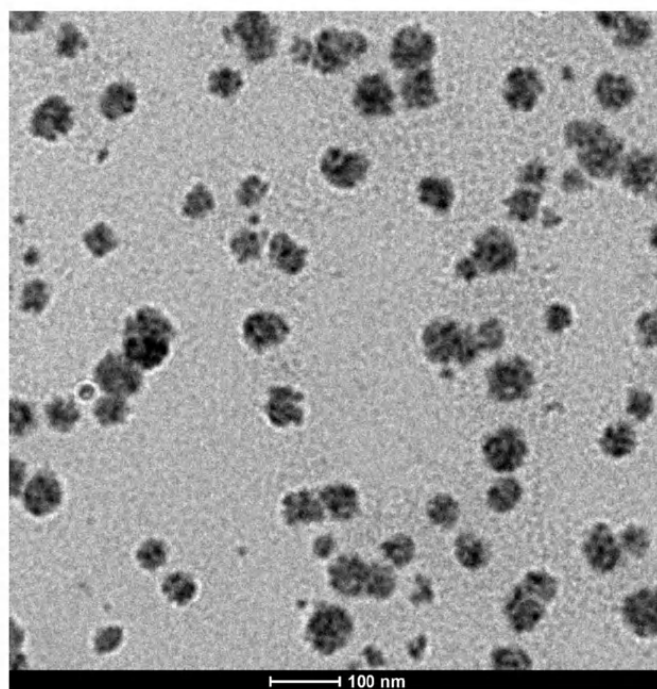


図4-18 HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAのTEM像

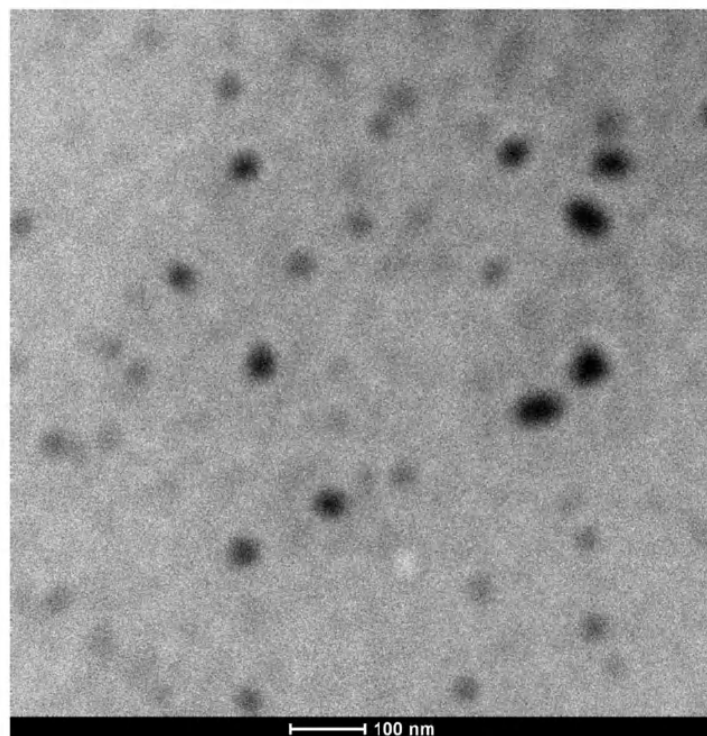


図4-19 HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAのTEM像

図4-18、4-19では数十nmの粒子径を確認する事ができた。この結果は図4-17で示したDLSの測定結果を反映している結果となった。一方ハイパーブランチポリマー自体のサイズは10nm程度であるので、DLSやTEMで観察された粒子は、数個のハイパーブランチポリマーが集まって集合体を形成していると推測した。

#### <緩和時間の測定>

HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA、HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA、モノマーであるMnTPPS<sub>4</sub>をそれぞれ脱イオン水に分散させ、ポルフィリン濃度が0.05~1.0mMとなる5つの異なる濃度サンプルを調製した。5つの各濃度のサンプル0.3mLと脱イオン水0.3mLの計6サンプルを10φのサンプル管にそれぞれ入れ、パルスNMR装置〔日本電子(株)製 JNM-MU25RAN(0.59T、25MHz、25℃)]を用いて、各サンプルについてのT1緩和時間(縦緩和)及びT2緩和時間(横緩和)を測定した。なおT1緩和時間はInversion Recovery法により、T2緩和時間はCarr-Purcell-Meibum-Gill(CPMG)法により測定した。

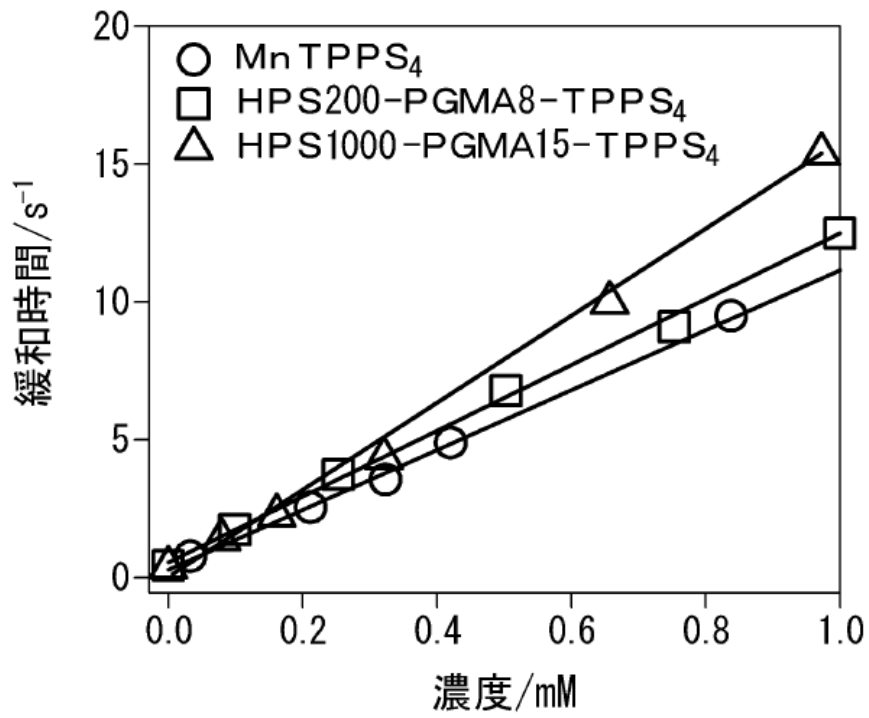


図4-20 各種サンプルのT1緩和時間

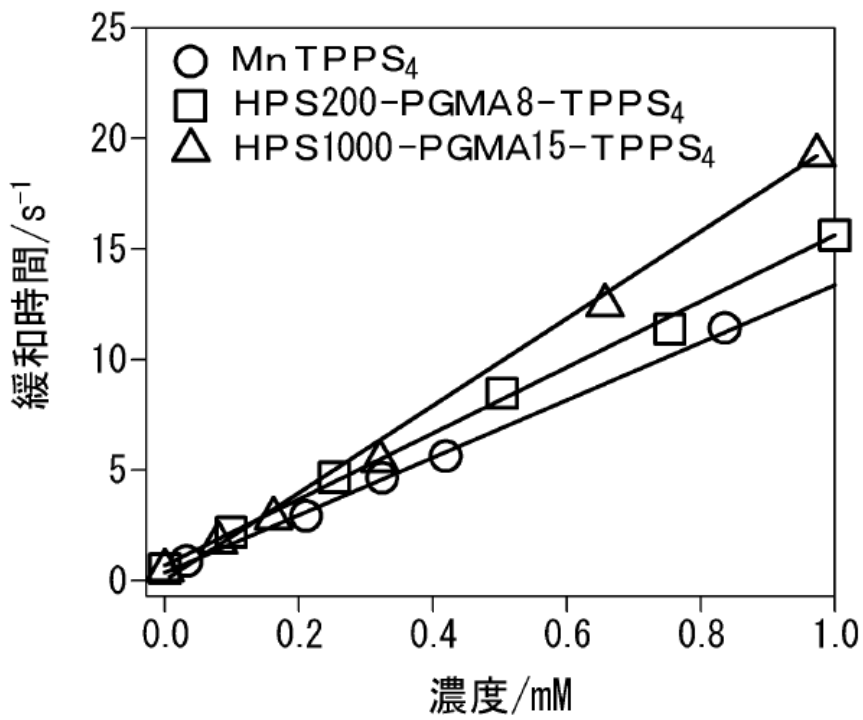


図4-21 各種サンプルのT2緩和時間

各測定法別に、縦軸に水の緩和時間（緩和時間T1 又はT2 の逆数）、横軸に濃度をプロットし、その傾きから緩和能  $r_1$ 、 $r_2$  ( $\text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) を算出した（図4-20：縦緩和（T1）、図4-21：横緩和（T2））。これらの結果を表4-4に示す。

表4-4 各種サンプルの緩和能

サンプル名	$r_1$ $\text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$	$r_2$ $\text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$
HPS200-PGMA8-MnTPPS <sub>4</sub> -DEA	12	15
HPS1000-PGMA15-MnTPPS <sub>4</sub> -DEA	16	20
MnTPPS <sub>4</sub>	10.9	13.1
Gd-DTPA	5.5	—

緩和能  $r_1$ （図4-20）は、それぞれ  $12 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA）、 $16 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA）という値を得た。また、緩和能  $r_2$ （図4-21）は、それぞれ  $15 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA）、 $20 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA）という値を得た。これらの値は、常磁性部位として使用した低分子であるMnTPPS<sub>4</sub>（図4-20： $r_1=10.9 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、図4-21： $r_2=13.1 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）や従来MRI造影剤として使用されているMRI造影剤であるGd-DTPAの緩和能  $r_1=5.5 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比べても大きな値である。緩和能  $r_1$ 、 $r_2$ の数値は大きいほど、同一の濃度ではより明るく画像化する事ができ、同じ明るさが必要であれば使用濃度を下げる事ができるため、患者への負担を減らす事が可能になる。今回合成したハイパーブランチポリマーは  $r_1$ 、 $r_2$ ともに既存の化合物よりも大きな値を示している。これはハイパーブランチポリマーに常磁性体を固定化することで分子量が大きくなり緩和能が上昇する常磁性体緩和促進効果の影響である。

以上の結果から、HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA及びHPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAがMRI造影剤として臨床応用可能であることが確認された。

#### 4-4-3 水溶性ハイパーブランチポリマーを用いたMRI造影試験

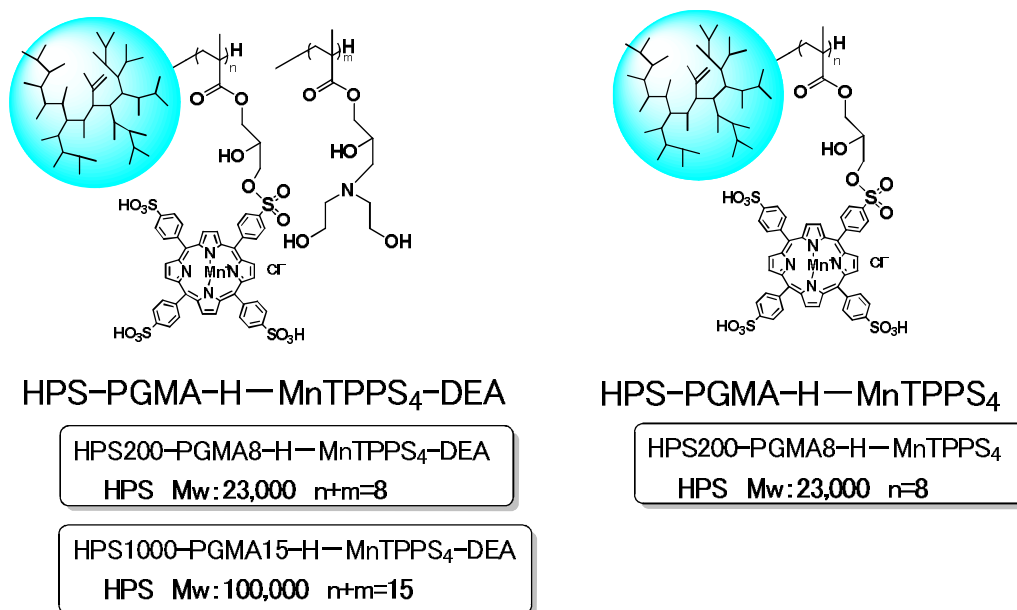


図4-22 MRI試験用サンプル構造式

#### <MRI造影試験>

図4-22に示したハイパーブランチポリマーを用いて、マウスを用いたMRI造影剤試験を行った。

#### <HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを用いたMRI造影試験>

HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEA 5mgを生理食塩水200μLに溶解させ、造影剤溶液を調製した。下腹部背側に両側性に大腸ガン(Colon-26)細胞を皮下移植した雌ヌードマウス〔日本エスエルシー(株)製、BALB/c nude、投与時12週齢〕の尾静脈に、造影剤投与用のポリエチレンチューブを留置した。このマウスを、イソフルラン麻酔下、MRI装置の送受信ボリュームコイル(内径35mm×長さ90mm)内に設置し、温風によりマウスの体温を37~37.5℃に維持した。このマウスに、上述の造影剤溶液を投与し、投与前、及び投与直後から投与4時間後まで1時間ごとに撮像した。

#### 4-4-4 結果と考察

図4-23~4-25、表4-5にHPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを用いたMRI造影試験の結果を、図4-26、表4-6にHPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを用いたMRI造影試験の結果を、図4-27、4-28、表4-7にHPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>を用いたMRI造影試験を示す。

図4-23、4-26、4-27は投与前、及び投与直後から投与4時間後まで1時間ごとのマウス下腹部の冠状断T1強調画像を示す。図4-24、4-28は投与前及び投与1時間後のマウス腹腔の水平断T1強調画像を示す。図4-25はマウス腹腔の三次元T1強調画像のボリュームレンダリング法による処理画像を示す。表4-5~4-7は各臓器や組織の筋肉に対する信号強度比を示す。点線で囲われた部分が皮下移植した大腸ガン細胞を示す。

1) HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを用いたMRI造影試験

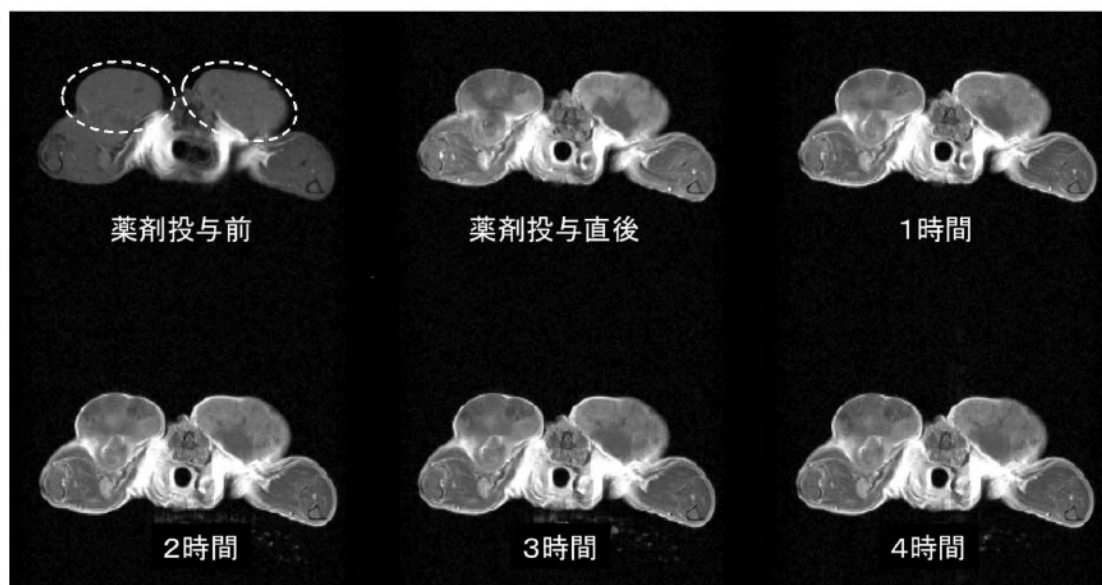


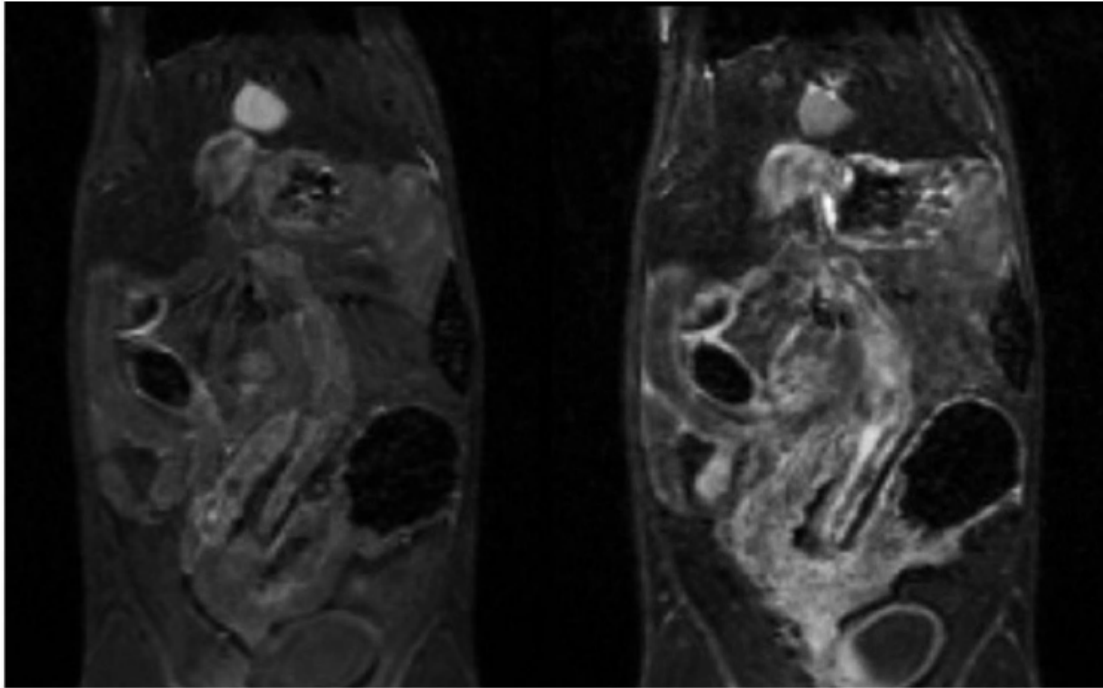
図4-23 HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを使用したマウス腹腔の水平断T1強調画像

表4-5 HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを使用した各臓器や組織の筋肉に対する信号強度比

臓器/組織	投与前	投与直後	投与 1時間後	投与 2時間後	投与 3時間後	投与 4時間後
腫瘍	1.18	1.18	1.36	1.34	1.36	1.35
肝臓	1.13	1.59	1.57	1.45	1.66	1.93
腎臓	1.44	2.77	3.33	2.63	2.60	3.14
腸管	1.26	1.97	2.25	2.09	2.10	2.02

表4-5及び図4-23に示したように、投与直後から投与4時間後まで腫瘍でも信号強度の上昇がみられ、腫瘍を造影できることが確認された。また腫瘍の内部まで鮮明に造影出来ていることもわかった。現在診断に使用されているGd-DTPAでは1時間後には造影できなくなって事からみても、飛躍的に体内滞留時間を増加させる事ができた。なお、肝臓や腎臓における信号強度の上昇は、造影剤の排出によるものと考えられる。すなわち、今回合成したハイパーブランチポリマー型造影剤の排出経路としては、肝臓から胆汁、消化管へ排出される系と、腎臓から尿中に排出される系の両方が関与していることが示唆された。





薬剤投与前

投与1時間後

図4-24 HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを使用したマウス腹腔の三次元T1強調画像

表4-5及び図4-24に示したように、今回合成したハイパーブランチポリマーを造影剤として使用した場合、腸管壁（消化管壁）で顕著な信号強度の上昇がみられ、腸管壁（消化管壁）を特異的に造影できることが確認された。腸管壁をこれほどまでに鮮明に造影できる造影剤はこれまでに存在しないことから、今回合成したハイパーブランチポリマー型造影剤は消化管造影という従来までにはない新しい診断法を提案できる材料である事がわかった。消化管造影診断をする事で胃ガンや直腸ガン、大腸ガンなど様々な消化器系のガンを早期に見つけ出す事が可能になると期待できる。

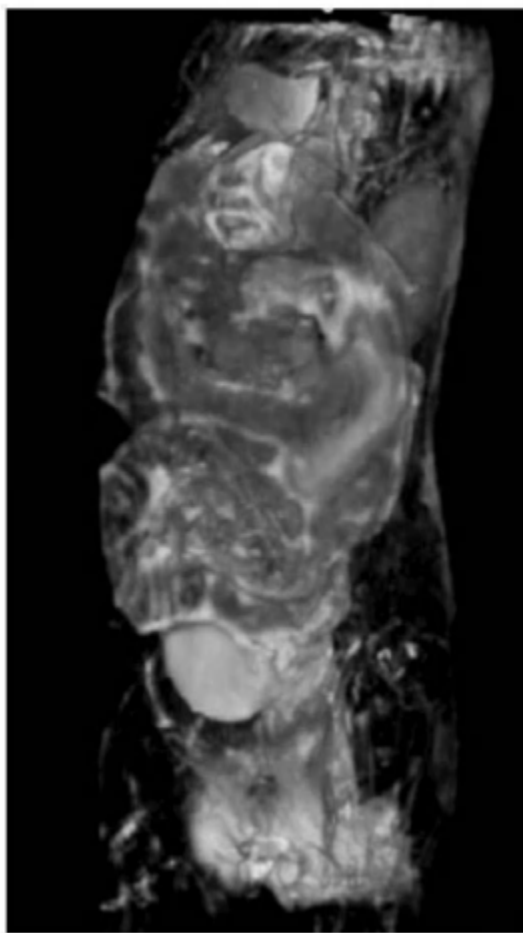


図4-25 HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを使用したマウスの三次元MRI撮像

図4-25に示したように、今回合成したハイパーブランチポリマー型の造影剤を使用し三次元MRI撮像と組み合わせることで、従来の診断方法にはない全身の消化管壁を特異的に可視化した三次元診断が可能になることが示唆された。

2) HPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを用いたMRI造影試験 <粒子径の効果>

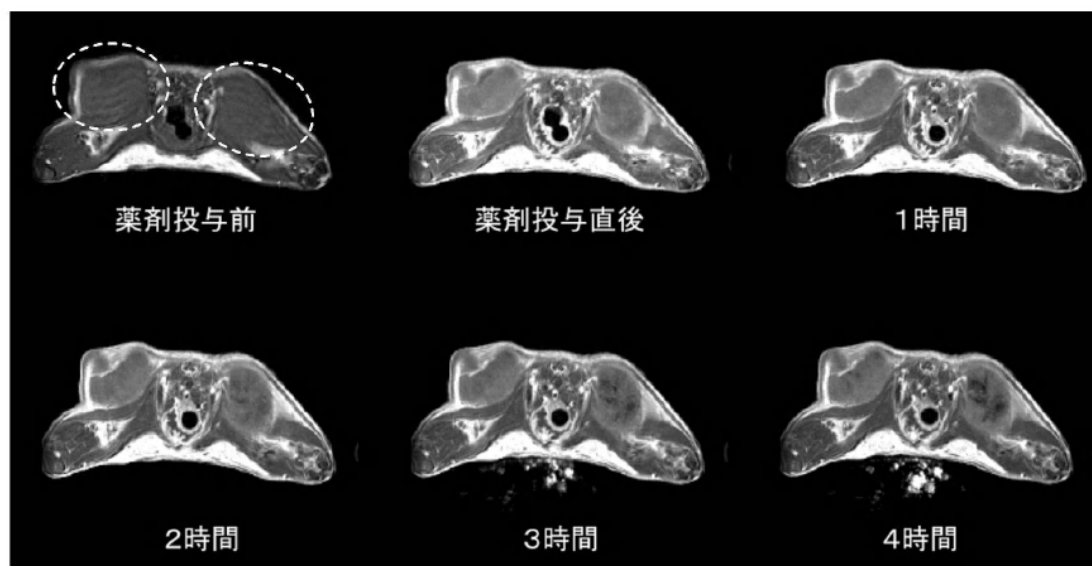


図4-26 マウス下腹部の冠状断T1強調画像

表4-6 各臓器や組織の筋肉に対する信号強度比

臓器/組織	投与前	投与直後	投与1時間後	投与2時間後	投与3時間後	投与4時間後
腫瘍	1.06	1.16	1.26	1.34	1.40	1.48

サイズの異なるHPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを用いても同様に腸管壁（消化管壁）を特異的に造影できることが確認された。図4-26、表4-6から、腫瘍でHPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを使用した場合と同様に信号強度の上昇がみられ、腫瘍を造影できることが確認された。しかしながら腫瘍の造影では腫瘍表面部分のみ造影可能で、腫瘍内部までハイパーブランチポリマーが浸透していない事が明らかとなった。これはHPS1000-PGMA15-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAはHPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAと比較するとDLSで測定した粒子径が大きいため、腫瘍の内部にまで浸透する事ができなかったため、造影できなかったと推測している。

以上の結果から、使用するハイパーブランチポリマーの粒子径を制御する事で腫瘍への集積性能を制御できる可能性が示唆された。すなわちHPS200

－PGMA8－MnTPPS4－DEA（85nm）程度の粒子径では癌細胞の内部まで入りやすいが、HPS1000－PGMA15－MnTPPS4－DEA（200nm）程度の粒子径になると癌細胞内部まで入っていかず、癌細胞の周辺部のみを造影できる可能性がある。

3) HPS200－PGMA8－MnTPPS<sub>4</sub>を用いたMRI造影試験  
 <DEAの効果>

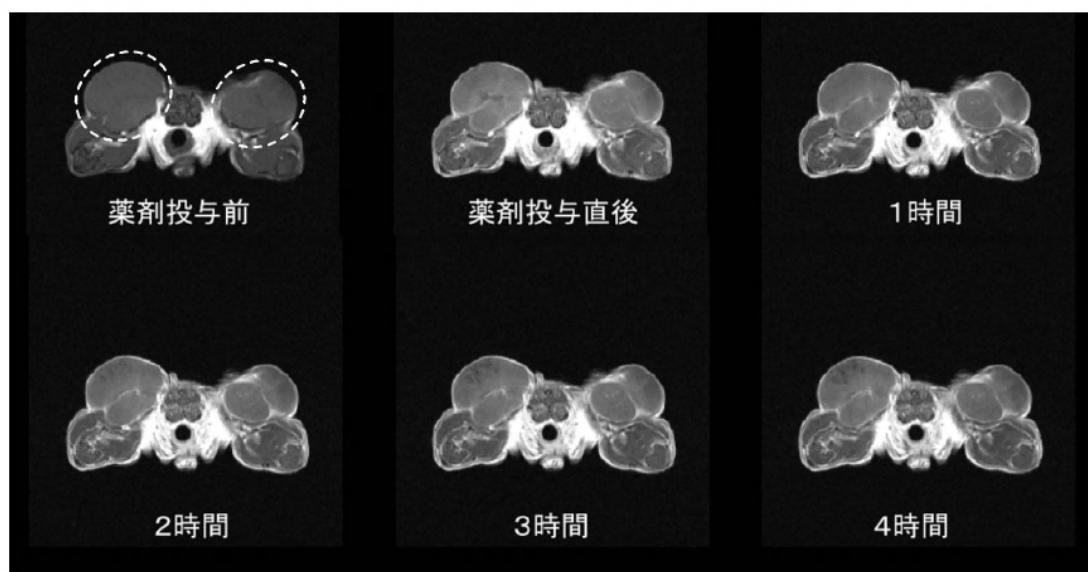


図4-27 マウス下腹部の冠状断T1強調画像

表4-7 各臓器や組織の筋肉に対する信号強度比

臓器/組織	投与前	投与直後	投与1時間後	投与2時間後	投与3時間後	投与4時間後
腫瘍	1.16	1.36	1.33	1.36	1.32	1.40
肝臓	0.89	0.74	0.78	0.84	0.89	0.70
腎臓	1.13	1.95	2.07	2.09	2.04	1.98
腸管	1.60	1.46	1.42	1.52	1.47	1.50

図4-27、表4-7より、HPS200－PGMA8－MnTPPS<sub>4</sub>もMRI造影剤として機能し、各種臓器の信号強度の上昇も確認できた。また粒子径の小さいハイパーブランチポリマーを使用しているので、腫瘍の内部まで造

影出来ていることも確認できた。

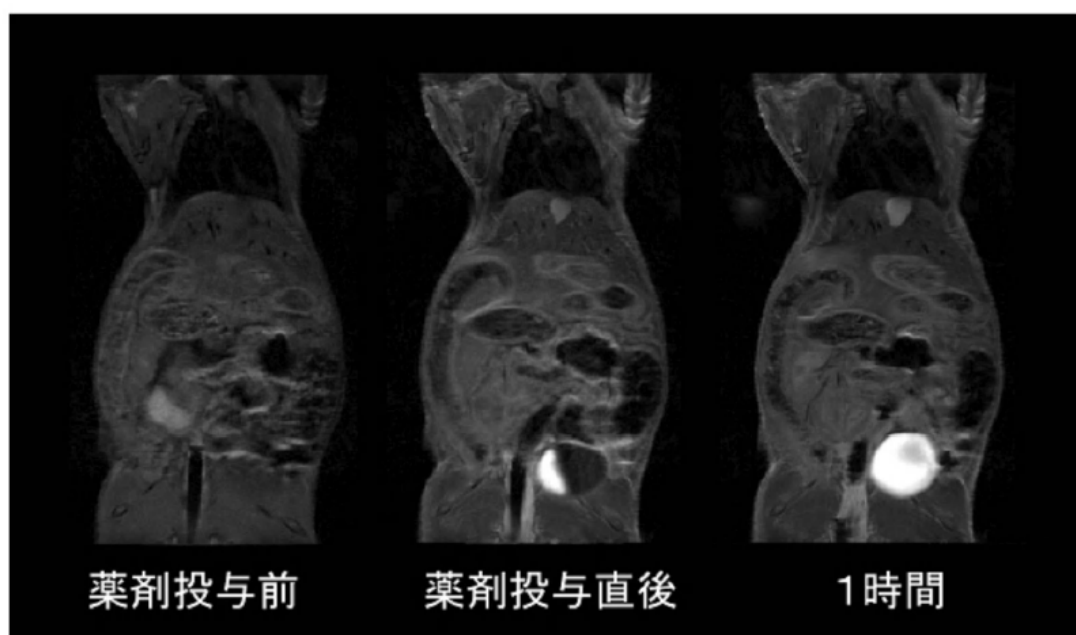


図4-28 マウス下腹部の冠状断T1強調画像

しかしながら 表4-7及び図4-28に示したように、DEAをなくしたハイパーブランチポリマー型造影剤を使用した場合には、腸管壁（消化管壁）で顕著な信号強度の上昇は全く見られず、腸管壁（消化管壁）を造影できないことが確認された。DEAは当初水溶性を付与するためにつけただけであるが、腸管壁（消化管壁）を特異的に造影はサイズの効果ではなく、造影剤の末端官能基、今回の場合で言えばDEAの効果である事が示唆された。

腎臓における信号強度の上昇は、造影剤の排出によるものと考えられる。すなわち、造影剤の排出経路としては、腎臓から尿中に排出される系が主要であることが示唆された。HPS200-PGMA8-MnTPPS<sub>4</sub>-DEAを用いた検討では肝臓からの代謝も確認できたが、今回の検討では肝臓からの代謝は確認できていない。この結果から、DEAの有無で血中からの代謝のメカニズムに変化が生じる事が明らかとなった。

以上の結果からハイパーブランチポリマーに常磁性化合物を導入してハイパーブランチポリマーの特徴を活かすことで、MRI造影剤として使用できることが明らかとなった。

#### 4-5 まとめ

本章ではこれまで合成してきたハイパーブランチポリマーの応用について検討してきた。今回検討した触媒担体への応用、エレクトロクロミック素子への応用、MRI造影剤への応用とすべてハイパーブランチポリマーであることの特徴を活かした応用展開ができたと思う。

触媒担体への応用ではハイパーブランチポリマーに固定化したビタミンB12が低分子のビタミンB12と同じような反応性を持つことを明らかにした。またハイパーブランチポリマー表面に高濃度に固定化できるために、脱ブロモ化反応においては反応の選択性を変化させる事ができた。今回の結果からハイパーブランチポリマーに触媒活性を持つ分子を固定化することで高活性の反応触媒を提供できる可能性を示唆している。

エレクトロクロミック素子への応用では、ハイパーブランチポリマーの特徴を活かして、末端官能基が多いことから高密度でエレクトロクロミック部位を導入でき、更に局部的に高濃度化されていることから高コントラストで高速応答性を付与する事ができた。末端官能基の種類を制御し、ハイパーブランチポリマー自体の高溶解性を上手く利用する事で、塗布可能で高速応答、高耐久性のエレクトロクロミック材料にする事ができた。

MRI造影剤への応用でも水溶性の付与が容易にでき、MRI造影に必要な常磁性化合物も容易に導入できる官能基も多数有している。また実際にMRI造影試験を行ったところ既存のMRI造影剤と基本性能は同等でありながら、腸管壁を特異的に造影できる機能を見出す事ができた。

ハイパーブランチポリマーはこれまでの直鎖状高分子とは異なる様々な特徴を有している。今回の各種用途への検討結果からハイパーブランチポリマーの持つ可能性の一端を見出す事ができた。

参考文献

- 1) 久枝良雄, 鳶越恒, 有機合成化学協会誌, **63**(8), 780(2005)
- 2) A.Ruhe, L.Walder, R.Scheffold, *Helv. Chim. Acta.*, **68**(5), 1301(1985)
- 3) K.Shishido, Y.Tokunaga, N.Omachi, K.Hiroya, K.Fukumoto, T.Kametani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16**, 1093(1989)
- 4) D.Zhou, C.K.Njue, J.F.Rusling, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2909(1999)
- 5) R.Fraga, R.Keese, *Synlett*, **11**, 1694(2000)
- 6) H.Shimakoshi, M.Tokunaga, K.Kuroiwa, N.Kimizuka, Y.Hisaeda, *Chem. Commun.*, **1**, 50(2004)
- 7) 多田弘明, 藤野耕三, 河原秀夫, 特開昭 63-18336
- 8) 森啓, 野口綾志, 特開平 5-170738
- 9) 小林正明, 錦谷禎範, 特開平 11-38454
- 10) 杉浦出, 小林正明, 錦谷禎範, 特開平 11-183940
- 11) 田中進, 桑井正美, 特開平 9-302073
- 12) 日口洋一, 特開 2003-121883
- 13) P.Neta, M.-C.Richoux, A.Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **81**, 1427(1985)
- 14) W.A.Gibby, 米国特許第 4,822,594
- 15) H.Lee, M.K.Yu, S.Park, S.Moon, J.J.Min, Y.Y.Jeong, H.Kang, S.Jon, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(42), 12739(2007)
- 16) B.Robert, M.Jefrey, M.Danute, 特表 1997-500365
- 17) K.Bockhorst, M.Hoehn-Berlage, *Tetrahedron*, **50**, 8657(1994)

## 第5章 結語

本論文では、高分岐ポリマーの工業的合成法の確立、高分岐ポリマーの高機能化、機能化高分岐ポリマーの応用について検討してきた。

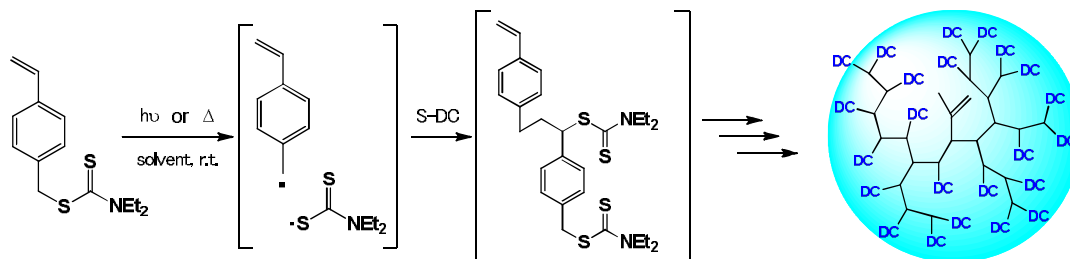


図5-1 高分岐ポリマーの工業的合成法の確立

第2章では高分岐ポリマーとして図5-1に示すハイパーブランチポリマーを選択し、工業的合成法の確立を行った。これまで報告されていた光重合では重合スケールを大きくすることで得られるポリマーの分子量などを制御できなくなったため、工業的には不向きである事が明確になった。光重合に変えて、熱重合を行ったところ、重合は問題なく進行したが、光重合と比較して分岐度が低いハイパーブランチポリマーが得られる結果となった。そこで連鎖移動剤を入れて重合を行うと、光重合と同等の分子量と分岐度のハイパーブランチポリマーが得られる事を明確にした。その結果、工業的に安定した品質でハイパーブランチポリマーを重合できるようになった。



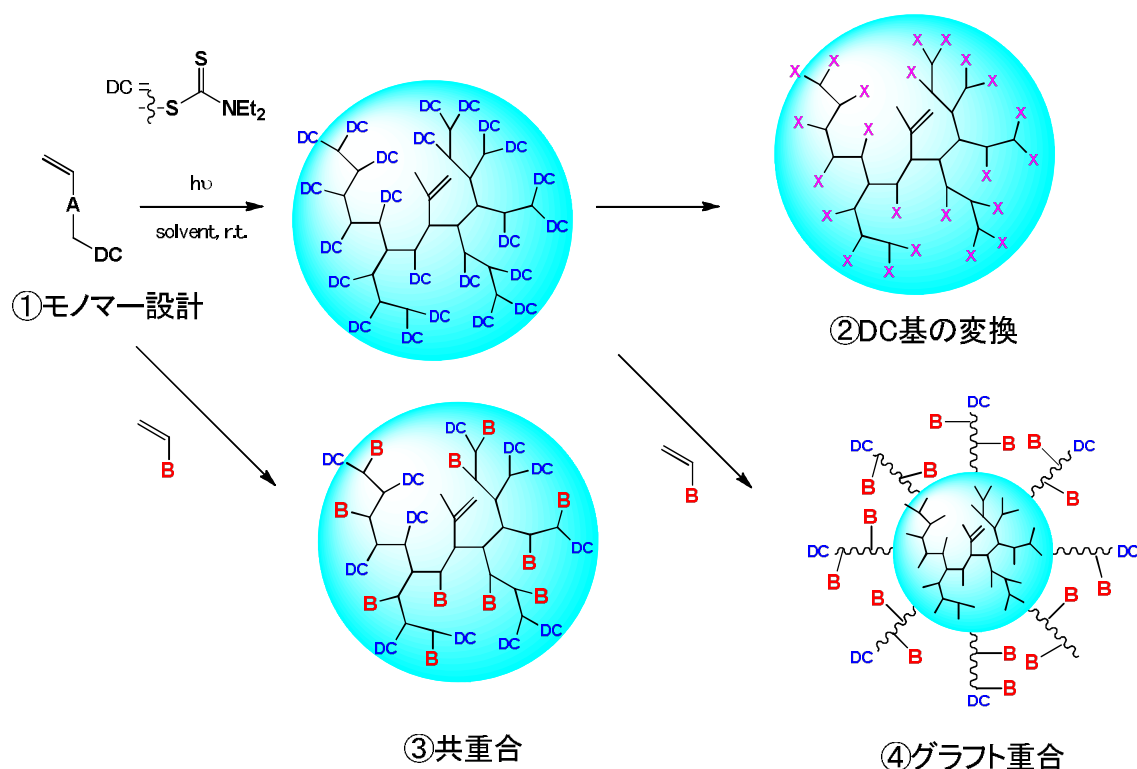


図5-2 高分岐ポリマーの機能化

第3章では第2章で得られたハイパーブランチポリマーの機能化検討を図5-2に示すように行った。通常の直鎖高分子の機能化でも用いられている手法として、①モノマーの設計、②末端官能基の変換反応、③共重合、④グラフト重合を用いて機能化検討を行ったところ、直鎖高分子と同様に機能化することができた。

第4章ではハイパーブランチポリマーの特徴を活かした用途として、触媒応用、エレクトロクロミック素子用途、MRI造影剤用途の検討を行い、それぞれ興味深い結果が得られた。

触媒応用ではビタミンB12誘導体を固定化した触媒の合成を行い、その反応性を検討した。反応速度は固定化していないビタミンB12と同等の結果であり、ハイパーブランチポリマーの高溶解性や高移動度の特徴が出ていると思われる。また反応生成物は固定化していないビタミンB12誘導体では単純脱ハロゲン化体が選択的にできるのに対して、固定化触媒では二量化体の生成比率が向上する結果となった。これは反応触媒であるビタミンB12誘導体が高密度で高分岐ポリマー上に固定化されているために起きた現象であり、末端基がポリマー表面に高密度に存在している高分岐ポリマーの特徴を示している。

エレクトロクロミック素子応用でも、末端基にエレクトロクロミック化合物

を導入する事で、ポリマー表面にエレクトロクロミック基を高密度に導入する事に成功した。末端官能基の種類を制御する事で溶解性も自由に制御できる。その結果、塗布可能でありながら従来よりも高速応答かつ高コントラストのエレクトロクロミック素子を作成することができた。

MRI 造影剤応用では、高分岐ポリマー表面を改質する事で水溶性を付与し、高分岐ポリマー特有の高溶解性の利点を活用した材料を開発する事ができた。コア-シェル型ハイパーブランチポリマーを利用し、コアの分子量やシェルの分子量を制御する事で、容易に粒子径を制御可能であった。粒子径によって癌細胞の造影能に差が出ることを確認できた。また今回使用したハイパーブランチポリマーは腸管壁を特異的に造影する事が明らかとなり、新しいタイプのMRI 造影剤として利用できる事を明確にした。

直鎖状ポリマーと比較して高分岐ポリマーの合成の歴史は浅く、安定して高分岐ポリマーを合成する手法は確立されていないのが現状であった。今回の検討の結果、高分岐ポリマーであっても安定して製造できる手法を確立した。安定して製造できる事によって、高分岐ポリマーの様々な特徴を明確化できるようになり、その手法を応用する事で高分岐ポリマーに各種機能を付与する事が可能になった。その結果、今回高分岐ポリマーを用いた新規用途の開発に成功した。

本論文で述べた触媒応用、エレクトロクロミック素子用途、MRI 造影剤用途はそれぞれ高分岐ポリマーの持っている特徴を活かした用途であった。このように高分岐ポリマーもその特徴を活かすことで直鎖状ポリマーと同様に様々な分野への適応ができることを証明できた。世の中には様々な用途で高分子材料は使用されているが、種々課題から直鎖状ポリマーでは適応できていない用途は多数存在している。たとえば高耐熱性材料として利用されているポリイミドは、アミド基間の分子間相互作用が強いため高い耐熱性を示しているが、強い相互作用が災いし、ガラス転移温度が異常に高いため成型が難しかったり、溶媒への溶解性が非常に低いために薄膜化が困難であったりして、利用できない用途が多数ある。そこで、ポリイミドを高分岐化することで溶解性を向上させて、耐熱性を落とさずに溶液として使用できる可能性がある。

本研究において、高分岐ポリマーは従来までの直鎖状ポリマーとは異なる性能を有しており、それぞれの用途に適した分子設計をする事でこれまでの高分子材料では対応できなかった機能を付与できる可能性を示唆できたと考えている。今後、高分岐ポリマーの特徴を活かした新規機能性材料を創製する指針を示す事ができたと確信している。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、激励ならびに懇切なる御指導頂きました久枝良雄教授に心から感謝の意を表します。研究データの解釈など多大なるご助言いただきました畠越恒准教授に深く感謝致します。

また本論文を執筆するに当たり、有益なご助言とご指導を頂きました九州大学大学院工学研究院応用化学部門 後藤雅宏教授、君塚信夫教授に深く感謝いたします。

ハイパーブランチポリマーの合成と評価について多大なるご指導とご助言を頂きました前東京工業大学大学院理工学研究科 石津浩二教授に深く感謝いたします。

ハイパーブランチポリマーの応用検討を行う際に有益な御教示、ご助言を頂きました前九州大学大学院工学研究院応用化学部門 長村利彦教授、九州大学大学院薬学研究院 古賀登教授、唐澤准教授、放射線医学総合研究所分子イメージングセンター 青木伊知男博士に深く感謝致します。

更に有益な討論とご協力いただきました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 田原圭志朗助教、キャノン株式会社 西将史氏に厚くお礼申し上げます。

最後に、研究の遂行に関し、多大なるご協力頂きました日本燐酸株式会社(前日産化学工業株式会社) 宮本操博士、日産化学工業株式会社 宮地克明氏、大土井啓祐氏、小澤雅昭博士、近間克己博士、上杉理氏、畑山覚氏、安井圭博士、小島圭介博士、平田修博士に感謝いたします。

平成 24 年 12 月 田中章博