

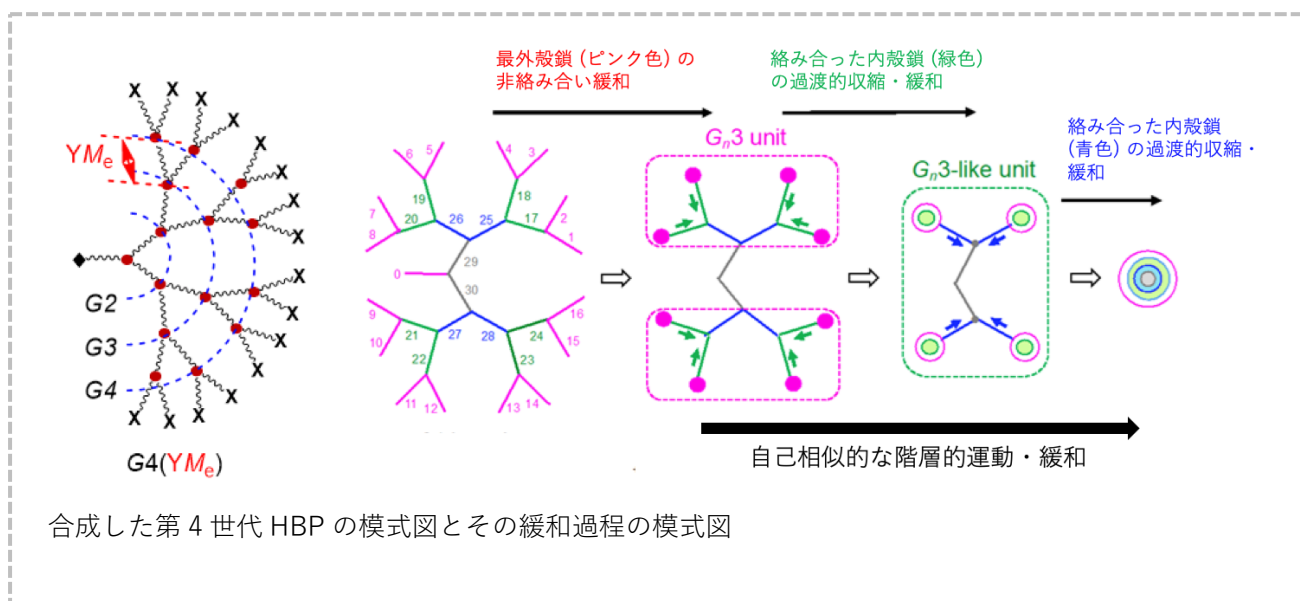
多分岐ポリマーの自己相似的構造の解明

—多分岐ポリマーの材料創製利用への貢献—

概要

京都大学化学研究所 Tianxiang TONG 博士後期課程学生、木船雅人 博士前期課程学生（研究当時）、登阪雅聡 准教授（研究当時、現 福井大学繊維・マテリアル研究センター 教授）、松宮由実 准教授（現 大阪大学大学院理学研究科教授 兼任）、渡辺宏 教授（研究当時、現 中国科学院長春応化研究所客員教授）、山子茂教授らの研究グループは、山子らがすでに開発していた有機テルル化合物を用いたラジカル重合で合成された多分岐高分子（HBP）に対して動的粘弾性の解析を行い、この高分子がデンドリマーと呼ばれる枝状高分子と同様の階層的分岐構造を持つことを明らかにしました。従来法では、デンドリマー状構造を持つ HBP を一段階の重合で合成することは不可能であるとされてきました。しかし、今回の研究により、山子らが報告していた方法を用いることでこの合成が可能であることが実証されました。さらに、反応の精密制御によって、HBP の粘弾性などの物性を制御できることも明らかにしました。この成果は、分岐構造を精密に制御した高分岐ポリマーの物性設計に新たな指針を与えるとともに、高分子材料の新規機能化に貢献することが期待されます。

本研究成果は、2025 年 7 月 11 日にアメリカ化学会の国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載されました。



1. 背景

高分子材料の物性や機能は、分子構造に大きく依存します。多分岐ポリマー（HBP）は線状ポリマーに比べてコンパクトな形状を持ち、低粘性などの特異な物性を示すことから、機能性材料への応用が期待される興味深いポリマーです。しかし、実際には HBP の分岐構造を制御する実用的合成法が知られていなかったため、その利用はほとんど進んでいません。山子らは、有機テルル化合物を用いる制御ラジカル重合 TERP において、選択的に分岐を誘起するモノマー（エボルマーと命名）を加えることで、従来法に比べ格段に分子量と分散度の制御が行えることを明らかにしていました。しかし、この合成法が、規則的多分岐高分子として知られているデンドリマー¹⁾のように同じ構造の繰り返しによる分岐構造（自己相似型分岐構造）を与えるかどうかは明らかになっていませんでした。

2. 研究手法・成果

先に報告している方法を用いて、階層構造に対応する世代 (G_n) と分岐点間の分子量 (M_{BL}) の異なる多分岐ポリアクリル酸メチル (HBPMa) の試料を系統的に合成し (図 1a)、その動的粘弾性²⁾を調べました。具体的には、 G_n としては 3~5 世代を、 M_{BL} についてはポリアクリル酸メチルの絡み合い分子量 ($M_e(PMA)$) に対して 0.25~2.0 倍の分子量になるように設定して HBPMa を合成しました (図 1b)。合成した試料に対して線形粘弾性測定を行ったところ、 $M_{BL} < M_e$ の HBPMa 試料は、全体としては絡み合いに十分な分子量を持つにもかかわらず、貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' を超えない非絡み合い状態にあることがわかりました。一方、 $M_{BL} \geq M_e$ の HBPMa 試料では、 G' が G'' を上回る領域の存在で特徴付けられる絡み合いの存在が確認されました (図 1c)。さらに、詳細な粘弾性解析から、この HBPMa 試料は、最外殻から内側に向かって階層的に枝鎖が収縮・緩和する自己相似性を有することを明らかにしました (図 1d)。また、いずれの HBPMa 試料においても、短時間緩和は、非絡み合い高分子に特徴的な Rouse ダイナミクス³⁾で進行することも明らかにしました。この結果は、HBP 分岐構造の階層性を実験的に解明した初めての報告であり、当初の反応設計が実現していることを証明しました。

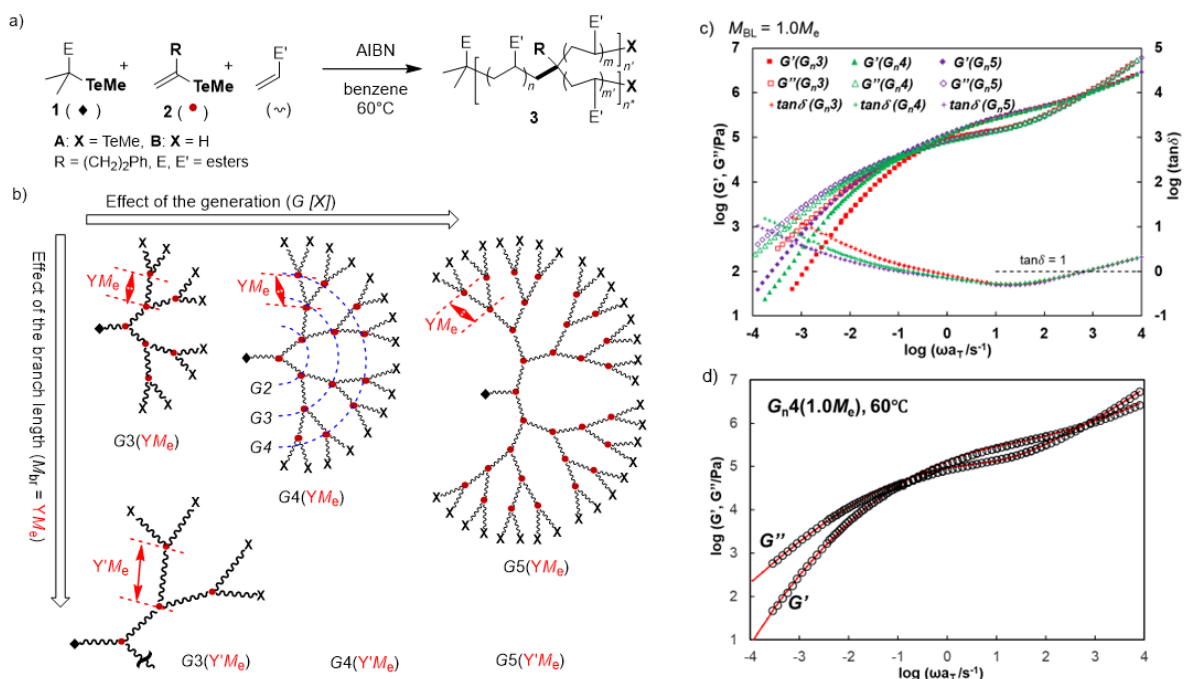


図 1. a) HBP の合成法、b) 本研究でデザインした HBP 構造の模式図、c) 分岐点間分子量 (M_{BL}) = $1.0 M_{e(PMA)}$ 、世代 (G_n) = 3~5 である HBP の動的粘弾性測定結果と、d) 自己相似性を仮定して G_n 3HBP の粘弾性測定結果から予測した G_n 4HBP の動的粘弾性値 (赤線) と実験値 (○) の比較。

3. 波及効果、今後の予定

本成果は、山子らが開発した方法で合成した HBP の構造特性を解明しただけではなく、高分子材料の重要な物性である粘弾性を反応剤の仕込み比によって自由度高く制御できることも明らかにした点で、実用的な高分子材料創製につながる大きな意味を持ちます。この HBP 合成法は、すでに大スケールでの実用化に成功している技術を基盤にしている点でも、機能性 HBP 材料の創成に大きな弾みになると期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会 科研費 (JP21H05027) の助成の支援により実施されました。

<用語解説>

- 1) デンドリマー：ギリシャ語で「木」を意味するデンドロンから派生して命名された多分岐高分子であり、中心から規則的に分岐した構造を持つ多分岐高分子。IUPAC の定義によると、分子量分布と分岐度のいずれもが 1.0 であるものを指す。
- 2) 粘弾性：粘性（液体的な性質）と弾性（固体的な性質）の両方の特徴を有する力学物性を指す。高分子系については、その鎖骨格の構造に応じ、粘弾性を与える分子運動が明らかにされている。
- 3) Rouse ダイナミクス：ビーズを連結するバネとしてモデル化された高分子鎖が孤立状態（非絡み合い状態）で示すダイナミクスであり、対応する物性（拡散や粘弾性緩和など）が精密に解析されている。

<研究者のコメント>

松宮先生、渡辺先生のご協力を得て、初めて動的粘弾性の測定を行いました。私自身はわからないことだらけでしたが、両先生の親切・丁寧なご指導と学生さんの奮闘により、当初予想していた以上の成果を挙げることができました。現在、我々の研究に似た HBP の合成研究がいくつか出てきていますが、それらの研究では誰も分岐構造の制御を明確にしていません。本研究結果は動的粘弾性測定が分岐構造制御の証明の良い目安となることを示した点でも重要であり、この分野の発展に寄与する成果であると考えています。(山子)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Melt Rheology of Dendritic Hyperbranched Polyacrylates Synthesized by Controlled Radical Polymerization: Evidence of Self-Similar Branch Structure Formation (制御ラジカル重合で合成した多分岐ポリアクリレートの流れ特性：自己相似的構造生成の証拠)

著者：Tianxiang Tong, Masato Kibune, Masatoshi Tosaka, Yumi Matsumiya, Hiroshi Watanabe, and Shigeru Yamago

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI： <https://doi.org/10.1021/jacs.5c06746>