

ポリエチレンオキシドの幾何学的構造制御に基づく
結晶化抑制と高分子固体電解質への応用

2021年3月

三重大学大学院地域イノベーション学研究科
博士後期課程 先端融合工学ユニット

渡邊 龍児

もくじ

第1章	序論	
1.1	緒言	3
1.2	本研究の背景	7
1.3	本研究の目的	9
1.4	本研究の構成	10
1.5	参考文献	10
第2章	環状ポリエチレングリコールを用いる擬ポリロタキサンの形成と結晶化抑制	
2.1	緒言	12
2.2	実験	14
2.3	結果と考察	16
2.4	結論	29
2.5	参考文献	30
第3章	環状ポリエチレングリコールとポリエチレンオキシドから成る擬ポリロタキサンの高分子固体電解質への応用	
3.1	緒言	31
3.2	実験	31
3.3	結果と考察	33
3.4	結論	39
3.5	参考文献	39
第4章	クラウンエーテルを環状成分とする擬ポリロタキサンの形成	
4.1	緒言	40
4.2	実験	44
4.3	結果と考察	46
4.4	結論	49

4.5 参考文献	50
第5章 分岐構造を有するポリエチレンオキシドの調製とその性質	
5.1 緒言	51
5.2 実験	55
5.3 結果と考察	56
5.4 結論	65
5.5 参考文献	66
第6章 総括	67
謝辞	69

第1章 序論

1.1 緒言¹⁻⁴⁾

リチウムイオン電池は、私たちの生活、仕事、社会活動を一変させるほどの電子機器の進化をもたらした大きな技術である。スマートフォンやノートパソコンなどは、いまや現代人の生活に欠かせないツールになった。これら携帯型電子機器のために、いつでも、どこでも、誰とでもつながり、会話や仕事、買い物、コンテンツの視聴ができる。さらに、リチウムイオン電池は、軽量・高出力の要求に応える性能を有していることから、近年は、自動車や航空機用バッテリーとしても注目されている。

図 1.1 に、現在のリチウムイオン電池の構成模式図を示す。代表的な構成では、負極にはグラファイトのような炭素系材料が、正極にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2) などのリチウム遷移金属酸化物が用いられており、イオン導電性を有する電解質溶液の中に浸けられている。負極、正極は、ともに層状構造の材料が使用されているため、層状構造の層間に電解質溶液が染み込むことで、電極と電解液の接触面積を大きくすることができ、リチウムイオンの移動を容易にしている。電解質溶液には、有機溶媒の中に LiPF_6 、 LiBF_4 あるいは LiClO_4 といったリチウム塩を溶かしてイオン導電性を付与した有機電解液が用いられている。また、負極と正極が互いに接触しないように、微多孔性ポリプロピレンなどのセパレーターが負極と正極の間に配される。

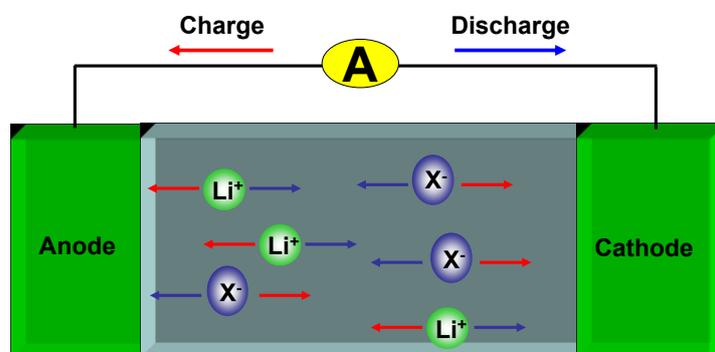


Figure 1.1. Schematic illustration of the Lithium-ion battery.

リチウムイオン電池の長所として、「高いエネルギー密度」、「起電力の高さ」、「優れた繰り

返し特性」が挙げられる。リチウムイオン電池のエネルギー密度は、重量エネルギー密度で 135~150 Wh/kg であり、ニッケル水素電池の約 100 Wh/kg、鉛蓄電池の約 40 Wh/kg と比較して、高いエネルギー密度を有している。これは、現在実用化されている二次電池としては、最もエネルギー密度が高い。また、リチウムイオン電池の起電力は約 4 V で、同じ小型二次電池であるニッケルカドニウム電やニッケル水素電池の 1.2 V と比べて、約 3 倍の電圧を有している。これは、高い電圧が必要な場合、直列接続する電池の使用本数を 1/3 に減らすことができるため、小型化や軽量化を図ることができる。さらに、リチウムイオン電池は、繰り返し特性に優れている。通常、二次電池は、充放電を繰り返すことで次第に電池容量が劣化していくが、リチウムイオン電池は、500 回以上の充放電サイクルに耐え、長期間使用することができる。

一方、リチウムイオン電池の短所として、「安全性の低さ」が挙げられる。具体的には、外部からの衝撃や、過充電によって、熱暴走や、破裂・発火・爆発発生させてしまう可能性がある。以前、二次電池で用いられる電解質溶液の主流は、水溶液系であった。しかし、前述のようにエネルギー密度が高いリチウムイオン電池は、起電力が約 4 V であるため、リチウムイオンを含む水溶液では、水が電気分解してしまうので用いることができない。したがって、有機溶媒の中にリチウム塩を溶かしたイオン導電体である有機電解液がリチウムイオン電池で使用されている。使用されている有機溶媒としては、エチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) などの環状カーボネート、あるいは、ジエチルカーボネート (DEC) やエチルメチルカーボネート (EMC) などの鎖状カーボネートが主なものである (図 1.2)。これらの有機溶媒は、いずれも可燃性である。

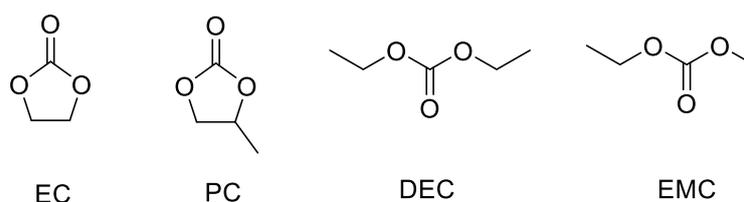


Figure 1.2. Organic solvents used for Lithium ion batteries.

リチウムイオン電池は、エネルギー密度が高いために、外部からの衝撃や誤使用により短

絡が発生すると急激に過熱する危険性が大きい。この急激な過熱は、電解質溶液で使用されている可燃性有機溶媒を揮発させ、発火や爆発を起こす原因となる。また、リチウムイオン電池の正極にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いている場合、過充電時により、コバルト酸リチウムからリチウムイオンが過剰に引き抜かれすぎてしまうとコバルト酸リチウム結晶構造の破壊が生じる。この際、コバルト酸リチウムからは酸素が放出され、電解質溶液の有機溶媒を酸化分解させてしまう。この有機溶媒の酸化分解反応は、大きな発熱を伴う。一方で、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) は、熱的安定性に欠けており、 200°C 付近から分解され、酸素を放出する。コバルト酸リチウム (LiCoO_2) の熱分解で放出された酸素もまた、大きな発熱を伴う電解質溶液の有機溶媒の酸化分解反応を引き起こす。このため、電解質溶液の有機溶媒の酸化分解反応による発熱は、連鎖的にさらなる酸化分解反応を促し、熱暴走を経て、破裂・発火・爆発が発生させてしまう懸念がある。このように、リチウムイオン電池の電解質溶液として、可燃性有機溶媒を用いている限り、発火や爆発の危険性を払拭することはできない。実際、リチウムイオン電池や充電器（モバイルバッテリー）が発火するなどの事故が近年は急増している（図 1.3）



Figure 1.3. Explosions of Lithium ion batteries.

このような背景から、高いエネルギー密度と高い安全性を兼ね備えた次世代エネルギー貯蔵デバイスとして、全固体型リチウムイオン電池が注目されている。全固体型リチウムイオン電池は、電解質溶液を用いる現行のリチウムイオン電池と比べ、熱や圧力の変化に強い。リチウムイオン電池では、高温化で電解質溶液の有機溶媒の酸化分解反応を起因とする熱暴走・発火を引き起こす危険性があったが、全固体型リチウムイオン電池では、電解質に有機溶媒を用いていないため、このような熱暴走・発火の危険はなくなる。さらに、液体電解質

型リチウムイオン電池では、低圧化で液体が気化し、電池を破裂させてしまう危険性があったが、全固体型リチウムイオン電池では、電解質が固体であるため、低圧化でも破裂を引き起こす危険性がない。すなわち、全固体型リチウムイオン電池はその安全性が飛躍的に向上する。

全固体リチウムイオン電池に用いられる固体電解質は、無機固体電解質と高分子固体電解質に大別される。無機固体電解質としては、酸化物系電解質と硫化物系電解質があるが、両者に共通しているのはリチウムイオン輸率が1、すなわち、シングルイオン伝導になるという点である。ただし、無機物質特有の脆さや量産プロセスの確立など、克服すべき課題も多く残されている。

一方、高分子を用いる全固体リチウムイオン電池の場合は、可燃性有機溶媒を使わないことからくる高い安全性に加えて、軽量・フレキシブル・加工性が無機固体電解質に比べて優れている。例えば、ラミネートパックを使用して比較的簡単な構造で電池を作ることも可能となる。これは、電池の構造や形状の自由度を高め、電池の薄型化や軽量化を可能にし、柔軟で折り曲げが可能な電池の実現を可能にする。すなわち、ウェアラブルデバイス用電源として最適である。さらに、多層化も容易となるため、電池の大容量化も可能となる。しかし、一般に、イオンの移動のためには、液体のような系の高い自由度が必要であるので、高分子のような固体中におけるイオン伝導は容易でない。これは、質量がとても小さい電子が固体中で容易に電子伝導することとは大きく異なる。イオンは電子と比べて数万倍重く、イオン伝導は物質移動に相当する。

高分子固体電解質の発端は、1975年のWrightの論文であった⁵⁾。彼は、ポリエチレンオキシド(PEO)とチオシアン酸ナトリウム(NaSCN)などのアルカリ金属塩が結晶性の錯体を形成し、その室温における伝導率が $10^{-8} \sim 10^{-7}$ S/cmであることを見出した。この論文自体は、当時大した反響もなかったが、1979年にAhmandらがPEOやポリプロピレンオキシド(PPO)とリチウム塩の複合体が、新しい固体電解質としてリチウムイオン二次電池に応用可能であると指摘したことで、PEOを中心とした全固体型リチウムイオン電池は大きく注目されることになった⁶⁾。

Shriverらは、PEOを媒体とするリチウムイオンの伝導に関し、非晶状態のPEO中の酸素原子とリチウムカチオンとの間の相互作用により錯体が形成され、PEO鎖のセグメント運動によって、協同拡散的にリチウムイオンが移動する機構を提案した⁷⁾(図1.4)。

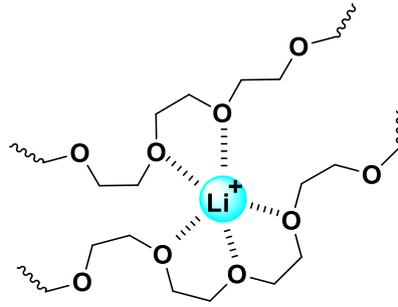


Figure 1.4. Mechanism of ion conduction in PEO.

すなわち、リチウムイオンの伝導は高分子の鎖セグメント運動に依存しており、高分子鎖が自由に運動できる環境においては、十分なイオン伝導が可能である。しかし、PEOはその対称性の良さから結晶性を有しており、60°C付近になると結晶化が起こり、鎖のセグメント運動が低下する。すなわち、PEO鎖が結晶化することで、イオン伝導度が大きく低下する問題を抱えている。通常、電池の使用温度は室温、すなわち、10°Cから30°Cの温度範囲であるので、実用的な高分子固体電解質としてPEOを活用するためには、室温付近でのPEOの結晶化を抑制することが重要な鍵となる。

1.2 本研究の背景

現在までに、室温付近におけるPEO系電解質のイオン伝導度を向上させるために、PEOの融点やガラス転移温度を低下させ、PEO鎖の高い運動性を確保するさまざまな手法が提案されてきている。その代表的なものが、無機フィラーの添加、有機可塑剤の添加、異種ポリマーとのブレンド、柔軟な高分子主鎖にオリゴオキシエチレン鎖を側鎖としてグラフト化させる、等の検討である。

無機フィラーの添加については、Scrosatiらの研究グループが活発に研究を行っている⁸⁻¹¹⁾。例えば、ナノサイズのアルミナ (Al_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、チタン酸バリウム (BaTiO_3)などの金属アルコキシドをPEO/ LiClO_4 系電解質に添加することで、室温付近のイオン伝導率が大きく向上することが見出されている。無機フィラーの添加がイオン伝導度の向上をもたらす理由については、はっきりとしたことはわかっていないが、無機フィラーとの界面において、PEO鎖が配位することで、PEO鎖の結晶化が抑制されることや対アニオンとの相互作用によって再結合が抑制され、イオン伝導に必要なフリーイオンが増加するためだと考えら

れている。しかし、有機高分子中に無機フィラー均一に分散することは容易ではない。また、有機粘土を添加することで、室温でのイオン伝導率が増加することも報告されている¹²⁾。

PEO の結晶化を抑制するという点では、可塑剤の添加が最も簡便な手法である。可塑剤を加えることにより、PEO 鎖間または PEO とリチウムイオン間の相互作用を弱め、結晶化を抑制して PEO のセグメント運動を活発化させることが可能になる。これまでにさまざまな可塑剤が提案されている。現在報告されている可塑剤は、エチレングリコールジメチルエーテルなどの有機電解液に用いられている化合物やフタル酸エステルのようなポリ塩化ビニル用の可塑剤をそのまま利用したものが多い。また、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ポリエチレングリコールジメチルエステルを可塑剤として使用した例もある。さらに、誘電率の高い可塑剤はリチウム塩の解離を助けるのに有効であり、高誘電率のプロピレンカーボネートなどが可塑剤として用いられている。しかし、これらはいずれも液体の低分子有機化合物であるため、その添加量を増やすことで、イオン電導度は向上するものの、液漏れの危険性に加え、揮発性や可燃性の問題がある。また、機械的強度は低下する。可燃性有機化合物に代わり、不揮発性のボレートやアルミネートの場合も、液体であることから、添加量を増やすことで、電解質の機械的強度が低下する欠点を克服することはできない。

固体である有機高分子をブレンドすることで PEO の結晶化を抑制する試みも報告されている。すなわち、ポリマーブレンドは PEO の分子間に働く相互作用を弱め、結果として、結晶化を抑制することができる。例えば、Pitawala らは、可塑剤としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物を添加することで、室温でイオン伝導率が 1.2×10^{-4} S/cm になることを示している¹³⁾。また、Flodanczyk らは、PEO にポリメタクリル酸メチル (PMMA) をブレンドした系で、室温のイオン伝導率が約 8×10^{-5} S/cm になることを示した¹⁴⁾。他にも、ポリアクリル酸とポリメタクリル酸をブレンドした系やポリプロピレンカーボネートを PEO にブレンドした系において、室温付近におけるイオン伝導度の低下を防止した報告がなされている¹⁵⁾。しかし、PEO とブレンドする高分子そのものはイオン伝導性を示さないので、結晶化の抑制とイオン伝導に必要なキャリアの量がトレードオフの関係になる課題がある。

PEO の結晶化を抑制する試みとして、異種高分子とのブレンド加えて、柔軟な高分子の側鎖に共有結合を介して PEO 鎖を導入することも行われている。すなわち、柔軟な高分子と PEO から構成されるグラフトコポリマーを利用するものである。例えば、ガラス転移温度が低く、ゴム状の高分子であるポリフォスファゼンに PEO をグラフト化させたもの¹⁶⁾や液体

状の高分子であるポリジメチルシロキサン (PDMS) に PEO をグラフト化させたものが知られている¹⁷⁾。しかし、いずれの場合も、柔軟な主鎖高分子であるポリフォスファゼンやポリジメチルシロキサンにはイオン伝導性がなく、PEO の結晶化抑制とイオン伝導度がトレードオフの関係にあることには変わりがない。

1.3 本研究の目的

本研究では、機械的な強度の低下をもたらすことなく、PEO の結晶化を抑制し、低温領域におけるイオン伝導度の低下を防止する手法として、高分子鎖の構造において多彩な分子設計が可能という観点から、PEO の幾何学的構造を制御することに着目した。最初に注目した幾何学的構造は、直鎖状の PEO 鎖が環状 PEO 鎖によって糸通しされている擬ポリロタキサン構造である。その基礎となるのが、Nagapudi らによって報告された擬ポリロタキサンの結晶化挙動である。彼らは、ヘキサメチレンジイソシアナートとジオールから得られるポリウレタンとクラウンエーテルが擬ポリロタキサンを形成することで、ポリウレタンの融点が低下することを報告した。すなわち、ポリウレタン主鎖に糸通しされたクラウンエーテルが主鎖に嵩高さをもたらし、ポリウレタン主鎖が結晶化しにくくなる現象を見出した¹⁸⁾(図 1.5)。したがって、PEO の主鎖へ環状分子を糸通しさせることができれば、同じ理由によって、PEO の結晶化が抑制され、結果として低温領域におけるイオン伝導度の低下を防ぐことができると考えた。具体的には、糸通し可能な内孔の大きさを有する環状ポリエチレングリコールを PEO に糸通しさせた擬ポリロタキサンについて検討した。

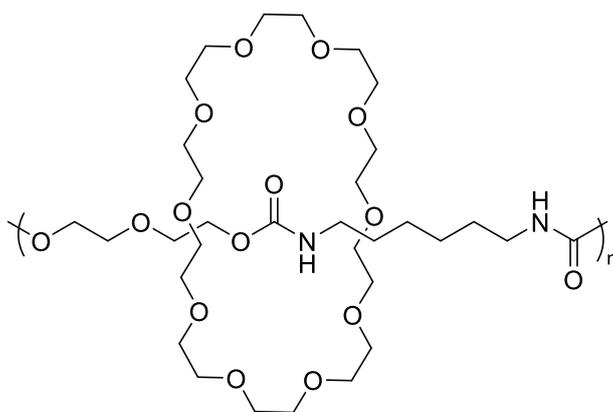


Figure 1.5. Formation of polypseudorotaxane of polyurethane with crown ether.

次に着目した幾何学的構造は、鎖の対称性が悪く、一般的に結晶化しにくい高分子である分岐構造である。すなわち、PEO に分岐構造を導入することで、鎖の対称性を低下させ、結晶化を抑制することを検討した (図 1.6)。この場合、電解質を構成している高分子成分は全て PEO であるので、イオンキャリアの濃度を減少させることなく、PEO の結晶化を抑制することができる特徴がある。

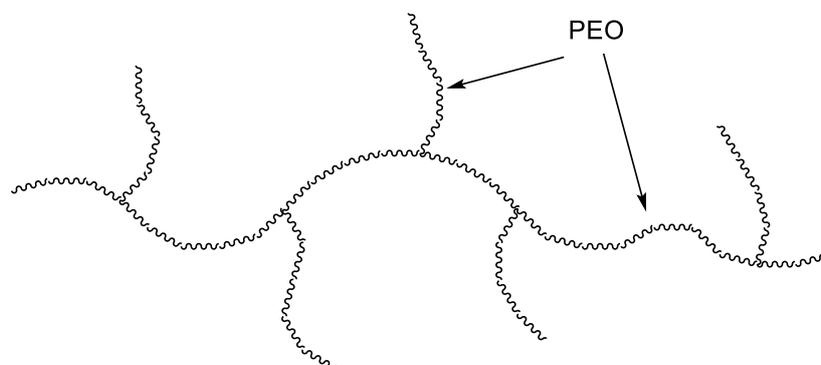


Figure 1.6. Schematic illustration of PEO with branched structure.

1.4 本研究の構成

本論文においては、第 2 章において、平均分子量が 1,000 のポリエチレングリコールを環化させて得られた環状ポリエチレングリコール (*c*-PEG_{1K}) とさまざまな鎖長を有する直鎖状ポリエチレングリコールを混合し、超音波処理による糸通しによって生成する擬ポリロタキサンの熱的性質を調べ、擬ポリロタキサンの形成が結晶化に与える影響を調べた。第 3 章においては、*c*-PEG_{1K} と分子量が 600,000 の PEO (PEO_{600K}) から構成された擬ポリロタキサンにリチウム塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) を複合化させ、得られた高分子電解質のイオン伝導度を測定することにより、低温領域におけるイオン伝導度を向上させる検討を行った。第 4 章においては、PEO 鎖が糸通しする環状成分として、クラウンエーテルに着目し、クラウンエーテルの糸通しが結晶化に与える影響を検討した。最後に、第 5 章においては、PEO に分岐構造を導入することで、PEO の結晶化を抑制する検討を行った。

1.5 参考文献

- 1) リチウム二次電池の技術革新と将来展望 吉田隆著 株式会社エヌ・ティー・エス
- 2) ポリマーリチウム電池 植谷慶雄著 シーエムシー出版
- 3) リチウムイオン二次電池 芳尾真幸・小沢昭弥著 日刊工業新聞社
- 4) 猪石篤, 化学と教育 66 卷 11 号 pp 536-537 (2018)
- 5) P. V. Wright, *British Polymer Journal*, 7, 319 (1975).
- 6) M. Ahmand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot: "Fast Ion Transport in Solids" P.Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy eds., Elsevier (1979) p 131.
- 7) D. F. Shriver, R. Dupon and M. Stainer, *Journal of Power Sources*, Vol. 9, 383 (1983).
- 8) F. Cupuano, F. Croce and B. Scrosati, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 138, 1918 (1991).
- 9) F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, Vol. 394, 456 (1998).
- 10) G. B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, 1481 (2000).
- 11) B. Scrosati, F. Croce, and L. Persi, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 147, 1718 (2000).
- 12) S. Divekar, S. Patchaiappan, A. B. Samui, B. C. Chakraborty, *Polymer International*, Vol. 56, 900 (2007).
- 13) H. M. J. C. Pitawala, M. A. K. L. Dissanayake, V. A. Seneviratne, B.-E. Mellander, and I. Albinson, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 12, 783 (2008).
- 14) Z. Florjanczyk and W. Wiczonek, *Solid State Phenomena*, Vol. 39, 161 (1994).
- 15) S. Y. An, I. C. Jeong, M-S. Won, E. D. Jeong, and Y-B. Shim, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 39, 1573 (2009).
- 16) P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, and H. R. Allcock, *Solid State Ionics*, Vol. 18, 258 (1986).
- 17) P. G. Hall, G. R. Davies, J. E. McIntyre, I. M. Eard, J. Barmister, and K. M. F. Le Brocq, *Polymer Communications*, Vol. 27, 98 (1986).
- 18) K. Nagapudi, J. Hunt, C. Shepherd, J. Baker, and H. W. Beckham, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 200, 2541 (1999).

第2章 環状ポリエチレングリコールを用いる擬ポリロタキサンの形成と結晶化抑制

2.1 緒言

ロタキサン (rotaxane) とは、環状分子が棒状分子を貫通し、しかも、棒状分子の両末端に嵩高い部位が結合している二つの分子から構成されている分子システムである (図 2.1)。ロタキサンの名前は、ラテン語の *rota* (輪) と *axis* (軸) に由来している。末端に存在する嵩高い置換基のために、糸通しされた環状分子は、その立体障害によって、棒状分子から抜けることができない。すなわち、ロタキサンとは、環状分子と棒状分子との間に共有結合が存在していないにもかかわらず、両者が束縛されている。ロタキサンは、構成分子の相対的な位置関係によって複数の状態を取ることができる分子であるため、単分子スイッチとして分子コンピュータへの応用が期待されている。また、ドラッグデリバリーシステムや分子チューブ、分子筋肉、ゲル、触媒、機能性表面、分子バルブなどへの応用研究もなされている。特に、棒状分子上を環状分子が移動できることに着目した分子シャトルは、分子マシンとして注目され、分子マシンを考案した Jean-Pierre Sauvage と James Fraser Stoddart は、2016 年にノーベル化学賞を受賞した。

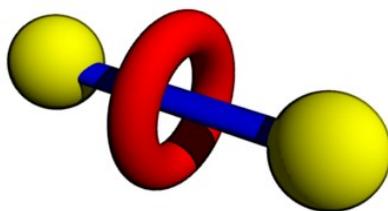


Figure 2.1. Schematic illustration of rotaxane.

鎖末端に嵩高い置換基を有する長い鎖長を有する棒状分子 (直鎖状高分子) に多数の環状分子が糸通しされた分子システムは、ロタキサンが高分子化されたものであり、ポリロタキサン (polyrotaxane) と呼ばれる (図 2.2)。また、この形状から、分子ネックレス (molecular necklace) と呼ばれることもある。このポリロタキサンについては、大阪大学の原田らが、シクロデキストリンとポリエチレングリコールの組み合わせによって、世界で初めて合成に成功したものである。糸通しされた環状分子は直鎖状高分子に沿って動くことができるので、高分子材料として独特な機械的性質を示す。例えば、ロタキサンが有する機械的強度と柔軟

性に着目することで、住友ゴムは、高スピンのかかるゴルフボール（SRIXSON Z-STAR）の表面コート剤として商品化している。

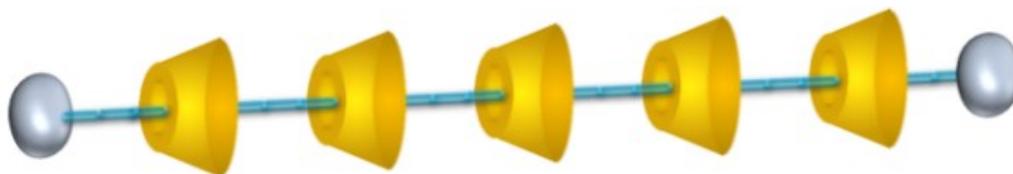


Figure 2.2. Schematic illustration of polyrotaxane.

一方、擬ポリロタキサン（polypseudorotaxane）は、ポリロタキサンの両末端の嵩高い置換基が存在しない分子システムである（図 2.3）。すなわち、ロタキサンの場合は、リングが軸から抜けなくなったものだが、ストッパーとなる嵩高い置換基が存在しない場合は、環状分子が軸に相当する直鎖状高分子から分かれることが可能である。一般に、ポリロタキサンは、環状分子と直鎖状高分子を高濃度で混合し、超音波処理等を行って糸通しさせ、その後、直鎖状高分子の鎖末端を嵩高い置換基を導入することで合成されるので、擬ポリロタキサンはポリロタキサンの中間生成物であると考えられることができる。

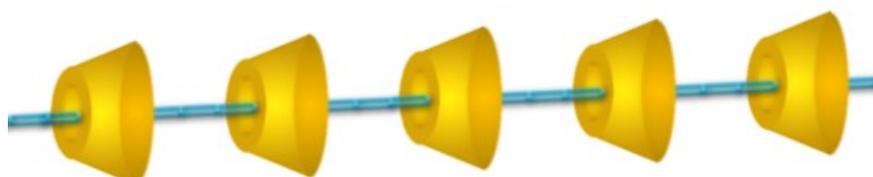


Figure 2.3. Schematic illustration of polypseudopolyrotaxane.

擬ポリロタキサンはポリロタキサンを合成するための前駆体であり、この状態では、環状分子のすり抜けが可能のために、材料として注目されることはなかった。しかし、固体状態の場合は、溶液状態と違って分子の運動性が低下しているので、環状分子が直鎖状分子から抜けにくいと考えられ、材料として興味深い特性を發揮できることが考えられる。しかも、鎖末端に嵩高い官能基を導入する必要がないので、合成工程が少なく、将来、材料として商品化を考えた場合、コスト的に有利である。

そこで、本研究では、直鎖状 PEO に環状 PEG が糸通しされた擬ポリロタキサン構造を形成することで、PEO の低温領域における結晶化を抑制する検討を行った。すなわち、糸通しを利用することで、環状 PEG が PEO の可塑剤として機能することを考えた。環状 PEG は固体であるので、ジグリムなどの液体可塑剤を添加するのと違い、可塑剤の添加による機械的強度の低下の問題を回避することができる。しかも、環状 PEG はその構成成分がオキシエチレン (OCH_2CH_2) であり、イオン伝導性を有しているので、可塑剤自体もイオンキャリアとして機能することが期待される。

2.2 実験

2.2.1 原料

平均分子量が 1,000 (*l*-PEG_{1K})、6,000 (*l*-PEG_{6K}) 及び 20,000 (*l*-PEG_{20K}) の直鎖状ポリエチレングリコールは、和光純薬工業から購入した。水酸化カリウムやジクロロメタンなどの試薬類については、東京化成及び Aldrich から購入した。

2.2.2 装置

核磁気共鳴吸収 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) スペクトルは、日本電子製 JOEL JNM-A500 を用いて測定した。測定試料は重クロロホルムに溶解させ、ケミカルシフト決定のための内部基準物質としてテトラメチルシラン (TMS) を用いた。

分子量及び分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography、GPC) を用いて解析した。装置は、日本分光製 PU-2080 を用い、カラム及び溶媒は、それぞれ、東ソー製 TSK gel G2,500H/G3,000H 及びテトラヒドロフラン (THF) を用い、1.0 mL/min の流速で測定を行った。検出器は示差屈折検出器 JASCO RI-2031 を用いた。

マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析スペクトル (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry、MALDI-TOF MS) は、Shimadzu Kompakt II を用いて測定した。測定モードはリニアモード、加速電圧は 20 KV で測定を行った。具体的な操作手順としては、1 mg の試料を 1 mL の THF に溶解させ、試料溶液を調製した。一方、23 mg のジスラノールを 1 mL の THF に溶解させることでマトリックス溶液を調製した。このようにして調製した試料溶液とマトリックス溶液を同体積で混合し、試料/マトリックス混合溶液を調製した。次に、ヨウ化ナトリウムの THF 溶液 (0.1 mmol/mL) 0.5 μL を

ターゲットプレート上にスポットし、溶媒が揮発してから、試料溶液とマトリックス溶液の混合溶液 0.5 μL をその上にたらし、溶媒が揮発してから測定に用いた。

結晶化温度及び融点は、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) を行うことで評価した。DSC は、測定試料に一定の熱を与えながら、基準物質と試料の温度を測定して、試料の熱物性を温度差として捉え、試料の状態変化による吸熱反応や発熱反応を測定する装置である。高分子材料、有機材料、金属、セラミックの溶融のような単純な熱による状態変化の反応だけでなく、構造の相転移、結晶化などを把握することができる。具体的には、セイコー製 SII EXSTAR6000 示差走査熱量計 DSC6220 を用いて測定を行った。5 mg の試料をアルミパンに計量し、アルゴン雰囲気化、10 K/min の昇温・降温条件で測定を行った。まず、試料を 100 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、次に、-100 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却することによって、発熱ピークとして観測される結晶化温度 (T_c) を測定した。次に、試料を再び 100 $^{\circ}\text{C}$ まで加温することで、吸熱ピークとして観測される融点 (T_m) を測定した。

2.2.3 環状ポリエチレングリコール (c-PEG_{1K}、c-PEG_{6K}) の合成

一例として、c-PEG_{1K} の合成方法を記述する。マグネティックスターラーを備え付けた 300 mL ナスフラスコに、乳鉢で細かくすり潰した水酸化カリウム (KOH) 7.1 g (0.12 mol) と 100 mL のジクロロメタンを入れ、30 $^{\circ}\text{C}$ で激しく攪拌しながら、100 mL のジクロロメタンに 5.0 g (5 mmol) のポリエチレングリコール (PEG、MW=1,000) を溶解させた溶液をメタロールポンプで 70 時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、さらに、96 時間 30 $^{\circ}\text{C}$ で攪拌を続けた。反応終了後、反応混合物を蒸留水で洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒をエバポレータを用いて減圧留去することで粘性白色固体を得た。その粘性液体をトルエンに溶解させ、ヘプタンに注ぐことで、沈殿物として鎖状の高分子量成分を除去した。この操作を 2 回繰り返す、上澄みをエバポレータで濃縮することにより、粘性白色固体として 4.0 g (収率 78%) の c-PEG_{1K} を得た。

2.2.4 擬ポリロタキサンの形成

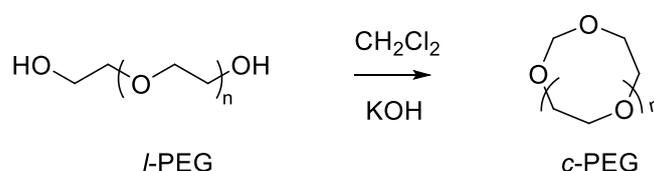
所定量の c-PEG_{1K} と PEG をガラスバイアル瓶に入れ、アセトニトリルを加えて均一な溶液にしてから超音波処理を行った。以下に一例を示す。サンプル瓶に 50 mg の c-PEG_{1K} と 50 mg の l-PEG_{20K} を計り取り、0.5 mL のアセトニトリルを加えて溶解させた。その混合溶液に室温

で1時間超音波処理を行った。その後、室温で溶媒を揮発させ、DSC測定用のサンプルを調製した。

2.3 結果と考察

2.3.1 *c*-PEG_{1K}の構造解析

c-PEG_{1K}及び*c*-PEG_{6K}は、文献記載の方法¹⁾に従って合成した。すなわち、直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG) の両末端に存在する水酸基の反応性を利用し、塩基として水酸化カリウムを用いて、2官能性閉環試薬であるジクロロメタンとの Williamson 縮合を行った。



この反応の場合、副反応として多分子間縮合が起こり、直鎖状の鎖成長生成物が生成する。したがって、メタロールポンプを使ってポリエチレングリコールをゆっくりと滴下し、1:1の縮合反応が優先的に起こるようにした。しかし、分子間縮合を完全に排除することは困難である。そこで、溶解性の差を利用した分別によって、目的の化合物を単離・精製した。すなわち、分子量が2,000を超えるポリエチレングリコールはヘプタンに溶解しないので、反応混合物をいったんポリエチレングリコールの良溶媒であるトルエンに溶解させ、そのトルエン溶液にヘプタンをゆっくりと滴下した。副生成物である高分子量成分の鎖成長成分は沈殿として溶液から沈降するので、遠心分離 (2,500 RPM、10分) を行って上澄みを採取し、減圧下で溶媒を留去することで、ワックス状固体として目的の1:1環化生成物である*c*-PEG_{1K}を単離した。

図2.4に得られた*c*-PEG_{1K}の¹³C NMRスペクトルを示す。比較のために、環化前の直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{1K}) のスペクトルも合わせて示した。環化後は*l*-PEG_{1K}の末端CH₂OHに由来する62 ppmの炭素シグナルが完全に消失し、その代わりに、94 ppmにOCH₂Oに帰属される炭素シグナルが新たに出現しており、アセタール結合 (-O-CH₂-O-) によって閉環された目的の化合物である*c*-PEG_{1K}が生成していることがわかった。

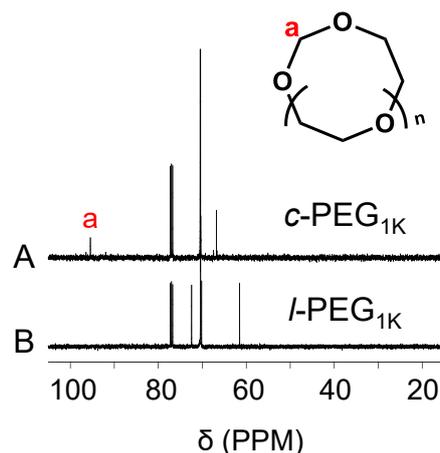


Figure 2.4. ^{13}C NMR spectra of *c*-PEG_{1K} (A) and *l*-PEG_{1K} (B) in CDCl_3 .

また、図 2.5 には、*c*-PEG_{1K} 及び *l*-PEG_{1K} の GPC カーブを示した。得られた生成物は単峰性の曲線を示しており、高分子量成分にピークは存在していない。すなわち、トルエン/ヘプタンによる溶媒分別によって、目的の 1 : 1 反応生成物である *c*-PEG_{1K} が高い純度で単離できたことがわかった。また、*c*-PEG_{1K} 及び *l*-PEG_{1K} のポリスチレン換算の分子量は、それぞれ、1440 及び 870 であった。*c*-PEG_{1K} 及び *l*-PEG_{1K} の分子量の差は、炭素原子 1 個分でわずか 12 であるが、*c*-PEG_{1K} が環状構造をとることで流体力学的体積が減少し、見かけ上分子量が大きく低下することで説明できる。このように、直鎖状高分子と環状高分子が同じ分子量を有していても、GPC による溶出時間が大きく異なり、環状構造をとると見かけ上分子量が 80%程度に減少することはよく知られており²⁾、今回も同様な結果が得られたことがわかった。

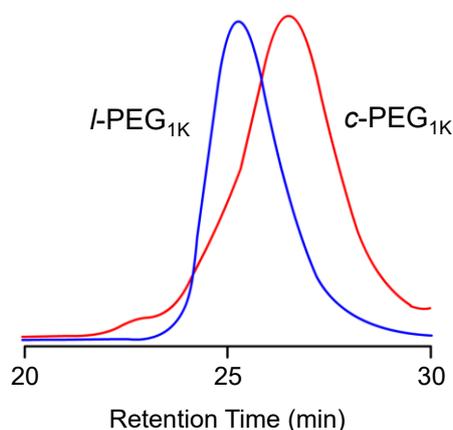


Figure 2.5. DSC curves of *c*-PEG_{1K} (red line) and *l*-PEG_{1K} (blue line).

最後に、比較的分子量が小さく、また、分子量分布が狭い合成高分子の構造決定に有効な MALDI-TOF MS 分析を行った。MALDI 法とは、大過剰のマトリックス試薬中に試料を均一に分散させ、表面に紫外光である窒素レーザー光（波長：337nm）をパルス照射することにより、試料をイオン化する方法である。レーザーを直接試料に照射すると熱による分解などが起こるが、マトリックスを介して試料にレーザーを照射しイオン化することで、熱に不安定な試料においても分解せずに測定が可能となる。さらに、MALDI 法で生成したイオンは、飛行時間型質量分析（TOF/MS）において分離、検出される。イオンの質量により飛行時間が異なることを利用して、重いイオンほど遅く飛行し長い時間で検出器にたどりつく。すなわち、生成したイオンの質量電荷比 m/z の違いにより飛行時間が異なることを利用して質量分析を行うことができる。この方法では、だいたいの分子量しかわからない GPC と比べて、小数点以下二桁程度までの正確な分子量を求めることができるので、高分子の末端構造に関する知見が得られるという点で有用な分析手法である。c-PEG_{1K} のスペクトルを図 2.6 に示す。ピーク 1 本がそれぞれの重合度を有する c-PEG_{1K} に相当する。例えば、1198.4 Da のピークは $n = 25$ の c-PEG_{1K} に帰属されるピークであり、ナトリウムカチオン (Na⁺) が付加した状態でイオン化している。観測された分子量と c-PEG_{1K} の構造から計算された分子量が完全に一致することより、目的の c-PEG_{1K} が高純度で得られたことを確認することができた。

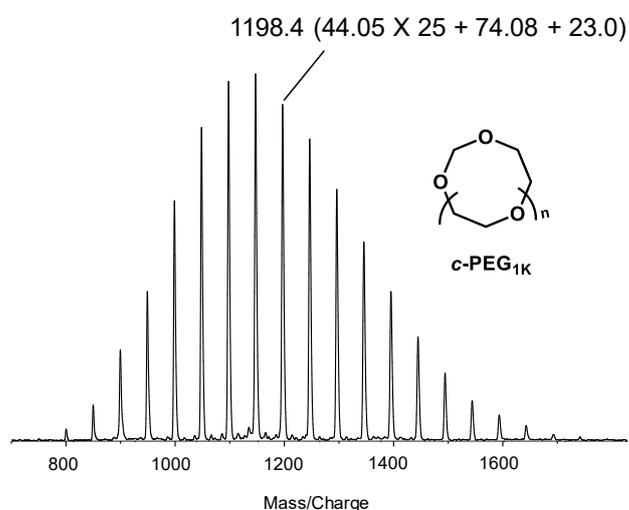


Figure 2.6. MALDI-TOF MS of c-PEG_{1K}.

2.3.2 超音波処理を行う反応溶媒の検討

超音波処理は、しばしば、シクロデキストリンを直鎖状高分子に糸通しさせ、ポリロタキサンを形成するとき用いられる^{3,4)}。しかし、ポリエチレンオキシドは水中における超音波処理によって鎖の切断に由来する分解が起こることが報告されている⁵⁻⁹⁾。そこで、平均分子量が2,000のポリエチレングリコール (*l*-PEG_{20K}) を用いて、超音波処理が分子量に与える影響を調べることにした。通常、分子量はGPCによって評価するのが最も正確であるが、ポリエチレングリコールの場合、分子量が数千を超えるとGPCの溶媒であるTHFに溶解しなくなる。そこで、ポリエチレングリコールの融点が鎖長に依存することに注目し、DSCによって解析することにした。すなわち、ポリエチレングリコールは、高分子量体の場合は60°C以上に融点が観測されるのに対し、分子量が小さくなるにつれ融点が低下し、分子量が数百になると室温では液体となる。

そこで、80 mgの*l*-PEG_{20K}と20 mgの*l*-PEG_{1K}を2 mLのジクロロメタン (CH₂Cl₂) あるいはアセトニトリル (CH₃CN) に溶解させ、超音波処理を行ってから溶媒を減圧留去し、DSCを測定した。得られたDSC曲線の一例を図2.7に示す。30°C付近の吸熱ピークは*l*-PEG_{1K}の融点、60°C付近の吸熱ピークは*l*-PEG_{20K}の融点である。溶媒としてジクロロメタンを使用した場合、超音波処理を行うことで融点が低下していることがわかる。これは、超音波処理中に鎖の切断が起こり、分子鎖が短くなったために、融点の低下が観測されたと考えられる(図2.7a)。一方、アセトニトリル中で超音波処理を行った場合は、融点に変化が観測されなかった(図2.7b)。

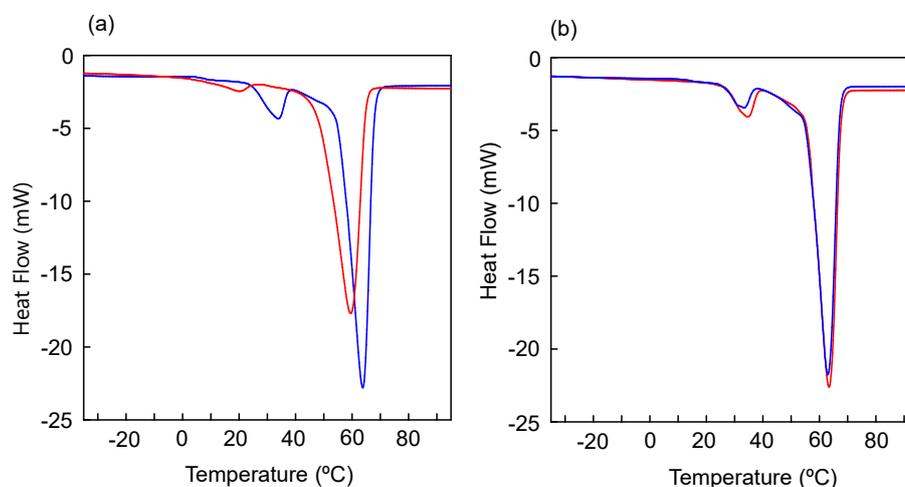


Figure 2.7. DSC thermographs of mixtures of *l*-PEG_{1K} and *l*-PEG_{20K} before (blue line) and after (red line) ultrasonication treatment for 1 h in dichloromethane (a) and acetonitrile (b).

超音波の影響をより詳細に検討するために、超音波照射時間による変化についても調べた。ジクロロメタンまたはアセトニトリルを溶媒とし、それぞれ、超音波照射時間を 15 分、30 分、1 時間としたサンプルを作製し、DSC 測定を行った。*c*-PEG_{1K} の添加量はすべて 20wt% とした。また、比較のために同条件で *c*-PEG_{1K} の代わりに *l*-PEG_{1K} を添加した試料も調製した。表 2.1 に試料調製条件と DSC から求められた融点 (T_m) を示す。ジクロロメタン中における超音波処理の場合、超音波処理の時間が長くなるにつれ融点が低下しており、超音波の照射時間が長いほど鎖切断が顕著になることがわかった。一方、アセトニトリル中における超音波処理の場合、*l*-PEG_{1K} と *l*-PEG_{20K} のいずれにおいても融点の低下は観測されなかった。したがって、アセトニトリル中で超音波処理を行えば、ポリエチレングリコールの鎖を分解することなく、糸通しを推進することができることがわかった。

Table 2.1 Sample preparation and T_m s

run	<i>l</i> -PEG _{20K} , mg	PEG _{1K} , form	mg	solvent, mL	time, min	T_m , °C
1	80	<i>c</i> -	20	CH ₂ Cl ₂	15	30.3, 61.8
2		<i>l</i> -				33.9, 63.8
3		<i>c</i> -			30	30.9, 61.7
4		<i>l</i> -				28.9, 62.3
5		<i>c</i> -			60	14.7, 57.6
6		<i>l</i> -				20.2, 59.6
7		<i>c</i> -		CH ₃ CN	15	31.9, 62.6
8		<i>l</i> -				33.4, 63.0
9		<i>c</i> -			30	31.6, 62.8
10		<i>l</i> -				34.8, 63.7
11		<i>c</i> -			60	32.7, 63.6
12		<i>l</i> -				34.7, 63.4

2.3.3 *l*-PEG_{1K}/*c*-PEG_{1K}系

最初に、平均分子量が 1,000 の直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{1K}) 同じく平均分子量が 1,000 の環状ポリエチレングリコール (*c*-PEG_{1K}) の混合物について、超音波処理を行った後の DSC を測定した。結果を図 2.8 に示す。比較のために、*l*-PEG_{1K} 及び *c*-PEG_{1K} の DSC 測定結果も合わせて示した。

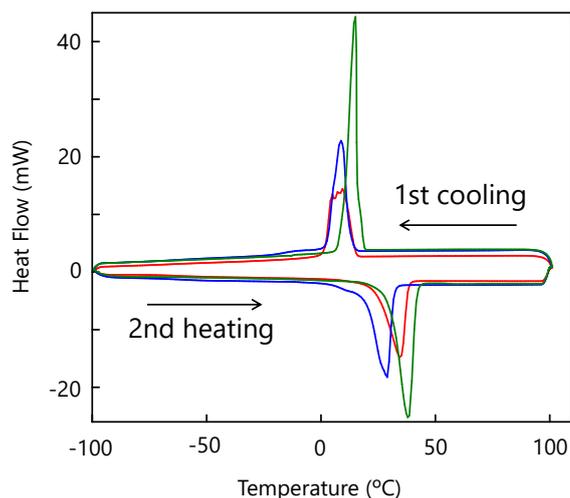


Figure 2.8. DSC thermograms of *l*-PEG_{1K} (green line), *c*-PEG_{1K} (blue line), and *l*-PEG_{1K}/*c*-PEG_{1K} system (red line).

l-PEG_{1K} 及び *c*-PEG_{1K} の融点 (T_m) は、それぞれ、37.9 °C 及び 29.0 °C であった。また、*l*-PEG_{1K} 及び *c*-PEG_{1K} の結晶化温度 (T_c) は、それぞれ、15.1 °C 及び 8.7 °C であった。すなわち、融点及び結晶化温度のいずれも、同じ分子量ならば環状体の方が低い値であった。鎖の幾何学的形態 (Chain Topology) が結晶化挙動に与える影響については、研究者の間で議論が続いている¹⁰⁻¹³⁾。現在のところ、明確な結論がでるまでには至っていないものの、Li らは、ポリ(ϵ カプロラクトン) の結晶化温度が、同じ分子量のポリマー同士で比べた場合、環状体の方が低くなることを報告している¹¹⁾。また、Yu らは、アセタール結合で閉環された分子量の小さいポリエチレングリコールの融点が、対応する直鎖状ポリエチレングリコールと比べて低下したことを見出している¹²⁾。これらの報告と今回の実験で得られた結果は一致した。環状体には自由鎖末端がないので、鎖の運動性に制約があり、結晶化しにくかったのではないかと推測される。

また、今回の実験では、等量の *l*-PEG_{1K} と *c*-PEG_{1K} の混合アセトニトリル溶液に超音波を照射し、その後に溶媒を留去してから DSC を測定したが、結晶化温度には顕著な低下が認められず、また、融点も両者の中間の位置に幅広く観測された。すなわち、糸通しによってもたらされるような特別な効果はなく、単純な混合による融点降下が観測されたただけであった。これは、ポリエチレングリコールの鎖長が、直鎖状体も環状体も 1,000 と短いために、たとえば、糸通しが起こったとしてもその状態は安定ではなく、容易にすり抜けが起こることで説明することができる (図 2.9)。

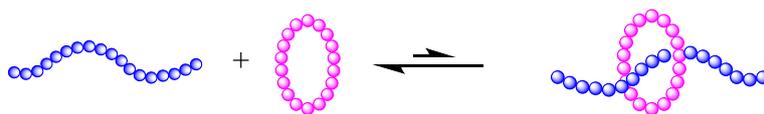


Figure 2.9. Mixture of *l*-PEG_{1K} and *c*-PEG_{1K}.

2.3.4 *l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K}系

次に、平均分子量が 20,000 とより鎖長の長い直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{20K}) を用いて、*c*-PEG_{1K} の添加効果を調べた。比較のために、*c*-PEG_{1K} の代わりに、同じ分子量を有する直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{1K}) の添加効果についても調べた。DSC 測定結果を図 2.10 に示す。結晶化温度 (T_c) は、*l*-PEG_{20K} が 40.7 °C であるのに対し、*c*-PEG_{1K} を添加したものは 17.4 °C、*l*-PEG_{1K} を添加したものは、34.1 °C であった。*l*-PEG_{20K} 単体と比較し、*c*-PEG_{1K} を添加した場合と *l*-PEG_{1K} を添加した場合の両方において、ともに結晶化温度の低下がみられた。特に、*c*-PEG_{1K} を添加したものは、*l*-PEG_{1K} を添加したものよりも、さらに結晶化温度が約 17 °C 低下していることが観測された。この *c*-PEG_{1K} 添加による大きな結晶化温度の低下は、低分子量の PEG を添加した可塑化効果だけでなく、糸通しによる擬ロタキサンの形成によって *l*-PEG_{20K} の結晶化が抑制される幾何学的な構造変化に起因するものと考えられる。

また、融点 (T_m) について調べてみると、*l*-PEG_{20K} の融点が 64.4 °C であるのに対し、*c*-PEG_{1K} を添加したものが 56.0 °C、*l*-PEG_{1K} を添加したものは、32.1 °C 及び 57.9 °C の 2 つの吸熱ピークが観測された。*l*-PEG_{1K} を添加した系で観測された 2 つの吸熱ピークは、32.1 °C の吸熱ピークが *l*-PEG_{1K}、57.9 °C の吸熱ピークが *l*-PEG_{20K} に由来する融点に相当するものと考えられる。一方、*c*-PEG_{1K} を添加した系では、56.0 °C に *l*-PEG_{20K} に由来する吸熱ピークが観測されたが、*c*-PEG_{1K} 単体の融点である 29 °C 付近で観測される吸熱ピークは観測されなかった。これは、*c*-PEG_{1K} が単体で存在しておらず、ほとんどの *c*-PEG_{1K} が擬ロタキサンの形成に参加し、*l*-PEG_{20K} 主鎖に糸通しされた状態で存在していることを示唆している (図 2.11)。

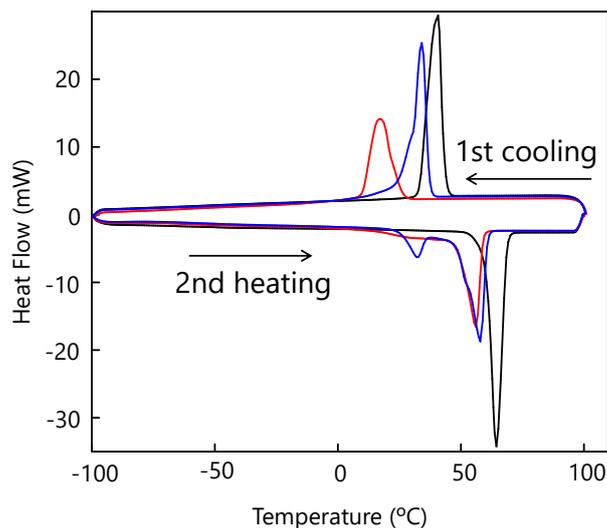


Figure 2.10. DSC thermograms of *l*-PEG_{20K} (black line), *l*-PEG_{20K}/*l*-PEG_{1K} system (blue line), and *l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} system (red line).

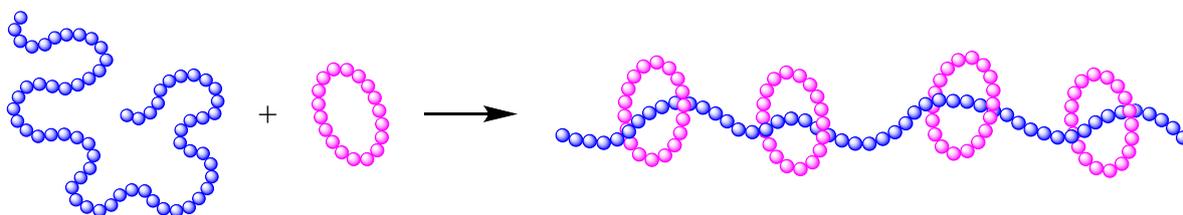


Figure 2.11. Schematic illustration of polypseudorotaxane formation between *l*-PEG_{20K} and *c*-PEG_{1K}.

2.3.5 *c*-PEG_{6K}/*c*-PEG_{1K}系

2.3.4 では、環状ポリエチレングリコールを添加することで、直鎖状ポリエチレングリコールを添加した場合と比べてより顕著に結晶化が抑制できることが明らかとなった。この原因として、糸通しによって形成された擬ポリロタキサンの影響が示唆された。直鎖状ポリエチレングリコールと環状ポリエチレングリコールとの間の擬ポリロタキサンの形成を裏づけるための更なる実験として、環状ポリエチレングリコール同士の混合実験を行うことにした。すなわち、環状ポリエチレングリコールには、鎖末端が存在しないので、原理的に糸通しが不可能である（図 2.12）。

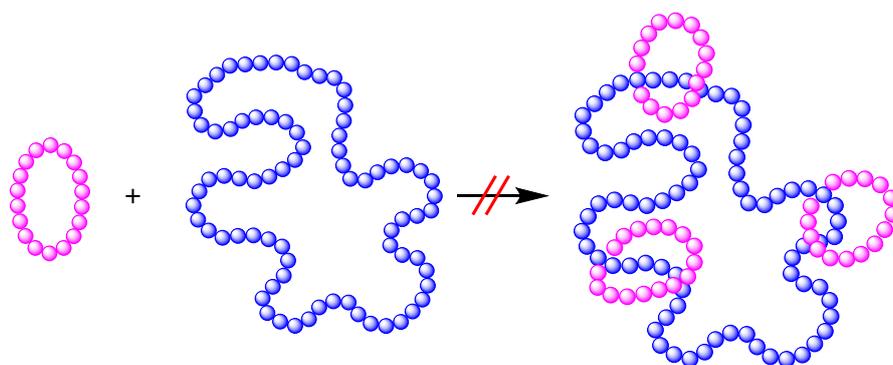


Figure 2.12. Effect of cyclic polyethylene glycol.

平均分子量が 6,000 の環状ポリエチレングリコール (*c*-PEG_{6K}) と同重量の *c*-PEG_{1K} をアセトニトリルに溶解させ、超音波処理を行ってから溶媒を留去することで試料を作製した。比較のために、平均分子量が 6,000 の直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{6K}) と同重量の *c*-PEG_{1K} を用いて同様の操作を行い、糸通し可能な試料も調製した。DSC の結果を図 2.13 に示す。*c*-PEG_{6K} と *c*-PEG_{1K} を混合した環状ポリエチレングリコール同士の混合系については、混合後の結晶化温度の低下は 12.4 °C であった。また、昇温時の吸熱ピークにおいては、*c*-PEG_{6K} の融点ピークに加えて、*c*-PEG_{1K} の融点ピークが観測された。この 2 つの融点のピークの存在は、環状ポリエチレングリコール同士の混合では、糸通しが起こらず、擬ポリロタキサン構造が形成されていないことで説明できる。一方、*l*-PEG_{6K} と *c*-PEG_{1K} を混合した系では、結晶化温度が 20.8 °C と環状ポリエチレングリコール同士の混合系と比較して大きく低下した。さらに、昇温時の吸熱ピークからは、*c*-PEG_{1K} に由来する融点ピークも完全に消失したことが観測された。これは、*l*-PEG_{6K} と *c*-PEG_{1K} を混合した系では、直鎖状ポリエチレングリコールが環状ポリエチレングリコールによって糸通しされることが可能であり、その結果として生じた擬ポリロタキサン構造によって、結晶化が抑制されたためと考えられる。

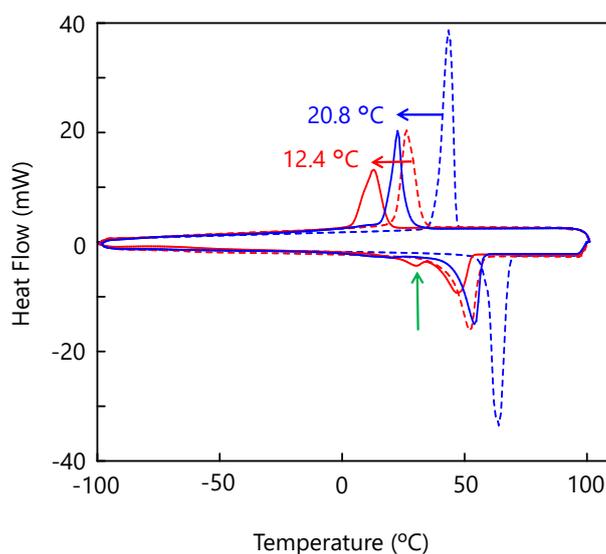


Figure 2.13. DSC thermograms of *l*-PEG_{6K} (blue dashed line), *l*-PEG_{6K}/*c*-PEG_{1K} system (blue solid line), *c*-PEG_{6K} (red dashed line), and *c*-PEG_{6K}/*c*-PEG_{1K} system (red solid line).

2.3.6 超音波の効果

次に、直鎖状ポリエチレングリコールと環状ポリエチレングリコールの混合系の糸通しによる擬ポリロタキサンの形成に与える超音波処理の影響を調べた。具体的には、平均分子量が 20,000 の *l*-PEG_{20K} と *c*-PEG_{1K} の系について調べた。すなわち、両者を 1 : 1 の重量比でアセトニトリルに溶解させ、超音波処理を 1 時間行ったものと、超音波処理を行わなかったものについて DSC を比較した。その結果を図 2.14 に示す。超音波処理を行った場合には、結晶化温度 (T_c) は、17.4 °C、融点 (T_m) は 56.0 °C に観測され、いずれも観測されたピークは一つだけであった。これは、超音波処理を行った場合、*c*-PEG_{1K} と *l*-PEG_{20K} は各々が独立して存在しているのではなく、糸通しにより擬ロタキサンが形成された状態となっていることを示唆している。一方、超音波処理を行わなかった場合、 T_m は 27.3 °C と 59.7 °C に 2 つの吸熱ピークとして観測された。これは、それぞれ、*c*-PEG_{1K} 単体及び *l*-PEG_{20K} 単体に由来するものと考えられる。また、 T_c については、9.7 °C、16.3 °C 及び 27.5 °C の 3 つの発熱ピークが観測された。これらは、それぞれ、*c*-PEG_{1K} 単体、擬ポリロタキサン及び *l*-PEG_{20K} 単体の結晶化温度に由来するものと考えられる。この融点と結晶化温度の結果から、超音波処理を行わなかったサンプル中では、一部で糸通しによる擬ロタキサンが形成しているものの、大半の *c*-PEG_{1K} と *l*-PEG_{20K} は糸通しによって拘束された擬ポリロタキサンではなく、それぞれが独立した状態で存在していると考えられる。これらの結果から、超音波処理は、環状ポリエ

チレングリコールの内孔中に直鎖状ポリエチレングリコールを糸通しさせ、擬ポリロタキサンを形成させるための促進効果があるものと考えられる。

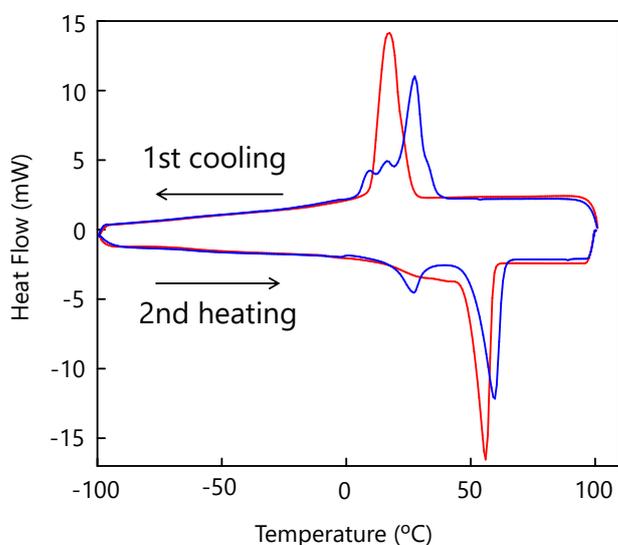


Figure 2.14. DSC thermograms of *l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} system with (red line) and without (blue line) ultrasonication treatment.

2.3.7 擬ポリロタキサンの形成が溶解性へ与える影響

直鎖状ポリエチレングリコールと環状ポリエチレングリコールとの間で糸通しによる擬ロタキサンが形成されていた場合、擬ロタキサン形成の効果として、分子間の相互作用が阻害されるので、溶解性が向上すると考えられる。そこで、擬ポリロタキサンの形成を裏づける新たな実験事実を得るために、溶解性の検討を行った。

擬ポリロタキサン構造を有するサンプルは、平均分子量 20,000 の直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{20K}) に *c*-PEG_{1K} を添加し、アセトニトリルに溶解させてから超音波処理を行った。その後、溶媒を揮発させることで調製した。また、比較用として、*c*-PEG_{1K} の代わりに同じ分子量を有する直鎖状のポリエチレングリコール (*l*-PEG_{1K}) を添加し、同様の処理を行った。この場合は、糸通しが起こらないので、*l*-PEG_{20K} と *l*-PEG_{1K} の混合物、すなわち、分子量の異なる二つの直鎖状 PEG のブレンドに相当する。

アセトニトリルを揮発させた後のサンプル瓶の様子を図 2.15 に示した。*l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} 系の場合は、サンプル瓶の底部にのみポリマーが析出していたのに対し (A)、*l*-PEG_{20K}/*l*-PEG_{1K} の場合は、器壁の上部にもポリマーが析出していた (B)。PEG は、分子量が大きくなると溶

媒に溶解しにくくなるので、器壁の上部、すなわち、揮発の初期段階で析出したのは、より高分子量の大きい *l*-PEG_{20K} であると推測される。*l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} 系の場合にサンプル瓶の底部にだけポリマーが析出した現象は、長鎖の *l*-PEG_{20K} が擬ポリロタキサン構造をとったために、アセトニトリルへの溶解性が向上したと説明することができる。

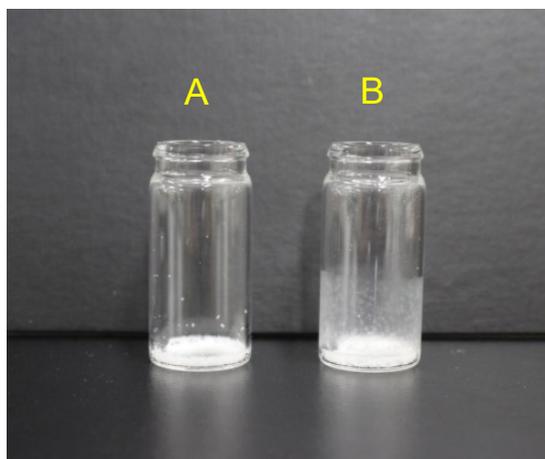


Figure 2.15. Pictures of resulting materials of (A) *l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} system and (B) *l*-PEG_{20K}/*l*-PEG_{1K} system after evaporation of acetonitrile.

さらに、図 2.15 の状態のサンプル瓶に 2 mL のジオキサンを添加した。その様子を図 2.16 に示す。高極性で本来水溶性のポリエチレングリコールは、その分子量が 1,000 程度よりも小さくなければ、テトラヒドロフランやジオキサンなどの中程度の極性を有する有機溶媒に溶解しない。図 2.16 から明らかなように、*l*-PEG_{20K}/*l*-PEG_{1K} の場合は、ポリマーが溶解せず、不溶部として残っていた (B)。一方、*l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} 系の場合はジオキサンを加えると全て溶解し、均一な溶液となった (A)。以上の溶解性に関する実験結果から、*l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} 系の場合は、分子量の異なるポリエチレングリコールの単純な混合物とは明らかに挙動が異なり、擬ポリロタキサンを形成していることを考慮することで説明可能である。すなわち、以上の実験から得られた知見は、*l*-PEG_{20K} と *c*-PEG_{1K} から構成される擬ポリロタキサンの形成を示す実験結果であると結論できる。

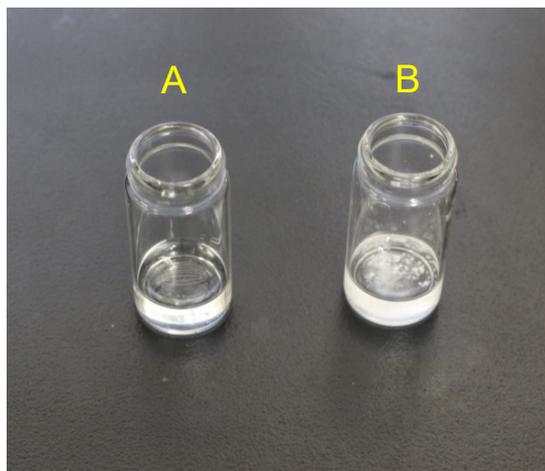


Figure 2.16. Pictures of the samples of (A) *l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} system and (B) *l*-PEG_{20K}/*l*-PEG_{1K} system after adding 1,4-dioxane.

2.3.8 *c*-PEG_{1K}の添加量の影響

平均分子量が 200,000 の直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{20K}) に環状ポリエチレングリコール *c*-PEG_{1K} を加えた系において、*c*-PEG_{1K} の添加量が結晶化抑制に与える影響を調べた。比較として、直鎖状ポリエチレングリコール *l*-PEG_{20K} に直鎖状ポリエチレングリコール *l*-PEG_{1K} を添加した系についても同様な実験を行った。*c*-PEG_{1K} 及び *l*-PEG_{1K} の添加量と結晶化温度 (T_c) の関係を図 2.17 に示す。いずれの場合も、短い PEG セグメントの含有量を増加させることで T_c 値が減少しているが、*l*-PEG_{1K} よりも *c*-PEG_{1K} を添加した場合の方が、顕著な T_c 値の減少が観測された。また、*l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} 系と *l*-PEG_{20K}/*l*-PEG_{1K} 系において、同量の低分子量成分 (*c*-PEG_{1K} もしくは *l*-PEG_{1K}) が含まれているときの T_c 値の差は、PEG_{1K} の含有量が 20wt% 以上になると顕著になった。したがって、結晶化抑制のための *c*-PEG_{1K} の添加量は 20wt% で十分であることがわかった。

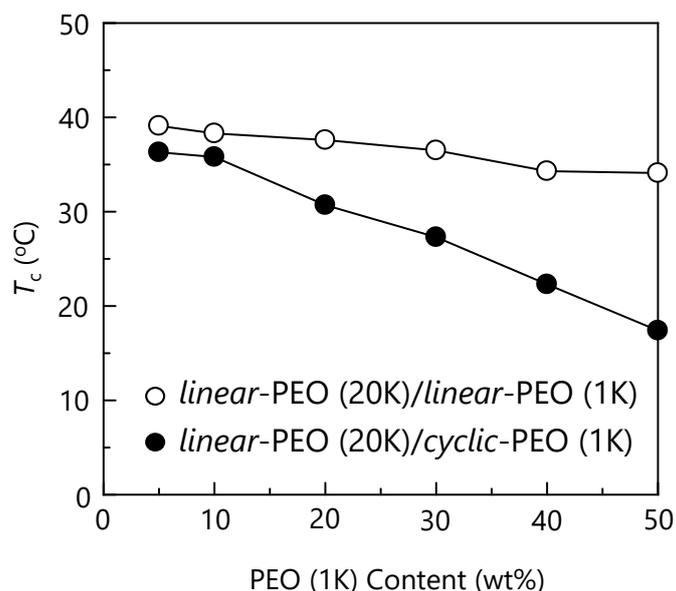


Figure 2.17. T_c values of *l*-PEG_{20K}/*c*-PEG_{1K} system (closed circle) and *l*-PEG_{20K}/*l*-PEG_{1K} system (open circle).

2.4 結論

本章では、環状 PEO を可塑剤として用いる PEO の新しい結晶化抑制に関する検討を行った。すなわち、平均分子量 1,000 の環状 PEO を合成し、直鎖状 PEO と混合・超音波処理を行うことで、糸通しされた擬ロタキサンを形成させ、その熱的性質を調べることで環状 PEO が結晶化抑制剤として機能するかどうかを調査した。

最初に超音波処理を行う溶媒の影響を調べた。その結果、ポリエチレングリコールのジクロロメタン溶液に超音波処理を行うことで、鎖の切断が起こることがわかった。一方、アセトニトリルに溶解させた場合は、超音波による鎖の分解は観測されなかった。そこで、糸通しを推進するための超音波は、アセトニトリル中で行うことにした。

まず、分子量 20,000 の直鎖状 PEO と環状 PEO を少量のアセトニトリルに溶解させ、1 時間の超音波照射を行った。溶媒を留去して得られた PEO 混合物の DSC を測定したところ、環状 PEO の融点が完全に消失し、また、直鎖状 PEO の結晶化温度が大きく低下した。環状 PEO の代わりに、同じ分子量 1,000 を有する直鎖状 PEO を添加して同様な実験を行ったところ、そのような大きな結晶化の抑制は観測されなかった。すなわち、超音波処理過程で環状 PEO が直鎖状 PEO と糸通しを行い、結果として擬ポリロタキサンが形成されたことで結晶化が抑制されたと考えられる。分子量の小さい直鎖状 PEG (MW = 1,000) を用いた場合、環

のすり抜けが容易で安定な擬ロタキサンを形成することができなかつたために、結晶化抑制の効果は顕著なものではなかつた。溶媒にジクロロメタンを用いた場合は、超音波照射の時間を増やすことで、高分子鎖の剪断による影響で融点が低下するという結果が得られた。

2.5 参考文献

- 1) G.-E. Yu, P. Sinnathamby, C. Price, and C. Booth, *Chemical Communications*, 31 (1996).
- 2) J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, Vol. 16, 843 (1983).
- 3) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, Vol. 26, 5698 (1993).
- 4) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 116, 3191 (1994).
- 5) A. Henglein and M. Gutierrez, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, 3705 (1988).
- 6) F. Kanwal and R. A. Pethrick, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 84, 1 (2004).
- 7) S. P. Vijayalakshmi and G. Madras, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 84, 341 (2004).
- 8) S. P. Vijayalakshmi and G. Madras, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90, 116 (2005).
- 9) M. Duval and E. Gross, *Macromolecules*, Vol. 46, 4972 (2013).
- 10) H. Li, R. Jérôme and P. Lecomte, *Polymer*, Vol. 47, 8406 (2006).
- 11) G.-E. Yu, T. Sun, Z.-G. Yan, C. Price, C. Booth, J. Cook, A. J. Ryan, and K. Viras, *Polymer*, Vol. 38, 35 (1997).
- 12) K. Schäler, E. Ostas, K. Schröter, T. Thurn-Albrecht, W. H. Binder, and K. Saalwächter, *Macromolecules*, Vol. 44, 2743 (2011).
- 13) C.-U. Lee, A. Li, K. Ghale, and D. Zhang, *Macromolecules*, Vol. 46, 8213 (2013).

第3章 環状ポリエチレングリコールとポリエチレンオキシドから成る擬ポリロタキサンの高分子固体電解質への応用

3.1 緒言

第2章で記述したように、*c*-PEG_{1K}と分子量が2万程度までのPEGならば、それらのアセトニトリル溶液に超音波処理を行うことで糸通しが起こり、擬ポリロタキサンが形成することがわかった。特に、同じ分子量を有する鎖状 *l*-PEG_{1K}を添加したときと比べて、明らかに大きな結晶性の低下は、擬ポリロタキサンの形成を考慮することで合理的に説明することができる。そこで、本章では、環状及び直鎖状PEOから成る擬ポリロタキサンにリチウム塩を複合化させ、得られた固体電解質のイオン伝導度を調べることにした。

3.2 実験

3.2.1 原料

平均分子量が60万のポリエチレンオキシド (PEO_{600K}) は和光純薬より購入した。リチウム塩のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) はAldichより購入した。アセトニトリルは東京化成より購入した。

3.2.2 PEO_{600K}と*c*-PEG_{1K}から成る擬ポリロタキサン形成の調査

ガラスバイアル瓶に50 mgの*c*-PEG_{1K}と50 mgのPEO_{600K}を計り取り、0.5 mLのアセトニトリルを加えて溶解させた。その混合溶液に室温で1時間超音波処理を行った。その後、室温で溶媒を揮発させ、DSC測定用のサンプルを調製した。また、比較のために、50 mgの*l*-PEG_{1K}と50 mgのPEO_{600K}を用いて同様な実験を行い、DSC測定用のサンプルを調製した。

3.2.3 固体電解質の調製

サンプル瓶にPEO_{600K}と*c*-PEG_{1K}をそれぞれ0.4 gずつ量りとり、2 mLのアセトニトリルを加えて溶解後、1時間の超音波処理を行った。その後、室温で溶媒を揮発させた後、ドライボックス内にサンプル入れ、所定量のLiTFSIとアセトニトリルを加え、24時間攪拌した。その後、サンプル瓶の内容物を直径が5 cmのテフロンシャーレに注ぎ、乾燥炉で80 °C、24

時間乾燥させた。室温になるまで放冷した後、乾燥炉から取り出し、フィルム状の電解質をポンチでくり抜いて、直径 6 mm のイオン伝導度測定用サンプルを作製した。

3.2.4 固体電解質の熱的安定性調査

調製した固体電解質の熱安定性を調査するため、熱重量分析 (thermal gravimetric analysis、TGA) を行った。TGA は、試料を一定の速度で加熱・冷却した場合、あるいは一定の温度で保持した場合の試料の重量変化を測定する手法で、蒸発、分解、酸化、還元、吸着等の重量変化を伴う化学的、物理的変化の測定に用いられる。本実験では、分解に基づく試料の重量現象から、固体電解質の熱的安定性を評価するために TGA の重量減少を測定した。TGA の測定は、昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で窒素気流下、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲で測定を行い、分解温度は 5%重量損失温度 ($T_{d5\%}$) から算出した。

3.2.5 イオン伝導度測定

UFO 型セル (図 3.1) に 6.0 mm の穴を開けたスペーサーを置き、スペーサーの穴の中に 3.2.2 で作製した電解質をセットし、上からステンレス電極で挟むことでセルを作製した。

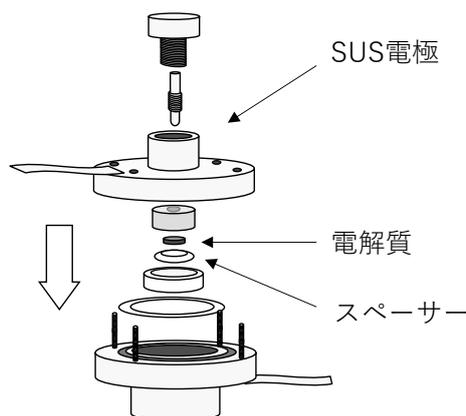


Figure 3.1. Structure of UFO Cell for ionic conductivity measurement.

作製したセルを複素交流インピーダンス測定装置に銅線を用いて接続し、その抵抗値を測定した。測定はセルを $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温槽に一晩静置し、電解質と電極を十分になじませた後、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ずつ温度を下げ、各温度で 30 分保持した後に行った。

イオン導電率 σ (S/cm) は次のように定義される。

$$\sigma = C/R \quad (C = L/S)$$

ここで、 L は試料の厚さ、 S はその面積、 R は抵抗を示す。測定されたデータは、Cole-Cole プロットによって示される (図 3.2)。一つ目の半円は電解質のバルク抵抗を示し、 Z' 軸と交わる点をバルク抵抗として用い、イオン導電率を求めた。

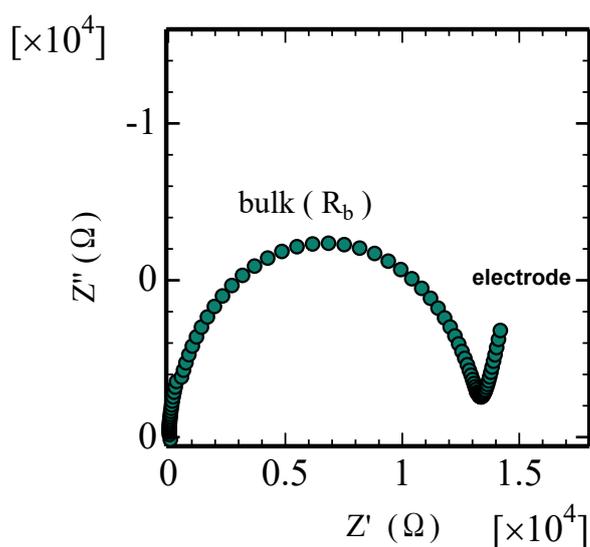


Figure 3.2. Cole-Cole plot.

3.3 結果と考察

3.3.1 PEO_{600K} との擬ポリロタキサン形成の調査

まず最初に、分子量が 60 万のポリエチレンオキシド (PEO_{600K}) と *c*-PEG_{1K} の濃厚アセトニトリルに超音波処理を行い、擬ポリロタキサンの形成に起因する結晶化の抑制が実現できるか否かについて検証することにした。通常、最も良く研究されている PEO 系固体電解質の場合、分子量が数万程度までの PEG (末端に存在する水酸基の寄与が無視できないので、PEO と同じ繰り返し単位、CH₂CH₂O、から構成されている高分子であるにも関わらず PEG と呼ばれる) ではなく、数十万以上の分子量を有する PEO が用いられる。このように、分子量が大

きい場合、すなわち、鎖長が長い場合は、糸通しに必要な末端の数が少なくなるので、確率的な糸通しにとって不利である。そこで、PEO_{600K}に対して、1:1の重量比で*c*-PEG_{1K}を添加したサンプルを調製した。また、比較のために、*c*-PEG_{1K}の代わりに*l*-PEG_{1K}を添加したサンプルも作製した。

DSCの結果を図3.3に示す。PEO_{600K}に*c*-PEG_{1K}を添加した系では、PEO_{600K}に比べて19°Cの結晶化温度低下が観測された。また、*l*-PEG_{1K}を添加した系と比べても結晶化温度が8°C低下した。このことから、分子量が600,000のPEOにおいても、擬ポリロタキサンの形成によって、結晶化が抑制されたことが示唆された。さらに、*l*-PEG_{1K}を添加した系では、33.9°Cに単体*l*-PEG_{1K}の融点に由来するものと思われる吸熱ピークをはっきりと観測されるが、*c*-PEG_{1K}を添加した場合には、*c*-PEG_{1K}単体の融点が全く観測されなかった。このことから、*c*-PEG_{1K}の多くがPEOの糸通しに関与したものと考えられる。

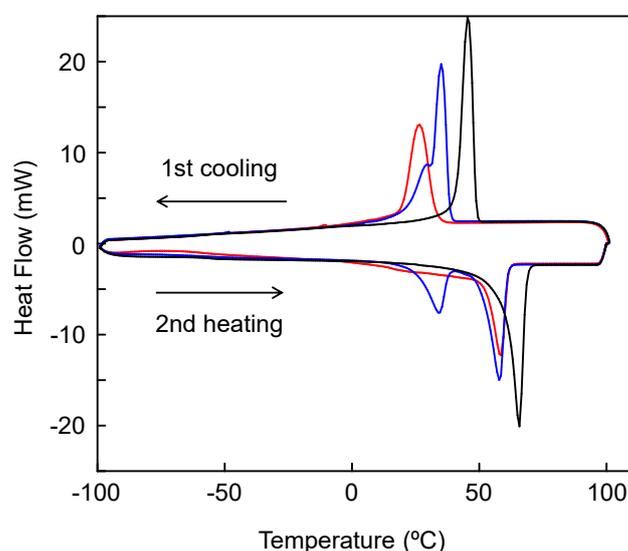


Figure 3.3. DSC thermograms of PEO_{600K} (black), PEO_{600K}/*l*-PEG_{1K} (blue), and PEO_{600K}/*c*-PEG_{1K} (red).

3.3.2 固体電解質の調製

1時間の超音波処理を行った PEO_{600K}/*c*-PEG_{1K} と PEO_{600K}/*l*-PEG_{1K} のアセトニトリル溶液に、リチウム塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) を LiTFSI のモル数 ([Li]) に対し、PEO の繰り返し単位中のモル数 ([O]) が [O]/[Li] = 32/1 及び 12/1 となる様に混合し、Li 塩濃度の異なる 2 種類の高分子電解質を調製した。また、比較のために、

c-PEG_{1K}を加えずに PEO_{600K}とリチウム塩から成る電解質と *c*-PEG_{1K}の代わりに *l*-PEG_{1K}を用いた電解質も調製した。電解質の調製に用いた条件を表 3.1 に示す。ここで、EO mmol は、ポリマー中の繰り返し単位 (CH₂CH₂O) のモル数を示している。いずれの場合も、白色のフィルムもしくは固体として電解質を得ることができた。ただし、[O]/[Li]比が 12/1 とリチウム塩濃度が高い場合、*c*-PEG_{1K}を添加した場合も *l*-PEG_{1K}を添加した場合も粘性のある柔らかい固体であった。このことから、リチウム塩濃度が高い場合に、リチウム塩による可塑化効果が顕著になることが示唆された。

Table 3.1 Preparation conditions of polymer electrolytes

run	PEO _{600K} , g (EO mmol)	<i>c</i> -PEG _{1K} , g (EO mmol)	<i>l</i> -PEG _{1K} , g (EO mmol)	LiTFSI, g (mmol)	[O]/[Li]	appearance
1	0.8 (18.2)	-	-	0.2 (0.6)	32/1	white film
2	0.8 (18.2)	-	-	0.4 (1.5)	12/1	white film
3	0.4 (9.1)	0.4 (9.1)	-	0.2 (0.6)	32/1	white solid
4	0.4 (9.1)	0.4 (9.1)	-	0.4 (1.5)	12/1	viscus solid
5	0.4 (9.1)	-	0.4 (9.1)	0.2 (0.6)	32/1	white solid
6	0.4 (9.1)	-	0.4 (9.1)	0.4 (1.5)	12/1	viscus solid

3.3.3 高分子電解質の熱的性質

得られた高分子電解質の示差走査熱量測定 (DSC) を-100 °C から 100 °C まで行い、得られた DSC 曲線の変曲点、吸熱ピーク及び発熱ピークから、ガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c) を求めた。表 3.2 に得られた T_g 、 T_m 及び T_c の値をまとめた。 T_m 値及び T_c 値のいずれも、リチウム塩濃度の増加により低下する傾向を示した。また、リチウム塩濃度が高くなると、融点が観測されなくなり、アモルファスな性質を示すことがわかった (run 4 及び run 6)。これは、前述したように、リチウム塩である LiTFSI の可塑化効果により、リチウム塩濃度の増加に伴ってポリマー鎖のセグメント運動性が向上したためと考えられる。さらに、低リチウム塩濃度においては、*l*-PEG_{1K}を添加した電解質よりも *c*-PEG_{1K}を添加した電解質のほうが、低い結晶化温度を示した。この結果は、単純に低分子量 PEG を加えたことによる可塑化効果だけで説明することはできず、糸通しによって特別な鎖構造をとることによって、更なる可塑化効果が発現したことで説明することができる。

Table 3.2 DSC data of the polymer electrolytes

run	Polymer Electrolyte	[O]/[Li]	T_g , °C	T_m , °C	T_c , °C
1	PEO _{600K} /LiTFSI	32/1	-	59.7	38.8
2	PEO _{600K} /LiTFSI	12/1	-47.7	38.3	5.2
3	PEO _{600K} / <i>c</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	32/1	-47.2	6.4, 49.3	4.2
4	PEO _{600K} / <i>c</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	12/1	-46.5	N.D	N.D
5	PEO _{600K} / <i>l</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	32/1	-	21.7, 54.6	11.3, 29.1
6	PEO _{600K} / <i>l</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	12/1	-51.9	N.D	N.D

また、調製した電解質の熱安定性を調査するため、熱重量分析 (TGA) を行った。測定は、窒素気流下で昇温速度 10 °C/min、室温から 500 °C の温度範囲で行い、分解温度を 5%重量損失温度 ($T_{d5\%}$) から求めた。得られた結果を表 3.3 に示す。 $T_{d5\%}$ とリチウム塩濃度、可塑剤との間に相関性は見られず、いずれの電解質でも 370 ~ 390 °C 程度の高い温度を示した。したがって、これらの高分子固体電解質を実際に電池に使用する場合、十分な熱的安定性を有していることが分かった。

Table 3.3 TGA results of polymer electrolytes

run	Polymer Electrolyte	[O]/[Li]	$T_{d5\%}$ °C
1	PEO _{600K} /LiTFSI	32/1	385
2	PEO _{600K} /LiTFSI	12/1	387
3	PEO _{600K} / <i>c</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	32/1	390
4	PEO _{600K} / <i>c</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	12/1	391
5	PEO _{600K} / <i>l</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	32/1	358
6	PEO _{600K} / <i>l</i> -PEG _{1K} /LiTFSI	12/1	372

3.3.4 イオン伝導度

各電解質のイオン導電率を 100 °C から 10 °C の温度範囲で測定した。図 3.4 には、リチウム塩濃度が高い場合 ([O]/[Li] = 12/1) のときの結果を示す。ポリエチレンオキシドのみから構成される電解質 (緑丸) に比べて、*l*-PEG_{1K} (青丸) や *c*-PEG_{1K} (赤丸) を添加することで、多少のイオン伝導度の向上が観測されただけである。*l*-PEG_{1K} と *c*-PEG_{1K} の添加に関しても、*c*-PEG_{1K} を添加した方が若干のイオン伝導度の向上が認められたが、その差はわずかであった。

ポリエチレンオキシド単独の場合において、PEOの融点（ $\sim 60^\circ\text{C}$ ）付近における急激なイオン伝導度の低下が観測されないため、これは、添加したリチウム塩であるLiTFSIの可塑化効果によるものが大きいと考えられる。すなわち、リチウム塩濃度が高い場合は、リチウム塩による可塑化効果¹⁻³が大きな影響を与えていることがわかった。DSCの結果から、高リチウム塩濃度の電解質について、アモルファスな状態になっていることから、リチウム塩の可塑化効果を確認することができる。

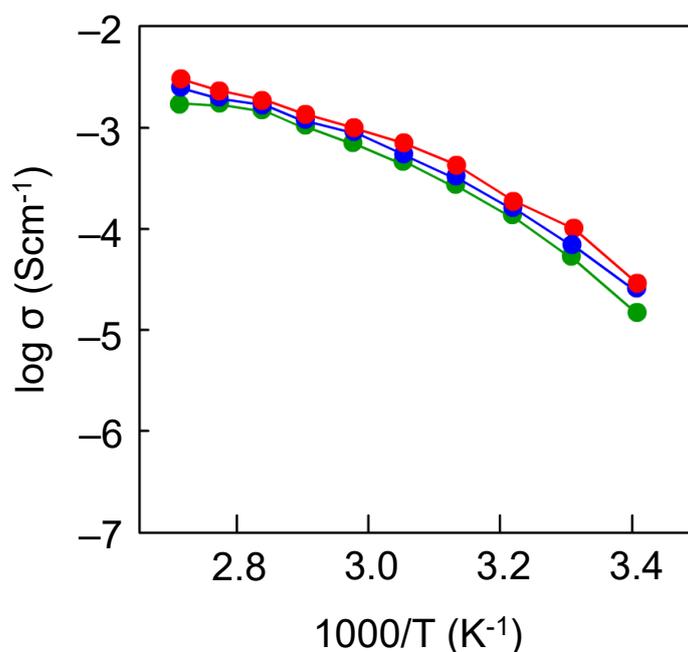


Figure 3.4. Ionic conductivities of PEO_{600k}- (green), PEO_{600k}/l-PEG_{1k}- (blue) and PEO_{600k}/c-PEG_{1k}- (red) based electrolytes at [LiTFSI]/[CH₂CH₂O] ratio of 1/12.

次に、リチウム塩濃度が低い場合（[O]/[Li] = 32/1）のときのイオン伝導度測定結果を示す（図 3.5）。この場合は、基準となるポリエチレンオキシド 100%の電解質（緑丸）において、1000/T が 3、すなわち、 60°C 付近から急激なイオン伝導率の低下が観測された。これは、PEO鎖の結晶化に起因しており、リチウム塩の可塑化効果の寄与が小さく、結晶化が容易に起こっていることを示している。また、リチウム塩濃度が高い場合と異なり、ポリエチレンオキシドのみから構成される電解質（緑丸）に比べて、l-PEG_{1k}（青丸）や c-PEG_{1k}（赤丸）を添加することで、イオン伝導度は明らかに向上した。しかも、l-PEG_{1k}を添加した場合に比べて、c-PEG_{1k}を添加した場合の方がイオン伝導は向上した。特に 30°C 以下の低温領域において、

c-PEG_{1K} を添加した系ではイオン伝導度の低下が抑制されていることがわかった。したがって、リチウム塩濃度が低い場合は、リチウム塩による可塑化効果の寄与が小さく、結果として、低分子量 PEG 成分、特に、環状 PEG を添加したときにイオン伝導度を向上できることがわかった。すなわち、擬ポリロタキサン構造の影響が大きく現れたということがわかった。

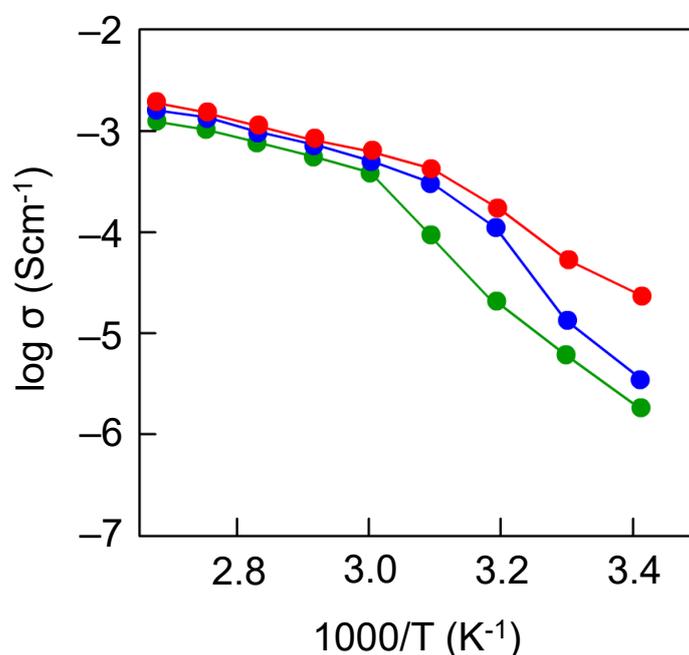


Figure 3.5. Ionic conductivities of PEO_{600K}⁻ (green), PEO_{600K}/l-PEG_{1K}⁻ (blue) and PEO_{600K}/c-PEG_{1K}⁻ (red) based electrolytes at [LiTFSI]/[CH₂CH₂O] ratio of 1/12.

3.4 結論

分子量が 60 万という高分子量のポリエチレンオキシドにおいても、環状ポリエチレングリコールの糸通しが起こり、結晶化が抑制できることがわかった。実際に、環状ポリエチレングリコールとポリエチレンオキシドの複合体にリチウム塩を添加して電解質を作製したところ、直鎖状のポリエチレングリコールを添加した系よりも低温領域におけるイオン伝導度の低下を抑制できたことがわかった。以上の実験事実から、擬ポリロタキサン構造の形成がポリエチレンオキシドの結晶化を抑制し、結果として、低温領域におけるイオン伝導の低下を防止できることを実験的に証明することができた。

3.5 参考文献

- 1) L. Edman, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 104, 7254 (2000).
- 2) T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, A. Wesley, B. B. Owens, K. R. Mann, and W. H. Smryl, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 151, A209 (2004).
- 3) M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, G. Z. Zukowska, Z. Florjanczyk, and E. Zygadlo-Monikowska, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, 5446 (2010).

第4章 クラウンエーテルを環状成分とする擬ポリロタキサンの形成

4.1 緒言

直鎖状高分子に環状高分子が糸通しする現象は、1990年に大阪大学の原田らが最初に見出した¹⁾。シクロデキストリン (CD) とは、グルコースが5個以上結合したものが知られており、一般的なものはグルコースが6個から8個結合したものである。グルコース分子が6個結合しているものが α -シクロデキストリン (α -CD)、7個結合しているものが β -シクロデキストリン (β -CD)、8個結合しているものが γ -シクロデキストリン (γ -CD) と呼ばれている (図 4.1)。シクロデキストリンは塩基に対しては安定であり、酸に対してもデンプンや他のオリゴ糖に比べるとかなり安定である。また α -アミラーゼによる分解もデンプンに比べるとかなり遅い。 β -アミラーゼによつては分解されない。また熱に対してもかなり安定で、200°C程度まで加熱しても安定である

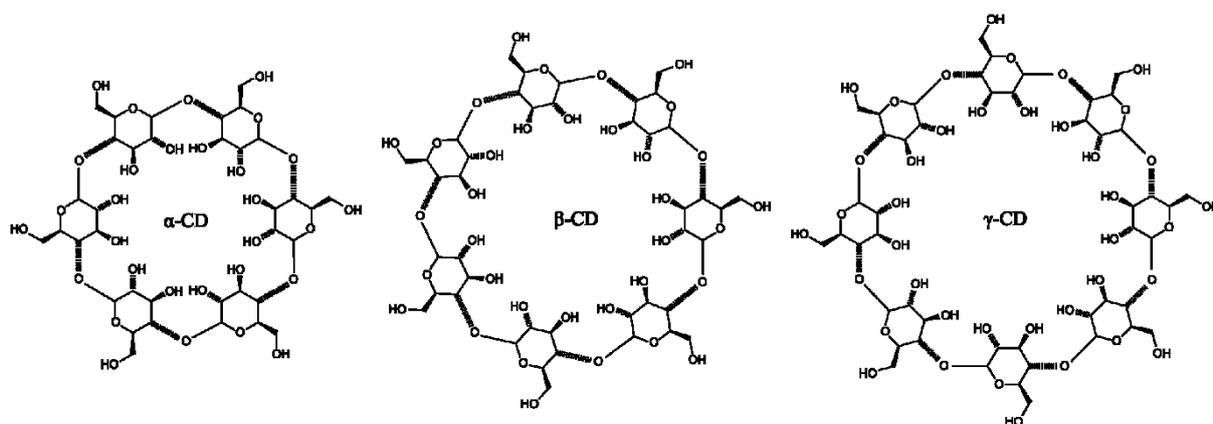


Figure 4.1. Chemical structures of α -CD, β -CD and γ -CD.

このシクロデキストリン (CD) が有機化学の分野で注目されるようになったのは、その内孔への有機分子の包摂現象である。すなわち、シクロデキストリンは環状分子であるが、比較的大きな疎水性内孔を形成しているので、疎水性の有機分子を疎水-疎水相互作用によって取り込むことができる (図 4.2)。特に、極性の高い水中では、疎水-疎水相互作用が有効に作用するので、シクロデキストリンによる有機分子の取り込みは、人工酵素を実現するモデルとして、ホスト・ゲスト化学という分野で中心となり、1970年代から1980年代にかけて精力的に研究された^{2,3)}。

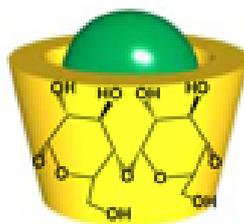


Figure 4.2. Inclusion complex of cyclodextrin with guest molecules.

また、ホスト・ゲスト化学の分野で注目されてきたのが、芳香環が **face-to-face** の構造を有し、シクロデキストリンと同様に比較的大きな疎水内孔を形成するシクロファンと呼ばれる化合物群である (図 4.3)。天然物であるシクロデキストリンと異なり、シクロファンは人工的に合成する化合物であるので、その内孔を自由にデザインすることが可能で、また、所定の位置に反応性官能基を導入することもできるので、人工酵素モデルとして注目された⁴⁾。

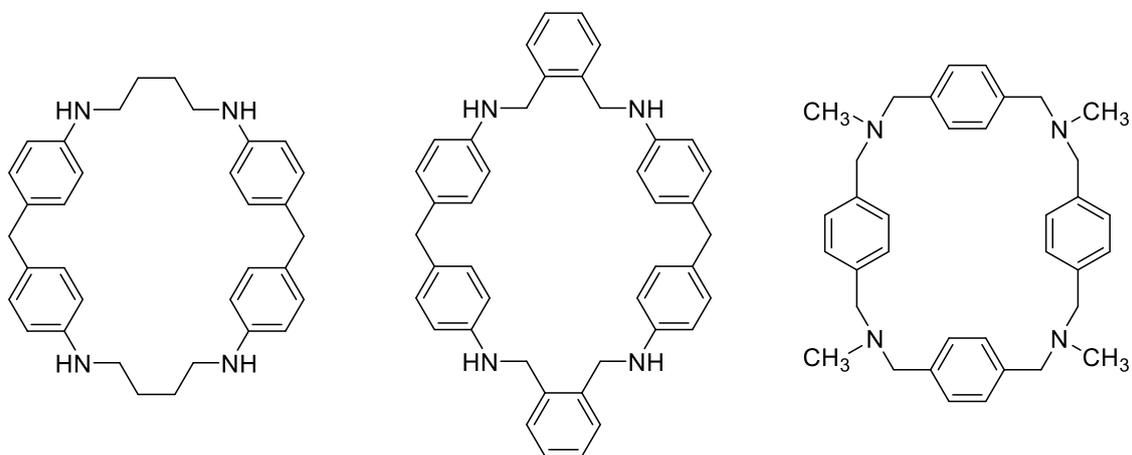


Figure 4.3. Examples of cyclophane.

シクロファンもまた、直鎖状高分子との間の糸通しが可能である。特に、直鎖状高分子の特定の位置をシクロファンが糸通しされた状態で行き来する分子シャトル (図 4.4)⁵⁾ については、分子マシーンとして注目され、2016年には、Jean-Pierre Sauvage、Fraser Stoddart 及び Bernard Feringa にノーベル化学賞が授与された。

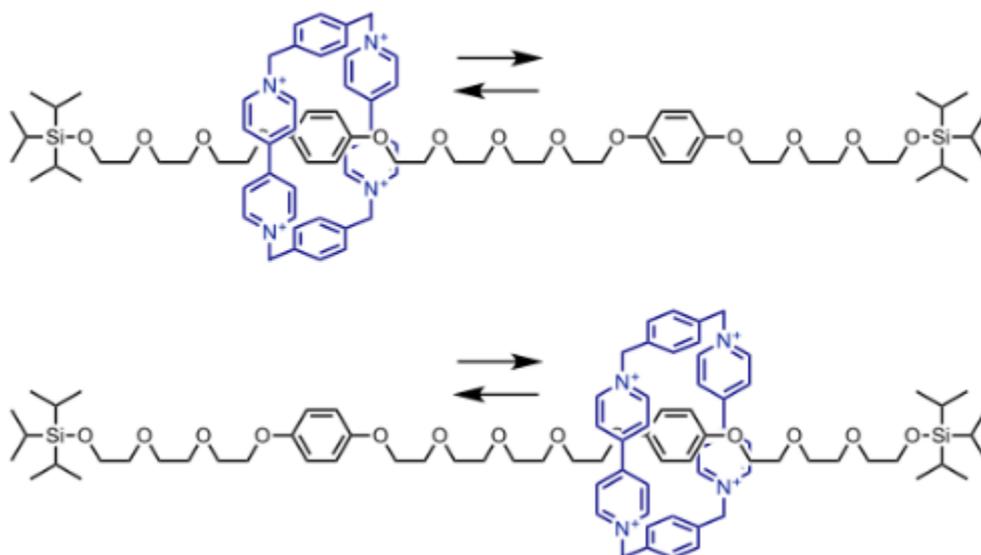


Figure 4.5. Example of "Molecular Shuttle".

一方、直鎖状高分子と糸通しする環状分子として、古くから知られているものがクラウンエーテル (Crown Ether) である。クラウンエーテルは、一般構造式が $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ で書き表わされる環状エーテルである。図 4.5 にその代表例を示した。これらの化合物の最大の特徴は、全ての酸素原子の孤立電子対が内孔の内側を向いており、その内孔に金属カチオンを取り込むことができる。その結果として生じる錯体が、ちょうど金属カチオンの上に王冠が載っているような構造をとっていることから、クラウンエーテルと名付けられた。環の大きさによってとりこむ金属カチオンの大きさが違い、また、O が S や NH などに置き換わったチアクラウンエーテルやアザクラウンエーテルも合成されている。

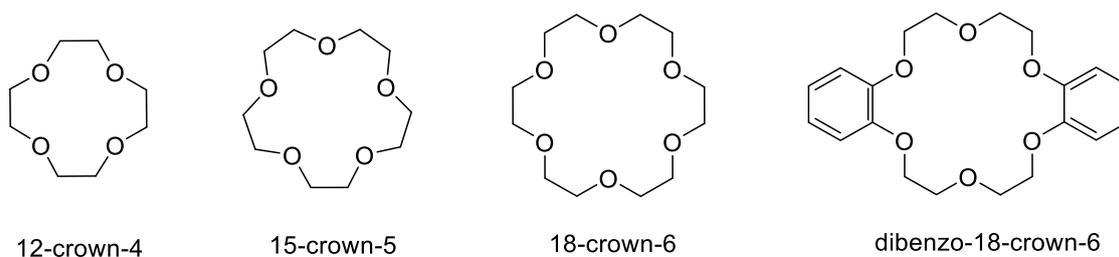


Figure 4.5. Examples of crown ethers.

このように、酸素の孤立電子対の静電的相互作用に基づいた金属カチオンとの錯形成能が

クラウンエーテルの最大の特徴であるが、環のサイズが大きくなると、その内孔に高分子鎖を糸通しすることもできる。直鎖状高分子が大環状クラウンエーテルの内孔を糸通しする現象を最初に見出したのは Gibson らの研究グループである。彼らは、大環状クラウンエーテル部位を有するジカルボン酸を用いて縮合重合を行ったところ、不溶・不融のポリアミドが見出された（図 4.6）。その原因として、重合中の糸通しが起こって三次元構造が形成されたことを推定した（図 4.7）⁶⁾。

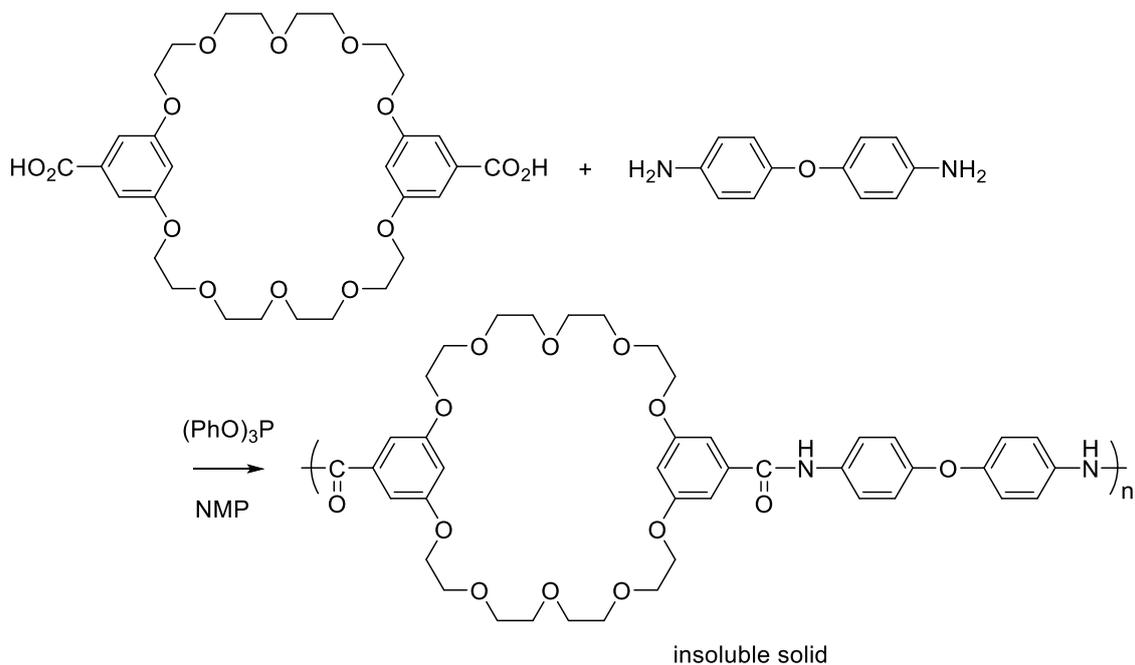


Figure 4.6. Polyamidation using diacid with large crown-ether..

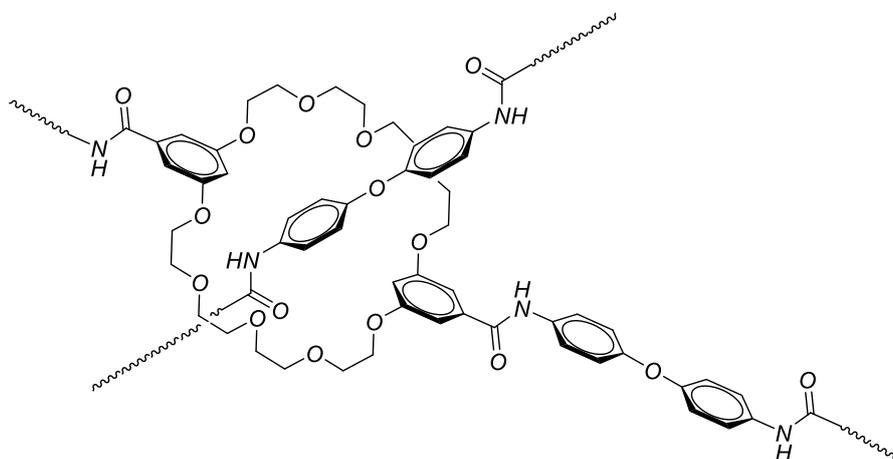


Figure 4.7. Mechanism of cross-linking via chain threading..

これまでに、大環状クラウンエーテルと直鎖状高分子の糸通しを利用するさまざまな超分子の合成報告がなされている。したがって、PEOの結晶化を抑制するための擬ポリロタキサン形成において、環状成分としてクラウンエーテルを利用することを考えた。クラウンエーテルは、PEOと同様にオキシエチレン(OCH₂CH₂)単位から構成されているので、化学的な性質は第2章で述べた環状PEGを用いた擬ポリロタキサンと同様であり、環状部位もイオン伝導性を有している。さらに、環状PEGの場合は、分子量に分布があるので、実際はどの環サイズの環状PEGが擬ポリロタキサンの形成に寄与しているのかが明確ではない。環サイズに分布のないクラウンエーテルを用いることで、糸通しの効果をより明確に検証できると考えられる。そこで本章では、大環状クラウンエーテルとして、42-クラウン-14及びbis(*m*-phenylene)-32-crown-10を用いて、PEG_{20K}との擬ポリロタキサン形成及び得られた擬ポリロタキサンの熱的性質を検討した(図4.8)。

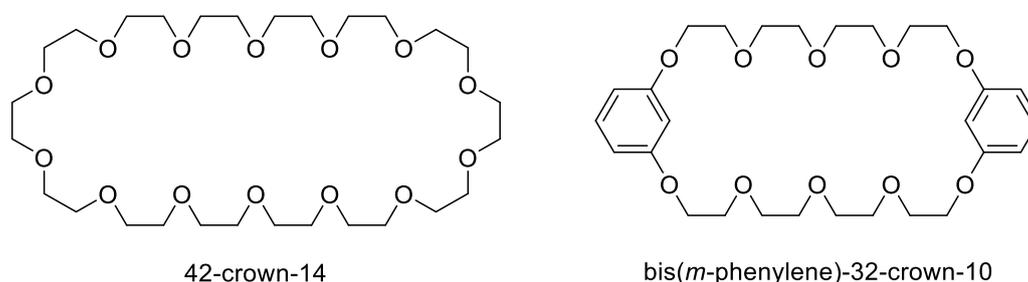


Figure 4.8. Chemical structures of 42-crown-14 and bis(*m*-phenylene)-32-crown-10.

4.2 実験

4.2.1 42-crown-14の合成

42-crown-14は文献⁷⁾記載の方法に従って合成した。具体的な合成手順は次の通りである。30 mLのジオキサンに3.1 gの水素化ナトリウム(ca 60wt%)を懸濁させ、窒素雰囲気下で15 mLのジオキサンに溶解させたテトラエチレングリコール(3.9 g, 20 mmol)を10分かけて滴下した。さらに室温で40分攪拌を行ってから、反応混合物を加熱し、還流させながら、15 mLのジオキサンに溶解させたトリエチレングリコールジトシレート(4.6 g, 10 mmol)を3時間かけて滴下した。そのまま16時間加熱還流を続けてから、反応混合物を室温まで冷却し、240 mLのジオキサンを添加した。再び、反応混合物を加熱還流させ、15 mLのジオキサンに

溶解させたトリエチレングリコーリジトシレート (4.6 g, 10 mmol) を 3 時間かけて滴下した。さらに、28 時間加熱還流を行ってから、反応混合物を室温まで冷却し、1 mL の水を加えることで、残存する水素化ナトリウムを失活させた。反応混合物を減圧下で溶媒を留去し、残留物をアセトンで再結晶することにより、0.69 g (6%) の 42-crown-14 を白色固体として得た。

- $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) 3.64 (s)
- $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) 70.56
- mp 50.9–54.9 °C (lit.⁷), 52.5–54.9 °C)

4.2.2 bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 の合成

bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 は文献⁸⁾記載の方法に従って合成した。具体的な合成手順は次の通りである。水酸化カリウム (6.2 g, 110 mmol) を 5 mL の蒸留水に溶解させ、さらに、1-ブタノール (20 mL)、ジオキサン (30 mL) 及びレゾルシノール (5.5 g, 50 mmol) を加え、還流しながら、1-ブタノール (10 mL) とジオキサン (15 mL) の混合溶媒に溶解させたテトラエチレングリコーリジトシレート (11 g, 25 mmol) を 3 時間かけて滴下した。さらに、16 時間加熱還流を行い、反応混合物を室温まで冷却してから、100 mL の 1-ブタノール及び 150 mL のジオキサンを加えた。再び反応混合物を加熱還流させ、1-ブタノール (10 mL) とジオキサン (15 mL) の混合溶媒に溶解させたテトラエチレングリコーリジトシレート (11 g, 25 mmol) を 3 時間かけて滴下した。さらに、28 時間加熱還流を行ってから、反応混合物を室温まで冷却し、溶媒を減圧留去した。残留物を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒 (EtOAc: hexane = 1:2 v/v) を用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1.4 g (13%) の bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 を淡黄色固体として得た。

- $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) 7.12 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H), 6.55 (d, $J = 5.0$ Hz, 4H), 4.29 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.80 (t, $J = 6.0$ Hz, 8H), 3.67 (t, $J = 8.0$ Hz, 8H), 3.61 (t, $J = 8.0$ Hz, 16H)
- $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) 160.1, 129.2, 109.9, 103.6, 70.6, 70.5, 68.5
- mp 68–71 °C (lit.⁸), 72–74 °C)

4.2.3 擬ポリロタキサンの形成

分子量が 20,000 の直鎖状 PEG (*l*-PEG_{20K}) にクラウンエーテルを添加し、少量のアセトニ

トリルを添加して均一溶液にしてから超音波処理を行った。また、ポリマーとクラウンエーテルの量は、 $[l\text{-PEG}_{20\text{K}}]:[\text{crown ether}] = 1:20$ になるようにした。一例を示す。サンプル瓶に 31 mg (0.05 mmol) の 42-crown-14 と 50 mg (0.0025 mmol) の $l\text{-PEG}_{20\text{K}}$ を計り取り、0.5 mL のアセトニトリルを加えて溶解させた。その混合溶液に室温で 1 時間超音波処理を行った。その後、室温で溶媒を揮発させ、DSC 測定用のサンプルを調製した。

4.3 結果と考察

図 4.9 に、 $l\text{-PEG}_{20\text{K}}$ (黒実線) と $l\text{-PEG}_{20\text{K}}/42\text{-crown-14}$ (赤実線) の DSC 曲線を示した。また、比較のために、単に $l\text{-PEG}_{20\text{K}}$ と 42-crown-14 を物理的に混合させた両者のブレンド (青実線) の DSC 曲線も併せて示した。超音波処理を行うことで、結晶化温度と融点の両方が低下しており、糸通しの寄与による結晶化の低下を観測することができた。ただし、2.3.4 で記述したように、環状ポリエチレングリコール ($c\text{-PEG}_{1\text{K}}$) を添加した場合は、 $l\text{-PEG}_{20\text{K}}$ の結晶化温度が 20°C 以上低下したことが観測されているので (図 2.10)、42-crown-14 の糸通しに基づく結晶化抑制の程度はそれほど顕著でないことがわかった。結晶化温度も融点も二つのピークが観測されていることから、糸通しされていない 42-crown-14 が多く残存していることが考えられる。すなわち、42-crown-14 の場合は、糸通しが効率よく起こっていないことが示唆された。

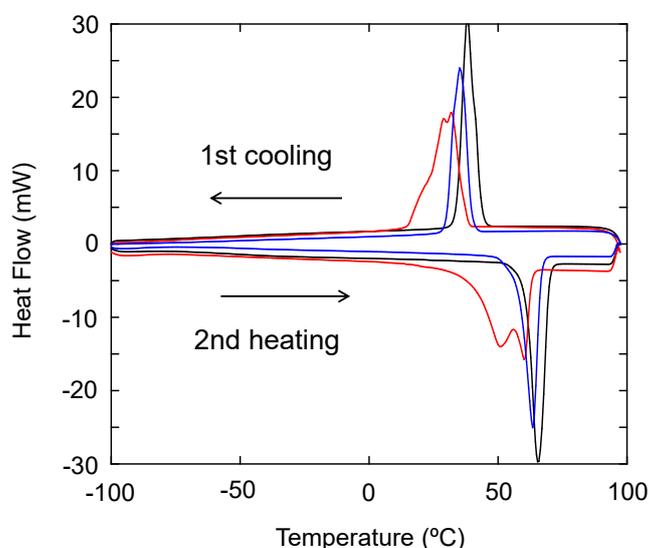


Figure 4.9. DSC thermograms of $l\text{-PEG}_{20\text{K}}$ (black line) and blend of $l\text{-PEG}_{20\text{K}}/42\text{-crown-14}$ (blue line) and $l\text{-PEG}_{20\text{K}}/42\text{-crown-14}$ with ultrasonication treatment (red line).

42-crown-14 が直鎖状ポリエチレングリコールによって糸通しされにくい原因として、環サイズが小さいことに加えて、柔軟なオキシメチレン鎖から構成されているので、糸通しに優位な内孔の形成に不利だったことが考えられる。そこで、広がった鎖のコンホメーションから構成される内孔が得られるように、環構造の中に剛直な芳香環を導入することを考えた。具体的には、1,3-フェニレン骨格を導入することで、大きな内孔の形成が可能になると考えた。このような発想から、42-crown-14 に代えて、bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 を用いて糸通し実験を行うことにした。すなわち、剛直な 1,3-フェニレン構造が輪の中に二つ導入されているので、環が広がり、糸通しに有利になると考えた。

図 4.10 に、*l*-PEG_{20K} (黒実線) と *l*-PEG_{20K}/ bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 (赤実線) の DSC 曲線を示した。また、比較のために、単に *l*-PEG_{20K} と bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 を物理的に混合させた両者のブレンド (青実線) の DSC 曲線も併せて示した。この結果を見る限り、糸通しが起こったと考えられる超音波処理を行ったものについては、単なるブレンドに比べて結晶化温度が明らかに低下しており、42-crown-14 と同様に、擬ポリロタキサンの形成に基づく結晶化の抑制を観測することができた。

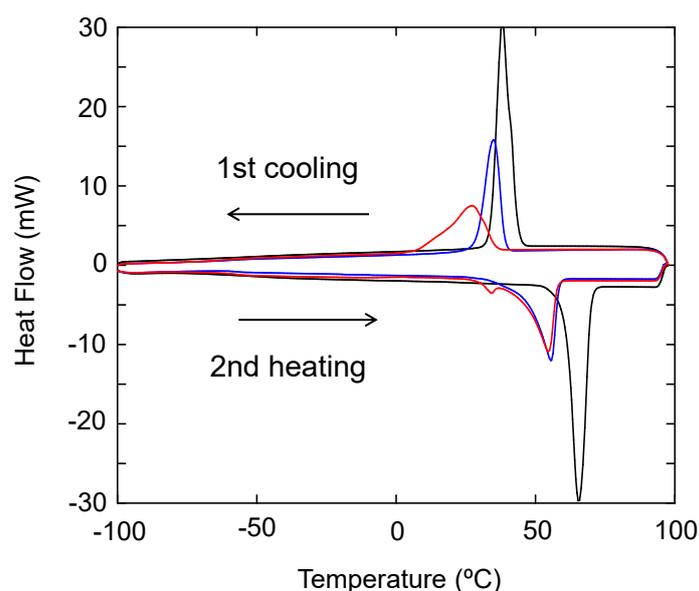


Figure 4.10. DSC thermograms of *l*-PEG_{20K} (black line) and blend of *l*-PEG_{20K}/bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 (blue line) and *l*-PEG_{20K}/ bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 with ultrasonication treatment (red line).

42-crown-14 と bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 の熱的性質に与える影響を比較するために、*l*-

PEG_{20K}の20倍のモル数に相当するクラウンエーテルを添加した場合のDSC曲線を図4.11に一緒に示した。42-crown-14を添加した場合は、結晶化に基づく発熱ピークと融点に基づく吸熱ピークがはっきりと2本観測されており、糸通しが十分に行われていないことが示唆された。一方、bis(*m*-phenylene)-32-crown-10を添加した場合は、bis(*m*-phenylene)-32-crown-10の融点が70 °C程度と*l*-PEG_{20K}の融点(64.4 °C)に近いので、幅広い1本のピークとして観測されている。ただし、結晶化温度と融点は、42-crown-14を添加してもbis(*m*-phenylene)-32-crown-10を添加しても大差はなく、両者に大きな違いは認められなかった。その原因として、bis(*m*-phenylene)-32-crown-10は二つの*m*-phenylene単位の導入によって、環の剛直性が向上したものの、環全体としては32員環と42-crown-14の42員環と比べて原子10個分小さいので、糸通しの効率がそれほど向上しなかったのではないかと推測される。

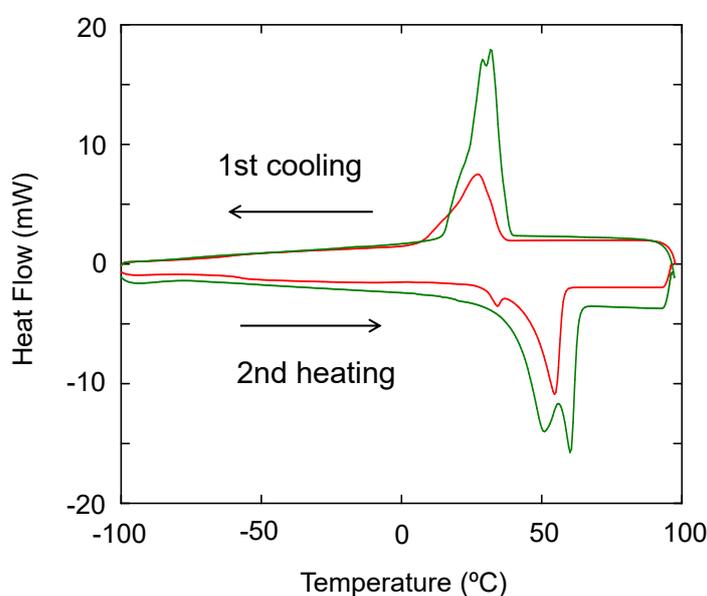


Figure 4.11. DSC thermograms of *l*-PEG_{20K}/bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 (red line) and *l*-PEG_{20K}/42-crown-14 (green line).

また、クラウンエーテルの糸通しにおいては、クラウンエーテル内部の酸素原子とアルコールの水酸基との間の水素結合が糸通しの駆動力になっていると考えられる(図4.12)。しかし、アセトニトリルのように高い極性を有する溶媒中では、水素結合の相互作用は弱く、結果として、ポリエチレングリコールの鎖末端に存在する水酸基とクラウンエーテルとの間の相互作用が十分に働かなかったと考えることができる。また、水素結合が有効に働くとされ

る低極性溶媒については、極性の高いポリエチレングリコールが溶解せず、ジクロロメタン中ではポリエチレングリコールの鎖切断が起こる問題が生じる。一方、第2章で検討した環状ポリエチレングリコール (*c*-PEG_{1K}) の場合は、糸通しの助けとなる水素結合が存在していなくても、分子量が 1,000、すなわち、およそ 70 員環に相当する大きな環サイズを有しているので、統計的な糸通しが起こりやすかったと考えられる。

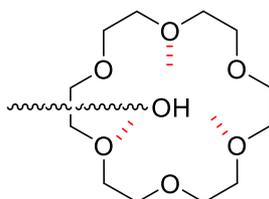


Figure 4.12 Hydrogen-bonding-assisted chain penetration.

4.4 結論

糸通しが可能な十分な大きさの内孔を有する二つの大環状クラウンエーテル、42-crown-14 及び bis(*m*-phenylene)-32-crown-10、を合成し、分子量が 20,000 の直鎖状ポリエチレングリコール (*l*-PEG_{20K}) との糸通し実験を行った。両者を混合して超音波処理を行うことで、単純なブレンドに比べて結晶化の抑制が観測され、クラウンエーテルの糸通しに基づく結晶化阻害が実現されていることが示唆された。ただし、42-crown-14 と bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 の結晶化抑制効果には大差がなく、また、分子量が 1,000 の環状ポリエチレングリコール (*c*-PEG_{1K}) に比べると結晶化抑制効果が小さかった。以上の実験結果から、高極性溶媒であるアセトニトリル中では、クラウンエーテルの酸素原子と直鎖状高分子の末端水酸基との間の水素結合の寄与が小さく、糸通しの駆動力として有効に働かなかったことが示唆された。すなわち、より大きな環サイズを有する *c*-PEG_{1K} の方が統計的な糸通しにとって有利であったことがわかった。

4.5 文献

- 1) A. Harada and M. Miyata, *Macromolecules*, Vol. 23, 2821 (1990).
- 2) M. L. Bender and M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer-Verlag (1979).
- 3) M. L. Bender and M. Komiyama, *Bioorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 2, E. E. van Tamelen ed., Academic Press (1977).
- 4) K. Odashima and K. Koga, *Cyclophanes*, Vol. 2, Chap. 11, P. M. Keehn and S. M. Rosenfeld ed., Academic Press (1983).
- 5) P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 113, 5131 (1991).
- 6) Y. Delaviz and H. W. Gibson, *Macromolecules*, Vol. 25, 4859 (1992).
- 7) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. Engen, Y. X. Shen, J. Sze, H. Zhang, M. D. Gibson, Y. Delaviz, S.-H. Lee, S. Liu, L. Wang, D. Nagvekar, J. Rancourt, L. T. Taylor, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 59, 2186 (1994).
- 8) Y. Delaviz, H. W. Gibson, *Polymer Communications*, Vol. 32, 103 (1991).

第5章 分岐構造を有するポリエチレンオキシドの合成とその性質

5.1 緒言

高分子の多くは、直鎖状高分子であり、1分子の高分子には、両側に二つの末端を有している。また、直鎖状高分子同士が結合され、網目構造を有する架橋高分子も実用的な高分子として、ゴムタイヤやエポキシ樹脂をはじめ、我々の身の回りに多く存在している。これまでのところ、商業規模で生産されている市販高分子は、直鎖状高分子と網目状高分子であるが、研究レベルでは、リビング重合に代表される精密高分子合成技術が発達し、生成高分子の構造解析に用いる各種分析手法も進歩したことで、より複雑な幾何学的構造を有する高分子が合成されるようになった。現在は、形状特異性高分子と呼ばれる高分子群が出現し、環状、櫛型、星形、高分岐といった独特な幾何学的構造を有する高分子が注目されるようになった。これらの高分子は、鎖の独特な幾何学的形状に由来する物性を発現することから、新しい機能材料として興味深い（図 5.1）。

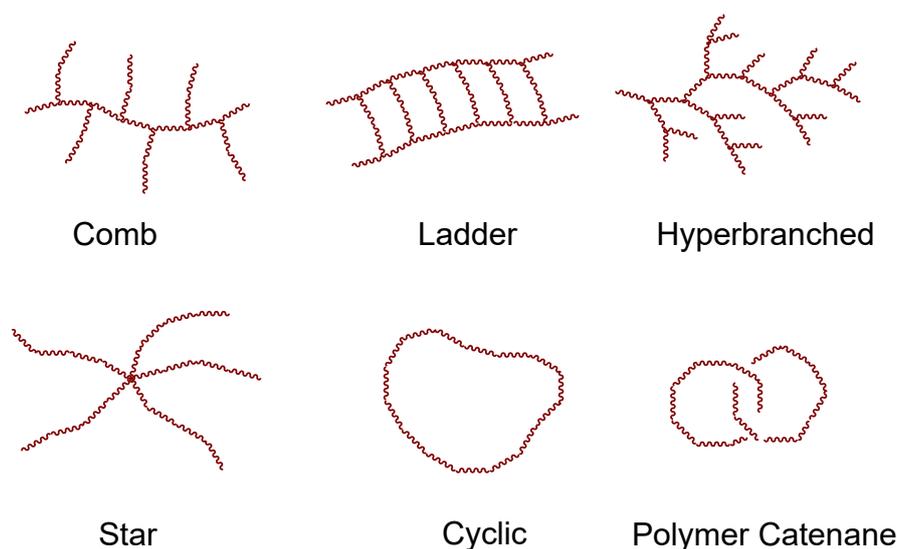


Figure 5.1. Examples of macromolecules having unique shapes

このような形状特異性高分子の示すさまざまな性質の中で、粘度挙動や結晶性が特に注目されている。例えばポリエチレンの場合、エチレンを高温・高圧のラジカル重合法で合成した高圧ポリエチレンの場合、連鎖移動によって生じる分岐が多く、低密度・低結晶性のポリ

エチレンである。その用途は、それほどの強度を要求されない買い物袋などが中心である。一方、チーグラマー・ナッタ触媒を用いて配位アニオン重合法で合成されたポリエチレンは、低圧ポリエチレンと呼ばれ、枝分かれ構造がなく、直鎖状構造を有している。したがって、低圧ポリエチレンは密度が高く、結晶化度も高いために、フィルムではなく、プラスチックとして各種成形品に用いられている（図 5.2）。

低圧ポリエチレン



高圧ポリエチレン

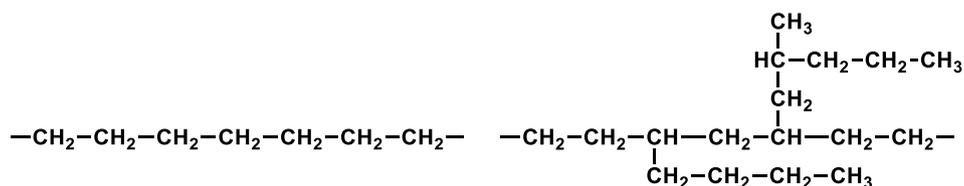


Figure 5.2. Examples of low pressure polyethylene (left) and high pressure polyethylene (right).

そこで、本章では、分岐構造の導入が高分子の結晶性を低下させることに着目し、分岐構造を有する PEO を合成し、その性質を調べることにした。すなわち、幹高分子である PEO に PEO をグラフト化させることで、幹高分子と枝高分子の両方が PEO となる櫛型高分子を合成することにした。これまでに、さまざまな幹高分子に PEO をグラフト化させ研究は数多く報告されているが、幹高分子と枝高分子の両方が PEO で構成された櫛型の高分子は例が少ない。幹高分子と枝高分子の両方が PEO で構成された櫛型の高分子については、これまでに報告されているものとして、グリシジルエーテルの重合を利用したものに限られている。例えば、2013 年に Barteau らは、エチレンオキシドとアリルグリシジルエーテルのアニオン共重合を行い、その後で、チオール基を末端に有するオリゴエチレングリコールとの付加反応を

行うことで、PEO の幹高分子にオリゴエチレングリコール鎖をグラフト化したことを報告している (図 5.3) ¹⁾。

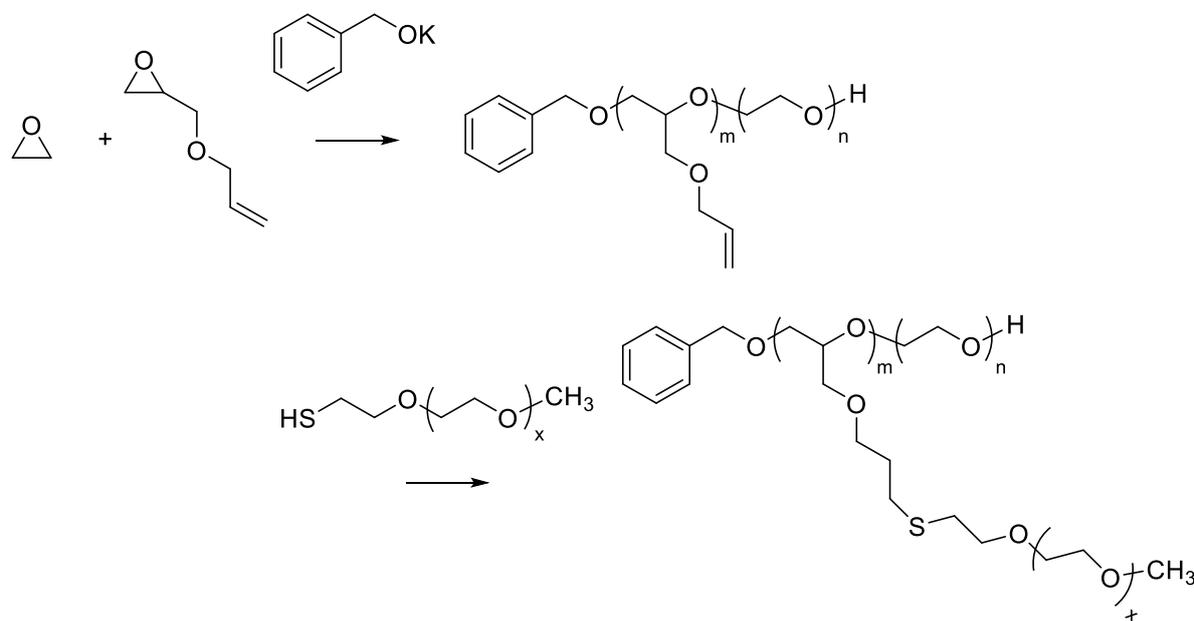


Figure 5.3. Preparation of PEO-grafted-PEO using copolymerization of ethyleneoxide with allyl glycidyl ether.

本研究では、より簡便な方法で幹高分子と枝高分子の両方が PEO で構成された櫛型高分子を得るために、幹高分子として市販のエチレンオキシド-エピクロロヒドリン共重合体 (PEO-Cl) を利用することにした (図 5.4)。PEO-Cl は、耐熱性、耐油性、低温特性などの物性バランスに優れた特殊合成ゴムで、自動車用のホースや OA ロールなどの用途で用いられている。

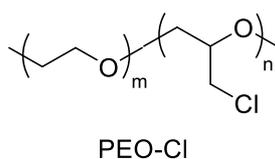


Figure 5.4. Chemical structure of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymer (PEO-Cl).

PEO-Cl には、モノマーであるエピクロロヒドリンに由来するクロロメチル基が導入されて

いるので、その反応性を利用することで枝高分子である別の PEO 鎖を結合することが可能である。そこで、クロロ基 (-Cl) がアジド基 (-N₃) に容易に変換できることに着目し、エチニル基 (-C≡C) を末端に有する PEO 鎖とクリック反応を利用して導入することを考案した。

クリック反応は、高い反応性と選択性で炭素-ヘテロ原子結合反応により新たな機能性分子を合成する手法であり、2001 年に Sharpless によって提唱された²⁾。この“クリック (Click)”という用語は、あたかもシートベルトのバックルがカチッと音を立ててつながるように 2 つの分子が簡単につながることによって由来している。一般に、クリックケミストリーの定義として以下のことが要求されている。

- (1) 目的の生成物を高収率で与える。
- (2) シンプルな構造を持つ分子同士を組み合わせる。
- (3) 副生成物をほとんど生じない。
- (4) 実験操作が簡便で、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を必要としない。
- (5) 水中でも反応が進行する。

これらの反応の代表例として、1961 年に Huisgen によって開発されたアジド類とアルキン類による [3+2] 双極子付加環化により、安定な 1,2,3-トリアゾールを合成する反応が挙げられる (図 5.5)³⁾。1,2,3-トリアゾール環は酸化や還元を受けないので、基質同士を強固に連結させる手法として最もよく用いられている。

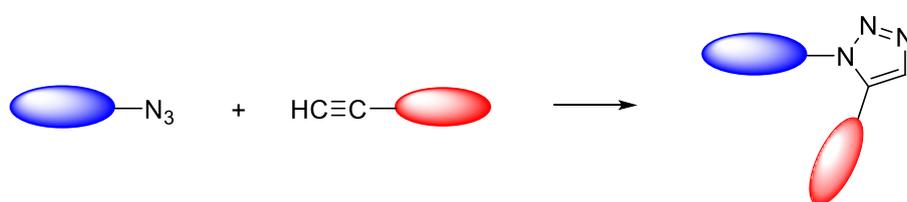


Figure 5.5. Click Chemistry (Huisgen[3+2]cycloaddition)

本研究では、容易に入手可能な市販の PEO-Cl を出発物質とし、クロロ基をアジド基に変換してから、別途調製した炭素-炭素三重結合を末端に有する PEO とのクリック反応を行い、幹高分子と枝高分子が両方とも PEO で構成された分岐構造を有する櫛型 PEO (PEO-grafted-PEO) を合成し、その熱的性質を調べることで、結晶化抑制を評価した。

5.2 実験

5.2.1 原料

poly(ethylene oxide-*co*-epichlorohydrin) (PEO-Cl) は、大阪ソーダ製エピクロマー CTM (エチレンオキシド：エピクロロヒドリン=0.53：0.47、平均分子量 39 万) を用いた。ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量：1,000) は和光純薬から購入した。その他の試薬については、東京化成及び Aldrich から購入した。

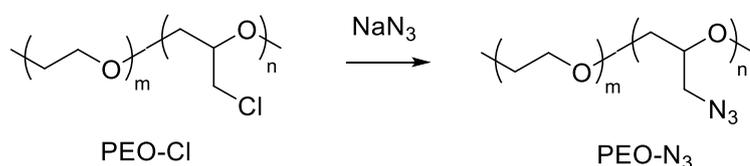
5.2.2 装置

核磁気共鳴吸収装置 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) は、日本電子製 JOEL JNM-A500 を用いて測定した。測定試料は重クロロホルムに溶解させ、ケミカルシフト決定のための内部基準物質としてテトラメチルシランを用いた。

分子量及び分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography、GPC) を用いて解析した。装置は、日本分光製 PU-2080 を使い、カラム及び溶媒は、それぞれ、東ソー製 TSKgel MultiporeH_{XL}-M×2 及びテトラヒドロフラン (THF) を使い、1.0 mL/min の流速で測定を行った。検出器は示差屈折検出器 JASCO RI-2031 を用いた。

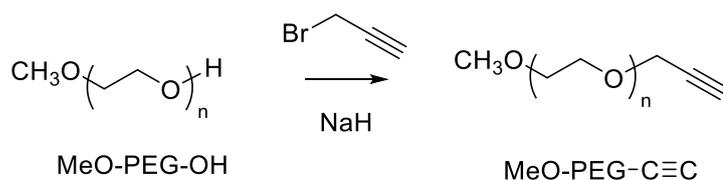
赤外吸収スペクトルは、日本分光製 JASCO RI-930 を用いて測定した。試料をクロロホルムに溶解させ、岩塩板上にキャストすることで、薄膜状にして測定した。

5.2.3 poly(ethylene oxide-*co*-azidemethylethylene oxide) (PEO-N₃) の合成



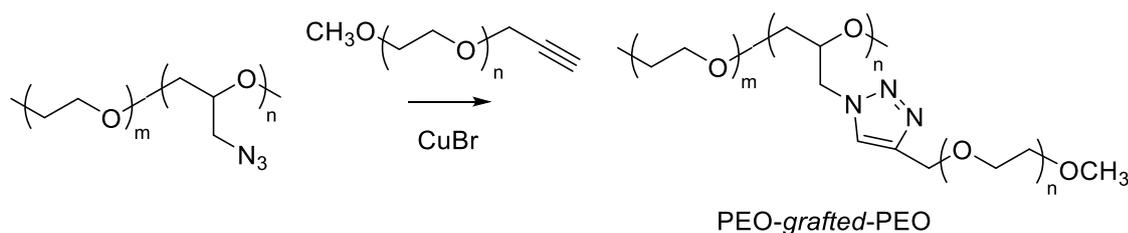
5.0 g の PEO-Cl を 70 mL のジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、9.2 g (140 mmol) のアジ化ナトリウムを添加してから、75 °C で 20 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水に注ぎ、析出してきた生成物を水でよく洗浄することで、4.9 g の PEO-N₃ を黄色ゴム状固体として得た。

5.2.4 α -methoxy- ω -propargyl-polyethylene glycol (MeO-PEG-C \equiv C) の合成



平均分子量が 1,000 のポリエチレングリコールモノメチルエーテル (MeO-PEG-OH) 4.0 g (4.0 mmol) を 20 mL のテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、0.2 g (60%、5.6 mmol) の水素化ナトリウムをゆっくりと加えてから、さらに、0.60 g (4.0 mmol) のプロパルギルブロミドを加えた。反応混合物を室温で 24 時間攪拌し、少量 (約 0.5 mL) の水で水素化ナトリウムを分解した。反応混合物をジクロロメタンで希釈し、蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥してから、有機層をエバポレータで濃縮した。ジエチルエーテルで再沈殿を行うことにより、3.1 g (75%) の MeO-PEG-C \equiv C を白色固体として得た。

5.2.5 櫛型ポリエチレンオキシド (PEO-grafted-PEO) の合成



0.15 g の PEO-N₃ と 1.28 g の MeO-PEG-C \equiv C を 15 mL のクロロホルムに溶解し、69 mg の臭化銅 (I) と 57 mg のペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) を加えて、45 °C で 48 時間攪拌した。反応混合物をメタノールで再沈殿することで、0.15 g の PEO-grafted-PEO を淡緑色固体として得た。

5.3 結果と考察

5.3.1 poly[ethylene oxide-co-(azidemethylethylene oxide)] (PEO-N₃) の合成

PEO-Cl から PEO-N₃ への変換反応については、文献⁴⁾記載の方法に従って合成した。すな

わち、PEO-Cl を DMF に溶解させ、過剰量のアジ化ナトリウムを加えて、75 °C で 20 時間攪拌を行った。反応は終始不均一で進行し、反応終了後は反応系内に未反応のアジ化ナトリウムと反応によって生成した塩化ナトリウムが析出物として観測された。これらは水に溶解するので、反応混合物を大量に水に注ぐことで、水に不溶な PEO-N₃ をろ過によって単離した。PEO-N₃ をジクロロメタンで抽出する方法も試みたが、PEO-N₃ のジクロロメタンへの溶解性がそれほど高くなく、大量の有機溶媒が必要となり、操作性が悪かったので、水への再沈殿によってポリマーを単離した。得られた PEO-N₃ は黄みを帯びたゴム状物質であり、その溶解性は PEO-Cl と類似しており、クロロホルム、DMF、THF に溶解した。得られた PEO-N₃ の赤外吸収スペクトル (IR) を原料の PEO-Cl のそれと一緒に図 4.6 に示す。原料 PEO-Cl では、744 cm⁻¹ にクロロメチル基の C-Cl 伸縮振動に由来する吸収が観測されている (図 5.6A)。一方、アジド化反応を行った後は、744 cm⁻¹ の吸収が消失し、その代わりに 2099 cm⁻¹ にアジド基に帰属される吸収が新たに大きく出現した (図 5.6B)。このことから、PEO-Cl とアジ化ナトリウムの反応は円滑に進行し、高い転化率でクロロ基がアジド基に変換されたことがわかった。

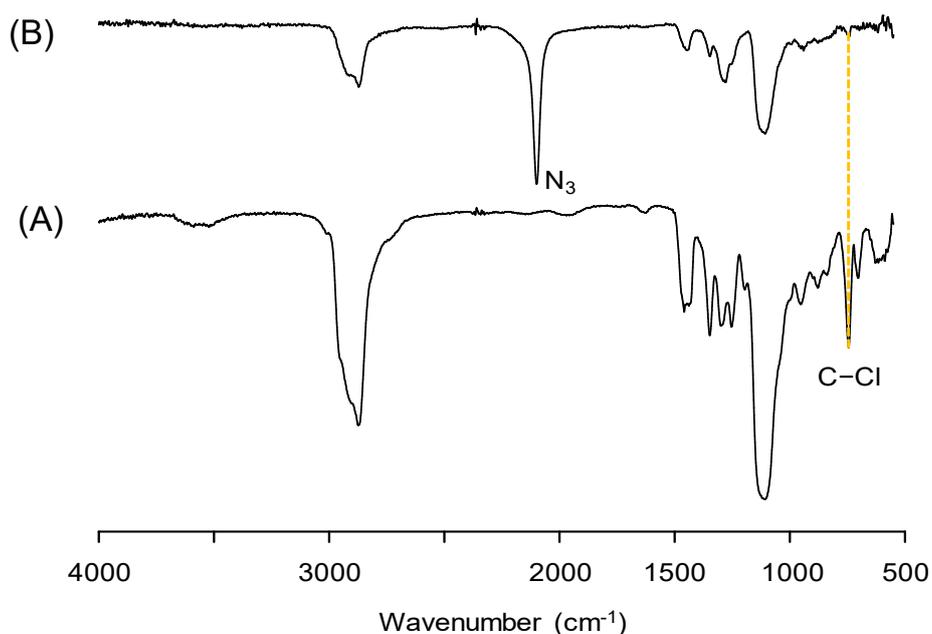


Figure 5.6. IR spectra of PEO-Cl (A) and PEO-N₃ (B).

次に、クロロ基からアジド基への変換をさらに確認するために ^{13}C NMR スペクトルの測定を行った。その測定結果を図 5.7 に示す。原料の PEO-Cl には、C-Cl に由来する 43 ppm の炭素シグナルが観測されている (図 5.7A)。一方、アジド化反応を行って得られた PEO- N_3 では、このピークが完全に消失し、その代わりに、52 ppm に新たにピークが出現した (図 5.7B)。このピークは C- N_3 の炭素シグナルに帰属されるものであり、 ^{13}C NMR スペクトルによる炭素シグナルの情報からも、PEO-Cl のクロロ基が定量的にアジド基に変換されていることがわかった。

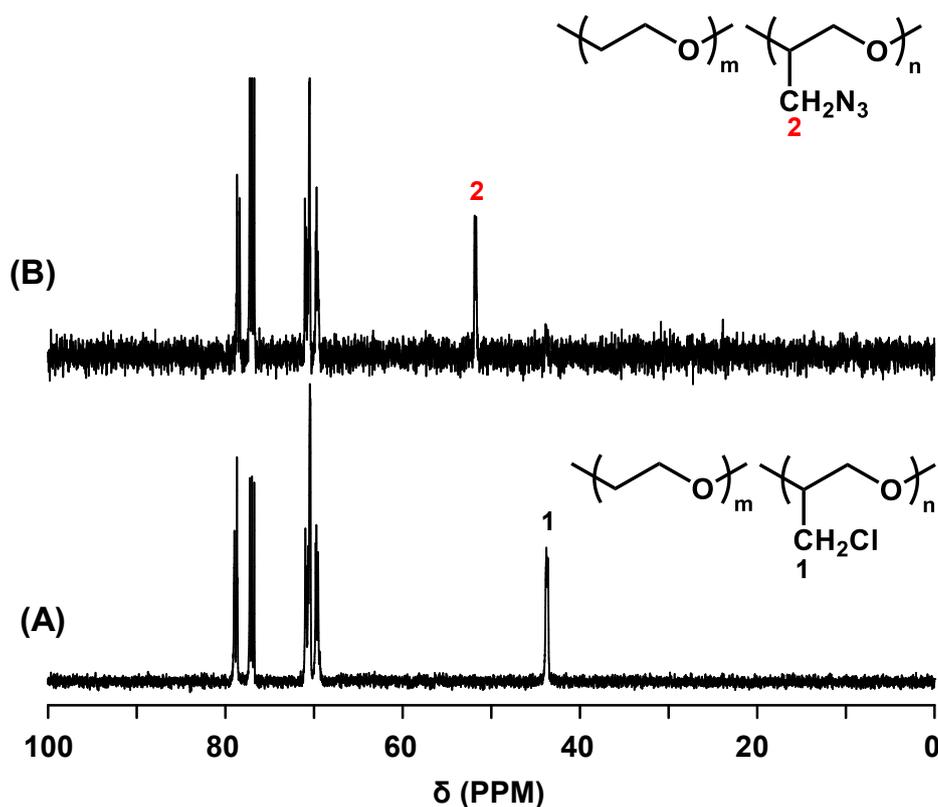


Figure 5.7. ^{13}C NMR of (A) PEO-Cl and (B) PEO- N_3 in CDCl_3 .

5.3.2 α -methoxy- ω -propargyl-polyethylene glycol (MeO-PEG-C \equiv C) の合成

PEO- N_3 にグラフト化させる PEO を合成するために、平均分子量が 1,000 のポリエチレングリコールモノメチルエーテルとプロパルギルブロミドとの反応を文献⁵⁾記載の方法によって行った。得られた MeO-PEG-C \equiv C の ^{13}C NMR を図 5.8 に示す。

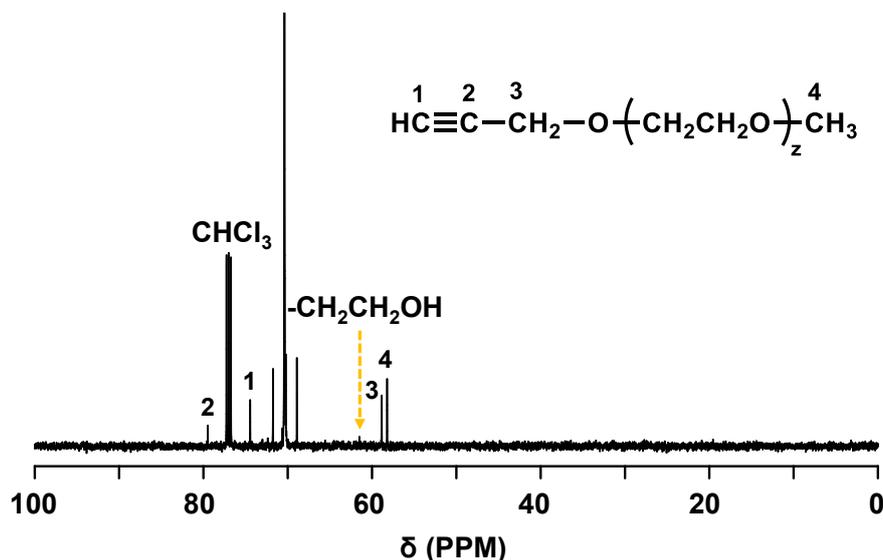


Figure 5.8. ^{13}C NMR of MeO-PEG-C \equiv C in CDCl_3 .

出発物質であるポリエチレングリコールモノメチルエーテルには、末端水酸基の隣接炭素に由来する吸収が 62 ppm に観測されていたが、プロパルギルブロミドとの反応後には完全に消失していた。したがって、この場合も、ほぼ定量的に PEO の方末端に炭素-炭素三重結合を導入できたことがわかった。

5.3.3 櫛型ポリエチレンオキシド (PEO-grafted-PEO) の合成

当初は、5.3.1 で調製した PEO-N₃ と 5.3.2 で調製した MeO-PEG-C \equiv C を DMF に溶解させ、反応混合物を 130 °C に加熱することで無触媒の熱的クリック反応を試みた。しかし、反応混合物を一部サンプリングし、GPC 測定を行ったところ、グラフト化反応が進行すれば分子量が増加するにもかかわらず、分子量が反応前よりも減少したことがわかった。すなわち、DMF 溶液中で高温処理したために鎖の切断が起こったことが示唆された。PEO を含水高極性溶媒中で超音波処理を行うと鎖の切断が起こることが報告⁶⁾されているので、高極性溶媒である DMF 中において、同様な熱的な鎖切断が起こったことが原因として考えられる。

PEO-N₃ の熱的鎖切断を実験的に確かめるために、PEO-N₃ の DMF 溶液を調製し、100 °C で 6 時間加熱させ、その分子量変化を GPC で調べた。その結果を図 5.9 に示す。アジド化反応を行った直後のサンプルでは、20 分から 25 分の保持時間にかけてピークが存在している (青線)。一方、加熱後のサンプルでは、25 分から 30 分にかけてピークが観測されているので、

保持時間が長くなったことが観測された。このことは、ポリマーの排除体積が減少したことを意味しており、PEO-N₃を100 °Cに加熱するだけで熱的な鎖切断が生じることを確認することができた。

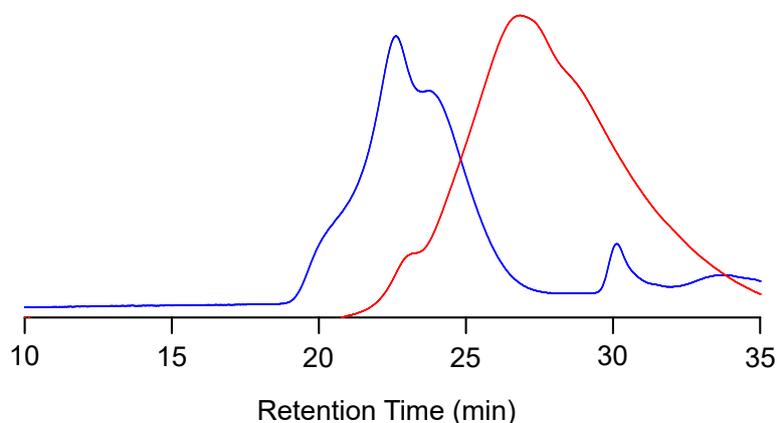


Figure 5.9. GPC curves of PEO-N₃ before (blue line) and after (red line) heat treatment.

そこで、クリック反応をより低温で行い、鎖切断を防止するために、反応溶媒を DMF からより極性の低いクロロホルムに変更し、銅触媒を用いることで、反応温度を 45 °C という比較的低い温度でクリック反応を行った。反応は均一系で進み、反応混合物をメタノールに注ぐことで反応生成物を単離・精製した。クリック反応後の生成物の GPC 曲線を、原料である PEO-N₃ 及び MeO-PEG-C≡C の GPC 曲線と一緒に示した (図 5.10)。MeO-PEG-C≡C は分子量が 1000 程度なので、保持時間が 27 分過ぎのピークとなって観測される。また、PEO-N₃ は平均分子量が 40 万程度なので、24 分から 25 分にかけてピークが観測される。一方、クリック反応を行った後は、保持時間が 22 分ごろにピークが観測され、これは、ポリスチレン換算でおよそ 59 万の分子量に相当する。したがって、クリック反応後に分子量の増加をはっきりと確認することができたので、クリック反応の反応条件を工夫することで、反応中の PEO-N₃ の鎖切断を防止し、目的のグラフト化反応を進行させることができた。

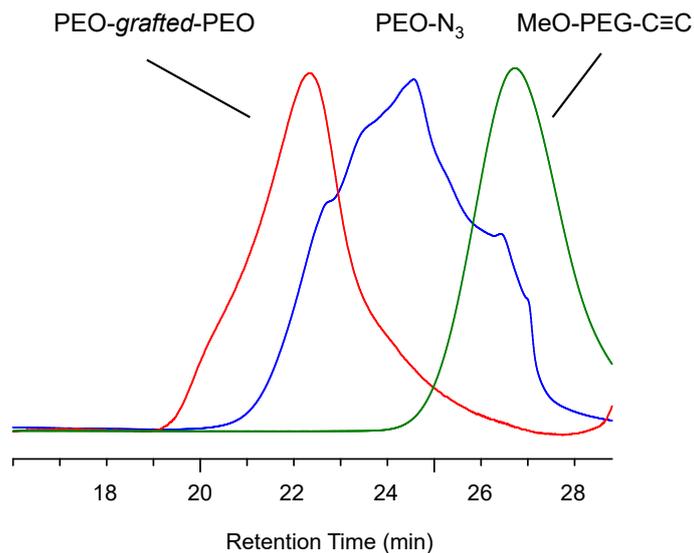


Figure 5.10. GPC curves of PEO-grafted-PEO (red line), PEO-N₃ (blue line), and MeO-PEG-C≡C (green line).

さらに、クリック反応の進行を確認するために、IR スペクトルの測定を行った。クリック反応後に得られた生成物の IR スペクトルを、原料である PEO-N₃ 及び MeO-PEG-C≡C の IR スペクトルと一緒に図 5.11 に示す。MeO-PEG-C≡C の IR スペクトルには、末端エチニル基の CH 伸縮運動に由来する吸収が 3,300 cm⁻¹ に観測される。また、PEO-N₃ には、アジド基に特有な大きな吸収ピークが 2,200 cm⁻¹ に観測される。一方、クリック反応を行った反応生成物の IR スペクトルには、これらの吸収ピークが全く観測されない。したがって、PEO-N₃ のアジド基のほぼ全てが反応に関与したことが示唆された。

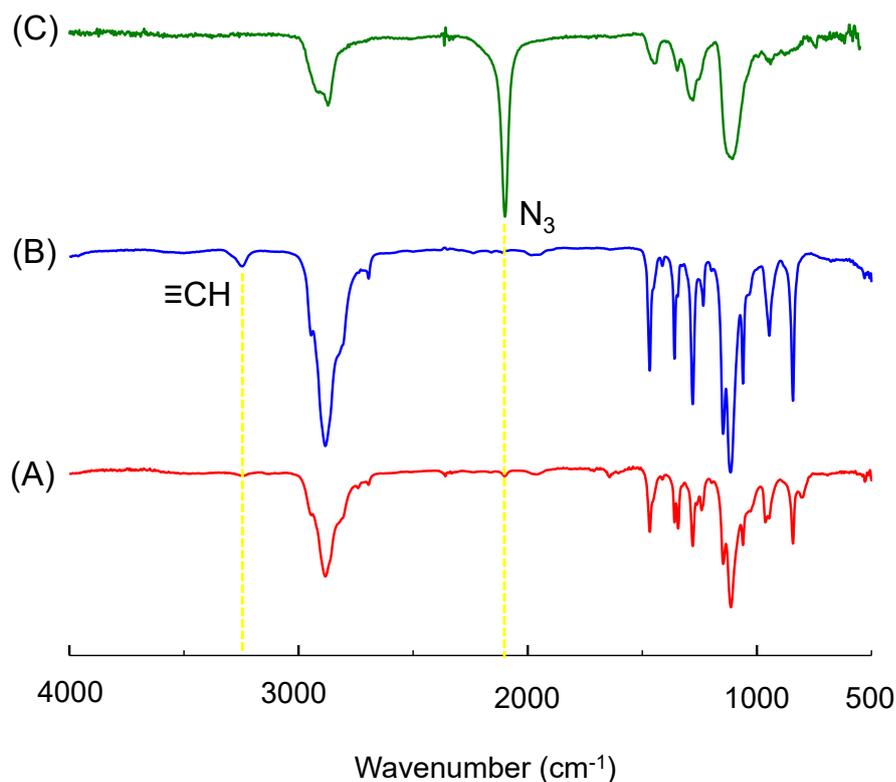


Figure 5.11. IR spectra of (A) PEO-grafted-PEO, (B) MeO-PEG-C≡C, and (C) PEO-N₃.

図 5.12 には、PEO-grafted-PEO、PEO-N₃ 及び MeO-PEG-C≡C の ¹H NMR スペクトルを示した。クリック反応後には、MeO-PEG-C≡C に特有なメトキシプロトン (CH₃O-) (b)、エチニル基 (-C≡CH) のメチンプロトン (c) 及びエチニル基隣接のオキシメチレンプロトン (a) の全てが消失し、その代わりに、クリック反応が進行してトリアゾール環が形成されたときのメチンプロトン (d) 及びオキシメチレンプロトン (e) が、それぞれ、7.75 ppm 及び 4.66 ppm に出現した。以上の観測結果もまた、クリック反応が高収率で進行し、目的の分岐構造を有する PEO-grafted-PEO が生成したことを示している。

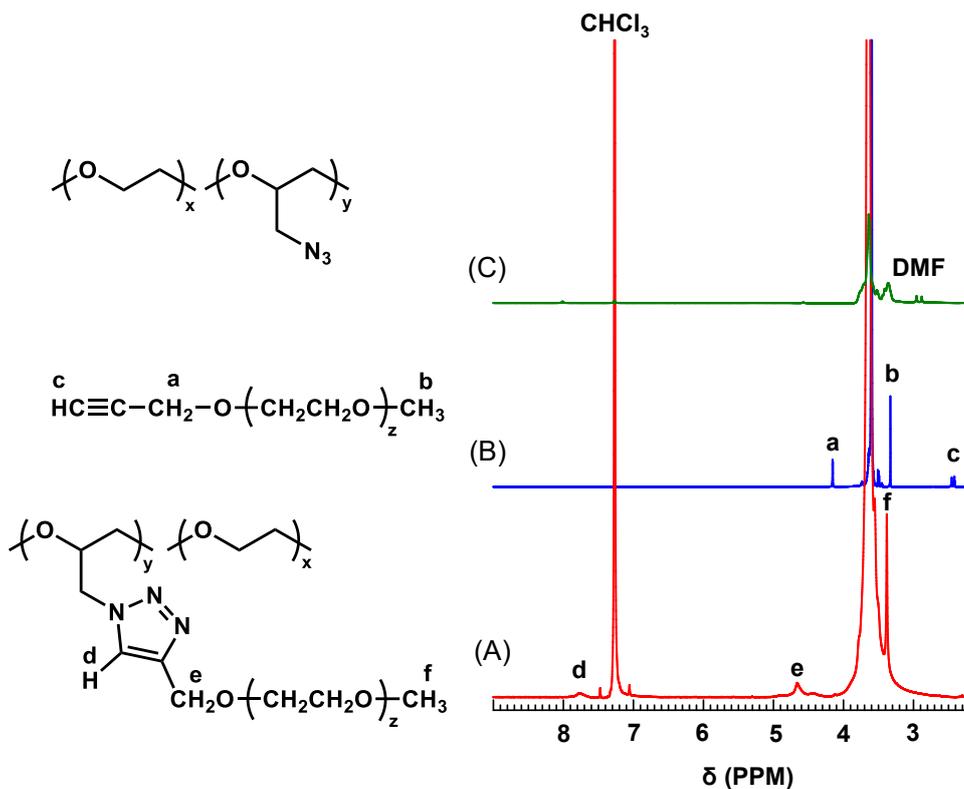


Figure 5.12. ^{13}C NMR spectra of (A) PEO-grafted-PEO, (B) MeO-PEG-C \equiv C, and (C) PEO-N $_3$ in CDCl_3 .

5.3.4 櫛型ポリエチレンオキシド (PEO-grafted-PEO) の性質

以上、GPC、IR スペクトル、 ^{13}C NMR スペクトル、及び ^1H NMR スペクトルの結果から、ペンダントアジド基を有する幹高分子である PEO-N $_3$ と末端エチニル基を有する枝高分子である MeO-PEG-C \equiv C との間のクリック反応が定量的に進行し、グラフト化反応の結果として生じる PEO-grafted-PEO が得られたことがわかった。PEO-grafted-PEO、PEO-N $_3$ 及び MeO-PEG-C \equiv C のさまざまな溶媒に対する溶解性を表 5.1 にまとめた。

Table 5.1. Solubilities of PEO-grafted-PEO, PEO-N₃ and MeO-PEG-C≡C

	PEO-grafted-PEO	PEO-N ₃	MeO-PEG-C≡C
chloroform	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>vs</i>
acetonitrile	<i>s</i>	<i>ps</i>	<i>vs</i>
ether	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>i</i>
water	<i>ps</i>	<i>i</i>	<i>vs</i>
dimethylformamide	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>vs</i>
methanol	<i>ps</i>	<i>i</i>	<i>vs</i>

key: *vs*, very soluble; *s*, soluble; *ps*, partially soluble; *i*, insoluble.

MeO-PEG-C≡C は分子量が 1,000 程度と小さいために、エーテルを除く溶媒に高い溶解性を示した。また、PEO-N₃ は溶解性が低下しており、クロロホルムとジメチルホルムアミドに溶解するのみであった。おそらく、アジドメチル基という高い極性を有する官能基が多く PEO 主鎖に導入されたので、双極子相互作用に起因する分子間相互作用が生じ、結果として、溶媒に対する溶解性が低下したと考えられる。一方、分岐構造を有する PEO-grafted-PEO の場合は、PEO-N₃ に比べて明らかに溶解性が向上した。特に、リチウム塩と混合して電解質を調製するときに用いられるアセトニトリルに溶解するようになった。したがって、今後の固体高分子電解質への展開という観点からも好都合である。このような溶解性の向上は、分岐構造によって分子の対称性が低下したことによって起因すると考えられる。このことから、結晶性も低下すると考えられるので、熱分析 (DSC) によって結晶化の抑制具合を検証することにした。

図 5.13 に PEO-grafted-PEO 及び MeO-PEG-C≡C の DSC 測定結果を示す。また、参考のために、高分子固体電解質の研究で最もよく用いられている分子量 600 万のポリエチレンオキシド (PEO_{600K}) の測定結果も併せて示してある。測定試料をまず 100 °C まで加熱し、完全に溶解させてから -100 °C まで冷却し、その間で観測される結晶化に起因する発熱ピークを観測した。次に、試料を再び 100 °C まで加熱し、吸熱ピークとして融点を観測した。PEO_{600K}、MeO-PEG-C≡C 及び PEO-grafted-PEO の結晶化温度は、それぞれ、45.4 °C、29.5 °C 及び 4.6 °C であった。また、PEO_{600K}、MeO-PEG-C≡C 及び PEO-grafted-PEO の融点は、それぞれ、65.8 °C、40.4 °C 及び 42.5 °C であった。すなわち、PEO-grafted-PEO はポリスチレン換算で 59 万という高い分子量を有しており、比較のために用いた PEO_{600K} と同様な分子量でありながら、結晶化温度と融点が大きく低下していることがわかった。観測された結晶化温度と融点は枝

の部分構成している MeO-PEG-C≡C の値と比較的近いことから、DSC で観測された結晶化及び融点は枝の PEO 鎖に由来するものであり、幹の PEO 鎖についてはアモルファスになっていると考えられる。すなわち、幹高分子である PEO に PEO 鎖を枝高分子として導入することで結晶化を大きく抑制できることを実験的に立証することができた。

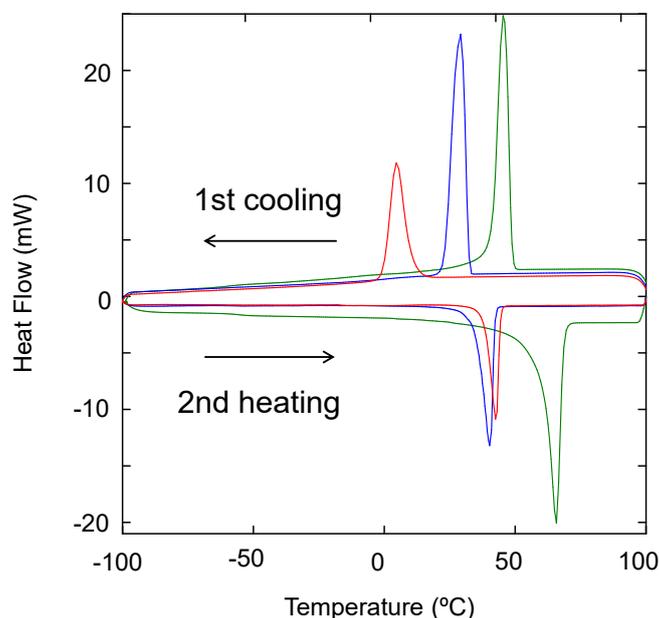


Figure 5.13. DSC curves of PEO-grafted-PEO (red line), PEO-N₃ (blue line) and PEO_{600K} (green line).

5.4 結論

ポリエチレンで見られる鎖の幾何学的な構造が結晶性に与える効果に着眼し、ポリエチレンオキシドに分岐構造を導入することを検討した。具体的には、市販のエチレンオキシド-エピクロロヒドリン共重合体のクロロ基をアジド基に変換し、別途調製したエチニル基末端ポリエチレンオキシドとの[3+2]環化付加反応（クリック反応）を行った。この反応は、銅触媒を用いることで、45 °C という比較的低い温度で副反応なく高い収率で進行し、目的のグラフトコポリマー、すなわち、幹高分子と枝高分子の両方がポリエチレンオキシドである分岐ポリエチレンオキシドを得ることができた。得られた分岐ポリエチレンオキシドはアセトニトリルに対する溶解性を有しており、結晶化温度と融点が分子量 60 万のポリエチレンオキシドに比べて、20 °C 以上の大幅な低下を実現することができた。このことは、ポリエチレ

ンオキシドの幾何学的構造を変化させることで、化学的性質を変えることなく、物理的な性質、すなわち、熱的性質を制御することができる一つの例として興味深いものと思われる。

5.5 文献

- 1) K. P. Barteau, M. Wolffs, N. A. Lynd, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, and C. J. Hawker, *Macromolecules*, Vol. 46, 8988 (2013).
- 2) H. C. Kolb, H. M. G. Finn, and K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 40, 2004 (2001).
- 3) R. Huisgen, *Angewandte Chemie*, Vol. 2, 565 (1963),
- 4) B. N. Gacal, V. Filiz, S. Shishatskiy, S. Neumann, J. Wind, and V. Abetz, *Journal of Membrane Science*, Vol. 467, 125 (2014),
- 5) B. A. Scates, B. L. Lashbrook, B. C. Chastain, K. Tominaga, B. T. Elliott, N. J. Theising, T. A. Baker, and R. W. Fitch, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, Vol. 16, 10295 (2008).
- 6) S. P. Vijayalakshmi and G. Madras, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90, 116 (2005).

第6章 総括

本研究では、有機高分子に基づいた次世代全固体型リチウムイオン電池の固体電解質に関する基礎的研究を行った。すなわち、イオン伝導性高分子として広く研究されているポリエチレンオキシド (PEO) が抱えている低温領域におけるイオン伝導の低下という問題を解決するために、可塑剤の添加という手法ではなく、PEO の幾何学的構造を分子レベルから設計する手法について検討した。

最初に、直鎖状 PEO に環状分子を糸通しさせ、擬ポリロタキサン構造へ誘導することで、結晶化を抑制する検討を行った。環状分子としては、PEO と同じ繰り返し単位を有する平均分子量が 1,000 の環状ポリエチレングリコール (PEG) を用いた。分子量 20,000 の直鎖状 PEO と環状 PEG を少量のアセトニトリルに溶解させ、1 時間の超音波照射を行った。溶媒を留去して得られた混合物の熱分析を行ったところ、環状 PEG の融点が完全に消失し、また、直鎖状 PEO の結晶化温度が大きく低下した。環状 PEG の代わりに、同じ分子量 1,000 を有する直鎖状 PEG を添加して同様な実験を行ったところ、そのような大きな結晶化の抑制は観測されなかった。すなわち、超音波処理過程で環状 PEG が直鎖状 PEO と糸通しを行い、擬ポリロタキサンが形成されたことで結晶化が抑制されたことがわかった。さらに大きい分子量 600,000 の PEO においても、同様の効果が得られた。そこで、得られた擬ポリロタキサンにリチウム塩を添加することで電解質を調製し、そのイオン伝導度を測定した。その結果、リチウム塩濃度が高い場合は、リチウム塩の可塑化効果が顕著に表れ、擬ポリロタキサンの形成による結晶化抑制の効果がイオン伝導の向上として観測されなかった。しかし、リチウム塩濃度が低い場合は、低温領域におけるイオン伝導が向上し、擬ポリロタキサン構造の形成が結晶化抑制に大きく寄与したことがわかった。

一方、大環状クラウンエーテルを環状成分とする擬ポリロタキサンの形成を試みたが、高極性溶媒であるアセトニトリル中では、ポリマー鎖の末端に存在する水酸基とクラウンエーテル内の酸素原子との間の水素結合が弱く、糸通しの駆動力として貢献できなかったために、糸通しが十分に起こらなかったことがわかった。

次に、結晶化しやすい高分子であっても、その鎖構造を直鎖構造から分岐構造にすることで、分子全体の対称性が低下し、結果として結晶化が抑制されることに着目した。そこで、幹高分子と枝高分子の両方がポリエチレンオキシドで構成される分岐ポリエチレンオキシドの合成検討を行った。通常のポリエチレンオキシドには、分岐構造を導入するためのとっか

かりとなる反応性官能基が存在しない。そこで、OA ロールや各種ホース類で用いられているエチレン-エピクロロヒドリン共重合体に着目した。また、エチレン-エピクロロヒドリン共重合体に効率よくポリエチレンオキシド側鎖を導入する手法としてクリックケミストリーを応用することにした。具体的には、エチレン-エピクロロヒドリンとアジ化ナトリウムとの反応を行い、クロロ基を定量的にアジド基に変換した。別途、平均分子量が 1,000 のポリエチレングリコールモノメチルエーテルとプロパルギルブロミドとの縮合反応を行い、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの ω 末端にアジド基と反応可能な炭素-炭素三重結合を導入した。幹高分子の熱的な鎖切断を防止するために、クリック反応を銅触媒存在下クロロホルム溶媒中で行うことで、目的のグラフト化反応が進行し、分岐構造を有するポリエチレンオキシドを調製することができた。その熱分析を測定することで、幹ポリエチレンオキシドの結晶化を抑制できることを明らかにした。

以上、イオン伝導に寄与しない液体有機分子や無機酸化物などの可塑剤を添加しなくても、ポリエチレンオキシドの幾何学的構造を制御することで、異種成分を含まず、ポリエチレンオキシドのみから構成される固体電解質が可能になることを実験的に明らかにすることができた。また、本研究は、ポリエチレンオキシドの幾何学的構造を変化させることで、化学的性質を変えることなく、物理的な性質、すなわち、熱的性質を制御することができる一つの例として興味深いものと思われる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なご指導を賜りました久保雅敬教授に心より厚く御礼申し上げます。また、機器分析測定などのお手伝いをしていただいた工学部分子素材工学科高分子設計化学研究室の各位に感謝申し上げます。

2021年3月

渡邊 龍児