

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：17401

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24102006

研究課題名（和文）元素ブロック高分子の一次構造精密制御技術の確立

研究課題名（英文）Precision control methodology of primary structures of necklace shaped element block polymers

研究代表者

國武 雅司（Kunitake, Masashi）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：40205109

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 37,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、元素ブロックの高分子化手法を開発することを目的に研究を行った。元素ブロックのモデル分子として、かご型シルセスキオキサン（通称、POSS）に注目し、元素ブロックと鎖状ソフト有機セグメントが交互に連なったネックレス型元素ブロックポリマー合成技術とその一次構造精密制御技術を確立した。さらに、ネックレス型ポリマーと基本的な高分子物性の間の相関性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this research, we aimed to develop the methodologies to produce elemental block polymers. As a model molecule of element block, a bifunctional POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) molecule was focused. The polymerization methodologies to produce the series of necklace shaped element block polymers, in which a “hard and bulky” POSS unit and a “soft” oligo-dimethylsiloxane were alternately connected, have reported. In addition, the primary structure of the polymers was controlled precisely. Furthermore, the correlation between the necklace type polymer and basic polymer physical properties was investigated.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子化学 無機高分子 有機無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

有機及び無機化学的合成手法を巧みに組み合わせることで、多彩な元素群から構成される元素ブロックを開発しようとする機運が高まっていた。そうした元素ブロックを用いて、従来の有機材料・無機材料・有機無機ハイブリッドの枠を越えた新しい材料系の創出が期待されていた。高分子の特徴と元素ブロックの機能性を併せ持った新しい元素ブロックポリマーを創成することが求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、元素ブロックの高分子化手法を開発することを目的に研究を行った。元素ブロックのモデル分子として、かご型シルセスキオキサン(通称、POSS)に注目し、元素ブロックと鎖状ソフト有機セグメントが交互に連なったネックレス型元素ブロックポリマー合成技術とその一次構造精密制御技術の確立を目指した。

精密に制御された一次構造が、ポリマー材料としての物性にどのように影響するのか、系統的構造を変化させた一連のポリマーの物性を比較検討することで、構造—物性相関を明らかにすることを目的とした。対象としたネックレス型ポリマーは、基本的にアモルファスであるため、ミクロな一次構造の違いが直接マクロな物性に反映すると考えられた。

様々な機能特性(光学特性、電子特性、力学特性、透過特性など)の結果と一連のポリマーのナノ構造の相関性を明らかにすることで、元素ブロック高分子のデザイン指針としてフィードバックすることを目指した。

また、界面を反応場として利用することで、従来合成することが不可能であった規則性構造を有する二次元・三次元構造性を有する元素ブロック高分子の合成手法の開発も研究目的の一つとして検討を行った。

3. 研究の方法

POSSとジメチルシロキサン鎖が交互につながれたネックレスポリマーは、多段階縮合法と平衡開環重合の二つの方法で合成した。

合成したポリマーの一次構造の評価は、主に¹H-NMRとサイズ排除クロマトを用いて行った。

熱可塑性ポリマーとしてだけでなく、末端のシラノール基を架橋剤と反応させることで、熱硬化型ネットワークポリマーもフィルムとして構築した。

熱可塑性、熱硬化性フィルムの熱特性(熱

天秤による分解試験)熱機械特性(線膨張率測定)加速試験による長期間安定性などの評価を行った。

固液界面の共有結合性二次元ナノシートの評価は、走査型電気化学トンネル顕微鏡を用いた直接観察によって行った。

アジド基とアルキン基を有する水溶性ポリマーと脂溶性ポリマーを個別に合成し、油水界面をまたいで高分子間架橋することで、ナノフィルム構築を検討した。

4. 研究成果

機能性ナノ元素ブロックと鎖状ソフト有機セグメントが交互に連なったネックレス型元素ブロック高分子のモデル系として、2官能性かご型シルセスキオキサン(POSS)ユニットと鎖状シロキサンからなるネックレス型ポリマーを開発した。特に段階縮合法や開環重合を駆使することで、POSSかご間の鎖長を固定した鎖長固定型、鎖長を規則的に変化させた鎖長変調型や鎖長分布を持つランダム型など、ネックレス型ポリマーの一次構造を階層的に精密制御することに成功した。系統的に構造を変えた一連のPOSS-DMSネックレス型ポリマーを合成した。精密な禁水重合での重縮合や精密な温度・水分含量の制御によって、数十万を越える平均分子量を持つポリマーの合成技術を確立した。

ネックレス型ポリマーは、一般的な熱可塑性ポリマーと同様に多くの一般的な有機溶媒に対して高い溶解性を示し、かご間鎖長によって自由にガラス転移温度を変化させることが可能な可塑性を有していた。また分解温度が400度を越える耐熱性を有していた。これらのポリマーは機能性元素ブロックが80%を超える体積分率を持つにも関わらず、ネックレス型の交互構造によって、一切POSSの凝集が見られず、透明なアモルファスポリマーであった。さらに、熱可塑性リニアポリマーにとどまらず、ネックレス型ポリマーの末端シラノール基を架橋した熱可塑性ネットワークポリマーの開発にも成功した。末端のみで架橋することで、柔軟性や均質性などのネックレス型ポリマーの特徴をほとんど変化させないまま、不溶性の熱可塑性ポリマーとすることができた。

合成された一連の元素ブロックポリマーにおいて、基本的なポリマー部性を明らかにした。これらのネックレス型ポリマーの一次構造と物性の相関性を検討した。特にPOSS-DMSネックレス型ポリマーにおいて発見された興味深い特性として、フレキシビリティと極低線膨張性の両立がある。本来、

フレキシビリティと線膨張性はトレードオフな関係にあるが、このトレードオフを克服する材料設計が可能であることを見出した。ネックレス型ポリマーにおける低線膨張性の発現メカニズムの解明を行ったところ、ナノエントロピー弾性効果で説明できることを明らかにした。これにより、無機ソフトマテリアルにおける重要な材料設計の指針として位置づけることができた。

界面を反応場として利用して、二次元・三次元の規則性構造を有する元素ブロックナノフィルムの合成手法の開発にも成功した。ひとつは、シフベースカップリング反応を、分子カップリング反応として用いることで、ビルディングブロック分子が水溶液 - 基板表面で選択的にその場重合した規則性二次元ポリマーの構築が可能であることを見出した。固液界面での分配平衡とカップリング反応平衡、2つの平衡を同時に精密制御すると、吸着に基づく分子の濃縮と疎水場効果によって固液界面でのみ選択的に分子間カップリング反応（表面重縮合）を達成した。多数の多官能芳香族アミン分子と多官能芳香族アルデヒド分子の組み合わせから、二次元配列した直線状アゾメチンポリマーがパッチ状のドメイン構造を形成した分子膜や、ポルフィリン分子が格子状に結合された共有結合性分子フレームワークの構築に成功した。単純な分子の組み合わせから、グラフェンに匹敵する窒化炭素系ナノシートを自己組織的に構築することに成功した。

アジド基とアルキン基を有する水溶性ポリマーと脂溶性ポリマーを個別に合成し、それぞれを水相と油相に溶かし、油水界面をまたいで高分子間でクリック反応を起こさせることで架橋ナノフィルムを構築する手法を開発した。これにより、ウラとオモテの異なるヤヌスナノフィルムを構築する技術が開発された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15件)

1. Uemura, S.; *Kunitake, M. Two-Dimensional Self-Assembly of Melem and Melemium Cation at pH-Controlled Aqueous Solution-Au(111) Interfaces under Electrochemical Control, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2016, 64, 5-8. DOI:10.1007/s11705-016-1564-4
2. Kuraya, E.; Nagatomo, S.; Sakata, K.; Kato, D.; Niwa, O.; Nishimi, T.; *Kunitake, M. Direct Analysis of Lipophilic Antioxidants of Olive Oils using Bi-continuous Microemulsions, *Analytical Chemistry*, 2016, 88, 1202-1209. DOI:10.1021/acs.analchem.5b03445
3. Cohelical Crossover Network by Supramolecular Polymerization of a 4,6-Acetalized β -1,3-Glucan Macromer, Sakamoto, J.; Kita, R.; Duelamae, I.; Kunitake, M.; Hirano, M.; Yoshihara, D.; Yamamoto, T.; Noguchi, T.; Roy, B.; Shinkai, S. *ACS Macro Lett.*, 6, 21-26 (2017). DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00706
4. Kunitake, M.; Kuraya, E.; Nagatomo, S.; Sakata, K.; Kato, D.; Niwa, O.; Nishimi, T. Electrochemistry in Bicontinuous Micro-emulsions Based on Control of Dynamic Solution Structures on Electrode Surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 25, 13-16 (2016). DOI: 10.1016/j.cocis.2016.05.004
5. Sakata, K.; Kashiya, S.; Matsuo, G.; Uemura, S.; Kimizuka, N.; *Kunitake, M. Growth of Two-Dimensional Metal Organic Framework Nanosheet Crystals on Graphite Substrates by Thermal Equilibrium Treatment in Acetic Acid Vapor, *ChemNanoMat*, 2015, 1(4), 259-263. DOI: 10.1002/cnma.201500062
6. Tanoue, R.; Higuchi, R.; Ikebe, K.; Uemura, S.; Kimizuka, N.; Stieg, A. Z.; Gimzewski J. K.; *Kunitake, M. Positional Selectivity of Reversible Azomethine Condensation Reactions at Solid/Liquid Interfaces Leading to Supramolecular Formation, *J. Electroanal. Chem. Special Issue "In Honor of Kingo Itaya on His 65th Birthday"*, 2014, 716, 145-149. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.11.022
7. Sakata, K.; Taguchi, S.; Uemura, S.; *Kunitake, M.; Kawano, S.; Nishimi, T., Continuous Porous Poly-N-Isopropyl acrylamide Gels Prepared from a Bi-continuous Microemulsion, *Chem. Lett.*, 2014, 43(2), 240-242. [The editor's choice] DOI: 10.1246/cl.130941
8. *Kunitake, M.; Higuchi, R., Tanoue, R., Uemura S., Self-Assembled π -Conjugated Macromolecular Architectures - A Soft Solution Process Based on Schiff-Base Coupling, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2014, 19, 140-154. DOI: 10.1016/j.cocis.2014.03.003
9. Higuchi, R.; Hirano, M.; Ashaduzzaman, Md.; Yilmaz, N.; Sumino, T.; Kodama, D.;

- Chiba, S.; Uemura, S.; Nishiyama, K.; Ohira, A.; Fujiki, M.; *Kunitake, M. Construction and Characterization of "Molecular Nonwoven Fabrics" Consisting of Crosslinked Poly(-Methyl-L-Glutamate)", *Langmuir*, 2013, 29(24), 7478-7487. DOI: 10.1021/la3045576
10. Higuchi, R.; Tanoue, R.; Sakaguchi, K.; Yanai, K.; Uemura, S.; *Kunitake, M. Vertically Standing Nanowalls of Pristine Poly(azomethine) on a Graphite by Chemical Liquid Deposition, *Polymers* 2013, 54(14), 3452-3457. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.04.065
- Uemura, S.; Aono, M.; Sakata, K.; Komatsu, T.; *Kunitake, M. Thermo-dynamic Control of 2D Bicomponent Porous Networks of Melamine and Melem: Diverse Hydrogen-Bonded Networks, *The Journal of Physical Chemistry* 2013, 117(47), 24815-24821. DOI: 10.1021/jp406810c.
11. Tanoue, R.; Higuchi, R.; Ikebe, K.; Uemura, S.; Kimizuka, N.; Stieg, A. Z.; Gimzewski J. K.; *Kunitake, M. Thermodynamic Self-Assembly of Two-Dimensional π -Conjugated Metal-Porphyrin Covalent Organic Frameworks by "On-Site" Equilibrium Polymerization, *J. Nanosci/Nanotechnol.*, 2013, 13, 1-6. DOI: 10.1166/jnn.2014.8540

〔学会発表〕(計 40 件)

以下、代表的な招待・依頼講演のみを記す

1. Kunitake, M., Thermodynamic Self-Assembly of 2-D Nanoarchitectures Constructed on Solid/Liquid Interfaces, 2nd. International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2), Nara, 2016 年, 6 月 2-4 日 [依頼講演]
2. 國武雅司、固液界面・液液界面を利用した高分子高次構造の構築、15-2 高分子学会講演会 次元制御高分子の合成と機能 - 次元の異なる未来材料への誘い、東工大蔵前会館、2016.1.15 [招待講演]
3. 國武雅司、元素ブロック高分子における階層的な高分子ナノ構造の設計戦略、次世代ナノテクフォーラム 2016 新たな地域連携を目指して、千里ライフサイエンスセンター、2016.3.7 [招待講演]
4. 國武雅司、界面を利用した元素ブロック高分子材料の高分子化戦略、日本ゾルゲル学会、東京、2016 年 6 月 6 日 . [招待講演]
5. 國武雅司、界面を利用した超分子・高分

子高次構造の構築、日本接着学会東北支部講演会、山形大学、2015.9.18 [招待講演]

6. 國武雅司、電気化学 STM で観察した固液界面その場反応によるナノ構造制御、電気化学会第 80 回大会、仙台、2013/09/12-14. [招待講演]
7. 國武雅司、交互かご鎖構造に基づいたシルセスキオキサンポリマーの階層的構造制御、日本学術振興会 分子ナノテクノロジー第 174 委員会、京都、2013/09/06. [招待講演]
8. Kunitake, M. 2-D and 3-D Polymeric Nano-Architectures on Well-defined Substrates Prepared by Soft Solution Processes, East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technology, Vladivostok, Russia, 2013/3/30. [招待講演]
9. 國武雅司、ソフト溶液プロセスによる芳香族超薄膜の化学液相成長、第 21 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、岡山、2013/12/06. [招待講演]
10. 國武雅司、電気化学 STM で観察した固液界面その場反応によるナノ構造制御、電気化学会第 80 回大会、仙台、2013/3/29-31 . [招待講演]

〔図書〕(計 4 件)

1. Scanning probe microscopy techniques for modern nanomaterials, Kunitake, M.; Watanabe, S.; Ohira, A. Nanolayer research methodology and technology for green chemistry, Ed. by Imae, T.; Elsevier, in press (2017).
2. 國武 雅司, 上村 忍,; 電気化学走査型プローブ顕微鏡(電気化学 SPM),; ナノ材料解析の実際 IV 部, 米澤徹・朝倉清高・幾原雄一(編著), (株)講談社サイエンスエディック, 2016 年 06 月 17 日刊行
3. 國武 雅司, ネックレス型ポリマーにおける高分子構造のデザイン, 中條善樹(監修)「新材料・新素材シリーズ 元素ブロック高分子 -有機・無機ハイブリッド材料の新概念」, シーエムシー出版, 2015 年 12 月 25 日刊
4. 國武雅司, 上村忍,; 第 5 章 STM、AFM を用いた超分子構造の観察と評価; 超分子材料の設計と応用展開 新材料・新素材シリーズ, 監修 原田明, (株)CMC, 2014 年 9 月 29 日刊

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：架橋性ケイ素化合物の製造方法

発明者：國武雅司 勝田真弘 諏訪和也 大場智之 松尾孝志; 権利者：国立大学法人熊本大学 JNC株式会社

特開(国内) 2017-014320 / 2017/01/19

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~polymers/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

國武雅司 (Kunitake Masashi)

熊本大学・大学院先端科学研究部・教授

研究者番号：40205109

(2)研究分担者

渡邊 智 (Watanabe Satoshi)

熊本大学・大学院先端科学研究部・助教

研究者番号： 80579839

(3)連携研究者

上村 忍 (Uemura Shinobu)

香川大学・工学部・講師

研究者番号： 60423498

(4)研究協力者 なし