

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03816

研究課題名(和文)自己組織化機能に向けた全く新しいタイプのブロックコポリマー

研究課題名(英文)New Type of Block Copolymer toward Self-Assembly Functions

研究代表者

大内 誠(Ouchi, Makoto)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90394874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、精密重合技術を駆使し、従来の理論を超えた自己組織化を誘導するためのニュータイプブロックコポリマー(BCP)を構築し、そこから機能性自己組織材料を創出することを目的とした。精密重合に用いるモノマー、開始剤、触媒の設計によって、環状鎖をベースとするBCP(環状BCP)、交互配列共重合体をベースとするBCP(交互配列BCP)、複数種類の短いセグメントからなるBCP(マルチショートBCP)などの合成を実現し、鎖の形態、配列、組み合わせがもたらす新しい自己組織化とその機能を創出した。

研究成果の概要(英文)：In this research, our efforts have been directed to precise syntheses of a novel type block copolymer (BCP) to induce self-assembly beyond the conventional theory and to create the controlled structure-oriented functions. Various type of BCPs have been synthesized, such as "cyclic BCP" based on cyclic chains, "alternating sequence BCP" on alternating copolymer, "multi short BCP" consisting of some short segments. Novel self-assembled behaviors and functions from the topology, sequence, and combination have been revealed with the new type of BCPs.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 共重合体 ブロック共重合体 環状高分子 自己組織化 リビング重合 配列 グラフト
共重合

1. 研究開始当初の背景

ブロックコポリマー (BCP) は、両鎖間の界面エネルギーをできるだけ小さくするように自己組織化し、バルク、薄膜、溶液中でナノスケールの規則正しい相分離構造を形成する。シミュレーションによって熱力学的に安定な相分離構造を予測できるほどにその挙動は解明されたが、予測できるのは比較的単純な構造の BCP に限られる。

2. 研究の目的

本研究は、精密重合技術を駆使し、従来の理論を超えた自己組織化を誘導するためのニュータイプ BCP を構築し、そこから機能性自己組織材料を創出することを目的としている。

3. 研究の方法

精密重合に用いるモノマー、開始剤、触媒の設計によって、環状鎖をベースとする BCP (環状 BCP)、交互配列共重合体をベースとする BCP (交互配列 BCP)、複数種類の短いセグメントからなる BCP (マルチショート BCP) などを合成し、鎖の形態、配列、組み合わせがもたらす新しい自己組織化とその機能を創出する。

4. 研究成果

【環状 BCP】 研究者が独自に見出した環状大制御カチオン重合をベースとして、環状鎖をベースとする BCP の構築を行った。特に、後反応による側鎖修飾を経て、疎水性セグメントと親水性セグメントからなる環状 BCP を精密に合成し、非プロトン性極性溶媒中での会合挙動を調べたところ、同じ分子量の直鎖状 BCP に比べてコンパクトな集合構造を形成することを明らかにし、トポロジーが制御された BCP の集合挙動として興味深い結果が得られた。

【交互配列 BCP】 スチレン誘導体とマレイミド誘導体のラジカル交互共重合に対し、交互性の評価と、高い交互性と機能基側鎖導入性を両立するための分子設計を明らかにした。さらにリビング交互共重合によって、側鎖構造の異なる二種類の交互セグメントから成る BCP を合成した。スチレンの側鎖にフェノールを、マレイミドの側鎖に長鎖アルキル基を導入することで、親水性と疎水性の交互配列セグメントをベースとする BCP の合成に成功した。

【マルチショートブロック BCP】 また、ビニルエーテルのリビングカチオン重合に対する制御性を高めることで、少量のモノマー添加を繰り返して、短いセグメントから成るマルチショートブロック BCP の合成を実現した。例えば、疎水性で結晶性を示すセグメントと親水性で非晶性を示すセグメントに対し、トータル平均重合度 40 に対して、ジ

ブロック、テトラブロック、オクタブロックの作り分けに成功した。

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 9 件)

1. Kammiyada, H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.; Expanding Vinyl Ether Monomer Repertoire for Ring-Expansion Cationic Polymerization: Various Cyclic Polymers with Tailored Pendant Groups. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3082-3089.
2. Kametani, Y.; Nakano, M.; Yamamoto, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.: Cyclopolymerization of Cleavable Acrylate-Vinyl Ether Divinyl Monomer via Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Copolymer beyond Reactivity Ratio. *ACS Macro Letters* **2017**, *6*, 754-757
3. Kammiyada, H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.; A Study on Physical Properties of Cyclic Poly(vinyl ether)s Synthesized via Ring-Expansion Cationic Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50*, 841-847.
4. Ouchi, M.; Nakano, M.; Nakanishi, T.; Sawamoto, M.: Alternating Sequence Control for Carboxylic Acid and Hydroxyl Pendant Groups via Controlled Radical Cyclopolymerization of Divinyl Monomer Carrying Cleavable Spacer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *128*, 14804-14809.
5. Lee, S. H.; Ouchi, M.; Kim, S. W.; Sawamoto, M.; Periodic introduction of a Hamilton receptor into a polystyrene backbone for a supramolecular graft copolymer with regular intervals. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 7152-7160.
6. Kammiyada, H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.; A convergent approach to ring polymers with narrow molecular weight distributions through post dilution in ring expansion cationic polymerization. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6911-6917.
7. Nishimori, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.: Sequence Analysis for Alternating Copolymers by MALDI-TOF-MS: Importance of Initiator Selectivity for Comonomer Pair. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1414-1420.
8. Oh, D. Y.; Ouchi, M.; Nakanishi, T.; Ono, H.; Sawamoto, M.: Iterative Radical Addition with a Special Monomer Carrying Bulky and Convertible Pendant: A New Concept toward Controlling the Sequence for Vinyl Polymers. *Acs Macro Lett.* **2016**, *5*, 745-749.

- Hibi, Y.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.: A strategy for sequence control in vinyl polymers via iterative controlled radical cyclization. *Nature Commun.* **2016**, *7*.

[学会発表] (計 41 件)

- “Sequence-Controlled Polymers via Chain-Growth Polymerization” FBPOL 2018-5th French Brazilian Meeting on Polymers, Florianopolis, Brazil, 17th April (2018)
- “Controlled Ring-Expansion Cationic Polymerization: Precise Construction of Ring-Based Architectures” 255th ACS National Meeting, New Orleans, USA, 20th March (2017)
- 「共重合体の精密構造制御-側鎖配列と主鎖形態の制御に向けて-」技術情報協会セミナー, 技術情報協会 (東京都品川区), 2018 年 1 月 12 日
- “Hemiacetal Ester Bond in Precision Polymerization: Ring-Expansion Cationic Polymerization and Sequence-Controlled Polymer” International Symposium on Ionic Polymerization – IP 2017, Durham, UK, 18th, September (2017)
- “Control of Chain-Growth Addition Polymerizations: Precise Syntheses of Sequence-Controlled Polymers and Cyclic Polymers” KIPS International Symposium, Kyoto University, 7th September (2017)
- “Molecular Technology for Precision Polymerization: Sequence-Controlled Polymers and Cyclic Polymers” RACI 2017, Melbourne, Australia, 27th, July 27 (2017)
- “Precision Polymer Syntheses: Control of Side-Chain Sequence and Main-Chain Topology” UH-KU Joint Symposium, Hamburg, German, 7th, June (2017)
- “Molecular Technology in Precision Polymerization toward New Types of Well-Defined Polymers” 3rd International Symposium on Polymer Ecomaterials (PEM2017), Changchun, China, 4th June (2017)
- “Designer Molecules in Precision Polymerizations toward Advanced Macromolecular Engineering” APME 2017, Ghent, Belgium, 24th, May (2017)
- “Designer Molecules toward Advanced Polymerizations: Control of Sequence and Topology for Vinyl Polymers” 253rd ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA, 4th April (2017)
- “Designer Molecules for Precision Polymerization: Control of Monomer Sequence and Construction of Ring-Based Architectures” Grenoble Alpes University Seminar, Grenoble, France, 30th January (2017)
- “Designer Molecules for Precision Polymerization: Control of Monomer Sequence and Construction of Ring-Based Architectures” ESPCI Seminar, Paris, France, 25th January (2017)
- “Precision Polymerizations with Designer Molecules toward Sequence-Controlled Polymers and Ring-Based Polymers” Shanghai Jiao Tong University Seminar, Shanghai, China, 25th October (2016)
- “Ring-Expansion Living Cationic Polymerization: A New Tool to Construct Ring-Based Macromolecular Architectures” Symposium of Cyclic Polymer, Suzhou, China, 23rd October (2016)
- 「精密付加重合の新展開:側鎖配列(シークエンス)と主鎖形態(トポロジー)の制御」第 65 回高分子討論会, 神奈川大学, 2016 年 9 月 16 日
- “Advanced Precision Polymerizations to Control Monomer Sequence and Chain Topology” PC2016, Changchun, China, 9th, September (2016)
- “Strategic Molecular Design to Construct Sequence-Controlled Vinyl Polymers” 252nd ACS National Meeting and Exposition, Philadelphia, USA, 23th August (2016)
- “Precise Constructions of Ring-Based and Sequence-Controlled Architectures for Vinyl Polymers and Oligomers” 252nd ACS National Meeting and Exposition, Philadelphia, USA, 22nd August (2016)
- “Macromolecular Technology to Control Side-Chain Sequence and Main-Chain Topology” US-Japan Seminar, Hokkaido, Japan, 24th, June (2016)
- “Strategic Molecular Design toward Control of Side-Chain Sequence and Main-Chain Topology for Vinyl Polymers” University of New Hampshire Seminar, Durham, USA, 13th May (2016)
- “Control of Side-Chain Sequence and Main-Chain Topology for Vinyl Polymers” MIT PPSM Seminar, Boston, USA 11th, May (2016)
- 「ユニークな分子設計で拓く精密重合の新展開」精密ネットワークポリマー研究会, 東工大蔵前会館, 2016 年 4 月 22 日
- 「結合を操る精密重合による「配列制御ビニルポリマー」と「環状ビニルポリマーの精密合成」第 3 回 CUTE シンポジウム: コンピュータ化学「計算科学と実験科学の接点」三重大学, 2016 年 3 月 28 日
- 「超精密重合: 側鎖配列や主鎖形態の制

- 御を可能にする分子デザイン」日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 同志社大学, 2016 年 3 月 27 日
25. “Advanced Precision Polymerization with Designer Bonds: Sequence-Controlled and Ring-Based Vinyl Polymers” Japan-Germany- Workshop on “Molecular Technology”, Berlin, Germany, 18th March (2016)
 26. “Sequence-Controlled and Ring-Based Vinyl Polymers” Humboldt-Universität zu Berlin Seminar, Berlin, Germany, 17th March (2016)
 27. 「ビニルポリマーの配列制御:結合を操る分子デザイン」野口遵研究助成 講演会, 如水会館 (東京都), 2016 年 3 月 11 日
 28. “Control of Sequence for Vinyl Copolymers Using Bond Manipulation” Pacifichem 2015, Hawaii, USA, 18th, December (2015)
 29. “Design of Catalysts for Sustainable and Precision Syntheses of Functional Polymers” Pacifichem 2015, Hawaii, USA, 16th, December (2015)
 30. “Control of Sequence and Chain Topology for Vinyl Polymers” ICON²-2015, Synchrotron SOLEIL, France, 9th, September (2015)
 31. “New Type of Well-Defined Vinyl Polymers: Control of Sequence and Topology” Institut Charles Sadron Seminar, Strasbourg, France, 8th, September (2015)
 32. 「結合を操る精密重合:側鎖配列と主鎖形態の制御の新展開」近大分子研講演会 “機能性高分子の設計”, 飯塚市, 福岡, 2015 年 8 月 8 日
 33. 「精密付加重合の新展開:側鎖配列と主鎖形態の制御」日立製作所セミナー, 日立市, 2015 年 7 月 29 日
 34. 「精密重合の新展開:側鎖配列と主鎖形態の制御」福井大学セミナー, 福井県, 2015 年 7 月 26 日
 35. “Advanced Precision Polymerization via Bond Manipulation: Control of Sequence and Topology” University of Paris Est Seminar, Thiais, France, 3rd, July (2015)
 36. “Control of Sequence and Topology for Synthetic Polymers” Kyoto Bordeaux Symposium, Kyoto University, 23rd May (2015)
 37. 「結合を操って構築する創造性分子鎖:位置・配列・形態の制御による機能創出」日本化学会 第 95 春季年会 (2015), 日本大学 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 27 日
 38. “Control of Sequence and Topology for Vinyl Polymers” National Cheng Kung University Seminar, Tainan, Taiwan, 17th March (2015)
 39. “New Type of Well-Defined Macromolecular Architectures: Ring-Based and Sequence-Controlled Polymers” ESPCI Seminar, Paris, France, 10th March (2015)
 40. ““Molecular Technology” in Precision Polymerization toward Control of Sequence and Topology” Franco-Japanese ANR-JST symposium on Molecular Technology, Paris, France, 9th March (2015)
 41. “Precise Syntheses of Sequence-Controlled Polymers and Ring-Based Polymers via Creative Molecular Design” C2P2 Laboratory Seminar, Lyon, France, 6th March (2015)
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
ホームページ等
<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp>
6. 研究組織
(1)研究代表者
大内 誠 (OUCHI, Makoto)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90394874