

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05515

研究課題名(和文)電気泳動する非イオン性高分子の設計とメカニズムの解明

研究課題名(英文) Design of Electrophoretic Non-Ionic Polymers and the Mechanism

研究代表者

高須 昭則 (TAKASU, AKINORI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30303697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ポリ(エステル スルホン)以外の非イオン性高分子を探索することで電気泳動に必要な構造単位および泳動機構を決定した。精密な分子構造(メチレンスペーサー、偶奇効果、など)も探り、その普遍性および泳動メカニズムを探究した。最終年度には、前年までの研究結果を踏まえ、電気泳動堆積法による高分子微粒子の階層構造制御による構造色の発色が確認でき、工業的な応用が期待できる結果となった。

研究成果の概要(英文)：We investigated electrophoretic behaviors of non-ionic polymers containing sulfonyl groups. The negative zeta potential of each polymer dispersion (40 to 20 mV) was also confirmed, when we used various alcohols as the poor solvent, which reveals that the electrophoretic behavior is dependent upon a partial charge separation in the protic solvent (alcohol) at the interface of the dispersion. In this study, we performed electrophoresis of non-ionic nano particles (diameter: ca. 300 nm), prepared via soap-free emulsion copolymerization of vinyl monomers containing a sulfide linkage with styrene and subsequent oxidation to a sulfonyl group. After electrodeposition (EPD), a structural color was observed, indicating that the monodisperse spheres had attached to the surface and exhibited specific light diffraction.

研究分野：高分子化学

キーワード：電気泳動堆積 非イオン性 スルホニル基 アクリルポリマー ポリオキサゾリン 高分子微粒子 階層構造 構造色

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、逐次重合の新展開を念頭に、温和な条件下でのポリエステル合成法の開発を中心に研究を進めてきた[第60回高分子討論会(岡山)では、申請者が「逐次重合の新展開」オーガナイザーを務めた]。開環重合や重縮合以外にも、エステル基を含むモノマーのクリック重合(重付加)によりポリエステルへと導いた。「Cu(I)触媒型クリック反応」はその一例である(Takasu, *ら Macromol. Rapid Commun.* 2009, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010)。この手法ではクリック反応を重合ツールとすることで、ポリエステル主鎖に様々な官能(極性)基を導入することができる。その研究の一環として、申請者は、チオール・エンクリック重付加反応と酸化反応を経て合成したポリ(エステル-スルホン)がアノード(+)に選択的に堆積することを発見した(高須昭則 *Macromolecules* 2012、図1および図2)。この発見は、電荷をもたない非イオン性高分子が電場泳動挙動した世界で初めての例であり、研究の一部は平成26年4月9日に、第1面に新聞報道(日刊工業新聞)された(平成24-26年度 基盤研究 C 採択、研究代表者:高須 昭則)。

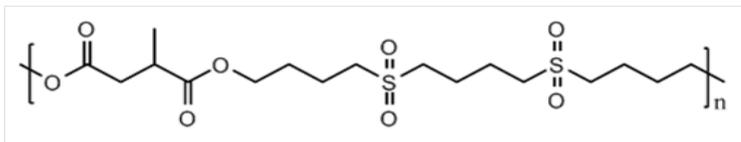


図1)最初に発見された電気泳動する非イオン性ポリエステル構造



図2)非イオン性高分子が堆積した様子

本研究の高分子[ポリ(エステル-スルホン)]は、非イオン性であるという点が従来の高分子電解質とは根本的に異なり、研究者の学術的興味をそそる。また、この電気泳動特性を用いて、白色塗料として用いられている酸化チタン(TiO₂)との複合膜を金属基盤に効率よく電気泳動堆積(EPD)コーティングすることも確認している(高須ら、*RSC Advances* 2014)。EPDとは、「液体中の粉末微粒子が電気泳動現象によって移動し、電極表面に堆積する現象」であり、「セラミックスの成形法」の一つとして利用されている。ポリエステルの塗料バインダーとしての特性を活かせば、カチオン性でもアニオン性でもない中性の電着塗料への応用が期待でき工業的な優位性を見出すことができている。一方で、この特異

な電気泳動挙動の普遍性の追求と学術的な裏付け(メカニズム)が急務の課題となった。

2. 研究の目的

- (1) ポリ(エステル-スルホン)以外の非イオン性高分子を探索することで電気泳動に必要な構造単位を決定する。
- (2) 精密な分子構造(メチレンスペーサー、偶奇効果、など)も探り、その普遍性および泳動メカニズムを探求する。
- (3) 最終年度には、前年までの研究結果を踏まえ、EPD法による高分子微粒子の階層構造制御とその機能発現に迫る。

3. 研究の方法

まず、本研究では、アノード(+)選択的な電気泳動挙動に必要な構造因子の決定と電気泳動メカニズムの二つを主に明らかにする。まず、スルホン基を含む各種高分子を合成する。合成計画としては、ポリ(スルホン-エーテル)、スルホン基を側鎖に有するビニルポリマーおよびポリオキサゾリンを合成する。本研究で得られる各種スルホン基を有する高分子のコロイド溶液を調製し、直流電源につないで電気泳動挙動と分子構造の相関を探索した(電気泳動に必要な構造因子を決定し、分子構造の普遍性も確認する)。電気泳動メカニズムは、極性基の特異な配置が駆動力と考えているが、極性分子に働く力は、回転力のみで合力はゼロになるので、単純な原理で説明できない。そこで電気泳動メカニズムの解明は、溶媒効果、電極基盤(電極反応)の効果、分散液のゼータ電位測定を行うことによりアプローチした。特に、溶媒の効果は大きいと考えられ、非プロトン性およびプロトン性溶媒に大別して堆積量を調査した。堆積膜表面の解析は、走査型電子顕微鏡観察および元素分析により行った。ステンレス、チタン、白金など電極を変えて実験を行い塗膜形成メカニズムに迫った。溶媒効果、電極基盤(電極反応)の効果、分散液のゼータ電位測定を行うことによりアプローチした。最終年度は、前年度までの結果を踏まえて、非イオン性高分子微粒子を調製し、傾斜材料など界面階層制御へと研究を展開した。特に、カラー電着塗装への応用を検討した。

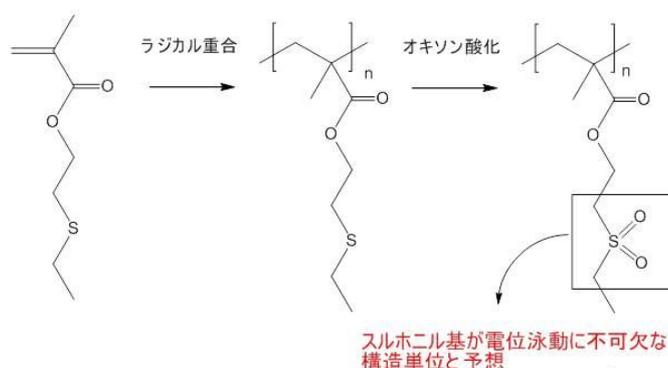
4. 研究成果

(1)平成27年度 スルホン基を有する各種高分子の合成とアノード(+)選択的な電気泳動挙動に必要な構造因子の決定(電気泳動に必要な構造の普遍化)

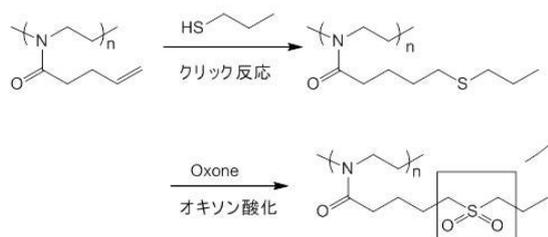
ポリカプロラクトンやポリ乳酸などのポリエステル(エステル基のみを含む高分子)では上述の電気泳動挙動は確認できなかったため、スルホン基を有する各種高分子を合成する。合成戦略としては、スルホン基を側鎖に有するポリエーテル、ビニルポリマー、およびポリオキサゾリンを合成した(合成には、有機・無機試薬ガラス器具を使用)。

具体的には、ポリ(スルホン-エーテル)は、エーテル構造を有するジアルケンとジチオールとのクリック重合と酸化反応を経由して合成した。スルホン基を側鎖に有するビニルポリマーは、スルフィド結合を有するモノマーのラジカル重合(図式 1: [高須ら、ASC Meeting サンフランシスコ、一部発表および Polymer Chemistry 2015](#))、スルホン基を側鎖に有するポリオキサゾリンは、二重結合を有するオキサゾリン誘導体とクリック反応および酸化反応を組み合わせて合成した(図式 2: [ASC Meeting サンフランシスコ、一部発表および Biomacromolecules 2015](#))。

図式1 スルホン基を有するビニルポリマーの合成スキーム



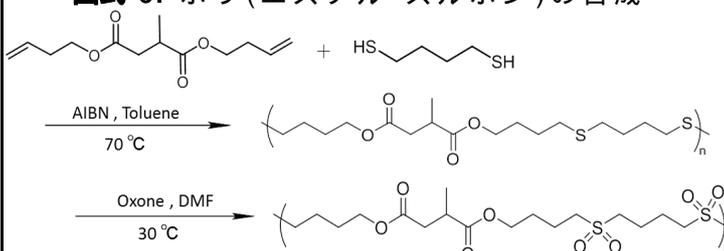
図式2 スルホン基を有するポリオキサゾリンの合成スキーム



(2) 平成28年度非イオン性の高分子が電気泳動挙動を示すメカニズムの解明

前年度の結果(電気泳動に必要な構造因子の決定)やバイオガラスなどのカチオン性無機物質の存在下でもアノード(+)に泳動すること(平成 24-26 年度 基盤研究 C 採択, 研究代表者: 高須 昭則)を考慮して、電気泳動メカニズム、特に溶媒効果について詳細に調べた。まず、モデル高分子としてポリ(エステル-スルホン)の合成を行った。メチルコハク酸と 3-ブテン-1-オールを減圧下で縮合させ、モノマーである Bis(butenyl) methylsuccinate (BEM) を合成した(図式 3)。モノマーの構造は $^1\text{H NMR}$ によって確認した。その後 BEM と 1,4-ブタンジチオールを用いてチオール・エンクリック反応によりポリ(エステル-スルフィド)を合成した(収率 97%)。また、このポリマーを DMF 中でオキソソ酸化させることにより目的のポリ(エステル-スルホ

図式 3. ポリ(エステル-スルホン)の合成



ン)を得た(収率 60%, $M_n=2.2 \times 10^4$)。合成したポリマーはそれぞれ $^1\text{H NMR}$ と FT-IR により構造を確認した。

得られたポリ(エステル-スルホン)を良溶媒である *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶かし、そこに貧溶媒を添加しポリマーの分散液を得た。貧溶媒として用いたのは *n*-ブタノール(*n*-BuOH)、メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)、ジエチレングリコール(DEG)およびジエチレングリコールジメチルエーテル(Diglyme)であり、溶媒の混合比を変えて分散液を調製した。

得られた分散液にステンレス板を挿し込み電場を印加して EPD を行ったところ、すべての系でポリ(エステル-スルホン)が Anode 選択的に電気泳動した。またそれぞれのゼータ電位の値と EPD の結果を比較し、電気泳動に与える影響を考察した。その結果、アルコールの種類によりゼータ電位、堆積量、初期電流値が変化することがわかった。特に DMF/MeOH=2/2(v/v)におけるサンプルで Anode への堆積量が多く、厚い膜を得ることができた。

また良溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルアセトアミド(DMAc)を用いて同様に EPD を行ったが、全てのサンプルにおいて Anode 選択性を示した。また、全ての系で非イオン性の高分子であるにもかかわらず、90 秒で 30-40nm の厚い塗膜が得られるという非常に興味深い結果が得られた([高須ら、Polymer 2016](#))。

次に貧溶媒として DEG と Diglyme を用い EPD を行ったところ、DEG を用いたとき、Diglyme を用いた場合よりも Anode への堆積量が明らかに多いことが確認できた(表 1)。この結果からアルコールなどのプロトン性の溶媒がその電気泳動性を高めていることがわかった。

これらの結果から、貧溶媒であるアルコールがイオン-双極子相互作用により部分的に電離して電気二重層を形成し、すべり面の電荷の符号が泳

3. *高須 昭則、”電気泳動する非イオン性高分子を用いた省エネルギー型電着塗装”, *ファインケミカル*, 47, 44-49 (2018).
4. K. Kimizu and * A. Takasu, “Temperature-Responsive Electrophoretic Deposition of Sulfone-Containing Non-Ionic Poly(*N*-isopropylacrylamide)”, *Macromol. Chem. Phys.*, 219, 1700468 (2018).
5. T. Komura and * A. Takasu, “Electrophoretic Deposition (EPD) of Lectin in the Presence of New Glycopolymers Aiming at Facile Detection of Carbohydrate-Protein Interactions”, *Macromol. Chem. Phys.*, 218, 1700351 (2017).
6. Y. Hosoi, * A. Takasu, S. Matsuoka, and M. Hayashi, “*N*-Heterocyclic Carbene Initiated Anionic Polymerization of (*E,E*)-Methyl Sorbates and Subsequent Ring-Closing to Cyclic Poly(alkyl sorbate)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 15005-15012 (2017).
7. D. Mokude, * A. Takasu, and M. Higuchi, “Electrophoretic Non-ionic Nano-Sphere (latexes) for Structural Coloring”, *Polymer*, 117, 243-248 (2017).
8. 杵出 大樹、*高須 昭則、”電気泳動する非イオン性高分子を用いた省エネルギー型電着塗装”, *電着塗装*, 52, 100-105 (2017).
9. M. Yokoyama and * A. Takasu, “Alcohol Dependence of Anode-selective Electrophoretic Deposition of Non-Ionic Poly(ester-sulfone)”, *Polymer*, 88, 1-8 (2016).
10. T. Kameyama and * A. Takasu, “A Vinyl Polymer Having Pendent Sulfones Prepared by Atom-Transfer Radical Polymerization of Sulfide-Containing Methacrylate and Electrophoretic Transparent Coating on Stainless-Steel Anode”, *Polym. Chem.*, 6, 4366-4342 (2015).
11. T. Hayashi and * A. Takasu, “Design of Electrophoretic and Biocompatible Poly(2-oxazoline)s Initiated by Perfluoroalkanesulfoneimides and Electrophoretic Deposition with Bioactive Glass”, *Biomacromolecules*, 16, 1259-1266 (2015).

〔学会発表〕(計 10 件)

杵出 大樹、高須 昭則、樋口 真弘、非イオン性高分子微粒子の電気泳動による構造色の発現、第 48 回中部化学関連学協会 秋季大会、平成 29 年 11 月 11 - 12 日 (岐阜大学)
 杵出 大樹、高須 昭則、樋口 真弘、非イオン性高分子微粒子の電気泳動による構造色塗装と評価、第 66 回高分子討論会、平成 29 年 9 月 20 - 22 日 (愛媛大学)

香村 友美、高須 昭則、林 幹大、電気泳動堆積(EPD)法による糖鎖 タンパク質相互作用の評価を指向した新規糖鎖高分子の合成、第 66 回高分子討論会、平成 29 年 9 月 20 - 22 日 (愛媛大学) (国際学会) 木水 健、高須 昭則、Electrophoretic Non-ionic Poly(*N*-isopropylacrylamide) Aiming for Temperature-Sensitive Cell Cultivation Coating、第 254 回アメリカ化学会国際会議、平成 29 年 8 月 20 - 24 日 (ワシントン DC) ((国際学会) 杵出 大樹、高須 昭則、樋口 真弘、Electrophoretic Non-ionic Nano-Sphere (latexes) for Structural Coloring、第 254 回アメリカ化学会国際会議、平成 29 年 8 月 20 - 24 日 (ワシントン DC)
 大野 晃典、高須 昭則、スルホニル基を有する非イオン性ポリウレタンの電着、第 66 回高分子年次大会、平成 29 年 5 月 29 - 31 日 (幕張メッセ)
 杵出 大樹、高須 昭則、樋口 真弘、非イオン性高分子微粒子の電気泳動による構造色塗装、第 66 回高分子年次大会、平成 29 年 5 月 29 - 31 日 (幕張メッセ)
 杵出 大樹、高須 昭則、樋口 真弘、非イオン性高分子を用いた電着塗装、第 66 回高分子年次大会、平成 29 年 5 月 29 - 31 日 (幕張メッセ)
 香村 友美、高須 昭則、糖鎖 タンパク質相互作用の電気泳動堆積(EPD)法による評価、第 66 回高分子年次大会、平成 29 年 5 月 29 - 31 日 (幕張メッセ)
 木水 健、高須 昭則、電気泳動するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)、第 66 回高分子年次大会、平成 29 年 5 月 29 - 31 日 (幕張メッセ)

〔図書〕(計 1 件)

高須 昭則、「材料表面の親水・親油の評価と制御設計」第 3 章 電気泳動技術に関連した新材料・新技術、第 4 節 電気泳動特性をもつ非イオン性ポリ系新素材

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：高分子微粒子からなる電着塗料組成物およびこの電着塗料組成物を用いた 複層塗膜の形成方法
 発明者：高須 昭則
 権利者：高須 昭則
 種類：特許
 番号：特願 2016-171367
 出願年月日：2016/09/02
 国内外の別：国内

名称：スルホニル基を含む非イオン性高分子
からなる電着塗料組成物
発明者：高須 昭則
権利者：高須 昭則
種類：特許
番号：特願 2015-143721
出願年月日：2015/07/21
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

http://polychem.web.nitech.ac.jp/public_html/index.html

6．研究組織

(1)研究代表者

高須 昭則 (TAKASU AKINORI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30303697