

令和元年6月2日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04198

研究課題名(和文)1次元摂動分子内ATRP法を用いた可溶性ラダーポリマーの精密合成と応用

研究課題名(英文)Precise Syntheses and Applications of Soluble Ladder Polymers by One-dimensionally Regulated Intramolecular ATRP

研究代表者

川口 正剛 (Kawaguchi, Seigou)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：00204694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：ラダー(梯子状)ポリマーは、繰り返し単位が2つ以上の結合からなる高分子として定義され、繰り返し単位ごとに環構造を有するユニークな高分子である。ラダーポリマーは、通常の高分子よりも熱的・機械的安定性の優れた高分子材料を与えると期待されている。しかしながら、可溶性かつ構造が明確なラダーポリマーを合成することは容易ではなく、ビニルモノマー群からなる可溶性のラダーポリマーを合成した例は皆無である。本研究では、ナノ空間を利用した画分化1次元摂動分子内ATRP法による可溶性ラダーポリマーの精密合成法を確立し、ラダーポリマーをビルディングブロックとした各種ブロック、グラフトポリマーの合成への展開を図った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラダー(はしご状)ポリマーは、高分子の耐熱性などの性質を格段に向上させることができるため古くからその合成が試みられてきた。しかしながら、汎用のビニルモノマー系では分子間架橋を抑制することが極めて困難であり、その合成法の確立が強く望まれていた。ナノ空間の創製、その中に画分化されたマルチビニルポリマーの1次元摂動ATRP重合法によるラダーポリマーの精密合成法は、申請者らのこれまでの高分子溶液の基礎研究から生まれた新しいアイデアに基づくものであり、ラダーポリマーを自在に精密設計する研究成果は、高分子材料の更なる高性能化、新材料創製において極めて学術的意義があると言える。

研究成果の概要(英文)：A ladder (ladder-like) polymer is defined as a polymer in which repeating units consist of two or more bonds, and is a unique polymer having a ring structure for each repeating unit. Ladder polymers are expected to provide polymeric materials with better thermal and mechanical stability than conventional polymers. However, it is not easy to synthesize soluble and well-defined ladder polymers, and there are no examples of synthesizing soluble ladder polymers consisting of vinyl monomers. In this study, we established a precise synthesis method of soluble ladder polymers by nano-spaced one-dimensional perturbed intramolecular ATRP method, and aimed at the synthesis of various blocks and graft polymers with ladder polymers as a building block.

研究分野：高分子溶液物性

キーワード：ラダーポリマー ラジカル重合 らせんポリマー ナノ空間 ATRP 画分化 逆相エマルション 多官能ビニルポリマー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

主鎖に沿って 2 本以上の化学結合がつながった高分子として定義されるラダー(梯子状)ポリマーは、繰り返し単位ごとに環構造を有するユニークな高分子である。ラダーポリマーは、通常の高分子よりも熱的および機械的安定性に優れた高分子材料を与えると期待されている(図 1)。また近年、ラダーポリマーは気体の透過性と選択性の両方に優れた気体分離膜、非線形光学材料、導電性材料および封止材など機能性材料としての応用例も報告されている。しかしながら、可溶性かつ構造の明確なラダーポリマーを合成することは容易ではなく、これまでにポリシロキサンやパラジウム触媒を用いた特殊な芳香族モノマー、および高温・高圧下での Diels-Alder 反応を利用した報告などごく限られていた。

一方、汎用性の高いビニルモノマー群からなるラダーポリマーの合成は、テンプレート重合などにより試みられている。テンプレート重合は鑄型となる分子の重合度と分子量分布が得られる生成物と同等になるため、分子内でのみで重合すると構造の明確なラダーポリマーを得ることが可能である。*p*-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂オリゴマー、シクロデキストリン、ポリビニルアルコール、ポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどをテンプレートとした多官能性ビニルモノマーの合成とそれらのラジカル重合の報告がなされている。しかしながら、それら多官能性ビニルモノマーを用いたラジカル重合では、希薄条件下で行っているにもかかわらず、容易に分子間架橋(ゲル化、ネットワーク化)して不溶化するために、構造の明確な可溶性ラダービニルポリマーを得ることは極めて困難であることが知られていた。

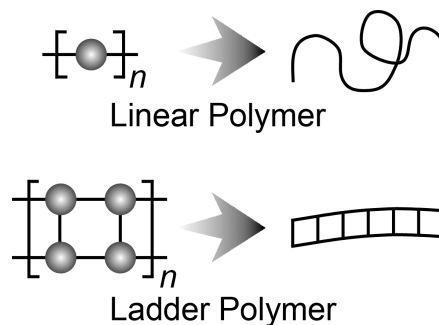


図 1. 線状ポリマーとラダーポリマー

2. 研究の目的

筆者らは最近、棒状らせん軸上に強く束縛(摂動)を受けたマルチビニル基が溶液重合であるにも拘わらず、主に分子内で速やかに重合し定量的に可溶性のラダーポリマーを与えることを見出し、1次元摂動重合と名づけた[*Macromolecules*, **48**, 3395 (2015)]. このポリマーは小角 X 線散乱(SAXS)測定とモデル解析によって棒状分子であり、局所二重結合濃度がほぼバルク濃度まで増加する。その結果、棒状らせん軸上に強く束縛(摂動)を受けたマルチビニル基が溶液重合であるにも拘わらず、主に分子内で速やかに重合し、定量的に可溶性のラダーポリマーを与えること、得られるポリマーの立体規則性が通常の高分子重合で得られるものとは大きく異なり、理想アタクチック構造になることを報告した。そこで本研究では、この 1次元摂動重合と ATRP 法を組み合わせた 1次元摂動分子内 ATRP 法による可溶性ラダーポリマーの精密合成法を確立することにより、ラダーポリマーをビルディングブロックとした各種ブロック、グラフトポリマーの精密合成さらにはラダーポリマーならではの応用展開を図るための学術的理念の確立を目指した。

本研究では、マルチビニルポリマーのラジカル重合における分子間反応を極力あるいは完全に抑制することを目的にして、鎖末端に原子移動ラジカル重合(ATRP)開始基を有するマルチビニルポリマー(MOI-EO-*n*, *n* は数平均重合度)を合成し、さらにナノサイズのフラスコ内にそれを 1 分子だけ溶解させることによって孤立化(画分化)させた新規な重合系を開発し、その中で分子内 ATRP を行うことによって可溶性のビニル型のラダーポリマーの精密合成する手法の開発を行った(図 2)。

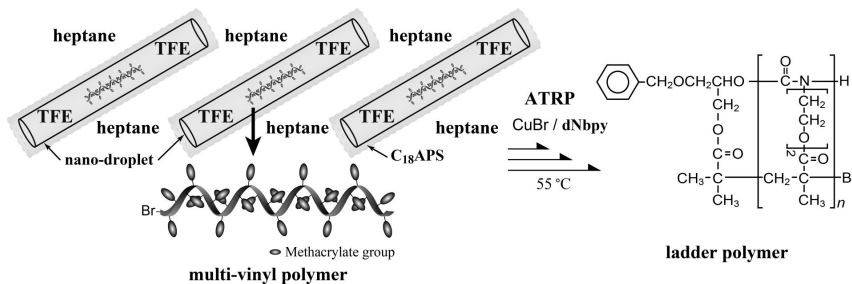


図 2. 本研究で開発した画分化分子内 ATRP 法の模式図

3. 研究の方法

申請者らは過去 15 年間、剛直な側鎖からなるロッドブラシポリマーの合成と光散乱や小角 X 線散乱(SAXS)法による希薄溶液物性の系統的な研究を行い、種々の興味深い基礎的知見を報告してきた。剛直鎖として、動的 8₃らせん構造をとるポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート)(PHIC, 剛直性パラメータ $\lambda^{-1} = 40 \sim 80$ nm)に着目して、マクロモノマーの合成、特性解析、共重合反応性、単独重合性およびコンフォメーションについて研究を行ってきた。分子内に 2 種類の重合官能基[イソシアナート基とメタ(アクリレート)基]を有するモノマーについてイソシアナート基のみを重合することによってらせん主鎖上にビニル基が配列したマルチビニルポリマーが

合成できる (図 3)。このマルチビニルポリマーのラジカル重合挙動を詳しく調べると、通常のラジカル重合ではほとんど重合の起こらない低いモノマー濃度 $[M] = 0.01 \text{ mol/L}$ においても重合が速やかに進行し、可溶性のラダーポリマーを高収率 (85 % 以上)

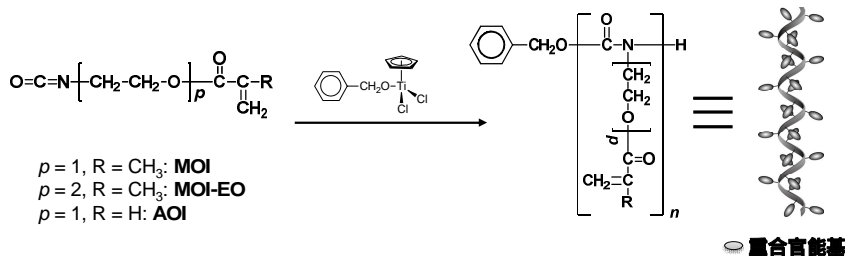
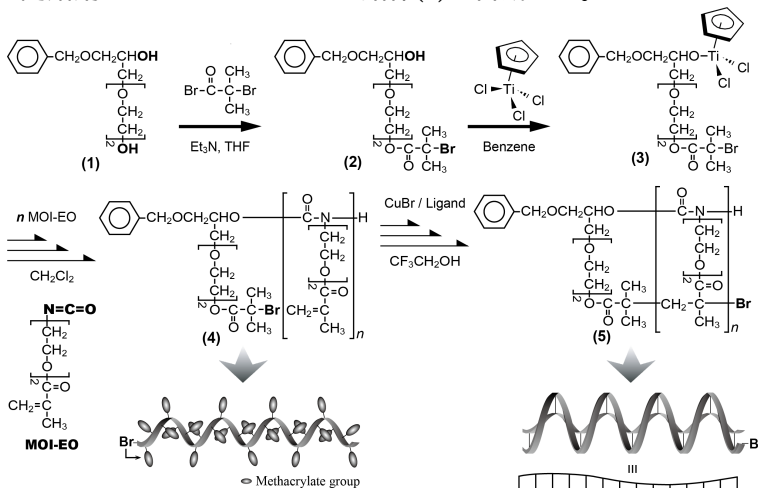


図 3. ポリイソシアナートらせん軸上に重合官能基を有するマルチビニルポリマー

で与えることが分かった。2重結合がらせん軸上(1次元的)に摂動および濃縮された結果、局所モノマー濃度(8.0 mol/L)がほぼバルク濃度まで増加し、重合が主に分子内で起こったためと結論づけた。本研究では、ポリマー鎖の片末端に ATRP 開始基を有するマルチビニルポリマーを合成し、さらにナノ試験管中で分子内 ATRP を行うことによって可溶性のラダーポリマーを精密合成する手法の開発を行った。合成戦略をスキーム 1 に示す。一級および二級のヒドロキシ基を有するラセミ体のジオール (1) を出発原料に使い、ATRP の開始基を有するアルコール(2) を合成、さらにイソシアナートの開始剤となる Ti アルコキシ錯体(3) を合成した。イソシアナートモノマーとしては配位リビング性が最も高く、さらに様々な有機溶媒に可溶である 2 個のオキシエチレン鎖を持つ MOI-EO を用いた。合成した Ti 錯体 (3) を開始剤に MOI-EO を配位リビング重合することによってポリイソシアナート主鎖上に多数の重合官能基を有するマルチビニルポリマー(4) (重合度 $n = 50, 100, 150, 200$ ($M_w/M_n < 1.2$) の 4 種類) を合成した。メタクリル酸メチル (MMA) を用いて ATRP 重合条件を精査し、最適条件をマルチビニルポリマー(4)の重合に適用した。



スキーム 1. 1 次元摂動分子内 ATRP 法を用いた可溶性ラダーポリマーの合成

4. 研究成果

α -末端に ATRP 開始基を持ち、剛直らせん主鎖上に多数個のペンダントビニル基を有するマルチビニルポリマー(MOI-EO-26)は、体積 100 nm^3 程度のナノフラスコ中に 1 分子だけ入れられ、そのナノフラスコ中で分子内 ATRP を行うことによって、高い二重結合消費率で分子間重合が抑制された分子量分布の狭いラダービニルポリマーが合成できることが明らかとなった。MOI-EO-26 ($M_w/M_n = 1.03$)は、ATRP 開始基を有するチタンアルコキシド錯体を用いて 2-(methacryloxyethoxy)ethyl isocyanate (MOI-EO) の配位リビング重合により合成され、さらにリサイクル分取 SEC により分画することによって得られた。MOI-EO-26 の分子特性解析は 25°C , THF 中、SAXS 測定を用いて行われ、全長 5.39 nm の棒状分子であることが分かった。また部分比容の値から棒の直径は 1.35 nm と決定された。ナノフラスコは光学的に透明な逆相ナノエマルジョンからできており、分散相として 2,2,2-trifluoroethanol (TFE)、連続相としてヘプタン、界面活性剤として 3-[dimethyl(octadecyl)ammonio]propane-1-sulfonate (C_{18} APS)を用いて新規に調製された。MOI-EO-26 を内包したナノフラスコの構造は SAXS 測定から精密に特性解析され、全長 17.6 nm 、直径 2.8 nm の円柱もしくは長軸 11.4 nm と短軸 1.45 nm の扁平楕円体であり、体積は $80 \sim 100 \text{ nm}^3$ のナノサイズの試験管であることが分かった。ナノ試験管中に画分化された MOI-EO-26 の分子内 ATRP が 55°C 、CuBr と 3 種類の配位子を用いて行われた。その結果、配位子に 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridyl を用いた場合、分子間の重合は全く起こらず、二重結合消費率 = 61 %, $M_w/M_n = 1.07$ で対応するラダーポリマー (poly(MOI-EO-26)) を回収率 100 % で得ることができた。Poly(MOI-EO-26)の SEC における溶出体積は MOI-EO-26 よりも大きくなり、ラダーポリマーは流体力学的にコンパクトな形態になることが明らかとなった。また、poly(MOI-EO-26)をリサイクル分取 SEC で分画すると大きい溶出体積の成分ほど二重結合消費が高く、最大で 80 % に達することが分かった。今後さらに条件を精査することによって、ナノフラスコ内における分子内 ATRP という新しい学問分野に開拓に繋がるものと期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18件)

1. Atsushi Narumi, Masatsugu Yamada, Yamato Unno, Jiro Kumaki, Wolfgang H. Binder, Kazushi Enomoto, Moriya Kikuchi, Seigou Kawaguchi, "Evaluation of ring expansion-controlled radical polymerization system by AFM observation", *ACS Macro Lett.*, **8**, 634-638(2019). [査読有]
2. 小原 忠与, 篠崎 祐希, 山口 敏夫, 汪 舟鷺, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, "ナノ試験管中での分子内 ATRP によるラダー状ビニルポリマーの精密合成と特性解析", *高分子論文集*, **76**, 168-178(2019). [査読有]
3. Zhoulu Wang, Jun Huang, Wei Huang, Hideki Yamamoto, Seigou Kawaguchi, Masaru Nagai, "Agglomeration controllable reprecipitation method using solvent mixture for synthesizing conductive polymer nanoparticles", *Colloid Polym. Sci.*, **297**, 69-76(2019). [査読有]
4. 川口 正剛, 榎本 航之, "ZrO₂ ナノ微粒子を用いた高屈折率-高アッペハイブリッド光学材料の創製", *高分子*, **68**, 160-162(2019). [査読有]
5. 榎本 航之, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, "ナノ微粒子を用いたハイブリッド光学材料の設計", *日本接着学会誌*, **54**, 474-485(2018) [査読有]
6. 中野雅比古, 榎本 航之, 菊地 守也, 川口 正剛, "ZrO₂ ナノ微粒子の高分子希薄溶液論的特性解析", *LS アドバンス*, **17**, 11-20(2018). [査読有]
7. Atsushi Narumi, Tetsuya Kobayashi, Masatsugu Yamada, Wolfgang H. Binder, Keigo Matsuda, Montaser Shaykoon, Ahmed Shaykoon, Kazushi Enomoto, Moriya Kikuchi, and Seigou Kawaguchi, "Ring-expansion/contraction radical crossover reactions of cyclic alkoxyamines: A mechanism for ring expansion-controlled radical polymerization", *Polymers*, **10**, 638(2018). [査読有]
8. Kazushi Enomoto, Moriya Kikuchi, Atsushi Narumi, and Seigou Kawaguchi, "Surface modifier-free organic-inorganic hybridization to produce optically transparent and highly refractive bulk materials composed of epoxy resins and ZrO₂ nanoparticles", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 13985-13998(2018). [査読有]
9. 川口 正剛, "ZrO₂ ナノ微粒子を用いた有機-無機ハイブリッド光学樹脂の設計", *工業材料*, **66**, 25-32(2018). [査読無]
10. Kazushi Enomoto, Yusuke Ichijo, Masahiko Nakano, Moriya Kikuchi, Atsushi Narumi, Shin Horiuchi, and Seigou Kawaguchi, "Unique hydrophobization and hybridization via direct phase transfer of ZrO₂ nanoparticles from water to toluene producing highly transparent polystyrene and poly(methyl methacrylate) hybrid bulk materials", *Macromolecules*, **50**, 9713-9725(2017). [査読有]
11. 榎本 航之, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, "ZrO₂ ナノ微粒子含有熱硬化性および熱可塑性ハイブリッド光学材料の創製", *色材協会誌*, **90**, 72-79(2017). [査読有]
12. 菊地 守也, 齋藤 悠太, 鳴海 敦, 川口 正剛, "ロットブラシの主鎖剛直性について", *高分子論文集*, **74**, 64-74(2017). [査読有]
13. Moriya Kikuchi, Atsushi Takahara, and Seigou Kawaguchi, "Dimensional characterizations from rod stars to brushes of polymers with a low degree of polymerization", *Macromolecules*, **50**, 324-331(2017). [査読有]
14. Atsushi Narumi, Shuhei Hasegawa, Ryo Yanagisawa, Miho Tomiyama, Masatsugu Yamada, Wolfgang H. Binder, Moriya Kikuchi, and Seigou Kawaguchi, "Ring expansion-controlled radical polymerization: Synthesis of cyclic polymers and ring component quantification based on SEC-MALS analysis", *React. Funct. Polym.*, **104**, 1-8(2016). [査読有]
15. 川口 正剛, "水中における PEG のコンフォメーション", *高分子*, **65**, 292-294(2016). [査読有]
16. Atsushi Narumi, Takahiro Tsuji, Kosuke Shinohara, Hiromi Yamazaki, Moriya Kikuchi, Seigou Kawaguchi, Tomoya Mae, Atsushi Ikeda, Yuichi Sakai, Hiromi Kataoka, Masahiro Inoue, Akihiro Nomoto, Jun-ichi Kikuchi, and Shigenobu Yano, "Maltotriose-conjugation to a fluorinated chlorin derivative generating a PDT photosensitizer with improved water-solubility", *Organic. Biomol. Chem.*, **89**, 3608-3613(2016). [査読有]
17. 伊藤 亘, 菊地 守也, 川口 正剛, "ZrO₂ ナノ微粒子含有ハイブリッド高分子微粒子の合成", *色材協会誌*, **89**, 86-92(2016). [査読有]
18. 榎本 航之, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, "ハイブリッド透明エポキシ材料", *機能材料*, **36**, 25-33(2016). [査読無]

[学会発表](計 20件)

1. 小原 忠与, 篠崎 祐希, 山口 敏夫, 川口 正剛, 菊地 守也, "マルチビニルポリマーを用いた可溶性ラダーポリマーの合成と特性化", 2018 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会, 大阪大学中之島センター (大阪市北区), 2018 年 12 月.
2. 中野 雅比古, 菊地 守也, 川口 正剛, "散乱法を用いた ZrO₂ ナノ微粒子の特性解析", 2018 高分子学会東北支部研究発表会, 岩手大学理工学部 (盛岡市), 2018 年 11 月.
3. 篠崎 祐希, 小原 忠与, 山口 敏夫, 菊地 守也, 川口 正剛, "ナノ液滴により画分化されたマルチビニルポリマーの分子内 ATRP によるラダーポリマーの合成", 2018 高分子学会

- 東北支部研究発表会, 岩手大学理工学部 (盛岡市), 2018 年 11 月.
4. 篠崎 祐希, 小原 忠与, 菊地 守也, 川口 正剛, “スルホベタイン系界面活性剤を用いたナノ液滴の調製と構造解析”, 第 67 回高分子討論会, 札幌市(北海道大学), 2018 年 9 月.
 5. 小原 忠与, 篠崎 祐希, 菊地 守也, 川口 正剛, “シングルナノ液滴により画分化されたマルチビニルポリマーのラジカル重合挙動”, 第 67 回高分子討論会, 札幌市(北海道大学), 2018 年 9 月.
 6. Seigou Kawaguchi, “Particle Size Control of Colored Polymer Particles Applicable to Electronic Rewritable Paper”, 1st China-Japan Particuology Forum, Shenyang, China, 2018 年 8 月.
 7. 川口 正剛, “らせん側鎖からなるブラシ状高分子の分子特性解析”, 18-1 高分子基礎研究会, 東京工業大学大岡山キャンパス (目黒区), 2018 年 6 月.
 8. 鈴木 義紀, 渡邊 隆宏, 小杉 紘輝, 菊地 守也, 川口 正剛, “フルオロアルコール中におけるポリ(L-乳酸)およびポリグリコール酸の分子鎖形態”, 第 67 回高分子学会年次大会, 名古屋市 (名古屋国際会議場), 2018 年 5 月.
 9. 渡辺 健太, 菊地 守也, 川口 正剛, “ロッドブラシの分子鎖形態に及ぼす溶媒効果”, 第 67 回高分子学会年次大会, 名古屋市 (名古屋国際会議場), 2018 年 5 月.
 10. 榎本 航之, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, “表面処理剤フリー”エポキシ樹脂/ZrO₂ ナノ微粒子ハイブリッド材料の光学特性”, 第 67 回高分子学会年次大会, 名古屋市 (名古屋国際会議場), 2018 年 5 月.
 11. 中野 雅比古, 榎本 航之, 菊地 守也, 川口 正剛, “結晶性、非晶性 ZrO₂ ナノ微粒子の特性化およびハイブリッド材料の調製”, 第 67 回高分子学会年次大会, 名古屋市 (名古屋国際会議場), 2018 年 5 月.
 12. 荒谷 康介, 菊地 守也, 川口 正剛, “RAFT ミニエマルションによって得られる高分子の末端基純度”, 第 67 回高分子学会年次大会, 名古屋市 (名古屋国際会議場), 2018 年 5 月.
 13. 榎本 航之, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, “エポキシ樹脂/ZrO₂ ナノ微粒子ハイブリッド材料の SAXS 解析”, 第 67 回高分子学会年次大会, 名古屋市 (名古屋国際会議場), 2018 年 5 月.
 14. 小原 忠与, 菊地 守也, 川口 正剛, “シングルナノ液滴中におけるマルチビニルポリマーのラジカル重合挙動”, 2017 高分子学会東北支部研究発表会, 山形大学工学部 (米沢市), 2017 年 11 月.
 15. Kazushi Enomoto, Moriya Kikuchi, Atsushi Narumi, Seigou Kawaguchi, “Epoxide-based organic inorganic nano-hybrid materials using surface modifier-free hybridization method toward highly effective filling of ZrO₂ nano-particles”, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference (ANNIC) 2017, Roma, Italy, (Roma Eventi-Piazza di Spagna), 2017 年 10 月.
 16. 榎本 航之, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, “表面処理剤フリーハイブリッド化手法によるエポキシハイブリッド材料の創製、光学特性、および構造解析”, 第 66 回高分子討論会, 愛媛大学城北キャンパス(松山市), 2017 年 9 月.
 17. 山口 敏夫, 菊地 守也, 川口 正剛, “一次元規制リビングラジカル重合による可溶性ラダーポリマーの合成”, 2016 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 東京農工大学小金井キャンパス (小金井市), 2016 年 12 月.
 18. 小原 忠与, 山口 敏夫, 菊地 守也, 川口 正剛, “マルチビニルポリマーの一次元規制重合挙動”, 2016 高分子学会東北支部研究発表会, 山形大学工学部 (米沢市), 2016 年 11 月.
 19. 菊地 守也, 川口 正剛, “逆相乳化-液中乾燥法による PMMA 微粒子の粒子径制御”, 第 19 回高分子ミクロスフェア討論会, 千葉大学 (千葉市), 2016 年 11 月.
 20. 山口 敏夫, 菊地 守也, 鳴海 敦, 川口 正剛, “一次元規制 ATRP による可溶性ラダーポリマーの合成”, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸市 (神戸国際展示場), 2016 年 5 月.

〔図書〕(計 5 件)

1. 榎本 航之, 菊地 守也, 川口 正剛, 機能性モノマーの選び方・使い方・事例集, 技術情報協会, 508(500-508), 2017.
2. 榎本 航之, 菊地 守也, 川口 正剛, 高分子微粒子ハンドブック, CMC 出版, 316(34-52), 2017.
3. 榎本 航之, 菊地 守也, 川口 正剛, 元素ブロック材料の創出と応用展開, CMC 出版, 265(137-151), 2016.
4. 榎本 航之, 菊地 守也, 川口 正剛, エポキシ樹脂の○○化/機能性の向上, サイエンス&テクノロジー, 287(145-160), 2016.
5. 川口 正剛, ポリマーナノコンポジットの開発と分析技術, CMC 出版, 232(220-232), 2016.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 <http://kawaguchi.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者 なし

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。