

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14003

研究課題名(和文)三脚型トリプチセンを分岐部位として有するスターポリマーの合成と物性解明

研究課題名(英文)Studies on the Effect of junction-point structure on the properties of branched polymers

研究代表者

石割 文崇 (Ishiwari, Fumitaka)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00635807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：分岐ポリマーの分岐部位の化学構造は、ポリマー主鎖に対して重量分率が著しく小さいため、一般に、高分子全体の物性には影響を及ぼさないとされている。最近我々は、特異な集合化能力を持つ、1,8,13位置換トリプチセン(三脚型トリプチセン)を分岐部位として持つスターポリマーが、他の分岐部位を有するスターポリマーと比較して異なる構造や物性を示すという、従来の高分子科学の常識を覆し得る結果を得た。本研究では、三脚型トリプチセンを分岐部位として有する種々の腕ポリマーを持つスターポリマーの合成と物性の徹底的な検討を行い、分岐部位の設計による高分子物性制御という新たな概念を提示した。

研究成果の概要(英文)：It is generally considered that the chemical structures of the junction points of branched polymers do not largely impact on their properties, because the contribution of a junction point is small with respect to the whole polymer length and gravity. However, we recently found that three-arm star-shaped polymers with a junction point consisting of a tripodal triptycene exhibit significantly different properties from those of three-arm star-shaped polymers with other junction points. In this study, we investigated the remarkable assembling behavior and rheological properties of the triptycene-containing star-shaped polymers.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子化学 高分子物性 高分子構造 分岐高分子 スターポリマー レオロジー

1. 研究開始当初の背景

高分子の物性は、その化学構造（原料モノマー）が同じでも、マクロな形状（トポロジー）の差で大きく異なる（図1）。しかし高分子のトポロジーを議論する際には、ポリマーの構造は著しく粗視化されてしまう。なかでも分岐点は、ポリマー鎖全体に比べて重量分率が著しく小さい分岐部位の化学構造は「点」としてしか表記されず、高分子物性には影響しないと考えられている。

線状	非線状			
	分枝	環状	環状	架橋
線状ポリマー	グラフトポリマー くし型ポリマー	ハイパーbranched ポリマー	環状ポリマー	ラダーポリマー
	星型ポリマー	デンドロン	ポリロタキサン	網目高分子
	ポリデンドロン	ポリカテナン		相互侵入高分子 網目 (IPN)

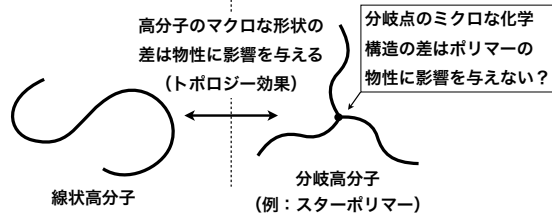


図1. 高分子のトポロジー効果と、従来の分岐高分子の粗視化された描像の例。

研究代表者らはこれまでに、面選択的に長鎖アルキル鎖を導入した1,8,13位置換トリブチセン（三脚型トリブチセン、図2上）が凝集構造中に入れ子状の二次元集積化能を示すことを見出し、その中ではアルキル鎖が三本束になった伸びきり構造をとることを報告している（Science 2015, 348, 1122, 図2）。

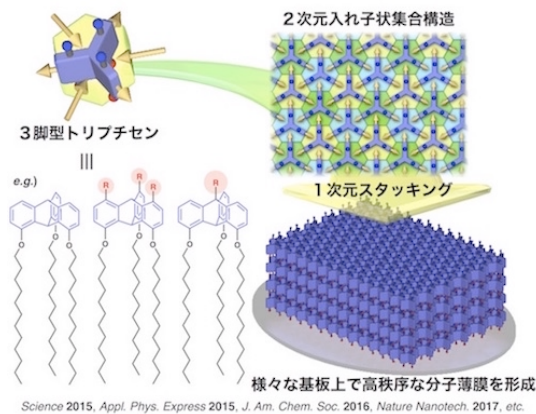


図2. 三脚型トリブチセンの化学構造および集合構造の模式図。

このアルキル鎖の集合様式から、三脚型トリブチセンに三本のポリマー鎖を導入することにより、高分子鎖が高密度凝集し三本の高分子鎖同士が強く相互作用し合う、「しめ縄」

のようなポリマーが得られるのではないかと考えた。実際に、ポリバレロラクトンを三脚型トリブチセンに導入したところ、通常に分岐ポリマーでは見られない高い耐熱性や粘性を発現するという非常に興味深い予備的知見を得ていた。

2. 研究の目的

本研究では前項目で述べたような、特異な集合構造を形成し、分岐高分子の分岐部位として利用することにより分岐高分子の高分子物性に大きな影響を与えうる、三脚型トリブチセンを分岐部位として有する種々のスターポリマーの合成と物性の徹底的な検討を通して、分岐部位の設計による高分子物性制御という新たな概念を提示することを目的とした。

3. 研究の方法

種々の腕ポリマー鎖を持つ、「三脚型トリブチセン」を分岐部位として有する「三本鎖もしくは六本鎖スターポリマー」を合成し、モデルスターポリマーとの物性の違いを徹底的に調査・解明し、ホモポリマー系での末端基の精密設計に基づく高分子の物性制御法を確立する（図3）。さらに、本系を「ブロックコポリマー系」へと展開し、分岐部位の化学構造がミクロ相分離構造形成能に与える影響についても調査する。

本研究: 分岐部位の化学構造が分岐ポリマーの物性に及ぼす効果の検証

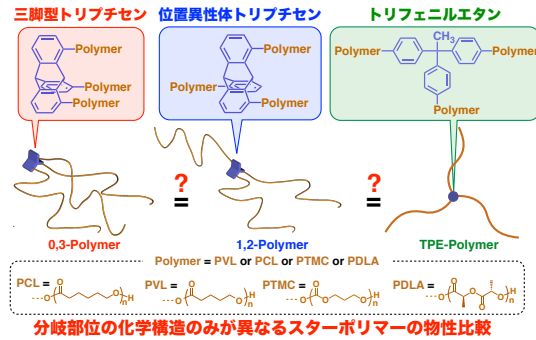


図3. 研究の方法および、本研究で用いた種々のスターポリマー（0,3-Polymer = 0,3-PVL, 0,3-PCL, 0,3-PTMC, 0,3-PDLA. 1,2-Polymer = 1,2-PVL, 1,2-PCL, 1,2-PTMC, 1,2-PDLA. TPE-polymer = TPE-PVL, TPE-PCL, TPE-PTMC, TPE-PDLA）の化学構造。

4. 研究成果

導入する腕ポリマーとして、図3に示すポリバレロラクトン (PVL)、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリ D-乳酸 (PDLA)、ポリトリメチレンカーボネート (PTMC) の4種類を選択した。目的のスターポリマーは、対応するトリスアルコール開始剤及び環状モノマーから、ジフェニルリン酸を触媒とする開環重合法により、まずは分子量 10 kDa 程度で合成した（図4）。これら 12 種のポリマーの集

合構造と粘弾性を、XRD 測定及び回転レオメーター測定により調べた。

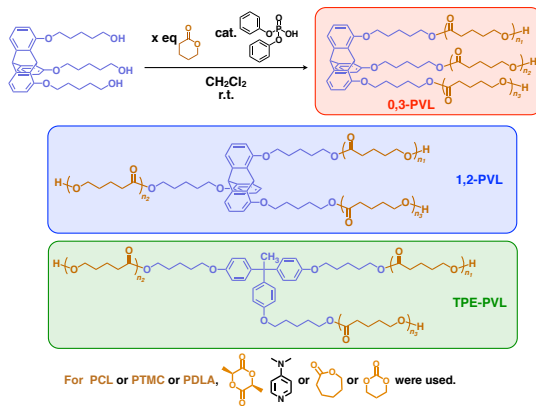


図 4. 種々のスターポリマー (0,3-Polymer = 0,3-PVL, 0,3-PCL, 0,3-PTMC, 0,3-PDLA. 1,2-Polymer = 1,2-PVL, 1,2-PCL, 1,2-PTMC, 1,2-PDLA. TPE-polymer = TPE-PVL, TPE-PCL, TPE-PTMC, TPE-PDLA) の合成 (参考文献: T. Kakuchi *et al. Macromolecules*, **2011**, *44*, 1999. T. Kakuchi, *et al. Macromolecules*, **2013**, *46*, 1772. T. Kakuchi, *et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1047.)

各種スターポリマーの XRD 測定を行ったところ、0,3-PVL からは、ポリマーの結晶構造 (*orthorhombic*:  $a, b, c = 0.50, 0.75, 0.74$  nm) に由来する回折に加え、三脚型トリプチセンが二次元+一次元集合構造を形成していることを示唆する回折 (*P6mm*:  $a, c = 0.80, 2.19$  nm) が観測された。PVL の融点以上の  $80^\circ\text{C}$  では、いずれのスターポリマーでも PVL の結晶構造に基づく回折は完全に消失したが、驚くべきことに、腕ポリマー由来の回折消失後にも、0,3-PVL の三脚型トリプチセンのヘキサゴナル構造に基づく回折は約  $150^\circ\text{C}$  程度まで観測された。これらの結果は、0,3-PVL では熔融状態においても、分岐部位の三脚型トリプチセンがヘキサゴナル構造を形成していることを示している (図 5)。また、分子量 10 kDa 程度の 0,3-PTMC は、常温で熔融状態であるが、三脚型トリプチセンが二次元集合構造を形成していることを示唆する回折 (*P6mm*:  $a = 0.80$  nm) が観測された。

この熔融状態において動的粘弾性測定を行うと、同種の腕ポリマーを有する 1,2-PVL、1,2-PTMC、TPE-PVL、TPE-PTMC と比較して顕著に高い複素粘性率を示した。特に、0,3-PVL の複素粘性率は、1,2-PVL、TPE-PVL と比べて 4 桁も高い値となった。一方で、0,3-PCL、0,3-PDLA を含む他のポリマーの XRD 測定においては、腕ポリマーの結晶構造に由来する回折のみが観測され、回転レオメーター測定からも有意な差は観測されなかった。これらの結果は、0,3-PVL と 0,3-PTMC では、分岐部位の三脚型トリプチセンの入れ子状集合化が特異な粘弾性をもたらしていることを示唆する結果であり、この効果が現

れる度合いが、導入する腕ポリマー種に依存することを示している。

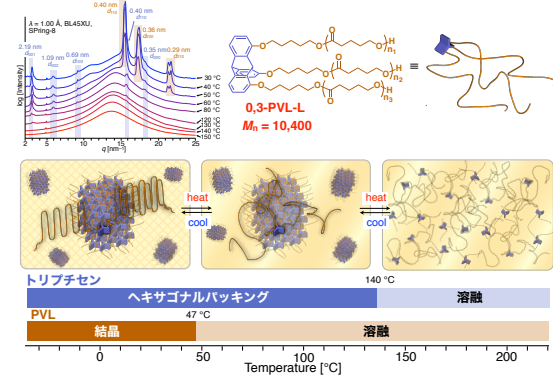


図 5. 0,3-PVL の温度可変 XRD パターンと集合構造の温度依存性

さらに、特に複素粘性率の上昇率が高かった PVL のシリーズに関しては、種々の分子量の 0,3-PVL を合成し、分子量が物性、構造に与える影響について調査した。図 6 に示すように、先に合成した分子量 ( $M_n$ ) 約 10 kDa の L シリーズの 0,3-PVL-L、1,2-PVL-L、TPE-PVL-L に加え、 $M_n = \text{ca. } 25$  kDa の M シリーズの 0,3-PVL-M、1,2-PVL-M、TPE-PVL-M および、 $M_n = \text{ca. } 48$  kDa の H シリーズの 0,3-PVL-H、1,2-PVL-H、TPE-PVL-H を合成し、その物性を調べた。

$M_n$	$M_n$ (kDa) <sup>†</sup>	$M_n$ (kDa) <sup>†</sup>	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>‡</sup>	$T_{d10}$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>§</sup>	$\eta^*$ (Pa·s) <sup>¶</sup>	
小	0,3-PVL-L	10.4	1.17	47	281	$1.22 \times 10^4$
	1,2-PVL-L	10.8	1.20	45	186	$1.35 \times 10^4$
	TPE-PVL-L	11.1	1.20	45	190	$1.55 \times 10^4$
中	0,3-PVL-M	25.1	1.18	54	326	$2.13 \times 10^2$
	1,2-PVL-M	22.0	1.18	53	278	$3.18 \times 10^4$
	TPE-PVL-M	27.8	1.08	54	325	$1.63 \times 10^4$
大	0,3-PVL-H	48.8	1.07	56	359	$2.65 \times 10^2$
	1,2-PVL-H	48.9	1.05	55	349	$1.95 \times 10^2$
	TPE-PVL-H	47.3	1.10	56	345	$2.66 \times 10^2$

図 6. 0,3-PVL, 1,2-PVL, TPE-PVL の化学構造、分子量、熱物性および複素粘性率 (<sup>†</sup>Estimated by GPC using polystyrene standards. <sup>‡</sup>Determined by DSC under  $\text{N}_2$  flow. <sup>§</sup>Determined by TGA under  $\text{N}_2$  flow. <sup>¶</sup>Determined by rotational rheometer ( $10^{-2}$  Hz) at  $80^\circ\text{C}$  for PVL-L and at  $60^\circ\text{C}$  for PVL-M,H).

動的粘弾性測定において、0,3-PVL-M は 1,2-PVL-M、TPE-PVL-M と比べて低周波数領域において高い複素粘性率を示したが、高分子量の 0,3-PVL-H は、1,2-PVL-H、TPE-PVL-H と同様の複素粘性率を示した。これは、低分子量の 0,3-PVL-L と同様に中程度の分子量を有する 0,3-PVL-M においては三脚型トリプチセンが集合構造を形成し、複素粘性率を上昇させているものと考えられる。

XRD 測定においては、M シリーズの 0,3-PVL-M、1,2-PVL-M、TPE-PVL-M および、H シリーズの 0,3-PVL-H、1,2-PVL-H、TPE-PVL-H において、ポリマーの結晶構造 (orthorhombic:  $a, b, c = 0.50, 0.75, 0.74$  nm) に由来する回折は観測されるものの、0,3-PVL-L では観測されていた三脚型トリプチセンが二次元+一次元集合構造を形成していることを示唆する回折は観測されなかった。この理由は、0,3-PVL-M においては三脚型トリプチセンの含有率が低いために XRD 測定において検出できなかったものと考えられる。この分子量依存性については、低分子量のスターポリマーほど、分岐部位の占める重量分率が上がるため、その効果が大きくなることを示唆する結果である。また、物性差発現の腕ポリマー依存性については、腕ポリマーと三脚型トリプチセン部位の相互作用パラメータが関係していると考えられ、さらなる検討が必要である。

また三脚型トリプチセンの両面に異なるポリマーを入れたブロック状六本鎖スターポリマーの合成も検討した。片面にアルキル基、もう片面にオリゴエチレングリコールを導入した六本鎖ジブロックスターオリゴマーの合成に成功した。今後これらの集合構造や物性についても検討して行く予定である。

以上本研究を通じ、これまで無視されていた分岐高分子の分岐部位が高分子物性に影響を与え得ることを見出し、分岐部位の設計による高分子物性制御という新たな概念を提示した。

## 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 1 件)

1. Topology Effect of AIEgen-Appended Poly(acrylic acid) with Biocompatible Segments on  $\text{Ca}^{2+}$ -Sensing and Protein-Adsorption-Resistance Properties (査読あり)

Fumitaka Ishiwari, Minami Sakamoto, Satoko Matsumura, Takanori Fukushima, *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7, 711–715.

DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00291

[学会発表] (計 6 件)

1. 「分岐部位に三脚型トリプチセン構造を有するスターポリマーの集合化挙動とレオロジー特性」

荻原 響・山下 幸大・木村 忠弘・石割 文崇・戸木田 雅利・福島 孝典

第 67 回 高分子学会年次大会 (2018. 5. 23 -25) 名古屋国際会議場

2. 「三脚型トリプチセン含有ビニルポリマーおよびコポリマーの合成と自己集合化挙動」  
劉 浩男・石割 文崇・梶谷 孝・福島 孝典  
第 67 回 高分子学会年次大会 (2018. 5. 23

-25) 名古屋国際会議場

3. 「高分子の自己集合挙動と物性に影響を与える三脚型トリプチセンユニットの特異な効果」

石割文崇・岡部 玄・劉 浩男・荻原 響・山下幸大・木村忠弘・梶谷 孝・福島孝典

日本化学会 第 98 春季年会 (2018.3.20 -23)  
日本大学理工学部 船橋キャンパス

4. 「三脚型トリプチセンを分岐部位とする種々の三本腕スターポリマーの集合化挙動とレオロジー特性」

荻原 響・石割 文崇・山下 幸大・木村 忠弘・戸木田 雅利・福島 孝典

第 66 回高分子討論会 (2017. 9. 20 - 22) 愛媛大学城北キャンパス

5. 「分岐部位の化学構造が分岐ポリマーの物性に及ぼす効果:三脚型トリプチセンを分岐部位とする三本鎖星型ポリマーの特異な集合構造とレオロジー特性」

石割 文崇・山下 幸大・木村 忠弘・杉本 篤希・戸木田 雅利・福島 孝典

第 66 回高分子学会年次大会 (2017. 5. 29 - 31) 幕張メッセ

6. 「三脚型トリプチセンを分岐部位として有する三本腕ポリラクトン:分岐部位の化学構造が分岐ポリマーの集合構造とレオロジー特性に及ぼす効果」

山下 幸大・石割 文崇・木村 忠弘・杉本 篤希・戸木田 雅利・福島 孝典

第 65 回高分子討論会 (2016. 9. 14 - 16) 神奈川大学横浜キャンパス

優秀ポスター賞受賞

[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://fuku.res.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

石割 文崇 (ISHIWARI Fumitaka)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教  
研究者番号: 00635807

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

戸木田 雅利 (TOKITA Masatoshi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授  
研究者番号：30301170

(4)研究協力者

福島 孝典 (FUKUSHIMA Takanori)

梶谷 孝 (KAJITANI Takashi)

木村 忠弘 (KIMURA Tadahiro)

杉本 篤希 (SUGIMOTO Atsuki)

山下 幸大 (YAMASHITA Yukihiro)

荻原 響 (OGIWARA Hibiki)

劉 浩男 (LIU Haonan)