

平成21年 6月 2日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550120
 研究課題名（和文）高濃度官能基化ナノ表面の創製

研究課題名（英文）Nanofabrication of Highly Functionalized Polymer Surface

研究代表者

杉山 賢次（SUGIYAMA KENJI）
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：20282840

研究成果の概要：

申請者らが新規に開発した、アニオンリビング重合に基づく繰り返し法を適用することで、高反応性のベンジルブロミド基、およびアミノ基を鎖末端に2、4、8個の有するポリスチレン（PS-AMn）の精密合成に初めて成功した。これにより、繰り返し法による末端官能基導入法を拡張することで、種々の官能基導入が可能であることが示された。また、本手法が従来の高分子合成法よりも優れた機能性ポリマーの合成法であることが示された。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成，高分子構造・物性，自己組織化，ナノ材料，表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

(1) テレケリックポリマーに代表される末端官能基化ポリマーは、その有用性のために古くから研究されてきたが、導入される官能基の種類や導入個数は限られたものである。本研究では、ポリマー鎖末端へ多数の官能基を導入する方法論を確立し、以前申請者らが開発した、アニオンリビング重合に基づく繰り返し法を拡張することで、高反応性のベンジルブロミド基に加え、アミノ基を複数個鎖末端に有するポリスチレンの精密合成を試みる。

(2) これまでに、Rf基を有するポリマーの合成法、フィルム表面の構造解析に関する報告は多いが、いずれもRf基を表面改質剤としてとらえ、撥水・撥油的表面の構築が試みられているのみである。本研究では、Rf基を他の官能基を表面に濃縮させるためのリーダーとして見なし、さらには擬似架橋性を導入することで、表面への濃縮が困難な高反応性の極性基が高濃度に濃縮された動的再構築可能な高反応性ナノ固体表面の構築を試みる。

2. 研究の目的

(1) テレケリックポリマーに代表される末端官能基化ポリマーは、その有用性のために古くから研究されてきたが、導入される官能基の種類や導入個数は限られたものである。本研究では、ポリマー鎖末端へ多数の官能基を導入する方法論を確立し、以前申請者らが開発した、アニオンリビング重合に基づく繰り返し法を拡張することで、高反応性のベンジルブロミド基に加え、カルボキシル基やアミノ基を複数個鎖末端に有するポリスチレンの精密合成を目的とする。

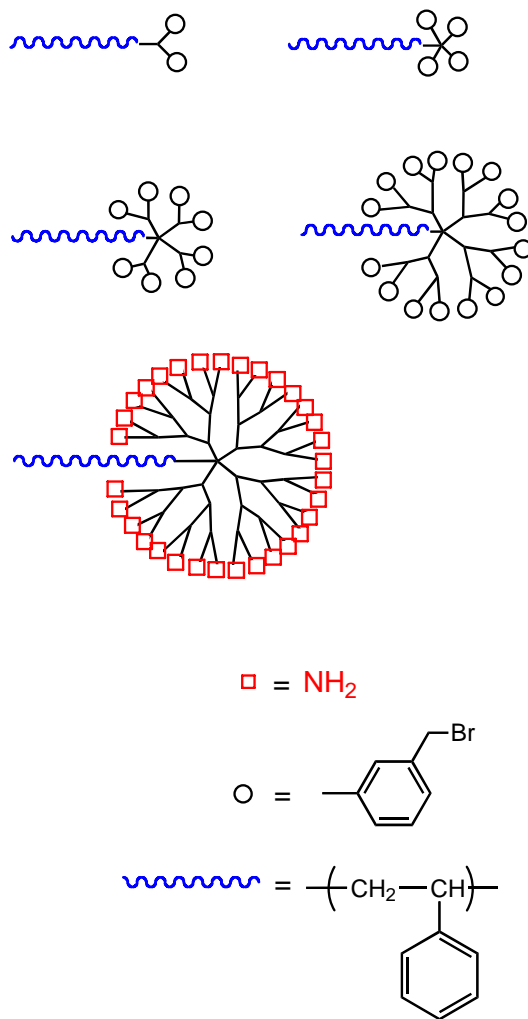
(2) 本研究では、有用な官能基であるカルボキシル基、アミノ基に焦点をあて、これらの官能基をナノメートルの厚さで高分子固体表面に濃縮し固定化することで、従来の研究では成し得なかった高反応性ナノ固体表面の創製を試みる。目的とする固体表面の反応性、安定性、製膜性、動的性質を考慮した上で、表面濃縮させる極性基の選択、イオン結合によるパーフルオロアルキル (Rf) 基の導入と表面濃縮、極性基の表面固定化、Rf 基の定量的な除去、さらには表面の動的再構築を視野に入れた新規高反応性固体表面の創製を行う。Rf 基を他の官能基を表面に濃縮させるためのリーダーとして見なすこと、さらには擬似架橋性を導入することで、表面への濃縮が困難な高反応性の極性基が高濃度に濃縮された動的再構築可能な高反応性ナノ固体表面の構築を目的とする。

3. 研究の方法

(1) アニオンリビングポリマーと 1,1-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)エチレン (Si2DPE) との定量的な 1:1 付加反応により、ポリマー鎖末端へ *tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル基 (PhCH₂Si) を導入する。続いて、定量的な官能基変換反応により PhCH₂Si 基をベンジルブロミド基 (PhCH₂Br) へと変換することで、アニオン重合条件下では極めて困難な高反応性の PhCH₂Br を有する構造の明確なポリマーを合成する。次に、このポリマーと Si2DPE から得られる 1,1-ジフェニルアルキルアニオンを反応させた後、再び官能基変換反応を行うことで、ポリマー鎖末端の PhCH₂Br 基の数は 2 倍に増加する。実際、申請者のグループは、32 個の PhCH₂Br 基の導入に成功している。

このようにして得られた PhCH₂Br 基化ポリマーを用い、本研究では、有用な官能基であるアミノ基、カルボキシル基の導入を試みる。具体的には、これらの極性基をアニオン種に対して安定な形に保護した 1,1-ジフェニルエチレン (DPE) 誘導体のアニオン化と末端 PhCH₂Br 基化ポリマーとの反応により、こ

れまで困難であった厳密に数量が規制された極性基を有するポリマーの合成を行う。本研究ではアニオンリビングポリマーを用いているために、ポリマー主鎖の分子量を任意に制御した、分子量分布の狭い一次構造の明確なポリマーが得られる。さらに特別に設計した DPE 誘導体を用いることで様々な官能基が導入可能であることから、構造の制御された多官能基化ポリマー合成の全く新しいユニバーサルな手法の確立が期待される。



(2) 鎖末端にアミノ基を有するポリマーとパーフルオロアルキルカルボン酸とのイオン結合による Rf 基の導入を行う。末端に複数のアミノ基を有するポリマーは、1-1 の手法により合成する。アミノ基とアミノ基カルボキシル基の反応は通常、室温で定量的に進行するが、多数のアミノ基を鎖末端に有するポリマーの場合においては反応条件の最適化が必要になるだろう。具体的には、反応温度、時間、当量比、アミノ基の構造を工夫する。また、この反応系の特徴として、過剰に用いたカルボン酸成分はポリマーの再沈殿操作で容易に取り除けることがあげられる。

(3) 本研究の最大の特徴は DPE 誘導体の分子設計を工夫することで望みの官能基を任意の数、ポリマー鎖末端へ導入できることである。ここで2種類の相異なる官能基、すなわち目的の極性基であると同時に Rf 基導入のためのキーユニットであるアミノ基、そして固定化基を同時に有する DPE を用いることで、目的の官能基化ポリマーを得る。異種の官能基が導入された DPE 誘導体の合成例は極めて少ないが、新規 DPE 化合物合成の面から、その合成法の確立に多に興味を持たれる。なお、固定化基としてはトリエチトキシシリル基を予定している。

(4) これまでに得られた知見を元に、合成したポリマーを用いたパーフルオロアルキルカルボン酸との反応による Rf 基の導入を行う。また前述の手法を組み合わせることで、それぞれの官能基を多数有するポリマーの合成を試みる。得られたポリマーはフィルムを作製し、X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)・接触角計を用いた表面構造解析を行う。これによって、極性基や固定基が存在することによって、Rf 基の表面濃縮挙動がどのような影響を受けるのか明らかにする。さらに導入する Rf 基、各種官能基の数、位置、種類の影響について検討する。また、本研究の目的である極性基の表面濃縮のためには Rf 基が効率よくフィルム表面に濃縮する必要がある。したがって、フィルム作製の条件(溶媒、温度、キャスト法)や製膜後の熱処理条件についても詳細に検討する。

(5) 得られたポリマーフィルムを用いて、高収率でフィルム表面の固定化が進行する条件について検討する。次に固定化されたポリマーフィルム表面における選択的な脱 Rf 基反応を行う。これによって、フィルム最表面には目的の官能基のみが濃縮し、これまでにない高機能化ポリマーフィルムが得られると考えられる。用いる官能基やポリマー主鎖の種類、脱 Rf 基化反応の条件を様々に変化させることで、目的の高機能化ポリマーフィルムの調製を試みる。

(6) これまでの結果をふまえ、カルボキシル基や水酸基が高濃度に濃縮した固体表面の構築を試みる。キー化合物である DPE 誘導体として、カルボキシル基の導入と同時に光 2 量化による固定基として利用できるシンナモイル基に着目し、Rf 基の導入と除去はアミノ化パーフルオロアルキルを用いたイオン結合により行う。一方、水酸基の場合は、イオン結合による Rf 基の導入が出来ないため、新たな手法として Rf 基を含むシリル化剤を開発し、水酸基の保護と Rf 基の導入を同時に行うことを予定している。この場合、Rf

基の除去はわずかな酸を用いることで容易に行うことが出来る。

4. 研究成果

基礎的知見を得るため、複数の極性基を鎖末端に有する構造の明確なポリマーの合成を試みた。具体的には、アニオンリビングポリマーと、1, 1-ビス (tert-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル) エチレン (Si2DPE) との定量的な 1:1 付加反応により、ポリマー鎖末端へフェニルシリルエーテル (PhCH₂Si) 基を導入したのち、定量的な官能基変換反応により PhCH₂Si 基を高反応性のベンジルブロミド基 (PhCH₂Br) へと変換する。続いて、このポリマーと Si2DPE から得られる 1,1-ジフェニルアルキルアニオンとの反応、および官能基変換反応を繰り返すことにより、ポリマー鎖末端に複数の PhCH₂Br 基の導入に成功した。また、特別に設計したジフェニルエチレン誘導体を組み合わせることで、本研究の目的である極性基として、ジメチルアミノユニット、脂肪族アミノ基に加え、水酸基の導入に成功した。申請者らが新規に開発した、アニオンリビング重合法に基づく繰り返し法による末端官能基導入法を適用することで、鎖末端に高反応性のベンジルブロミド基を 2, 4, 8 個導入したポリスチレン (PS-Br_n) の精密合成を行った。続いて、1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンと sec-ブチルリチウムとの反応によって官能基化 1,1-ジフェニルアルキルアニオンを調製し、これを PS-Br_n と反応させることで、鎖末端に 2, 4, 8 個のジメチルアミノ基を有するポリスチレン (PS-AM_n) の合成を行った。SEC, および NMR 測定による構造解析の結果、得られたポリマーはいずれも設計通りの分子量と狭い分子量分布を有しており、ジメチルアミノ基が定量的に導入されていることが明らかとなった。したがって、目的とする一連の PS-AM_n の精密合成に初めて成功した。これらの結果は、次に示す二つの点において重要な意義を持っている。第一に、繰り返し法による末端官能基導入法を拡張することで、ベンジルブロミド基のみならず種々の官能基導入が可能であることが示された。第二に、アニオンリビング重合法が従来の高分子合成法の概念をこえて本質的に優れており、新たな機能性ポリマー合成の発展に相応しいことがあらためて示された。

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 8 件)

① Hirao, K. Sugiyama, A. Matsuo, Y.

- Tsunoda, T. Watanabe, "Synthesis of well-defined dendritic hyperbranched polymers by iterative methodologies using living/controlled polymerizations", *Polym. Int.*, 57, 554-570 (2008). 査読有
- ② K. Sugiyama, A. Hirao, J.-C. Hsu, Y.-C. Tung, and W.-C. Chen, "Living Anionic Polymerization of Styrene Derivatives para-Substituted with π -Conjugated Oligo(fluorene) Moieties", *Macromolecules*, 41, 000-000 (2008). 査読有
- ③ K. Sugiyama, K. Watanabe, A. Hirao, M. Hayashi, "Living Anionic Polymerization of 4-(α -Alkylvinyl)styrene Derivatives", *Macromolecules*, 41(12), 4235-4244 (2008). 査読有
- ④ Karatzas, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, K. Inoue, K. Sugiyama, A. Hirao, "Complex Macromolecular Chimeras", *Biomacromolecules*, 9, 2072-2080 (2008). 査読有
- ⑤ A. El-Shehawy, K. Sugiyama, A. Hirao, "Convenient approaches for the synthesis and characterization of well-defined linear-dendritic diblock copolymers having a definite number of peripheral primary amino groups: Exact control of numbers introduced and dendritic distribution to enhance co-operative effect", *Reactive and Functional Polymers*, 68, 1682-1695 (2008). 査読有
- ⑥ A. Narumi, K. Fuchise, R. Kakuchi, A. Toda, T. Satoh, S. Kawaguchi, K. Sugiyama, A. Hirao, T. Kakuchi, "A Versatile Method for Adjusting Thermoresponsivity: Synthesis and 'Click' Reaction of an Azido End-Functionalized Poly(N-isopropylacrylamide)", *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 1126-1133 (2008). 査読有
- ⑦ Hirao, K. Sugiyama, H. Yokoyama, "Precise Synthesis and Surface and Bulk Properties of Architectural Per- and Semifluorinated Polymers with Well-Defined Structures", *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1393-1438 (2008). 査読有
- ⑧ Y. Zhao, T. Higashihara, K. Sugiyama, A. Hirao, "Synthesis of Asymmetric Star-Branched Polymers Having Two Polyacetylene Arms by Means of Living Anionic Polymerization Using 1,1-Diphenylethylene Derivatives", *Macromolecules*, 40, 228-238 (2008). 査読有
- [学会発表] (計 4 件)
- ① K. Sugiyama, "Living Anionic Polymerization of Asymmetric Bifunctional Styrene Derivatives", 2nd Japan-Korea Joint Seminar 2008 and International Symposium: Synthesis and Application of Advanced Functional Materials, November 5 - 7, 2008, Tokyo, Japan.
- ② K. Sugiyama, "Anionic polymerization of styrene derivatives containing π -conjugated moieties", *MACRO2008*, June 29 - July 4, 2008, Taipei, Taiwan.
- ③ K. Sugiyama, "Living Anionic Polymerization of 4-(α -Alkylvinyl)styrenes", *Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*, December 15 - 20, 2007, Florida, USA.
- ④ K. Sugiyama, "Precise synthesis of polystyrenes functionalized with a definite number of perfluoroalkyl groups", *International Symposium on Advanced Macromolecules and Nano-materials with Precisely Designed Architectures*, October 4 - 6, 2007, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山 賢次 (SUGIYAMA KENJI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：20282840

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし