

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05587

研究課題名(和文)一官能二重刺激応答性ポリマーの有機溶媒中でのLCST挙動の精密解析と多次元制御

研究課題名(英文)Precise analysis and multidimensional control of LCST behavior of monofunctional dual stimuli-responsive polymers in organic solvents

研究代表者

佐藤 絵理子 (Sato, Eriko)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30422075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：非プロトン性有機溶媒中での温度応答性発現メカニズムの理解に基づく積極的な材料設計指針を得ることを目指し、クロロホルム中での下限臨界共溶温度(LCST)を示すクマリン誘導体ポリマーおよびそのゲルの溶解および膨潤挙動を詳細に評価した。LCSTを示すポリマー由来のオルガノゲルは、温度上昇に伴い体積相転移することを明らかにし、温度応答性が異なる領域を光パターニングすることに成功した。また、クマリン誘導体ポリマーと相互作用する低分子化合物を第3成分として添加することにより、温度応答性の鋭敏さを保持したまま曇点を約20°Cの範囲で制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温度応答性ポリマーは曇点を境に溶解性などの物性が不連続に変化するため、これらを活かした様々な機能性材料への応用が期待されている。水中で温度応答性を示すポリマーについては、系統的かつ詳細な知見が得られているが、非プロトン性有機溶媒中で温度応答性を示すポリマーについては基礎的および系統的知見が欠如している。本研究成果で得られた基礎的かつ系統的知見は、積極的な分子設計を行う上で重要であり、今後の機能性材料への展開の足掛かりとなると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain the systematic information of the LCST behavior and to reflect the knowledge to the molecular design, the dissolution and swelling behavior of LCST-type coumarin derivative polymers and corresponding gels in chloroform as an aprotic organic solvent was investigated in detail. Organogels consisting of LCST-type coumarin derivative polymers showed volume phase transition like behavior and it was succeeded to photo-pattern the areas having different LCST behavior on the gel surface. The control of cloud point (in the range of ca. 20 °C) was achieved by the addition of low molecular weight compounds, which interact with LCST-type coumarin derivative polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：下限臨界共溶温度 オルガノゲル 刺激応答性ゲル 光応答性 共溶媒

1. 研究開始当初の背景

溶液中で下限臨界共溶温度(LCST)や上限臨界共溶温度(UCST)を示す温度応答性ポリマーは、機能性材料として期待されるとともに高い学術的関心を集めている。この理由として、一般的な化学反応に伴う物性変化は、不可逆かつ反応時間や反応率に対して連続的に起こるのに対し、LCST や UCST に伴う物性変化は、可逆的かつ不連続に起こることが挙げられる。例えば、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)は代表的な温度応答性ポリマーであり、相転移温度を境に、水との親和性が大きく変化する。これを利用して細胞シートの培地やドラッグデリバリーシステムのキャリアへの応用がなされている。これらの応用研究は、共重合による相転移温度の制御、ポリマーブラシを利用した表面機能化、ブロック共重合体の自己組織化など系統的な基礎研究の成果を活用したものである[*Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 15342 (2015)]。さらに、相転移のメカニズムについても、熱分析や光散乱などを始めとする高感度・高分解能分析技術を駆使した実験的および理論的研究が多角的に行われており、分子論的・熱力学的な解釈がなされている。機能性材料としての応用は、これら多くの基礎的知見に基づく緻密な材料設計によって達成されている。一方、非プロトン性有機溶媒中で温度応答性を示すポリマーを材料として応用した例は皆無である。この要因として、非プロトン性有機溶媒中での LCST 発現メカニズムが分子レベルで明確でないことに加え、単発的な報告例があるのみで基礎的な系統的知見が欠如しているため、戦略的な材料設計が困難なことが挙げられる。

研究代表者は、側鎖に芳香族ラクトンであるクマリン誘導体部位を有する(メタ)アクリル系ポリマー(以下、クマリンポリマー)が、ハロゲン系有機溶媒中で特異的に LCST 挙動を示すことを見出し、さらにクマリン類が光二量化することに着目し光照射によって温度応答性を制御できることを明らかにしている[*Eur. Polym. J.*, **69**, 605 (2015)]。刺激応答部位をそれぞれ有する二種のモノマーの共重合により二重刺激応答性ポリマーを合成することは容易であり多数の報告があるが[cf. *Macromolecules*, **44**, 407 (2011)]、交互共重合体など特殊な場合を除き、モノマー配列、つまり刺激応答部位の配列を制御することは困難である。すなわち、共重合によって得られる二重刺激応答性ポリマーでは、ポリマー鎖中の刺激応答部位の分布にばらつきが生じる(図 1(a))。一方、一官能二重刺激応答性ポリマーの場合、単一の官能基が二種の刺激に応答することから、刺激応答部位を均一に導入することができ(図 1(b))、各刺激応答部位の不均一性由来する刺激応答の緩慢さを排除した状態で精密解析が行える。さらに、一つの官能基が二種の刺激応答性を担うため高密度な刺激応答部位の導入が可能であり、高感度な二重刺激応答性の発現が期待できる。

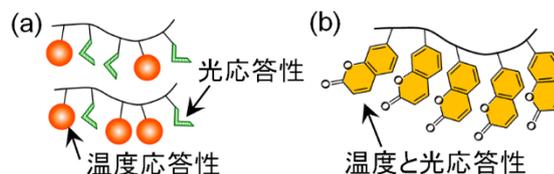


図 1. (a)共重合で合成した二重刺激応答性ポリマーと(b)一官能二重刺激応答性ポリマー。

2. 研究の目的

本研究では、非プロトン性有機溶媒中での温度応答性発現メカニズムの理解に基づく積極的な材料設計指針を得ることを目指し、クマリンポリマーの LCST および溶解挙動の系統的知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

1) クマリンポリマーをベースとするオルガノゲルの相転移挙動の解明と異なる温度応答部位の光パターンニング

クロロホルム中で LCST を示すメタクリル系クマリン誘導体ポリマー(LCST ポリマー)、およびクロロホルムの沸点付近まで可溶なメタクリル系クマリン誘導体ポリマー(非 LCST ポリマー)について、ジビニルモノマーおよびラジカル開始剤存在下、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で対応するモノマーのラジカル重合を行い、LCST ポリマーまたは非 LCST ポリマーをベースとするオルガノゲルを合成した(図 2)。膨潤溶媒である DMF をクロロホルムに置換した後、クロロホルム中での温度応答性を詳細に評価した。

2) クマリン誘導体ポリマーのクロロホルム溶液への第三成分の添加による温度応答性制御

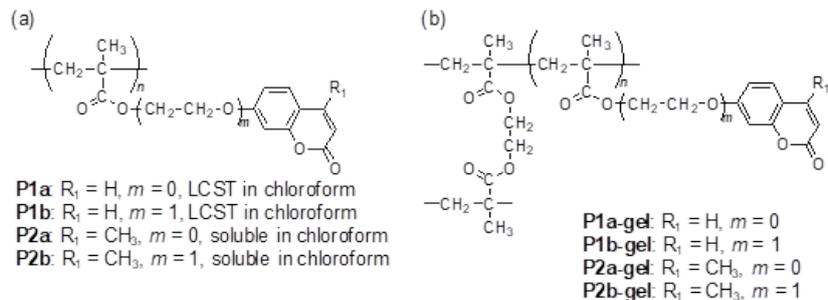


図 2. (a) クマリンポリマーおよび(b) クマリンポリマーをベースとするオルガノゲル.

ラジカル開始剤存在下、DMF 中で各モノマーのラジカル重合を行い、LCST ポリマーを合成した。種々の低分子芳香族化合物を第三成分として LCST ポリマーのクロロホルム溶液に添加し、温度応答挙動を詳細に評価した。曇点 (T_c) は、昇温過程での透過率 (500 nm) が 50% となる温度とした。

3) クマリン誘導体ポリマーの共貧溶媒性の評価

LCST ポリマーおよび非 LCST ポリマーについて、混合溶媒中での溶解性と LCST 挙動、および対応するゲルの膨潤挙動を評価した。

4. 研究成果

(1) 昇温過程 (約 3 °C/min) での形状変化を観察すると、LCST ポリマーゲル (P1a-gel および P1b-gel) は、35 °C 以上で白濁したのに対し、非 LCST ポリマーゲル (P2a-gel および P2b-gel) は 60 °C まで透明なままであった (図 3(a)-(d))。次に、これらのゲルの平衡膨潤度の温度依存性を評価した (図 3(e))。クロロホルム中では、P1a-gel および P1b-gel の平衡膨潤度は温度上昇に伴って著しく減少し、約 30 °C 以上では平衡膨潤度の低下率が小さくなり収縮相に達したことが示唆された。一方、P2a-gel および P2b-gel の平衡膨潤度は温度上昇と共に線形的に低下した。また、P1b-gel の平衡膨潤度を、対応する線状ポリマーが可溶性 DMF に膨潤させると、クロロホルム中とは異なり温度上昇に伴って線形的に増加する傾向が見られた。以上より、構成成分であるポリマーが LCST を示すクロロホルムで膨潤したオルガノゲルのみ、特異的に体積相転移することを明らかにした。

LCST ポリマーゲルである P1b-gel にクマリン部位の光二量化が進行する波長の光照射を行うことにより、ゲル表面に 20 °C 程度温度応答性が異なる部位を光パターンニングすることに成功した (図 4)。

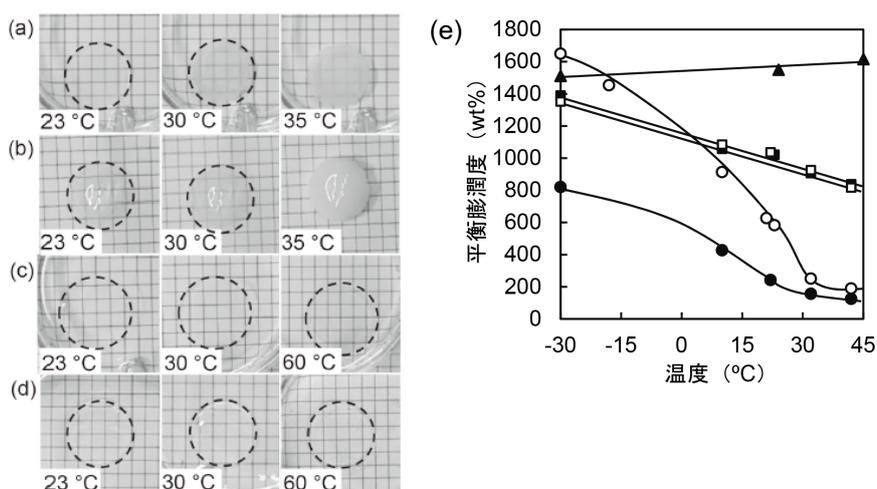


図 3. (a) P1a-gel, (b) P1b-gel, (c) P2a-gel, (d) P2b-gel の昇温下 (クロロホルム中) での形状変化、および(e)クロロホルム中での P1a-gel (●)、(b) P1b-gel (○)、(c) P2a-gel (■)、(d) P2b-gel (□)、と DMF 中での (b) P1b-gel (△) の平衡膨潤度の温度依存性。

(2) ナフタレンやクマリン誘導体などの共役した平面構造をもつ低分子芳香族化合物を第三成分として LCST ポリマーのクロロホルム溶液に添加し、温度応答挙動を詳細に評価した。第三成分の添加により、

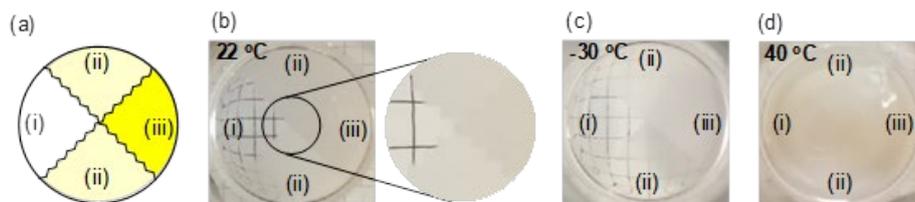


図 4. (a) 光パターニングの模式図 ((i) 0 min, (ii) 5 min, (iii) 10 min 照射の領域)と(b)-(d) 光パターニングされた P1b-gel の写真: (b) 22 °C、(c) -30 °C、(d) 40 °C.

温度応答性の鋭敏さを保持したまま、 T_c を制御することに成功した(図5)。また、NMR DOSY測定より、 T_c を上昇させる効果のある第三成分とクマリン誘導体ポリマー間に分子間相互作用が存在することを示唆する結果を得ており、将来的に第三成分の積極的な分子設計を行うための基礎的知見と言える。

さらに、第三成分の光反応によるLCST制御に関する検討を行った。クマリン誘導体ポリマーは吸収しない波長で光反応し、クマリン誘導体ポリマー/非プロトン性有機溶媒系に添加することでLCSTを変化させる化合物として、アントラセン誘導体(An)を選択した。Anおよびその光反応生成物である二量体(An dimer)を第三成分としてクマリン誘導体ポリマーのクロロホルム溶液に添加した際のLCST挙動を評価し、AnとAn dimerで逆の添加効果を示す場合があること、どちらも温度応答性の鋭敏さを維持することを見いだした。Anを添加したクマリン誘導体ポリマーのクロロホルム溶液に光照射を行い、AnをAn dimerに変換することでLCST制御を試みたが、有意な変化は確認されなかった。AnとAn dimerで単位物質あたりでの添加効果が大きく異なることや、An dimerのクロロホルムへの溶解性が低いことが要因であることを明らかにしている。

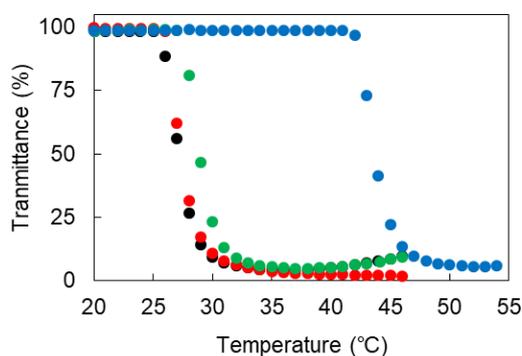


図 5. P1a クロロホルム溶液 (0.1 wt%) の透過率の温度依存性 (500 nm、0.2 °C/min): 添加物なし(●)、モノマーユニットに対して 1 当量(●)、5 当量(●)、50 当量(●)のクマリンを添加。

(3) (1)の研究過程で、DMFなど非芳香族系の化合物を添加した際、特異な温度応答挙動を示すことを見だし、これを詳しく検討した結果、クロロホルムとDMFはクマリン誘導体ポリマーの良溶媒であるが、混合溶液は共貧溶媒として働くことを新たに明らかにした。P1bは、24 °CでクロロホルムおよびDMFにはそれぞれ可溶であるが、DMFの体積分率(ϕ_{DMF})が0.2-0.6の範囲では不溶となった。この結果をクロロホルムとDMFの混合エンタルピー(H^E)と共に図6に図示する。P1bが不溶となる溶媒組成と H^E が負に大きい範囲が一致することから、溶媒間の相互作用が大きい場合、ポリマーと溶媒の相互作用が阻害され不溶化したと言える。

可溶性範囲での挙動をさらに詳しく検討したところ、 ϕ_{DMF} が0.2以下ではLCSTを示し、 ϕ_{DMF} が0.6以上では-30 °Cから60 °Cの範囲で可溶であった(図7(a))。可溶または不溶性範囲で、ポリマーと溶媒との相互作用に関するより詳細な情報を得るため24 °CでのP1b-gelの平衡膨潤度を評価したところ、 $\phi_{DMF} = 0-0.2$ では T_c 値と同様の傾向を示し、 $\phi_{DMF} = 0.2-0.6$ では200wt%以下と低い値でほぼ一定であり、 $\phi_{DMF} = 0.6-1.0$ ではDMF含量が増えると平衡膨潤度も高くなる傾向を示した。不溶性範囲では溶媒同士の相互作用が支配的でありポリマーと溶媒間に働く相互作用は大きく変化しないが、可溶性範囲ではDMFの体積分率の増加に伴いポリマーと溶媒間の相互作用が有利になる結果と考えられる。

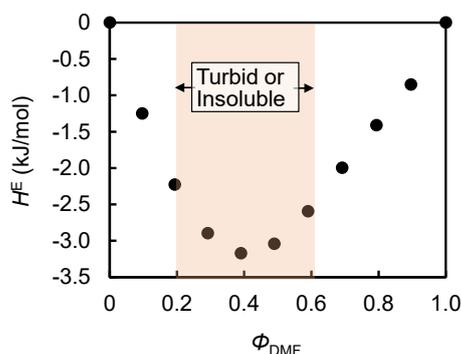


図 6. クロロホルムと DMF の混合エンタルピー (H^E) [J. phys. Chem. A, 88, No. 2, 348 (2014)]と P1b の溶解性の関係。

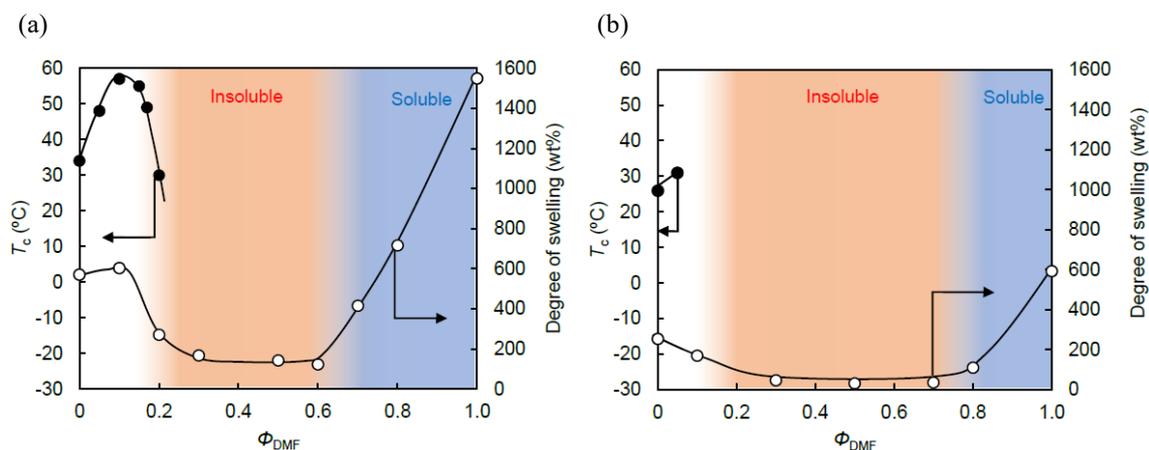


図 7. クロロホルム/DMF 混合溶媒中での溶解性とゲルの平衡膨潤度 (24 °C)、および T_c 値: (a) P1b および P1b-gel、(b) P1a および P1a-gel.

P1bより T_c が低いP1aおよびP1a-gelについても同様の検討を行ったところ、類似の傾向を示したが、不溶となる ϕ_{DMF} の範囲が広がり、平衡膨潤度は全体に低下した(図7(b))。P1aの場合、P1bより T_c が低いことから予想されるようにポリマーと溶媒の相互作用が弱いため上記の傾向を示したと考えられる。

以上のように本研究課題では、非プロトン性有機溶媒中での温度応答性発現メカニズムの理解に基づき積極的な材料設計指針を得ることを目指し、クロロホルム中で下限臨界共溶温度(LCST)を示すクマリン誘導体ポリマーおよびそのゲルの溶解および膨潤挙動を詳細に評価した。LCSTを示すポリマー由来のオルガノゲルは、温度上昇に伴い体積相転移することを明らかにし、温度応答性が異なる領域を光パターンニングすることに成功した。また、クマリン誘導体ポリマーと相互作用する低分子化合物を第3成分として添加することにより、温度応答性の鋭敏さを保持したまま曇点を約20 °Cの範囲で制御できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Okada Seidai, Sato Eriko	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermo- and Photoresponsive Behaviors of Dual-Stimuli-Responsive Organogels Consisting of Homopolymers of Coumarin-Containing Methacrylate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 329 (11 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13030329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 岡田聖大, 佐藤絵理子	4. 巻 45
2. 論文標題 一官能二重刺激応答性オルガノゲルの温度および光応答挙動	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Colloid & Interface Communication -News Letter form DCSD-	6. 最初と最後の頁 41-42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 岡田聖大, 佐藤絵理子
2. 発表標題 クロロホルム中で下限臨界共溶温度を示すクマリン誘導体ポリマーの共貧溶媒性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Seidai Okada, Eriko Sato, Yuta Koda, Hideo Horibe
2. 発表標題 Monofunctional Dual Stimuli-Responsive Organogels: Thermo- and Photo-Responsive Behavior of Coumarin Polymer-Based Organogel
3. 学会等名 An International Conference on Colloid & Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seidai Okada, Eriko Sato
2. 発表標題 Cononsolvency and Thermo-Responsive Behavior of Coumarin Derivative Polymers in Non-Hydrogen Bonding Organic Solvents
3. 学会等名 2nd Glowing Polymer Symposium in KANTO (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田聖大、佐藤絵理子、甲田優太、堀邊英夫
2. 発表標題 感熱性クマリン誘導体ポリマーの混合有機溶媒中での溶解挙動
3. 学会等名 第68回高分子年学会次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田聖大、佐藤絵理子、甲田優太、堀邊英夫
2. 発表標題 温度応答性クマリン誘導体ポリマーおよびゲルの非水素結合性有機溶媒中での共貧溶媒性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田聖大、佐藤絵理子、甲田優太、堀邊英夫
2. 発表標題 クマリン誘導体ポリマーの非水素結合性有機溶媒中での共貧溶媒性と温度応答性
3. 学会等名 日本接着学会関西支部第14回若手の会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------