

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750086

研究課題名(和文) グラフトフロム法による高密度環状グラフト共重合体の創製

研究課題名(英文) Construction of cyclic graft copolymers with high graft density via grafting-from approach

研究代表者

足立 馨 (ADACHI KAORU)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教

研究者番号：40401533

研究成果の概要(和文)：

グラフトフロム法を用い、環状高分子と分岐高分子の融合である環状グラフト共重合体合成技術の開発を行った。アニオン重合と原子移動ラジカル重合の両面からグラフト重合を検討した結果、特にアニオン重合を用いることで、簡便な環状グラフト共重合体合成技術を開発に成功した。さらに環状グラフト共重合体の原子間力顕微鏡による一分子観察より、サイズの揃った環状グラフト共重合体に基づくドーナツ状分子の観察を実現し、また本手法の拡張による種々の特殊高分子への応用を確立した。

研究成果の概要(英文)：

Development of cyclic graft copolymers which have a cyclic backbone and numbers of branches have been examined by means of grafting-from technique. Addition of monomers to cyclic polyanionic macroinitiators allowed grafting of the corresponding polymers from the macroinitiator to generate cyclic graft copolymers. Unimolecular observation technique of the obtained cyclic graft copolymers are as well developed by means of AFM. Further applications of this method to construction of complicated polymer architectures are also demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：高分子合成

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、ナノ材料、トポロジー

1. 研究開始当初の背景

高分子の一次構造はその特性へと直接的に反映されるため、その制御は次世代の科学技術を支えるボトムアップ型ナノテクノロジーにおけるキーワードであるといえる。そ

の中で環状一次構造を有する環状高分子は極めて特徴的な形を有しているため、その特性への期待度が高まっている。環状高分子の本質的な特性は、高分子鎖に官能基を導入することにより別のアウトプットとして現れ

ると考えられる。一方、グラフト共重合体は、その異方性から興味深い相分離構造などの特性を有する。しかしこのグラフト共重合体と環状高分子を組み合わせた環状グラフト共重合体は、その合成の難しさから国内外において報告例が非常に少なかった。

2. 研究の目的

環状グラフト共重合体の特性は、その側鎖密度に依存すると考えられ、側鎖密度が高いほど、側鎖同士の立体障害により主鎖が伸びきり鎖に近くなり、環状に基づく特性が強くと表れると考えられる。高分子のグラフト方法は、合成法により **graft-from**、**graft-onto**、**graft-through** の3つのパターンに分けられるが、環状主鎖骨格を用いた場合、**graft-from**法が最もグラフト密度を高めることに有利である。そこで本研究では、原子移動ラジカル重合と閉環メタセシス反応を組み合わせた ATRP-RCM プロセスによる機能性環状高分子合成の知見を基に、主鎖上に高密度に重合開始剤を導入した環状高分子開始剤を合成し、**graft-from**法にて非常に分岐密度の高いグラフト鎖を持ち、さらに側鎖の分子量の揃ったドーナツ型高密度環状グラフト共重合体合成法を開発することと、対応する直鎖状グラフト共重合体との比較により、グラフト共重合体の主鎖の形がその特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

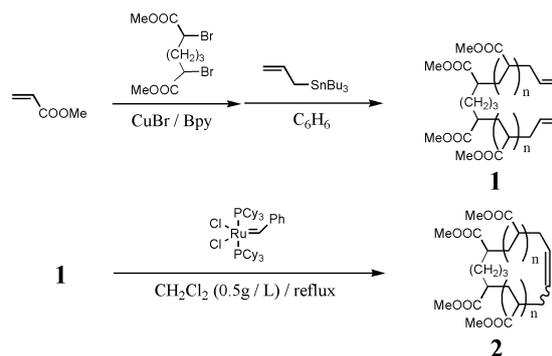
本研究では、原子移動ラジカル重合またはリビングアニオン重合と、閉環メタセシス反応を組み合わせることにより、側鎖に種々の機能性官能基を有する環状高分子開発と、導入された機能性官能基を重合開始点として用いる **graft-from**法による環状グラフト共重合体の新規合成法の開拓、そして得られた環状グラフト共重合体の特性解析について順に研究を行った。さらに環状グラフト共重合体合成プロセスの拡張による、新規特殊構造高分子合成プロセスの開発を行った。

4. 研究成果

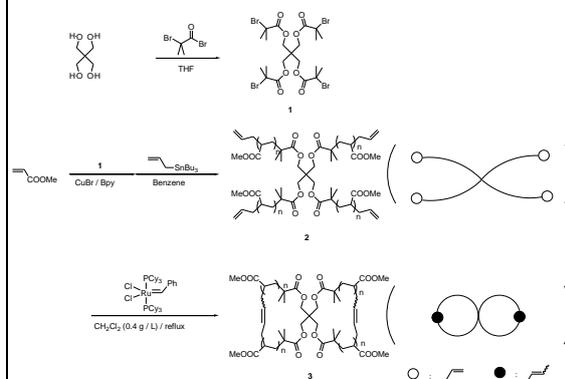
(1) 機能性官能基を有する環状高分子

本研究では、種々のモノマーによる、機能性環状高分子の合成を行った。研究代表者はこれまでに、原子移動ラジカル重合と閉環メタセシス反応との組み合わせによる、官能基への影響が極めて小さな効率的環状高分子合成法である、ATRP-RCM プロセスを開発した。この手法では、両末端にビニル基を有する直鎖状テレケリクスを、Grubbs 触媒を用いて閉環メタセシス反応を行うことで、環状高分子が合成できる。これまでに、アクリル酸メチルをモノマーとして用い、ポリアクリル酸メチルを主鎖骨格とした環状高分子を高効率

で合成できることを確認している。(下図)

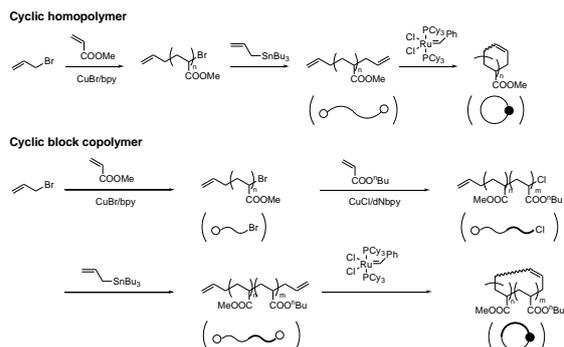


そこでこの結果を踏まえ、種々の開始剤およびモノマーを検討した。4つのブロモ基を有する開始剤を用いて、アクリル酸メチルの ATRP を行い、次いでアリルトリ-*n*-ブチルズを添加することで、末端にアリル基を有する4本鎖星型 PMA を合成した。この4本鎖星型 PMA を塩化メチレン中希釈下、Grubbs 触媒存在下、48時間還流させ、8の字型 PMA を達成した(下図)。得られたそれぞれの高分子はアルミナカラムと再沈殿により精製し、構造は ¹H-NMR 及び MALDI-TOF/MS から確認した。また、SEC の結果から、RCM 反応の前後でピークトップ分子量 (Mp) には大きな変化がなく、同分子量の直鎖高分子より小さな流体力学的体積を持つ4本鎖星形高分子は、8の字型の流体力学的体積と近いことを実験的に明らかにした。(雑誌論文3)

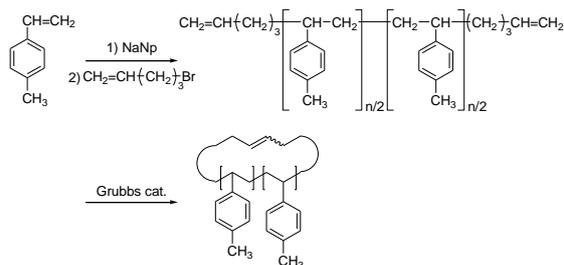


また、ATRP-RCM プロセスを応用し、原子移動ラジカル重合にて両末端にアリル基を有する直鎖状ブロック共重合体を合成した後、希釈下において閉環メタセシス反応を行い、環状ブロック共重合体合成法を開発した。まずアリル基を有する一官能性開始剤であるアリルブロミドより、原子移動ラジカル重合にてアクリル酸メチルを重合することにより、片末端にアリル基を有する高分子開始剤を得、次にこの高分子開始剤を用いて、アクリル酸ブチルを第二モノマーとして重合し、AB ブロック共重合体を得た。反応溶液にアリルトリブチルズを加えることにより、臭素

末端をアリル基へと変換し、両末端にアリル基を有する直鎖状ブロック共重合体を得た。次いで、Grubbs 触媒を用いて環化させることにより、環状ブロック共重合体の合成を達成した(下図)。得られたそれぞれの高分子はアルミナカラムと再沈殿により精製し、構造は¹H-NMR 及び MALDI-TOF/MS から確認した。また、SEC の結果から、RCM 反応の前後でピークトップ分子量 (Mp) の減少が確認され、環状ブロック共重合体においても、同分子量の直鎖高分子より小さな流体力学的体積を持つことを実験的に明らかにした。(雑誌論文 4)



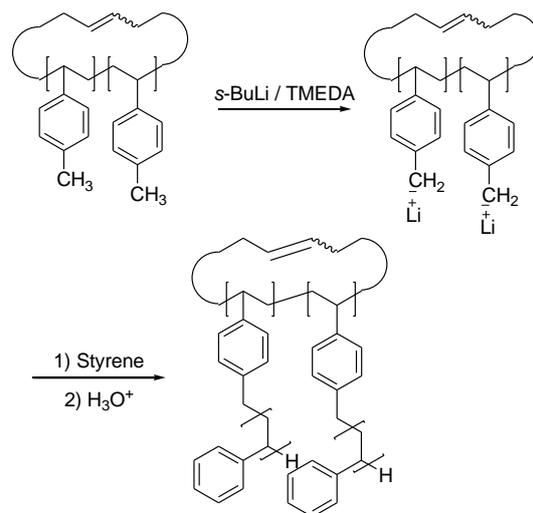
さらに重合法に原子移動ラジカル重合の代わりにリビングアニオン重合を用いたアニオン重合-RCM プロセスの開発を行った。本研究では二官能性開始剤を用いたテレケリックポリ-p-メチルスチレン (PpMS) の合成と環状 PpMS の合成を行った。テレケリック PpMS は二官能性開始剤であるナトリウムナフタレン (NaNp) を用いた p-メチルスチレンのリビングアニオン重合によって合成した。重合はベンゼン、THF の混合溶媒中で室温、および -30 °C 真空下で行った。停止剤として 1-bromo-5-pentene を用いることで、ポリマー両末端へ二重結合を導入した。このテレケリック PpMS を塩化メチレンに溶解し、第一世代グラブス触媒を加え、閉環メタセシス反応 (RCM) を行い、環状 PpMS の合成に成功した。得られたそれぞれの高分子はアルミナカラムと再沈殿により精製し、構造は¹H-NMR から確認した。また、SEC の結果から、RCM 反応の前後でピークトップ分子量 (Mp) の減少が確認され、アニオン重合と閉環メタセシス反応との組み合わせによる環状高分子の合成が可能であることを明らかにした(下図)。



(2) graft-from 法による環状グラフト共重合体合成法の開拓と特性解析

本研究では、機能性環状高分子を用い、graft-from 法にて環状グラフト共重合体の新規合成プロセスの開発を行った。研究代表者はこれまでに、ポリ p-メチルスチレン (pMS) のシクロヘキサン溶液に s-BuLi および TMEDA を共存させることで得られるポリアニオンをアニオン重合の多官能マクロイニシエーターとして用いた研究を進めてきた。そこで、本研究では、アニオン重合-RCM プロセスによる環状 PpMS を用いた graft-from 法の開発を行った。

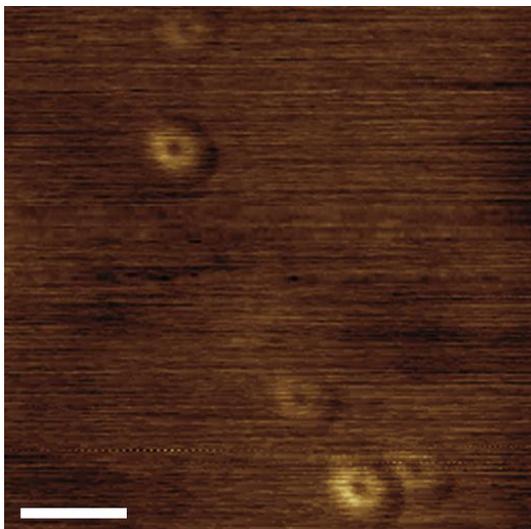
RCM によって得られたポリマーを、シクロヘキサン中 40 °C、真空下 s-BuLi / TMEDA 共存下でリチオ化後、スチレンモノマーを加えることでポリスチレン側鎖を持った環状グラフト共重合体の合成に成功した。合成したすべてのポリマーは再沈後 GPC によって分子量および分子量分布を測定し、¹H-NMR にて構造を決定した。以上より、アニオン重合を用いた環状グラフト共重合体の新規合成法の開発に成功した。



環状 PpMS のリチオ化後にトリメチルシリルクロリドを用いてクエンチングを行い、¹H-NMR 測定からそのリチオ化率の算出を検討したところ、約 50%と比較的高密度に分岐していることが明らかとなった。また得られたポリマーの GPC 測定より、分子量分布が 1.2 前後であったことから、高度に制御された側鎖が導入されたことが示された。光散乱検出器により求めた環状グラフト共重合体の絶対分子量は、RI 検出より計算された見かけの分子量よりも遙かに大きな値を示したことから、環状グラフト共重合体は、その多分岐構造のため、同分子量の直鎖状高分子と比較して極めて小さな流体力学的体積を有することが明らかとなった。

環状グラフト共重合体の AFM による 1 分子

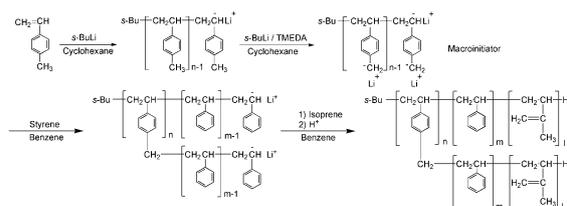
観察を行ったところ、下図のようにドーナツ型の分子が観察された。これは側鎖が密に成長し、環状主鎖が剛直になったため AFM によって環状骨格が観察できたと考えられ、環状グラフト共重合体の直接的な証明法として AFM が有用であることが明らかとなった。



(3) アニオングラフト法を応用した特殊構造高分子設計

本研究では、環状グラフト共重合体の合成法を応用し、新たな特殊構造高分子の設計を行った。ポリ p-メチルスチレン (pMS) のシクロヘキサン溶液に s-BuLi および TMEDA を共存させることで得られるポリアニオンをアニオン重合の多官能マクロイニシエーターとして用い、種々の多分岐高分子への応用展開を図った。

p-メチルスチレン (pMS) のオリゴマーを s-BuLi / TMEDA 共存下リチオ化し、得られたポリアニオンマクロイニシエーターによる各種モノマーのリビングアニオン重合による多分岐ポリマーと、多分岐側鎖のブロック共重合を行った。pMS オリゴマーのシクロヘキサン溶液に s-BuLi および TMEDA を加えることで pMS オリゴマーのマクロイニシエーター化を行い、反応系にスチレンモノマーを加え多分岐ポリマーを得た。その後さらにイソプレンモノマーを加え側鎖のブロック共重合を行った(下図)。生成ポリマーは、¹H-NMR および GPC 解析により、多分岐高分子であることが確認され、本グラフト法のグラフト高分子の新規合成法としての応用を確立した。



以上、環状グラフト共重合体をはじめ、含環状高分子および多分岐高分子の新規合成法を達成した。これらの特殊構造高分子は、その一次構造（トポロジー）由来の興味深い特性を示すことが大いに期待される。特に環状グラフト共重合体は、剛直なドーナツ状の構造が確認できたため、新しいコンセプトによるホスト分子として、空孔内部へのゲスト分子の取り込みが予想される。本研究の成果である特殊構造高分子の新規合成法の確立は、トポロジーによる高分子材料開発として、学術的にも実用的にも技術革新となることが多いに期待される。

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 4 件)

- (1) M. Yamamoto, N. Uchimura, K. Adachi, Y. Tsukahara, Multibranching polycarbonates via interfacial polycondensation by using uniform size hemi-telechelic polystyrene macromonomers having a dihydroxyphenyl end group, *Design. Monom. Polym.*, **13**, 445-458, 2010 査読有
- (2) K. Adachi, Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry in Pursuit of Elusive Polymer Ring Constructions, *J. Synth. Org. Chem., Jpn*, **67**, 1136-1143, 2009 査読有
- (3) S. Hayashi, K. Adachi, Y. Tezuka, ATRP-RCM Synthesis of 8-shaped Poly(methyl acrylate) Using a 4-Armed Star Telechelics, *Polym. J.*, **40**, 572-576, 2008 査読有
- (4) K. Adachi, S. Honda, S. Hayashi, Y. Tezuka, ATRP-RCM Synthesis of Cyclic Diblock Copolymers, *Macromolecules*, **41**, 7898-7903, 2008 査読有

[学会発表] (計 16 件)

- (1) 足立 馨, 反応性オリゴマー/ポリマーを用いた特殊構造高分子の設計とその機能, 精密ネットワークポリマー研究会 第 4 回若手シンポジウム, 2011 年 3 月 8 日, 兵庫県立大学
- (2) 濱口裕介・植村亮太・足立 馨・塚原安久, Grafting-from 法による太陽型高分子の構築, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15 日, 北海道大学
- (3) 西村英起・植村亮太・足立 馨・塚原安久,

- 逐次的なリチオ化によるポリ (p-メチルスチレン) マクロイニシエーター及びハイパーブランチドポリマーの合成, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 北海道大学
- (4) 森 一平・植村亮太・足立 馨・塚原安久, アルキル多置換芳香族化合物のメタル化によるビニルモノマーのリビングアニオン重合挙動と多分岐ポリマーへの応用, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 北海道大学
- (5) 植村亮太・森 一平・足立 馨・塚原安久, p-メチルスチレンオリゴマーのメタル化によるマクロイニシエーター化とそのリビングアニオン重合: 生成ポリイソプレンのミクロ構造へのメタル化剤の影響, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月26日, パシフィコ横浜
- (6) 森 一平・植村亮太・足立 馨・塚原安久, メチル置換芳香族化合物のメタル化物によるイソプレンのリビングアニオン重合と星形高分子の合成, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月26日, パシフィコ横浜
- (7) 濱口裕介・植村亮太・足立 馨・塚原安久, 環状ポリ (p-メチルスチレン) マクロイニシエーターによる太陽型高分子の合成, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月26日, パシフィコ横浜
- (8) 森 一平・植村亮太・足立 馨・塚原安久, アニオントランスファーを伴う開始反応によるイソプレンのリビングアニオン重合, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学
- (9) 山本 稔・足立 馨・塚原 安久, リビングラジカル重合を用いた片末端重縮合性マクロモノマーの合成および界面重縮合によるグラフトコポリマー化, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学
- (10) 濱口裕介・足立 馨・塚原安久, Sun-shaped polymer の設計を目指した環状高分子の合成, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学
- (11) 植村亮太・濱口裕介・森 一平・足立馨・塚原安久, アニオン移動によるp-メチルスチレンオリゴマーのマクロイニシエーター化とその反応特性, 第58回高分子討論会, 2009年9月17日, 熊本大学
- (12) 足立 馨・植村亮太・塚原安久・林正太郎・手塚育志, 環状高分子と分岐状高分子の融合: Sun-shaped 高分子の合成, 第57回高分子討論会, 2008年9月24日, 大阪市立大学
- (13) 本多 智・林正太郎・足立 馨・手塚育志, ATRP-RCM プロセスによる環状ブロック共重合体の合成, 第57回高分子討論会, 2008年9月24日, 大阪市立大学
- (14) 林正太郎・足立 馨・手塚育志, ATRP-RCM プロセスによる単環状・多環状高分子の合成, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月29日, パシフィコ横浜
- (15) 林正太郎・足立 馨・手塚育志, 環状骨格を有するくし型ポリテトラヒドロフランの合成, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月29日, パシフィコ横浜
- (16) 足立 馨・林正太郎・手塚育志, ATRP-RCM プロセスを用いた環状ブロック共重合体の合成, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月29日, パシフィコ横浜

6. 研究組織

(1) 研究代表者

足立 馨 (ADACHI KAORU)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
 研究者番号: 40401533

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者