

機関番号：24402

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750128

研究課題名（和文）易分解性ブロックポリマーの合成と構造制御されたナノ多孔質膜の構築

研究課題名（英文）Synthesis of readily degradable block copolymers and fabrication of polymer films with controlled nano-pore structure

研究代表者

佐藤 絵理子 (SATO ERIO)

大阪市立大学・大学院工学研究科・特任講師

研究者番号：30422075

研究成果の概要（和文）：ポリペルオキシドの易分解性を利用し、薄膜の多孔質化や表面濡れ性の制御を行うため、易分解性ポリマーであるポリペルオキシドとビニルポリマーなどの非分解性ポリマーからなる新規易分解性ブロックコポリマーの合成および分解挙動の評価を行った。また、新規易分解性ブロックコポリマー薄膜のモルフォロジー評価、ポリペルオキシドの分解による薄膜の多孔質化や表面濡れ性制御、粘着挙動の変化について研究を行った。

研究成果の概要（英文）：The synthesis of block copolymers consist of readily degradable polyperoxide and vinyl polymer as a non-degradable polymer was investigated in order to prepare nano-porous thin films and to control surface wettability using the readily degradable nature of polyperoxides. The degradation behavior of the block copolymers was also investigated. First of all, the synthetic route to the degradable block copolymers was established using reversible chain-transfer catalyzed polymerization. As a non-degradable vinyl polymer block, polymethacrylates, polyacrylates, and polystyrene were available. It was revealed that only a polyperoxide block in the degradable block copolymer was degraded upon heating at 110 to 150 °C without any degradation of the vinyl polymer block. The morphology of the degradable block copolymer thin films was investigated. The formation of nano-porous thin films and the changes of the surface wettability and adhesion properties induced by the degradation of polyperoxide block in were also investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
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、リビングラジカル重合、ブロックコポリマー、分解性ポリマー、ミクロ相分離

1. 研究開始当初の背景

ポリペルオキシドは、ポリマー主鎖にペルオキシ結合を繰り返し単位として含むポリマーであり、ビニル化合物と酸素のラジカル交互共重合によって生成する。加熱によりペ

ルオキシ結合が等方性開裂し、ラジカル連鎖的に分解反応が進行するため分解性ポリマーと見なすことができる。ポリペルオキシドの最も古い合成例は、1922年の Staudinger によるものであり [H. Staudinger, *Angew. Chem.*,

35, 657 (1922)], 以降ポリペルオキシドに関する研究が精力的に行われてきた。しかし、高圧酸素が必要なこと、ポリマー収率が著しく低いことなどが制約となり、材料としての有用性は見出されてこなかった。最近になって、ジエニル化合物が酸素と高いラジカル交互共重合性を示し、ポリペルオキシドを高収率で生成することが報告された[H. Hatakenaka et al., *Polym. J.*, **35**, 640 (2003)]。この報告以降、機能性官能基の導入やポリペルオキシドゲルの合成に関する研究が進み、ポリペルオキシドが材料として注目され始めた[例えば Y. Sugimoto et al., *Macromolecules*, **39**, 9112 (2006), T. Kitamura et al., *Macromolecules*, **40**, 6143 (2008)]。

研究代表者は、モルフォロジー制御の観点からポリペルオキシドに注目し、分岐コポリマーのリンカーとしてペルオキシ結合を有する分解性分岐コポリマーのマイクロ相分離に関する研究を開始した。この分岐コポリマーの特徴は、重合性のジエニル基を末端に有するマクロモノマーと酸素のラジカル共重合で簡便に合成できる点、および穏和な条件下で分岐点のペルオキシ結合が開裂し、枝ポリマー（マクロモノマー）単位に分解する点である。分岐点の分解後さらにアニーリング処理を行うことによってマイクロ相分離構造が劇的に変化することを見出している[E. Sato et al., *Macromol. Rapid. Commun.*, **29**, 1950 (2008)]。マクロモノマー法では、生成する分岐コポリマー組成の制御は困難である。また、未反応マクロモノマーの残留が避けられないが、生成物が熱分解性であるため生成分岐コポリマーの単離精製が困難であった。リビングラジカル重合法により易分解性ブロックポリマーを合成できれば、組成制御や単離精製が可能になり、材料としての利用価値が高くなると期待される。

2. 研究の目的

(1) 易分解性セグメントを含む新規易分解性ブロックポリマーの合成と分解挙動の評価

ラジカル重合系で不純物と見なされてきた酸素を原料とするリビングラジカル重合法を開発し、ポリペルオキシドを易分解性セグメント、種々のビニルポリマーを非分解性ブロックとして含む新規易分解性ブロックポリマーを合成することを第一の目的とする。リビングラジカル重合系に存在する酸素の負の影響を調べた研究例はあるが[例えば、A. Favier et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 925 (2004)]、ポリマー合成を目的に酸素を原料として用いた例はない。

また、ブロックポリマーの一方のセグメントの分解・除去によるナノ多孔質膜の合成例は数多くあるが[例えば、M. A. Hillmyer, *Adv.*

Polym. Sci., **190**, 137 (2005)]、高温（例えば 300 度以上）での加熱やオゾン分解、酸処理などを必要とする場合が多く、組み合わせられるセグメントが限られていた。特に高い耐熱性をもたないビニルポリマーとポリペルオキシドからなる易分解性ブロックポリマーの分解挙動について明らかにし、ポリペルオキシドの選択的な分解を目指す。

(2) 易分解性ブロックポリマー薄膜のモルフォロジーおよび物性評価

ブロックポリマーは、ポリマーブレンドやランダムコポリマーとは異なるモルフォロジーを示す。易分解性ブロックポリマー薄膜のモルフォロジーを対応するポリマーブレンドと比較検討する。また、ポリペルオキシドは 100 度程度の加熱や UV 光照射によりラジカル連鎖的に低分子量化合物に分解する。ポリペルオキシドブロックの分解による易分解性ブロックポリマー薄膜の多孔質化、表面濡れ性や粘着性の変化について明らかにする。

本課題で提案するリビングラジカル重合による易分解性ブロックポリマーの合成が達成できれば、表面開始リビングラジカル重合法を適用することにより、ポリペルオキシドブラシやコアシェル型ナノ粒子の合成も可能になると考えられる。また、熱安定性が高くない有機材料と組み合わせた剥離層や仮保護層、例えば、有機物のスピンコート薄膜の剥離層、高分子基板上に累積したポリペルオキシド保護ナノ粒子からの保護層除去などがあり、多くの応用展開が期待される。

3. 研究の方法

(1) 易分解性セグメントを含む新規易分解性ブロックポリマーの合成

ブロックポリマーの効率的な合成には、リビングラジカル重合法が有効である。しかし、ポリペルオキシドは 100 °C 程度の加熱や UV 光照射、塩基の存在によって分解するため、重合条件に大きな制約がある。また、モノマーとして溶存酸素が必要であるため、酸化されやすい試薬を用いるリビングラジカル重合法は適用できない。これらの反応条件を必要としないリビングラジカル重合法、具体的には近年報告された可逆移動触媒重合 (RTCP) 法[A. Goto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13347 (2007)]や可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合法を用い、ポリペルオキシドセグメントを含む易分解性ブロックポリマーの合成を検討した。種々の条件下で重合を行い、酸素を原料とするリビングラジカル重合の制御能に関する系統的知見を得た。重合制御能の評価は、重合率測定 (¹H NMR)、分子量および多分散度測定 (GPC)、ポリマーの末端構造解析 (¹H NMR, FTIR) などによって行った。

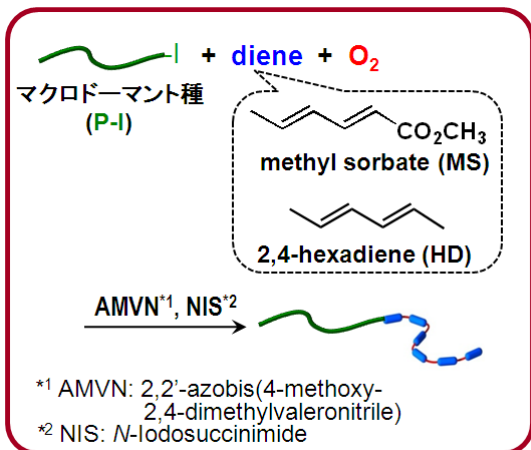
(2) 易分解性ブロックポリマー薄膜のモルフォロジーおよび物性評価

前項で合成した易分解性ブロックポリマー薄膜のモルフォロジー、ポリペルオキシドセグメントの分解による薄膜の多孔質化および表面濡れ性や粘着挙動の変化をポリマーブレンドやホモポリマーなどと比較しながら評価した。モルフォロジー評価は原子間力顕微鏡 (AFM) 観察や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により行った。TEM 観察を行う際には、ジエン系ポリマー (ポリペルオキシド) を選択的に染色できる四酸化オスmiumを染色剤として用いた。表面濡れ性や粘着挙動の評価は、接触角測定、はく離強度測定などにより行った。

4. 研究成果

(1) 易分解性セグメントを含む新規易分解性ブロックポリマーの合成

室温程度で重合が進行することが報告されている RAFT 重合により易分解性ブロックポリマーの合成を試みた。種々の重合条件下で反応を行ったが、ポリペルオキシドブロックを含むブロックポリマーの合成はできなかった。RAFT 剤が溶存酸素により酸化されたためと考えられる。一方、RTCP は、70 °C 以上の比較的高温でしか報告されていなかったが、連鎖移動が休眠種の活性化の素反応であるため、室温程度でも重合は進行すると予想し、ポリペルオキシド合成に利用可能と考えた。予備検討として、メタクリル酸メチル (MMA) の RTCP を 40 °C で行った結果、生成ポリマーの分子量は重合率とともに増加し、多分散度も低かったことから、重合がリビング的に進行することを確認した。RTCP により合成したヨウ素末端を持つマクロドーマント種 (P-I) を用い、ポリペルオキシドを第二ブロックとする種々の分解性ブロックポリマーを合成することに成功した (Scheme 1)。また、RTCP によるヨウ素末端をもつポリアクリル酸エステルの合成は困難であったため、原子移動ラジカル重合



Scheme 1

(ATRP)により臭素末端をもつポリアクリル酸 2-エチルヘキシル (P2EHA-Br) を合成し、定量的なハロゲン交換反応によりヨウ素末端をもつポリアクリル酸 2-エチルヘキシル (P2EHA-I) に変換することによってマクロドーマント種とした。以上のように、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルなど種々のビニルポリマーとソルビン酸メチルや 2,4-ヘキサジエン由来のポリペルオキシドからなる易分解性ブロックポリマーの簡便な合成方法を確立した。

易分解性ブロックポリマーの分解挙動を示差熱・熱重量分析、GPC 測定、¹H NMR 測定などにより明らかにした。ポリメタクリル酸エステルとソルビン酸メチル由来のポリペルオキシドからなる易分解性ブロックポリマーを 110 °C で 5 h 加熱すると、ポリペルオキシドの分解に特徴的な発熱を伴う分解が起こり、ポリペルオキシドセグメントの重量に相当する重量減少が観測された。また、残存物はポリメタクリル酸エステルであり、その分子量分布はブロックポリマー合成に用いたマクロドーマント種とほぼ同じであることが明らかになった。以上より、ビニルポリマーブロックは分解することなくポリペルオキシドセグメントのみが完全に分解したことが分かる。2,4-ヘキサジエン由来のポリペルオキシドとポリメタクリル酸エステルからなるブロックポリマーの場合、ポリペルオキシドセグメントを完全に分解するには、150 °C での加熱が必要であり、ポリペルオキシドの構造を選択することによりブロックポリマーの耐熱性を制御できることが明らかになった。

(2) 易分解性ブロックポリマー薄膜のモルフォロジーおよび物性評価

ポリメタクリル酸エステルとソルビン酸メチル由来のポリペルオキシドからなるブロックポリマー薄膜のモルフォロジー観察を行い、ブロックポリマーの構成要素であるポリメタクリル酸エステルとポリペルオキシドのポリマーブレンド薄膜との比較検討を行った。モルフォロジー観察には、原子間力顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いた。ブロックポリマー薄膜は、ポリマーブレンドでは見られない相分離挙動を示した。また、非分解性ブロックであるポリメタクリル酸エステル中に易分解性ブロックであるポリペルオキシドが分散した構造であることが分かった。ブロックポリマー薄膜の水に対する接触角はポリマーブレンドや構成要素であるホモポリマーの接触角とは異なり、UV 光照射による接触角変化が観測された。一方、ホモポリマーブレンドや非分解性ポリマーのみを用いた場合、UV 光照射による接触角

変化は見られなかった。

易分解性ブロックポリマー薄膜の粘着挙動についても検討を行った。粘着力には基板と粘着剤の濡れ性など界面物性が密接に関わる。保持力や180°はく離試験により粘着力を評価したところ、ポリメタクリル酸 2-エチルヘキシルとソルビン酸メチル由来のポリペルオキシドからなる易分解性ブロックポリマーは、対応するホモポリマーやホモポリマーブレンドと比較して優れた粘着力を示し、市販のセロハンテープの2倍以上の180°剥離強度を示した。さらに、ポリペルオキシドブロックの分解により、保持力や180°はく離強度が著しく低下した。粘着力の低下は、ポリペルオキシドセグメントのラジカル連鎖分解で生じたアセトアルデヒドやフマルアルデヒドモノエステルなどの低分子量化合物のガス化や可塑化効果によって凝集力やポリマーと基板の界面相互作用が著しく低下したためと考えられる。易分解性ブロックポリマーは、使用時は高い粘着力を示し使用後に外部刺激を与えることにより容易に解体可能な易解体性接着(粘着)材料として利用できることが示唆された。

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4件)

①佐藤 絵理子, 分解性ポリマーを利用する易解体性接着技術, 科学と工業, **85**(3), 114-121 (2011), 査読なし

②佐藤 絵理子, 松本 章一, XII. 環境にやさしい高分子材料の設計“(13)ポリペルオキシドの合成と機能ポリマー材料設計への応用, 日本接着学会誌, **46**(6), 230-237 (2010), 査読あり

③ E. Sato, H. Tamura, and A. Matsumoto, Cohesive force change induced by polyperoxide degradation for application to dismantlable adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**(9), 2594-2601 (2010), 査読あり

④ E. Sato and A. Matsumoto, Facile Synthesis of Functional Polyperoxides by Radical Alternating Copolymerization of 1,3-Dienes with Oxygen, *Chem. Record*, **9**, 247-257 (2009), 査読あり

[学会発表] (計27件)

① E. Sato, H. Tamura, and A. Matsumoto, Facile synthesis of degradable polyperoxides by radical alternating copolymerization and their applications as functional materials, Pacificchem 2010, 2010年12月20日, Honolulu, Hawaii

② E. Sato, H. Tamura, and A. Matsumoto, Dismantlable adhesives using polyperoxide-based degradable polymers, 4th World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 2010年9月29日, Arcachon, France

③ E. Sato, H. Tamura, and A. Matsumoto, Synthesis and Functionalization of Main-Chain Degradable Polyperoxides by Radical Alternating Copolymerization, The 43rd IUPAC World Polymer Congress, 2010年7月15日, Glasgow, UK

④ E. Sato, T. Kitamura, K. Yasui, and A. Matsumoto, Self-assembly and morphology change of polyperoxide-based degradable branched copolymer, 11th Pacific Polymer Conference, 2009年12月7日, Cairns, Australia

⑤ E. Sato and A. Matsumoto, Synthesis of Block Copolymers Containing Main-Chain Degradable Segment by Living Radical Polymerization, 11th Pacific Polymer Conference, 2009年12月7日, Cairns, Australia

⑥ E. Sato, H. Tamura, and A. Matsumoto, Dismantlable adhesive using polyperoxide-based degradable polymers, GelSymo 2009, 2009年12月2日, Osaka, Japan

⑦ E. Sato, T. Kitamura, K. Yasui, and A. Matsumoto, Self-assembly and morphology change of degradable branched copolymers, GelSymo 2009, 2009年12月3日, Osaka, Japan

⑧ E. Sato, T. Kitamura, K. Yasui, and A. Matsumoto, Synthesis of polyperoxide-based degradable branched copolymers and investigation of their microphase-separated structure, The 1st FAPS Polymer Congress, 2009年10月22日, Nagoya, Japan

⑨ E. Sato and A. Matsumoto, Novel synthesis of block copolymers containing degradable polyperoxide segment, The 1st FAPS Polymer Congress, 2009年10月22日, Nagoya, Japan

⑩ H. Tamura, A. Mihashi, E. Sato, and A. Matsumoto, Synthesis of Degradable Cross-linked Polymers Using Radical Copolymerization of Diene Compounds with Oxygen, The Third Asian Conference on Adhesion, 2009年6月8日, Hamamatsu, Japan

⑪ E. Sato, T. Kitamura, K. Yasui, and A. Matsumoto, Drastic morphology change in a thin

film of degradable branched copolymer, The Third Asian Conference on Adhesion, 2009年6月8日, Hamamatsu, Japan

⑫ E. Sato, T. Kitamura, and A. Matsumoto, Polyperoxide-based degradable gel –Effective synthesis of precursor polymer and gelation behavior–, The Third Asian Conference on Adhesion, 2009年6月10日, Hamamatsu, Japan

⑬ E. Sato, T. Kitamura, K. Yasui, and A. Matsumoto, Morphology Change in Organic Thin Films Composed of Novel Degradable Branched Copolymers, Fourth East Asian Symposium on Functional Days and Advanced Materials, 2009年6月4日, Osaka, Japan

⑭ 佐藤 絵理子, 萩原 貴志, 松本 章一, 主鎖分解性ブロックコポリマーを利用する易解体性接着材料の設計, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学(神奈川県)

⑮ 佐藤 絵理子, 乾 匡志, 田村 紘, 松本章一, 高分子の分解・側鎖反応を利用する易解体性接着材料の設計, 第19回ポリマー材料フォーラム, 2010年12月3日, 名古屋国際会議場(愛知県)

⑯ 萩原 貴志, 佐藤 絵理子, 松本 章一, 主鎖分解性ポリペルオキシドを含むブロックコポリマーの合成と易解体性接着への応用, 日本接着学会関西支部 第6回若手研究者の会, 2010年11月24日, 大阪市立大学(大阪府)

⑰ 佐藤 絵理子, 萩原 貴志, 松本 章一, 主鎖分解性ポリペルオキシドを含むブロックコポリマーの合成と応用, 第59回高分子討論会, 2010年9月17日, 北海道大学(北海道)

⑱ 佐藤 絵理子, 田村 紘, 松本 章一, ラジカル重合による易分解性ポリペルオキシドの合成と解体性接着への応用, 日本接着学会第48回年次大会, 2010年6月25日, 関西大学(大阪府)

⑲ 佐藤 絵理子, 田村 紘, 松本 章一, 分解性ポリペルオキシドを用いる易解体接着, 第59回高分子年次大会, 2010年5月27日, パシフィコ横浜(神奈川県)

⑳ 佐藤 絵理子, 田村 紘, 松本 章一, ポリペルオキシドを含む易解体性接着材料の合成と物性評価, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学(大阪府)

㉑ 佐藤 絵理子, 田村 紘, 松本 章一, ラジカル重合による易分解性ポリペルオキシドの合成と解体性接着への応用, 精密ネットワークポリマー研究会 第3回若手シンポジウム, 2010年3月11日, 神奈川大学(神奈川県)

㉒ 萩原 貴志, 佐藤 絵理子, 松本 章一, 易分解セグメントを含むブロックコポリマー薄膜の表面濡れ性変化に関する研究, 平成21年度大阪市立大学重点研究「ヒューマンアダプティブ・マテリアルの開拓」第5回シンポジウム, 2010年2月12日, 大阪市立大学(大阪府)

㉓ 佐藤 絵理子, 松本 章一, ラジカル交互共重合による機能材料設計1: 易分解性ポリペルオキシド, 第18回ポリマー材料フォーラム, 2009年11月26日, タワーホール船堀(東京都)

㉔ 佐藤 絵理子, 田村 紘, 松本 章一, ラジカル重合によるポリペルオキシド合成と易解体性接着への応用, 第5回日本接着学会関西支部若手研究者の会, 2009年11月25日, ハリマ化成(兵庫県)

㉕ 田村 紘, 三橋 麻子, 佐藤 絵理子, 松本 章一, ラジカル重合を用いるポリペルオキシドの合成と易解体接着への応用, 第59回高分子討論会, 2009年9月16日, 熊本大学(熊本県)

㉖ 佐藤 絵理子, 松本 章一, リビングラジカル重合法を利用するポリペルオキシドセグメント含有ブロックコポリマーの合成, 第59回高分子討論会, 2009年9月17日, 熊本大学(熊本県)

㉗ 佐藤 絵理子, 北村 倫明, 安井 研一郎, 松本 章一, 易分解性ポリペルオキシドセグメントを含むポリマー合成と分解挙動の評価, 第59回高分子討論会, 2009年9月16日, 熊本大学(熊本県)

6. 研究組織

(1) 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・特任講師
研究者番号: 30422075

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし