

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05184

研究課題名（和文）溶液中における多分岐ブロックコポリマーの凝集構造

研究課題名（英文）Aggregation Structure of Hyper-branched Block Copolymers in Solution

研究代表者

登阪 雅聡（Tosaka, Masatoshi）

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：10273509

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の手法で一段階合成した多分岐ポリマー（HBP）の形成過程をシミュレーションして、分子量と分岐数に関する統計的な傾向を解析することで、設計通りの生成物が得られている事を示した。直鎖の親水性ポリマーから、分岐構造を制御した疎水性ポリマーを成長させ、得られたミセルの形態変化から、分岐構造が凝集構造の形態制御に用いられることを示した。基板表面の凝集状態に関しては、HBP溶液を微小ギャップ間に挟んで表面力測定を行い、応力が急上昇する「ハードウォール距離」は、HBPが直鎖ポリマーの二倍程度という結果を得た。動的粘弾性測定により、分岐の導入による粘度低下と、末端ブロックの相互作用が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の開発した新しいHBP合成法が、ほぼ設計通りに構造を制御する有用な方法であることを示した。この方法で合成した多分岐ブロックコポリマー（HBBCP）がミセルなどを自己組織化する際、分岐がどのような効果を及ぼすかについて定量的な理解を進展させた。また、新規な形状のベシクルが形成される事を見出し、有効な薬剤単体としての可能性が見出された。さらに、HBPが境界潤滑での摩擦提言に有効であると示された。エマルジョン重合をHBBCP合成に適用することで、効率的合成を可能とした。

研究成果の概要（英文）：The formation process of hyperbranched polymers (HBPs) synthesized in one step by our method was simulated. Subsequent analysis of statistical trends in molecular weight and number of branches show that the products are obtained as designed. We grew hydrophobic polymers with controlled branching structure from linear hydrophilic polymers, and experimentally demonstrated that the branching structure can be used to control the morphology of the aggregation structure from the morphological change of the micelles obtained. As for the aggregation state on the substrate surface, surface force measurements were performed by sandwiching HBP solution between small gaps, and the "hard wall distance" at which stress rises sharply was about twice as large for HBP as for linear polymers. Dynamic viscoelasticity measurements showed a decrease in viscosity due to the introduction of branching and the interaction of the end blocks.

研究分野：高分子物理

キーワード：多分岐高分子 構造制御 凝集構造 シミュレーション 自己組織化 表面力測定

1. 研究開始当初の背景

多分岐高分子 (Hyperbranched polymer, HBP) をワンポット合成する従来の手法は、重合開始基を持つモノマーとの共重合であった。しかしこの方法では構造が制御できず、分散度 D は 4 以上であった。我々は、制御ラジカル重合の技術を発展させ、3D 構造の制御された HBP をワンポットで実用的に合成する手法を開発した。この合

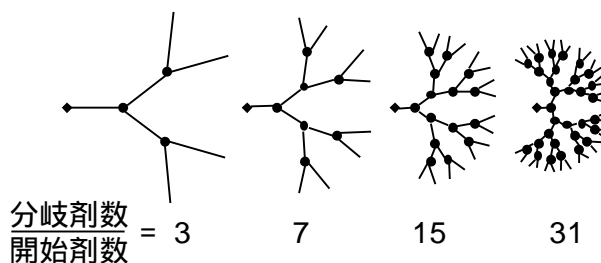


図 1 分岐剤と開始剤の配合比による HBP の構造制御

成法では、独自開発した分岐モノマーを用いる事により、開始剤、モノマー、および分岐剤 (分岐モノマー) のモル比によって主要な構造パラメータ (重合度、および一分子あたりの分岐点数) を制御することが出来 (図 1)、 D を 1.5 ~ 2.0 に改善できる。ただし、直鎖高分子の制御重合では $D \leq 1.2$ 程度であることと比べれば大きな値であり、それが実際にどの程度の構造分布なのか、また、物性にどの程度影響するのかは不明であった。

さて、この合成法は制御ラジカル重合に基づくため、重合後期にモノマー種を変えることで、末端部の構造が異なる多分岐ブロックコポリマー (Hyperbranched block copolymer, HBBCP) を容易に合成できる。ブロックコポリマーは、非共有結合性の相互作用によりナノスケールの凝集構造を形成することが特徴である。既に我々は両親媒性の HBBCP によるミセルの形成を確認していた。しかし、HBBCP の凝集構造形成に関する理解は定性的なものに留まっており、分岐の効果は定量的なミセル形成の理論で考慮されていなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、HBBCP が持つ物理化学的性質と分岐のトポロジー的要因を統合して、溶液及び界面での凝集構造形成を定量的に理解することを目的とした。対象とする凝集構造は、非共有結合性の比較的弱い相互作用に支配される。本研究の成果を発展させれば、所望の物性を発現させる HBBCP を分子設計する際の指針を得ることができる。それによって直鎖高分子では到達出来なかった、高度な粘度制御、界面構造の改質、分散性の向上などに加え、多分岐高分子独自の新分野開拓も期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、液体中に分散 (溶解) した両親媒性 HBBCP、HBP (ホモポリマー) および両親媒性直鎖高分子を試料として合成し、構造と物性についての検討を行う。

(1) HBBCP の分子形態

良溶媒中に試料 (HBBCP、HBP および直鎖高分子) を溶解し、絶対分子量を多角度光散乱によって評価する。また、構造パラメータ (分子量、分岐数) およびモノマー種により、ポリマーの形状がどのようなものになるか、分子モデリング計算で解析する。

(2) HBBCP の凝集状態

分散溶媒中で形成する凝集体 (ミセル) の構造を、透過型電子顕微鏡 (TEM)、小角 X 線散乱 (SAXS) などで明らかにする。

(3) 基板表面における HBBCP の凝集状態

間隔が分子レベルに制御された平滑基板の間に試料の溶液を挟み、表面力測定（面心力測定および共振ずり測定）を行う（図 2）。ギャップ間隔に応じた力学的応答と分子サイズの関係から、試料（HBP および HBBCP）の効果を調べると共に、構造を推察する。

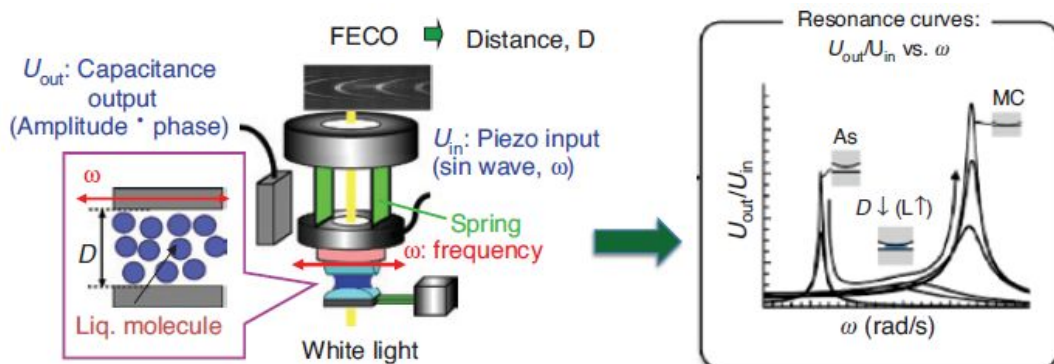


図 2 表面力測定（共振ずり）の模式図：（左）装置（右）共振曲線

4. 研究成果

(1) 分子形態を明確化するためのシミュレーションを行う際、全原子モデルでは用いるソフトの能力を超えてしまった。そこで着眼点を変更し、単純化したモデルによって HBP の形成過程をシミュレーションするソフトを開発することで、統計的な構造分布の解析を行った。このシミュレーションは、分岐度や分子量を変えた HBP の分散度や重合速度を良く再現した。加えて、個々の HBP についても分子量と分岐数に関する統計的な傾向を解析することで、設計通りの構造に近い生成物が得られている事が示された（図 3）。また、フェニル基を有する分岐モノマーを新たに合成し、それをを用いた HBP を合成した。この試料について、分岐点に存在するフェニル基をプローブとした NMR 解析を行ったところ、設計通りに分岐点の導入されていることが示唆された[1]。

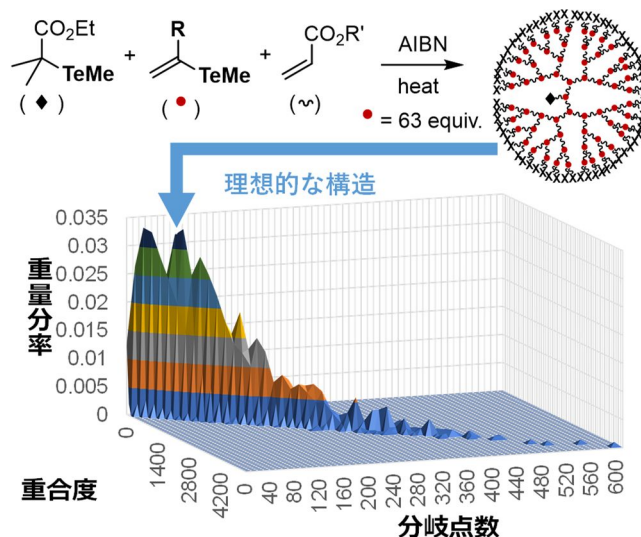


図 3 HBP の合成スキームと、シミュレーションが示した分岐構造の分布

(2) 両親媒性ブロック共重合体の合成法に、溶媒誘起自己組織化法（PISA）がある。これは制御重合により親溶媒性の成長活性なポリマーを合成しておき、そこから疎溶媒性のモノマーにより鎖延長する手法である。疎溶媒性部分が成長するに従ってミセルを自己組織化し、その形態が球状、棒状、二重膜状へと順次変化する。この変化は、鎖延長と共にパッキング

パラメータ (P) の値が増大するためだと知られている。本研究では、分岐構造がミセルの形態に及ぼす影響を定量的に評価するため、この P 値に着目した。定義によれば、疎水性部分に分岐が導入されることでも、P 値は増大し、ミセルの形態もそれに伴って変化するはずである。従来、こうした研究を行うことはほぼ不可能であったが、我々が開発した HBP の制御重合法を用いることで、初めて可能となった。エタノール中で直鎖の親溶媒性ポリマー（ポリアクリル酸）から、PISA により分岐構造を制御した疎水性ポリマー（ポリアクリル酸フェニル）を成長させ、その形態を電子顕微鏡と SAXS で解析した。直鎖高分子で疎水部の鎖延長で観察されるのと同様な形態変化が、分岐構造の導入によっても観察された（図 4）。このことから、P の値を制御する因子として、従来から知られていた分子量だけでなく、分岐度も用いることが出来ると、初めて実験的に示された。

なお本研究では、穴の空いた多数の隔壁で区切られた領域を内包する、新規な形状のベシクル構造が観察された。ベシクル構造の微細構造および大きさの制御は、薬物の担体として応用する場合には重要な技術とされている。本研究の成果はこうした分野の進展に寄与するものだと位置づけられる。

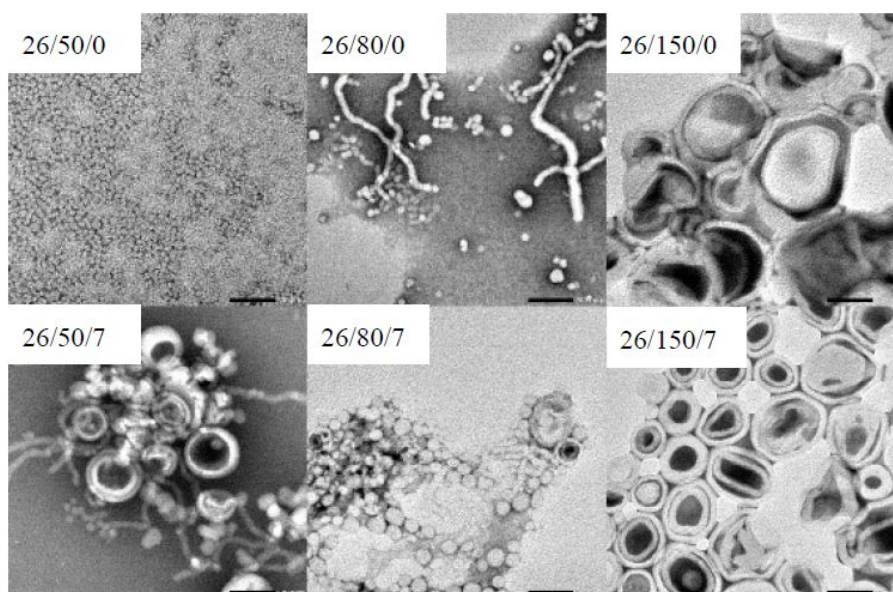


図 4 PISA により合成された HBBP ミセルの電子顕微鏡像
スケールバーは 200 nm。図中の数字 x/y/z は開始剤に対するアクリル酸/アクリル酸フェニル/分岐剤のモル比。

(3) 基板表面の凝集状態に関しては、HBP 溶液を微小ギャップ間に配置した表面力測定により解析した。対向する基板が近接すると、分子レベルの接触で応力が急上昇する距離がある（ハードウォール距離）。この距離は溶液に直鎖高分子を溶解することで大きくなるが、HBP を溶解した場合にはその二倍程度に大きくなるという結果が得られた（図 5）。この結果は、多分岐高分子が「境界潤滑」と呼ばれる状態での摩擦低減に、非常に有効であることを示す。

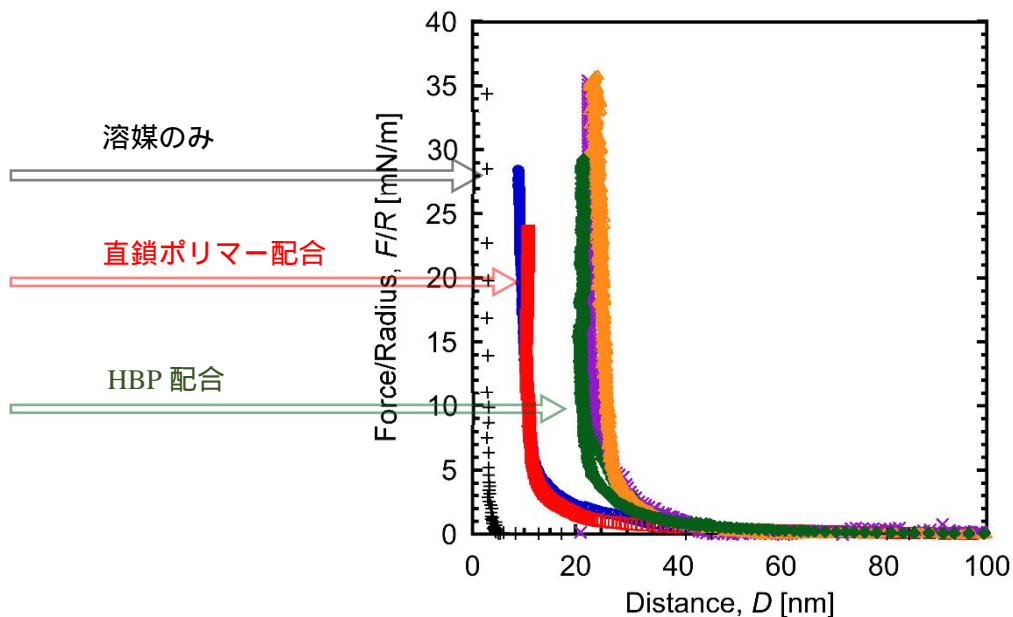


図5 表面力測定（面応力）の測定結果

(4) 上記の研究に加えて、合成法についても効率化を検討した。均一系では重合後期に系の粘度が増大するため、HBBCPを合成する際には最初のブロックを合成した後で試料を再溶解する必要がある。そこで、系の粘度が低く保たれるエマルジョン重合をHBBCP合成に適用することで、本研究で用いる試料の効率的合成を可能とした[2]。

(5) 1分子あたりの分岐数を揃えながら分岐点間の長さを変えた一連のHBPについて動的粘弾性測定を行った結果、いずれの試料も同程度の分子量を持つ直鎖高分子より低い粘度であり、かつ、分岐数が多い試料ほど低粘度となることが示された。さらに、固有粘度の値をHBPの最長末端間距離に対してプロットすると、マスターカーブの得られることが明らかとなった。この事からも、HBPの構造制御が良好であると確認された。さらに、HBPの先端に水酸基を付与したHBBCPについて動的粘弾性測定を行ったところ、異なる測定温度で得られた結果については時間温度換算則を用いた重ね合わせの出来ない事が明らかとなった。これは、分子末端の水酸基による分子間相互作用の強さが温度に依存している事を意味している。

【引用文献】

- [1] M. Tosaka, H. Takeuchi, M. Kibune, T. Tong, N. Zhu, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202305127 (2023).
- [2] Y. Jiang, M. Kibune, M. Tosaka, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202306916 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yamago Shigeru, Jiang Yuhan, Kibune Masato, Tosaka Masatoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Practical Synthesis of Dendritic Hyperbranched Polyacrylates and Their Topological Block Polymers by Organotellurium-Mediated Emulsion Polymerization in Water	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.26434/chemrxiv-2023-63gsc	査読の有無 無
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 Tosaka Masatoshi, Takeuchi Hinako, Kibune Masato, Tong Tianxiang, Zhu Nanyi, Yamago Shigeru	4. 巻 -
2. 論文標題 Stochastic Simulation of Controlled Radical Polymerization of Den-dritic Hyperbranched Polymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.26434/chemrxiv-2023-155nn	査読の有無 無
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 Jiang Yuhan, Kibune Masato, Tosaka Masatoshi, Yamago Shigeru	4. 巻 62
2. 論文標題 Practical Synthesis of Dendritic Hyperbranched Polyacrylates and Their Topological Block Polymers by Organotellurium Mediated Emulsion Polymerization in Water**	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202306916
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202306916	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Tosaka Masatoshi, Takeuchi Hinako, Kibune Masato, Tong Tianxiang, Zhu Nanyi, Yamago Shigeru	4. 巻 62
2. 論文標題 Stochastic Simulation of Controlled Radical Polymerization Forming Dendritic Hyperbranched Polymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202305127
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202305127	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 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 木船雅人, 全天翔, 登阪雅聡, 松宮由実, 渡辺宏, 山子茂
2. 発表標題 TERP を用いた多分岐高分子の構造制御合成と生成物のレオロジー特性
3. 学会等名 2022KIPS 若手高分子シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蔣語涵, 木船雅人, 登阪雅聡, 山子茂
2. 発表標題 エマルジョンTERP を用いた多分岐高分子の構造制御合成
3. 学会等名 2022KIPS 若手高分子シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蔣語涵, 登阪雅聡, 山子茂
2. 発表標題 Synthesis of Linear and Hyperbranched Polymers by Ab-Initio Emulsion Organotellurium-Mediated Radical Polymerization
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 登阪雅聡, 山子茂
2. 発表標題 構造制御された多分岐高分子の単段階合成における反応進行過程のシミュレーション
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木船雅人, 全天翔, 登阪雅聡, 松宮由実, 渡辺宏, 山子茂
2. 発表標題 TERP を用いた多分岐高分子の構造制御合成と生成物のレオロジー特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Takahashi, M. Mizukami, Y. He, M. Tosaka, S. Yamago, K. Kurihara
2. 発表標題 Lubricity of Hyperbranched Polymers in Base Oil Studied by Resonance Shear Measurement
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 登阪雅聡, 朱南屹, 山子茂, 馬見塚拓
2. 発表標題 ラジカル共重合におけるモノマー反応性比の機械学習を用いた理解と予測
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤加奈, 路楊天, 登阪雅聡, 山子茂
2. 発表標題 多分岐構造を持つ両親媒性ジブロック共重合体の会合体形態における分岐構造の効果
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蒋語涵, 木舩雅人, 登阪雅聡, 山子茂
2. 発表標題 ab-initioエマルジョン制御ラジカル共重合によるメタクリル酸メチル含有多分岐ポリアクリレートの合成
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今村祐司, 柴原溪介, 木舩雅人, 山子茂
2. 発表標題 分岐構造と立体化学が制御された多分岐ポリアクリルアミドの合成
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木舩雅人, 渡辺宏, 松宮由実, 山子茂
2. 発表標題 線状-多分岐構造を有するポリアクリレートブロック共重合体の合成とそのレオロジー特性
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuhan Jiang; Masatoshi Tosaka; Shigeru Yamago
2. 発表標題 Practical Synthesis of Hyperbranched Polymer by ab-initio Emulsion Radical Polymerization
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ラジカル重合による dendritic 状多分岐高分子生成過程のシミュレーション
2. 発表標題 登阪雅聡; 路楊天; 山子茂
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 路楊天・He Yuzhong; 登阪雅聡; 渡辺幸; 竹中幹人; 山子茂
2. 発表標題 超分岐 - 線状構造を持つ両親媒性ブロック共重合体の合成と 水中でのミセル形成挙動
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 路楊天; 後藤加奈; 登阪雅聡; 山子茂
2. 発表標題 重合誘起自己組織化を用いた超分岐高分子の合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuzhong HE, Yangtian LU, Masatosi TOSAKA, Shigeru YAMAGO
2. 発表標題 Synthesis of Structurally Controlled Amphiphilic Hyperbranched Block Copolymers and Their Micelle Formation in Water
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuhan JIANG; Masatoshi TOSAKA; Misato IWASE; Yoshiki SOHRIN; Shigeru YAMAGO
2. 発表標題 Removal of organotellurium groups from the polymers synthesized by organotellurium-mediated radical polymerization (TERP)
3. 学会等名 第72回高分子年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 TIANXIANG TONG; Masato Kibune; Masatoshi Tosaka; Yumi Matumiya; Hiroshi Watanabe; Shigeru YAMAGO
2. 発表標題 Synthesis of structurally controlled dendritic hyperbranched polyacrylates by TERP and their rheological properties
3. 学会等名 第72回高分子年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masatoshi TOSAKA; Shigeru YAMAGO
2. 発表標題 Simulation of Structural Fluctuations in Hyperbranched Polymers Synthesized in a Structure-Controlled Single Step
3. 学会等名 第72回高分子年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuhan JIANG; Masatoshi TOSAKA; Shigeru YAMAGO
2. 発表標題 Synthesis of Topological Block Polymers by Organotellurium-Mediated Emulsion Polymerization in Water
3. 学会等名 第10回環太平洋ラジカル化学会議（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tianxiang Tong; Masato Kibune; Masatoshi Tosaka; Yumi Matsumiya; Hiroshi Watanabe; Shigeru Yamago
2. 発表標題 Synthesis of structurally controlled dendritic hyperbranched polyacrylates by TERP and their rheological properties
3. 学会等名 第10回環太平洋ラジカル化学会議（国際学会）
4. 発表年 2023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
---------	---------