

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350059

研究課題名(和文) 複数の機能をもつ星型ポリマーのドミノ精密合成：混ぜるだけの革新的ワンステップ合成

研究課題名(英文) Domino-type precision synthesis of star-shaped polymers with multiple functions:
Innovative one-shot synthesis via a simple mixing method

研究代表者

金岡 鐘局 (Kanaoka, Shokyoku)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10275167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：直鎖状ポリマーが多数放射状に分岐した星型ポリマーの簡便かつ高度に制御された合成法の確立に成功した。架橋剤の混合物にカチオン重合触媒を添加するだけの簡単な方法により、ほぼ定量的に分子量分布の揃った星型ポリマーが生成することを見出した。また、二相、三相溶媒系を用いて物理的に反応場を隔離する方法を用い、ワンショットでの星型ポリマー合成が可能であることを示した。生成ポリマーから作成したフィルムは、表面特性の制御に有効であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：This study demonstrated successful examples of one-shot feeding methods for star polymer synthesis. One is based on monomer reactivity difference. In a reaction of a monomer and a less reactive crosslinker, copolymerization proceeded selectively when a reactivity difference was appropriate, yielding a well-defined functional star polymer. The other method is a reaction in a biphasic system, in which the first-stage polymerization proceeded almost exclusively in a common organic solution phase, while the crosslinker was dissolved in the other fluorinated solvent. Vigorous stirring the solution induced nearly quantitative star polymer formation. The resulting star polymers were highly effective for controlling and/or altering surface properties.

研究分野：高分子合成、機能性高分子

キーワード：星型ポリマー リビング重合 カチオン重合 温度応答性ポリマー ドミノ合成 ワンショット合成
界面機能制御

1. 研究開始当初の背景

さまざまな高機能材料を創製するには、固体表面、液-液界面の特性・機能制御が重要な鍵となる。このような界面制御に有効な有機材料として、複数の刺激応答性セグメントを組合せたポリマーが期待される。とくに、星型ポリマーに複数の機能性鎖を導入した場合、ポリマー鎖の運動性が大きいので、対応する直鎖状ブロックコポリマーに比べて、それぞれの特性および機能を独立で明確に発現することが期待される。しかし、多成分かつ多数の枝を有する星型ポリマーの研究例は少なかった。一方、申請者は、リビングポリマーと二官能性ビニル化合物を反応させる方法(図1)で、非常に分子量分布の狭い星型ポリマーを定量的に合成する方法を確立し、種々の機能性星型ポリマーの簡易精密合成を可能にしていた。

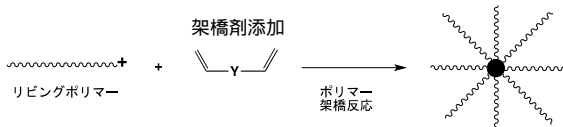


図1. 従来の星型ポリマー合成法

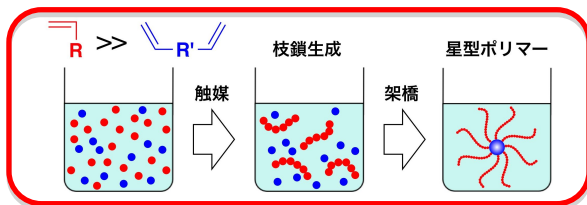


図2. ドミノ反応による星型ポリマーの合成

2. 研究の目的

さらに申請者は従来の方法に比べて飛躍的に簡便なワンショット法(ビニルモノマーと二官能性モノマーの混合物に触媒を添加するだけ)で構造の明確な星型ポリマーが合成できる可能性を見出していた。そこで本研究では、より複雑な構造を有する星型ポリマーの新規ワンショット(ドミノ型)合成を検討(図2)するとともに、生成ポリマーの性質・機能の評価を目的とした。

3. 研究の方法

まず、ドミノ型反応による種々のブロックコポリマーおよび星型ポリマー生成の可能性についてリビングカチオン重合を用いて検討した。ビニルエーテル(VE)類、スチレン類など、反応性の異なるモノマーを組み合わせ、様々なハロゲン化金属を触媒として用いて、添加塩基(エステル、エーテル類等)存在下、反応を検討した。これと並行して、従来の方法で合成したヘテロアーム星型ポリマーよりフィルムを作成し、その表面の刺激応答性を調べた。また、分解型機能性星型ポリマーの合成および pH 応答分解挙動と物質放出挙動について検討した。さらに、二相溶媒系を用いて、ブロックコポリマーおよび星型ポリマーの新規ワンショット合成法を検討した。

4. 研究成果

(1) 二官能性モノマーの共重合によるブロックコポリマーの合成 星型ポリマー生成反応のモデル反応として、反応性の異なる一官能性モノマー同士の共重合を様々な触媒で検討した。イソプチル VE と *p*-メトキシスチレン(pMOS)の共重合では、SnCl₄ 以外に ZrCl₄, HfCl₄ を用いると高選択的に重合が進行した。一方、ZnCl₂, InCl₃ では、モノマー選択性が明らかに低下した。また、2-クロロエチル VE と *p*-メチルスチレンの SnCl₄ による共重合でも、重合条件を選択すると比較的高選択的な共重合が進行した。

(2) ドミノ合成反応の確立：ホモアーム星型ポリマー イソプチル VE とアルコキシスチレン型ジビニル化合物に、エステルや環状エーテルなどの塩基存在下、種々のハロゲン化金属(SnCl₄, FeCl₃, GaCl₃ など)を添加して星型ポリマーの合成を検討した。触媒によりモノマー選択性が異なり、SnCl₄ を用いると高選択的に星型ポリマーが生成した。また、この方法により側鎖にオキシエチレン鎖を有する温度応答性 VE 星型ポリマーも高収率で生成することがわかった。このような簡便で明確な構造の星型ポリマーを合成できるワンショット法の確立は初めての例である。

(3) 星型ポリマーを用いた温度応答性フィルムの創製 従来の方法を用いて、温度応答性の枝をもつヘテロアーム星型ポリマーを合成した。2種類の温度応答性鎖を枝とするポリマーのフィルムの表面は、曇点に対応する温度で二段階の温度応答性を示した。すなわち、表面温度を上昇させると、段階的に親水性から疎水性へと感度よく変化した。

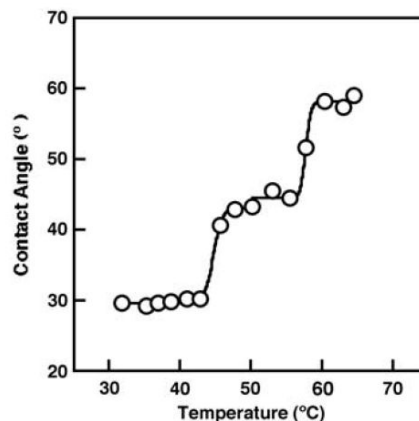


図3. ヘテロアーム星型ポリマーフィルムの水に対する接触角と温度の関係

また、直鎖状ブロックコポリマーから作成したフィルムも温度に応じて濡れ性を変化させる。そのフィルムのモルフォロジーを DSC および XPS を用いて調べたところ、表面は温度応答性セグメントリッチになっていることがわかった。

(4) 分解性コアを有する星型ポリマーのOne-Pot合成 芳香族アルデヒドとVEの交互共重合体は、酸性条件下で完全に低分子に分解する。そこで、クロロエチル VE のリビング重合終期に、*p*-メトキシベンズアルデヒドと VE 型ジビニル化合物の混合物を添加する反応により、比較的高収率で星型ポリマーを得た。生成星型ポリマーのコアは、酸性条件下で完全に分解し、枝に対応する直鎖ポリマーが得られた。また、この枝鎖を親水性にすると、水溶液中でコアに疎水性物質（アゾベンゼンなど）を取り込んで可溶化し、分解とともに定量的に放出した。

(5) 温度応答性ポリマーの水-有機溶媒間の可逆的移動 オキシエチレン VE ポリマーは、水溶液中で LCST 型相分離、アルカン、シクロアルカン中では UCST 型相分離挙動を示す。そこで水とメチルシクロヘキサンの二相系を用いて星型ポリマーの移動を試みた。まずポリマーを室温で水に溶解し、温度を 60 にすると定量的にメチルシクロヘキサン相に移動した。その後、温度を 40 に下げると、星型ポリマーは定量的に水相に移動した。これまでイオン液体を用いた層間移動の例は報告されているが、通常の有機溶媒と水の間での定量的かつ可逆的な移動の例は初めてである。

(6) 二相溶媒系を用いたブロックコポリマーのワンショット合成 溶媒にヘキサンまたはトルエンと、ハイドロクロロフルオロカーボン系溶媒 (HCFC) を用いた二相溶媒系を用いて VE 類のブロック共重合を検討した (図 4)。たとえば、上層のトルエン層にイソブチル VE (IBVE) を、下層の HCFC に極性 VE モノマーを溶解し、上層に静かに触媒を添加して重合を開始する。IBVE の重合が終期に達したところで激しく攪拌すると下層モノマーの重合がスムーズに進行し、分子量分布の狭いブロックコポリマーが生成した。また、この方法を用いると、反応性の非常に近いモノマーの組み合わせでもブロックコポリマーの合成が可能となることが示された。

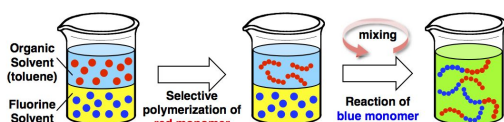


図 4 二相系を用いたブロックコポリマー合成法の概念図

(7) イオン液体を用いた三相溶媒系による星型ポリマーのワンショット精密合成 上記の二相反応系では、各層に溶解しているモノマーの他層への拡散を完全に抑制することが困難で、枝ポリマー生成中にポリマー結合反応も一部開始し、構造を高度に制御できなかった。そこで、トルエンと含フッ素溶媒の間にイミダゾリウム型イオン液体の相を

入れ、星型ポリマー生成反応を検討した。その結果、モノマーの拡散はほぼ完全に抑制され、構造の明確な星型ポリマーが得られた。

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 33 件)

1. M. Yamada, T. Nishikawa, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, Biphasic Synthesis of "Block" Copolymers and Star-Shaped Polymers via Monomer-Selective Cationic Copolymerization in Organic/Fluorinated Solvents, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有、Vol. 54, 2016, Early View article, DOI: 10.1002/pola.28161.
2. T. Yoshizaki, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, Quantitative and Ultrafast Synthesis of Well-Defined Star-Shaped Poly(*p*-Methoxystyrene) via One-Pot Living Cationic Polymerization, *Macromolecules*, 査読有、Vol. 49, 2016, pp.71-79, DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02223.
3. 吉崎友哉, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島真人, ビニルエーテルとスチレン類を有する新規ブロックポリマーの精密合成および高感度温度応答性フィルムの創製, *高分子論文集*, 査読有、Vol. 72, 2015, pp.486-490, DOI: 10.1295/koron.2015-0012.
4. 山中悠司, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島真人, 含フッ素セグメントをもつブロックコポリマーの精密合成および水/有機層間を往復可能な高分子ミセルの創製, *高分子論文集*, 査読有、Vol. 72, 2015, pp.480-485, DOI: 10.1295/koron.2014-0087.
5. M. Kawamura, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, Sequence-Controlled Degradable Polymers by Controlled Cationic Copolymerization of Vinyl Ethers and Aldehydes: Precise Placement of Cleavable Units at Predetermined Positions, *Polym. Chem.*, 査読有、Vol. 6, 2015, pp.4102-4108, DOI: 10.1039/C5PY00493D.
6. S. Aoshima, Y. Oda, S. Matsumoto, Y. Shinke, A. Kanazawa, and S. Kanaoka, Efficient Design for Stimuli-Responsive Polymers with Quantitative Acid-Degradability: Specifically Designed Alternating Controlled Cationic Copolymerization and Facile Complete Degradation, *ACS Macro Lett.*, 査読有、Vol. 3, 2014, pp.80-85, DOI: 10.1021/mz400563v.
7. S. Kanaoka, M. Yamada, J. Ashida, A.

Kanazawa, and S. Aoshima, Domino Synthesis of Star-Shaped Polymers Based on Monomer Selective Living Cationic Polymerization: Highly Controlled Star Polymer Formation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有、Vol. 50, 2012, pp.4594-4598, DOI: 10.1002/pola.26304.

8. Y. Oda, T. Shibata, H. Tsujimoto, S. Kanaoka, and S. Aoshima, Highly Efficient Synthesis of Heteroarm Star-Shaped Polymers using Polymer-Linking Reaction and Their Characteristic Stimuli-Responsive Behaviors, *Polym. J.*, 査読有、Vol. 44, 2012, pp.541-549, DOI: 10.1038/pj.2012.23.

〔学会発表〕(計79件)

1. 西川毅、金澤有紘、金岡鐘局、青島貞人、フッ素系溶媒/イオン液体/有機溶媒三相系を用いたモノマー選択的カチオン共重合によるブロックおよび星形ポリマーのワンショット合成、第65回高分子学会年次大会、発表番号1E17、神戸国際会議場、2016年5月25日。
2. 金岡鐘局、ナノ階層空間の動的制御に向けた高分子の設計・精密合成 - カチオン重合を用いた特殊構造ポリマーの合成と機能 -、第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(招待講演)、発表番号1E12、三重大学、2015年11月7日。
3. 西川毅、山田麻友香、金澤有紘、金岡鐘局、青島貞人、二相系を用いたモノマー選択的リビングカチオン共重合による星形およびブロックポリマーのワンショット合成、第64回高分子討論会、発表番号2Pc005、東北大学、2015年9月16日。
4. 金岡鐘局、金澤有紘、青島貞人、ミクロゲル核を有する機能性星形ポリマー - 機能発現に向けた階層構造の設計と精密合成 -、第64回高分子学会年次大会、発表番号2J12、札幌コンベンションセンター、2015年5月28日。
5. 戸出吉樹、金澤有紘、金岡鐘局、青島貞人、水/有機溶媒中での2種の温度応答性を利用した星形ポリマーおよび高分子ミセルの層間移動、第64回高分子学会年次大会、発表番号2J13、札幌コンベンションセンター、2015年5月28日。
6. S. Kanaoka, A. Kanazawa, and S. Aoshima, Ever-Evolving Star Polymer Synthesis by Living Cationic Polymerization, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 発表番号5A06、つくば国際会議場、2014年12月5日。
7. T. Yoshizaki, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, Fast and Quantitative Synthesis of Core Cross-Linked Star Poly(alkoxystyrene)s with Low Polydispersity via Living Cationic

Polymerization, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 発表番号4P-S1-012b、つくば国際会議場、2014年12月4日。

8. 金岡鐘局、金澤有紘、青島貞人、ミクロゲルネットワーク構造の核と機能性枝ポリマーの階層構造を有する星形ポリマーの精密合成、第63回高分子討論会、発表番号1W03、長崎大学、2014年9月24日。
9. 金岡鐘局、山田麻友香、木村亮平、金澤有紘、青島貞人、化学的または物理的手法を用いた機能性星形ポリマーのワンショット精密合成、第63回高分子討論会、発表番号3C02、長崎大学、2014年9月26日。
10. 山田麻友香、金澤有紘、金岡鐘局、青島貞人、モノマー選択的ドミノ重合反応による星形ポリマーのワンショット精密合成法、第62回高分子学会年次大会、発表番号2C12、名古屋国際会議場、2014年5月29日。
11. S. Kanaoka, et al., Recent Progress in Precision Synthesis of Star Polymers by Base-Assisting Living Cationic Polymerization, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC-13), 発表番号Oral-S1-17, Kaohsiung, Taiwan, 2013年11月19日。
12. S. Kanaoka, M. Yamada, R. Kimura, A. Kanazawa, S. Aoshima, One-Step Synthesis of Star and Block Polymers by Monomer-Selective Sequential Living Cationic Polymerization, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (Invited Lecture), 発表番号1L22、淡路夢舞台国際会議場、兵庫、2013年9月25日。
13. 山田麻友香、金澤有紘、金岡鐘局、青島貞人、モノマー選択性を用いた星形ポリマーの新規ワンステップ精密合成、第62回高分子討論会、発表番号2Pc007、金沢大学、2013年9月12日。

〔図書〕(計2件)

1. 金岡鐘局、寺島崇矢、化学同人、精密重合が拓く高分子合成 Part II 第14章星形ポリマー (CSJ カレントレビュー-20) 2016, pp.144-152.
2. S. Kanaoka, H. Shimamoto, D. Fukami, S. Aoshima, ACS Books, Advances in Fluorine-Containing Polymers: Chapter 5 Well-Defined Fluorine-Containing Star Polymers of Vinyl Ethers, 2013, pp.65-79.

6. 研究組織

(1)研究代表者

金岡 鐘局 (KANAOKA, Shokyoku)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 10275167