

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685017

研究課題名(和文) ホスト-ゲスト共重合による高分子鎖の完全配向制御

研究課題名(英文) Perfect Alignment of Polymer Chains by Host-Guest Copolymerization

研究代表者

植村 卓史 (Uemura, Takashi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50346079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：一次元細孔を有する多孔性金属錯体のフレームワークにジビニル型配位子を導入し、細孔中に導入したビニルモノマーとホスト-ゲスト共重合を行った。重合後、キレート剤含有水溶液で処理することで、錯体部分を除去し、絡み合いが全く存在せず、鎖の配向が完全に一次元に揃ったビニル高分子の合成を可能にした。この手法で得られた高分子は、精密な架橋構造のため、熱や溶媒処理によって、高分子鎖の配列を乱されることはなく、安定にその配向状態を保つことを確認した。

研究成果の概要(英文)：We disclose a novel strategy to produce unprecedented polymeric materials that exhibit a crystalline arrangement promoted by "ordered cross-links". Styrene as a representative of vinyl monomers could be cross-polymerized in situ with divinyl cross-linkers (2,5-divinyl-terephthalate) embedded, as substitutional defects, within the porous coordination polymer (PCP) architecture of $[\text{Cu}(\text{terephthalate})\text{triethylenediamine}0.5]_n$. Single polystyrene (PSt) chains are mutually cross-linked by the functionalized ligands that bridge the adjacent nanochannels of the PCP. The obtained polymer exhibited long-range order and was stable to thermal and solvent treatments as demonstrated by X-ray powder diffraction (XRPD) and transmission electron microscopy (TEM).

研究分野：高分子化学、錯体化学

キーワード：高分子 多孔性金属錯体 配向制御

1. 研究開始当初の背景

ビニルモノマーの重合により合成されるビニル高分子は、合成の簡便さと原料が安価であることから、工業的、学術的に広範囲で利用されている。ビニル高分子は一般的に、バルク状態で周期構造を持たず、高分子鎖が複雑に絡まりあったアモルファスな構造となる。ビニル高分子の配向を精密に揃えることは、異方的な物性の発現、物性の向上の観点から意義深い。また高分子鎖同士による絡み合いの無い配向状態を作り出すことが出来れば、通常の絡み合い高分子とは大きく異なった高分子物性を示すと予想され、新しい機能性材料としての開発が期待される。特に、強く耐久性のある繊維や機能性光学フィルム、エンブレ材料といった材料の開発が可能になる。しかし、現在までの高分子の配向をそろえる手法としては、引っ張りやラビング処理、液晶基導入などが行われてきたが、いずれの手法においても熱処理や微量の良溶媒の存在によって配向状態は崩壊してしまう。また、高分子鎖の配向や鎖間の距離を精密に制御して合成することは達成されておらず、ここをブレイクスルーする手法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

有機配位子と金属イオンの自己集合により、ナノサイズの細孔をもつ多孔性結晶が合成できることが知られている。これらの物質群は「多孔性金属錯体」と呼ばれ、従来の多孔性物質（ゼオライト、活性炭）とは異なった全く新たな物質群である。このような材料は配位子と金属イオンとの無限の組み合わせから、細孔のサイズ、形状、性質を望むように設計、変換でき、動的柔軟骨格や複合機能をもつナノ空間の実現も可能になる。しかし、多孔性錯体に関する研究では、気体や小分子などの吸着材料への応用に向けたものがほとんどで、未だに、高い吸蔵能の達成に研究の焦点が当てられている。つまり、空間の特徴としては高い空隙率のみが重要であり、その他の魅力的な空間機能をほとんど生かしていないのが現状である。

均一なナノ細孔を有する多孔性錯体の構成配位子に架橋性部位を導入し、ホスト-ゲスト共重合を行うことで、ビニル高分子の完全配向制御合成を行う。すなわち、1) 鎖の絡み合いが全くなく、2) 熱や溶媒に安定で、3) 鎖間の距離を思いのままに制御でき、4) 様々な高分子に適用できるような高分子鎖の配向制御法を確立する。本研究を遂行することで、光学的、強度的な観点からも非常に重要な高機能性高分子材料の創製につながる。使用できるビニルモノマーの数は多彩であり、通常は液晶性や配向性を持たない高分子鎖でも、簡便かつ完璧にその配向を制御することが可能になる。これにより、完全な高分子鎖の配向制御がはじめて可能になる。

3. 研究の方法

今回、多孔性金属錯体の一次元ナノ細孔内で高分子の合成と架橋を同時に行い、反応後にホスト錯体を除去することで、一本一本の高分子鎖が同じ方向に整列した新しいプラスチック材料を開発することに成功した。この手法により、元来、整列しないものであったビニル高分子を分子レベルで整列させることができ、低性能な汎用プラスチックを簡便かつ合理的にスーパーエンブレ材料へと高性能化できる可能性を示しました。

具体的には、一次元細孔を有する多孔性金属錯体のフレームワークにジビニル型配位子を一部導入し、細孔中に導入したビニルモノマーとホスト-ゲスト共重合を行った。重合後、キレート剤含有水溶液で処理することで、錯体部分を除去し、絡み合いが全く存在せず、鎖の配向が完全に一次元に揃ったビニル高分子の合成を可能にした。この手法で得られた高分子は、精密な架橋構造のため、熱や溶媒処理によって、高分子鎖の配列を乱されることはなく、安定にその配向状態を保つことができ、種々の測定によりその確認を行った。

4. 研究成果

多孔性錯体 $[Cu(bdc)_{1-x}(dvbdc)_x(ted)_{0.5}]_n$ (1) (bdc = benzene-1,4-dicarboxylate, dvbdc = 2,5-divinylbenzene-1,4-dicarboxylate, ted = triethylenediamine) を様々な x の値で合成した。1 は XRPD 測定から、その構造が $[Cu(bdc)(ted)_{0.5}]_n$ と同様のものであることが確認され、dvbdc が骨格内に分散していることが示唆された。1 が有する一次元細孔内にスチレンを導入し、窒素雰囲気下 70 で重合を行った。XRPD 測定から重合後もホスト錯体はその構造を保持しており、TGA 測定から重合の進行が確認された。得られた複合体を Na-EDTA 水溶液と塩酸で処理することによって高分子を単離した。TGA、IR 測定から、ホスト錯体が十分に除去され、dvbdc により架橋された高分子であることが確認された。

SEM 測定より単離後の PSt のモルフォロジーは、元々のホスト錯体と変わらないことが分かった。つまり、巨視的な高分子鎖の配向が保持されていることが示されたので、窒素吸着測定を行うと、通常バルク PSt では見られない、メソサイズの空間を有していることが示唆された。つまり、このような空間が存在することで、単離後の PSt の形状が保持されているということが示唆された。

そこで、詳細な配向状態を調べるために高分解能 TEM 測定を行った。その結果、ポリスチレンが 1 軸方向にきれいに配列している像が確認された。FFT 解析により、高分子鎖の配列を調べてみると、ホスト錯体の tetragonal symmetry を反映した配列をしていることが示唆された。また、暗視野 TEM 測

定より、PSt 粒子の結晶性部分の大きさの測定を行うと、サブミクロンレベルの広い範囲に渡ることが示された。これらの結果から、PSt は比較的長距離のオーダーで配向を保持していることが示された。得られたポリスチレンは架橋されているため、溶媒や熱で処理してもその配向構造が保持されていることが XRD 測定より分かった。また、密度測定を行うと、通常のアモルファス状のポリスチレンに比べて高い密度を有していることが示され、このような架橋性錯体を用いて重合を行うことで、より強度の高いエンプラ材料へと変換できる可能性を示すことができた。

本手法は他のビニル高分子への応用も可能であり、MMA の配向制御も行った。また、架橋性錯体を使わずとも、単離後の高分子のモルフォロジーを保つことにも成功した。ホストに反応サイトを固定できるというアイデアを応用し、配位不飽和サイトを有する多孔性金属錯体に St とスチレンを導入・共重合を行うことで、シークエンスが制御された共重合体の合成も試みた。その結果、共重合体中の MMA ユニットの増大が確認され、本手法の有用性が示された。

自動車産業やエレクトロニクス産業をはじめ多くの産業の発展とともにエンプラの需要が高まってきている。2011年の世界市場規模は数量ベースで約950万トン、金額ベースで約5兆6千億円となっている。現在のエンプラ市場は日欧米先進国が需要の中心であるが、長期的には中国、東南アジア、インド、ブラジルなどの新興国向けにエンプラの需要が増加し、2017年の市場規模は約7兆3千億円まで拡大するものと予測されている (EnplaNet.com 調べ)。本研究で開発したホスト-ゲスト架橋重合法を利用すれば、汎用プラスチックをエンプラやスーパーエンプラへと簡単に”レベルアップ”できる可能性があることから、従来の高機能プラスチックに代わる幅広い分野での利用が期待される。

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)

“Highly ordered alignment of a vinyl polymer by host-guest cross-polymerization”

Gaetano Distefano, Hirohito Suzuki, Masahiko Tsujimoto, Seiji Isoda, Silvia Bracco, Angiolina Comotti, Piero Sozzani, Takashi Uemura, Susumu Kitagawa

Nature Chem. **2013**, 5, 335-341.

“Controlled Synthesis of Anisotropic Polymer Particles Templated by Porous Coordination Polymers”

Takashi Uemura, Tetsuya Kaseda, Susumu

Kitagawa

Chem. Mater. **2013**, 25, 3772-3776.

“Supramolecular Approach toward Ordered Polymer Materials”

Takashi Uemura

Chem. Eur. J. **2014**, 20, 1482-1489. (Concept article)

“Controlled Cyclopolymerization of Difunctional Vinyl Monomers in Coordination Nanochannels”

Takashi Uemura, Ryo Nakanishi, Tetsuya Kaseda, Noriyuki Uchida, Susumu Kitagawa

Macromolecules **2014**, 47, 7321-7326.

〔学会発表〕(計 5 件)

植村卓史

“規則性ナノ空間で拓く未来材料”

第 14 回自然科学研究機構シンポジウム「分子が拓くグリーン未来」(招待講演)

植村卓史

“錯体ナノ空間で高分子を操る”

中国四国高分子講演会

植村卓史

“超分子型錯体ナノ空間で行う高分子化学”

超分子化学と分子システム科学のクロスオーバー

Takashi Uemura

“Polymer Chemistry in Coordination Nanochannels”

5th CSJ-RSC joint symposium on supramolecular chemistry

植村卓史

“金属-有機ナノ空間材料の開発と高分子化学への応用”

第 59 回高分子夏期大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: 多孔性金属錯体、及び該当金属錯体を用いたポリマーの製造方法、並びに、ビニルエステル系コポリマー

発明者: 植村卓史、北川進、小西啓之、犬伏康貴、福本隆司

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/052468

出願年月日: 2014 年 2 月 8 日

国内外の別: 外国

名称: ポリマーアロイおよびその製造方法

発明者: 植村卓史、北川進

権利者: 同上

種類: 特許

番号：PCT/JP2014/137136
出願年月日：2014年7月2日
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/kitagawa-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村卓史（京都大学大学院工学研究科）

研究者番号：50346079

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：