

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：24201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810126

研究課題名(和文) 前架橋法による高分子ゲル網目構造の精密制御

研究課題名(英文) Precision Synthesis of Polymer Gels by Pre-Polymerization Crosslinking

研究代表者

伊田 翔平 (Iida, Shohei)

滋賀県立大学・工学部・助教

研究者番号：80610740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高分子ゲルの網目構造の精密制御を目指した新たなゲル合成法として、「前架橋法」の確立を目的とした。前架橋法とは、低分子重合開始剤を高効率に架橋させることによって得た網目状開始剤を用いて、網目拡大重合を行うことによってゲルを得る方法である。前架橋法の確立に向け、(1)「重合中にビニル基間の距離を変化させる架橋剤の合成およびそれを用いたゲル化」、(2)「末端架橋反応による均一網目ゲル合成」、(3)「ゲルの構造制御に基づく膨潤挙動制御」について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：This research aims to establish the new design criteria of polymer gels by “Pre-Polymerization Crosslinking” method, which produces polymer gels by network-expansion polymerization from network-shaped initiator prepared by crosslinking reaction of low-molecule initiator. For this, we examined three topics: (1) the synthesis of a novel bifunctional divinyl crosslinker which could grow to extend the chain-length between two vinyl groups throughout the gelation reaction, (2) the design of homogeneous network structure by end-crosslinking reaction of telechelic polymers, and (3) the regulation of swelling properties by network structure control of polymer gels.

研究分野：高分子化学

キーワード：ゲル 均一網目 RAFT重合 架橋 アクリルアミド 温度応答性

### 1. 研究開始当初の背景

高分子ゲルは高分子の三次元網目構造の内部に多量の流体を保持することから、柔軟性に優れた材料として様々な分野で用いられている。特にビニルモノマーを原料として合成されるビニル系ゲルは、ビニルモノマーの側鎖の多様性から種々の機能をゲルに付与することが容易である。一方、ゲルは高分子の三次元架橋体であるため、構造は複雑であり、架橋密度の濃淡や網目構造に寄与しないぶら下がり鎖の存在といった構造不均一性を含んでいる。このような構造不均一性の存在により、一般にゲルは強度が低く、また、機能を最大限に発揮させることが困難となっていた。

ゲルを得るためには、本質的に高分子網目鎖を形成する『重合』と網目鎖同士の結合を生成する『架橋』の2つの反応ステップが必要である。一般的には、ジビニル化合物を用いたフリーラジカル重合が用いられている。この方法は非常に簡便である一方、重合と架橋が同時かつランダムに進行するため、網目構造の制御は非常に困難である。

申請者は、重合と架橋のステップを切り離すことがゲル網目構造の制御に向けて重要であると考えている。そこで、まず精密重合により構造の制御された前駆体高分子(プレポリマー)を合成し、それらを高分子反応により架橋することでゲルを合成する『後架橋法』について取り組んできた。この方法では、プレポリマー構造を制御することによる特徴的な膨潤挙動や、RAFT重合によって導入されるトリチオカーボネート(TTC)構造を介した可逆的鎖交換反応による自己修復性の発現などを見出してきた。しかし、この後架橋法では高分子反応特有の立体障害の影響が大きく、狙い通りの架橋反応が完全には進行しないため、必ずしも望みの構造が得られるとは限らなかった。

そこで申請者は、後架橋法の発展形として、網目の原型となる開始剤を設計し、精密重合を行う『前架橋法』を実現することにより、高分子ゲルの新たな精密設計指針を確立できるのではないかとこの着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究は前架橋法によるゲルの精密設計手法の確立を目的とする。この前架橋法では、最初に架橋反応を行い、TTC構造を有する網目状重合開始剤を得る。続いて、この網目状開始剤を用いてRAFT重合を行い、TTCへのモノマー挿入により網目を拡大させ、構造の制御された網目を構築する。低分子同士の架橋反応を先に行うことにより、高分子反応に伴う立体障害の問題を解決するとともに、その後のRAFT重合によって網目構造の均一化が達成できると期待される。

### 3. 研究の方法

上記の目的に向け、以下の3つの観点から研究を行った。これらの検討を通じ、前架橋法の実現可能性を探索した。

#### (1) TTC基を有する架橋剤を用いたRAFT重合によるゲルの合成

網目状重合開始剤の前駆体として、両端にビニル基を有するTTC型RAFT剤(dv-CTA)を合成した。この化合物は架橋剤として用いることが可能であり、RAFT重合中、モノマーがTTC部位に挿入されることにより、2つのビニル基間を広げるように重合することから、前架橋法の良いモデル化合物と捉えることができる。そこで、このdv-CTAを用いたRAFT重合によりゲルを合成し、TTC部位を持たない架橋剤を用いて合成した場合と比較することにより、dv-CTAの有用性について検討した。

#### (2) 単分散テレケリックポリマーの末端架橋による均一網目ゲルの合成

網目状開始剤の合成には、高効率な架橋反応の利用が不可欠である。そこで、両末端に反応性部位を有するテレケリックポリマーを合成し、分岐架橋剤との末端後架橋反応を検討することにより、最適な架橋反応系の探索を行った。

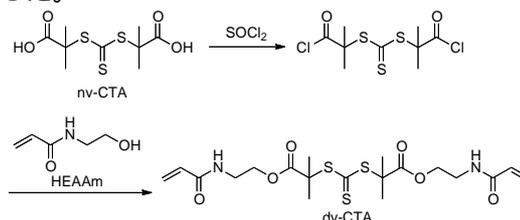
#### (3) 構造の制御されたトリブロックポリマーの架橋による膨潤特性の制御

前架橋法を用いたゲルの網目構造制御およびゲルの機能制御に先駆け、RAFT重合を用いて構造の制御されたトリブロックポリマーを合成し、外側のブロックを架橋することによって得られるゲルの温度応答性について検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) TTC基を有する架橋剤を用いたRAFT重合によるゲルの合成

スキーム1に示すように、2つのカルボキシル基を有するRAFT剤(nv-CTA)を出発物質として塩化チオニルを用いて酸クロリド化した後、ヒドロキシエチルアクリレートと縮合反応を行うことによってdv-CTAを合成した。



スキーム1: dv-CTAの合成

得られた dv-CTA を用い、DMF 中で *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) の RAFT 重合を行うことによってゲルの合成を試みたが、重合は進行したもののゲル化には至らなかった。

そこで、従来のジビニル架橋剤である *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (BIS) を併用して、様々な濃度条件で RAFT 重合を行ったところ、図 1(a) に示すように、ゲル化する系が観察された。比較のため、架橋能を持たない RAFT 剤 (nv-CTA) を用いて同様の検討を行い、ゲル化に必要な濃度条件を見積もった。すると、図 2 に示すように、nv-CTA を用いた場合に比べて、dv-CTA を用いた場合の方が、ゲル化に必要な架橋剤濃度が明らかに低いことが分かった。これは、dv-CTA を用いることによって、架橋効率が向上していることを表している。

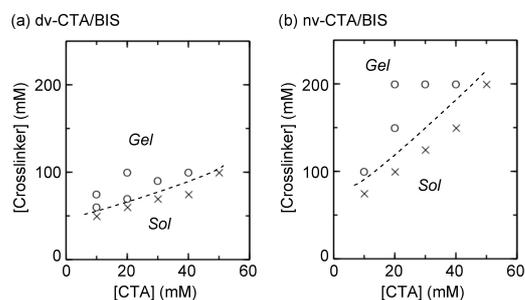


図 1: dv-CTA を用いた NIPAAm ゲルの合成

この架橋効率に及ぼす dv-CTA の効果は、重合中にモノマーが dv-CTA 由来の TTC に挿入されることから説明できる。すなわち、モノマーが TTC に挿入されることによって、架橋剤中の 2 つのビニル基間の距離が増加し、架橋反応を阻害する成長ラジカルとポリマー間の立体障害が軽減されるためであると考える。つまり、ゲルの構造不均一性が減少していると捉えることができる。このことから、前架橋法においても、TTC を開始剤中に導入することによって均一性の高いゲルが得られることが示された。

## (2) 単分散テレケリックポリマーの末端架橋による均一網目ゲルの合成

図 2 に示すように、両末端にチオール基を有するポリマーを合成し、4 分岐ビニル化合物とのチオール-エン反応による均一網目ゲルの合成を検討した。

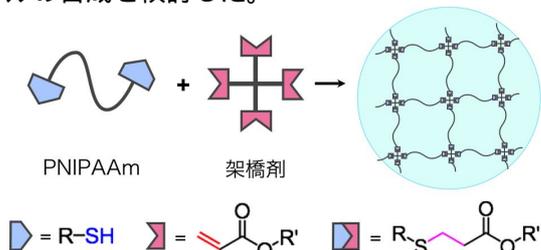


図 2: チオール-エン末端架橋によるゲル合成

2 つの TTC 部位を有する二官能 RAFT 剤を用いて NIPAAm の RAFT 重合を行った。重合はよく制御され、分子量分布の狭い ( $M_w/M_n \sim 1.2$ ) が得られた。続いて、得られた PNIPAAm の両末端に存在する TTC 部位をヘキシルアミンを用いて処理することにより定量的にチオール基へと変換を行った。重合時の仕込み濃度を变化させることにより、種々の分子量を有する両末端チオール化 PNIPAAm を得た。

得られた末端チオール化 PNIPAAm を用い、4 分岐ビニル化合物とのチオール-エン末端架橋反応によるゲルの合成を試みた。架橋剤にはペンタエリトリールテトラアクリレートを用い、前駆体ポリマーの末端チオールと架橋剤のビニル基が等量となるように反応を行った。まず、塩基触媒を用いた反応を検討したところ、架橋剤添加後、数分で流動性を失い、ゲル化した。しかし、得られたゲルは非常に柔らかく、多量の溶媒に浸すと溶解した。このことは、架橋効率が不十分であるために系全体に架橋反応が広がらず、マクロなゲルが得られなかったものと考えられる。

チオール-エン反応は塩基を用いた求核的な付加だけでなくラジカル機構によって進行させることも可能である。そこで、ラジカル開始剤である 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN) を用いてゲル化を検討した。AIBN を添加後、40 °C で 2 時間反応させることによって反応溶液は流動性を失い、ゲル化した。得られたゲルを取り出し、多量のメタノールに浸漬させたところ、塩基触媒を用いた反応によって得られたゲルとは異なり、溶解せずに膨潤した (図 3)。このことから系全体に架橋反応が広がり、安定なゲルが得られたものと考えられる。すなわち、ラジカル開始剤を用いたチオール-エン反応が末端架橋に有用であることが示され、前架橋法への応用も期待できる。



図 3: チオール-エン末端架橋によって得られた PNIPAAm ゲルの膨潤

## (3) 構造の制御されたトリブロックポリマーの架橋による膨潤特性の制御

TTC 型 RAFT 剤を用いて、親水性-感温性-親水性トリブロックプレポリマーを合成した。この時、外側に位置する親水性ブロックに反応性部位を導入した。この反応性部位を用いて架橋反応を行うことによりゲルを得た。このゲルは、架橋された親水性ドメインと、それらを繋ぐ感温性高分子鎖から成る構造だと考えられる。得られたゲルは、トリブ

ロックプレポリマーの配列構造や分子量によって、応答温度や応答速度を制御できることが明らかとなった。

## 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 1 件)

伊田翔平、古川翔一、谷本智史、廣川能嗣 「成長する架橋剤—RAFT 重合によりビニル基間の距離を変化させる架橋剤の合成とそれを用いたゲル化」 高分子論文集 72 巻 2015 年 印刷中(査読有) DOI: 10.1295/koron.2014-0098

〔学会発表〕(計 11 件)

山脇正光、伊田翔平、谷本智史、廣川能嗣 「均一網目ゲルの創成を目指した単分散テレケリック PNIPAAm の合成と末端架橋」 第 26 回高分子ゲル研究討論会 2015 年 1 月 19 日 東京大学山上会館(東京都文京区)

伊田翔平、石川達也、北中寛之、谷本智史、廣川能嗣 「トリブロックポリマーの後架橋による感温性ゲルの合成とその膨潤特性」 第 26 回高分子ゲル研究討論会 2015 年 1 月 19 日 東京大学山上会館(東京都文京区)

Shohei Ida, Shoichi Furukawa, Masamitsu Yamawaki, Ryohei Kimura, Satoshi Tanimoto, Yoshitsugu Hirokawa 「Gel Synthesis with Trithiocarbonate RAFT Agents: “Growing Crosslinker” and “End-Crosslinking”」 The Joint Symposium of the 22nd Polymer Networks Group Meeting and the 10th Gel Symposium (PN&G2014) 2014 年 11 月 12 日 東京大学伊藤国際学術研究センター(東京都文京区)

山脇正光、伊田翔平、谷本智史、廣川能嗣 「チオール-エン末端架橋反応による架橋点間分子量が制御された PNIPAAm ゲルの合成」 第 63 回高分子討論会 2014 年 9 月 26 日 長崎大学(長崎県長崎市)

伊田翔平、石川達也、谷本智史、廣川能嗣 「プレポリマーの構造制御に基づく後架橋ゲルの温度応答性制御」 第 63 回高分子討論会 2014 年 9 月 25 日 長崎大学(長崎県長崎市)

Shohei Ida, Tatsuya Ishikawa, Satoshi Tanimoto, Yoshitsugu Hirokawa 「Rapid Thermoresponse of Post-Crosslinked Triblock Polymer Gels with Hydrophilic Blocks」 246th American Chemical Society National Meeting and Exposition 2014 年 8 月 12 日 サンフランシスコ(アメリカ合衆国)

山脇正光、伊田翔平、谷本智史、廣川能嗣 「Michael 付加末端架橋により架橋点間分子量が制御された均一 PNIPAAm ゲルの合成」 2014 年 5 月 30 日 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

Shohei Ida, Toru Kawahara, Masamitsu Yamawaki, Satoshi Tanimoto, Yoshitsugu Hirokawa 「Precision Gels Synthesis by Post-Crosslinking: Effect of Prepolymer Structures on Thermoresponsive Properties」 2013 年 9 月 27 日 淡路夢舞台(兵庫県淡路市)

山脇正光、伊田翔平、谷本智史、廣川能嗣 「RAFT 重合による両末端反応性 PNIPAAm の精密合成と Michael 付加による末端架橋型均一網目高分子ゲルの創成」 2013 年 9 月 13 日 金沢大学(石川県金沢市)

伊田翔平、山脇正光、古川翔一、谷本智史、廣川能嗣 「トリチオカーボネート型 RAFT 剤の特異性を生かした高分子ゲルの合成」 2013 年 9 月 13 日 金沢大学(石川県金沢市)

山脇正光、木村亮平、伊田翔平、谷本智史、廣川能嗣 「単分散両末端反応性 PNIPAAm を用いたゲルの精密合成」 2013 年 5 月 31 日 京都国際会館(京都府京都市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-chemistry/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊田 翔平 (Ida Shohei)

滋賀県立大学工学部材料科学科 助教

研究者番号: 80610740