

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月19日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655207

研究課題名（和文） 生分解性ナノポーラス高分子材料の精密合成

研究課題名（英文） Precise synthesis of biodegradative nanoporous polymer materials

研究代表者

佐藤 敏文 (SATO TOSHIFUMI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80291235

研究成果の概要（和文）：

リビング重合による末端官能基化ポリマーの合成と得られたポリマーのクリック反応によりポリヘキシルイソシアネートと生分解性ポリマー（ポリ乳酸やポリカプロラクトンなど）を含んだブロックおよび星型共重合体を精密合成し、得られたブロックおよび星型共重合体の自己組織化とポリヘキシルイソシアネート部分の選択的なエッチングにより生分解性ナノポーラス材料を作る簡便精密合成法を確立した。

研究成果の概要（英文）：

Facile method on precise synthesis of biodegradable nanoporous polymer materials was developed by the following procedures; 1) living polymerization leading to end-functionalized polyisocyanate and biodegradable polymer (polylactic acid and polycaprolactone, etc), 2) click reaction between the obtained end-functionalized polymer leading to block and star copolymers, 3) self-assembly of the obtained block and star copolymers, and 4) selective etching of polyisocyanate parts leading to biodegradable nanoporous polymer materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子・繊維加工・ナノポーラス材料

1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体の自己組織化によるナノポーラス高分子材料の開発が行われ、分離膜や反射防止コーティングなどとして期待されている。例えば、ポリ乳酸とポリスチレン、あるいはポリ乳酸とポリノルボルネンのブロック共重合体から、ポリ乳酸部分を強アルカリで分解除去（エッチング）することにより、それぞれナノポーラスポリスチレンとナノポーラスポリノルボルネンを精密に調製している。この方法はナノポーラス高分子材料を作る非常に良い方法であるが、生分解性ポリマーを分解してナノポーラス材料を作成する方法であるため、生分解性のナノポーラス材料（例えば、ナノポーラスポリ乳酸など）を作ることができないという欠点を有している。

2. 研究の目的

以上の背景より本研究では、作成が困難である生分解性ナノポーラス高分子材料をより簡便にかつより精密に作る方法論の確立を目的とした。具体的には、精密合成可能であり溶媒や弱アルカリで容易に除去可能なポリヘキシルイソシアネートとポリ乳酸やポリラクトンなどの生分解性ポリマーのブロックおよび星型共重合体を精密合成し、生成ポリマーの自己組織化後に、ポリヘキシルイソシアネート部分をエッチングすることによりナノポーラスポリ乳酸(PLLA)やポリ(トリメチレンカーボメート)(PTMC)、ポリラクトン(PCL)などを作成した。また、作成したナノポーラス材料の表面観察および物性評価を行った。

3. 研究の方法

実験例として、ナノポーラスポリ(トリメチレンカーボメート) (PTMC) フィルムの作製例を以下に示す。

(1) PHIC-*b*-PTMC の合成

PHIC-*b*-PTMC の合成はアルゴン雰囲気下、乾燥トルエン中にクリック反応により得た末端水酸化 PHIC (PHIC-OH) とトリメチレンカーボネート (TMC) を溶解し、触媒としてリン酸ジフェニルを加えて室温で行った。24 時間後、系内に陰イオン交換樹脂 (Amberlyst A21) を加えて重合を停止し、THF/メタノールを用いた再沈殿によりポリマーを精製した (収率: 89.0%)。また、PHIC-*b*-PCL 及び PHIC-*b*-PLLA の合成はモノマーと触媒を変更して同様に行った。

(2) PTMC を基材としたポーラス薄膜の作製と評価

試料には、単独ポリマーとして PTMC、およびポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート) PHIC、相溶化剤に PHIC と PTMC からなるブロックおよび星型共重合体を用いた。各試料の混合比を $[PTMC]/[PHIC]/[共重合体] = 0.3/0.3/0.4$ (wt%) とし、THF 溶媒に溶解させたものを試料溶液とした。試料溶液を基板上にキャストし、得られた薄膜を真空中、50 °C で熱アニーリングを行った。その後、ヘキサン中で 1 分間浸漬させた後、減圧乾燥させることでナノポーラスポリ(トリメチレンカーボメート) フィルムを作成した。生成物の表面観察は原子間力顕微鏡 (AFM) により行った。

4. 研究成果

(1) ブロック共重合体の合成

PHIC-OH をマクロ開始剤とした TMC の重合は均一系で進行し、白色粉末を得た。生成物のサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定より得られたトレースは PHIC-OH のトレースと比較すると、単峰性を維持したまま高分子量体側へシフトし、分子量分散度 (M_w/M_n) は 1.07 と小さい値を示した (Figure 1)。

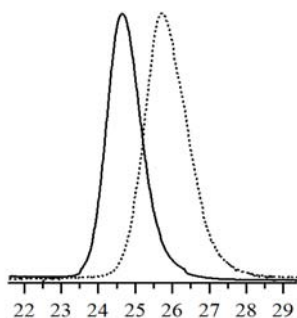


Figure 1. SEC traces of PHIC-*b*-PTMC (solid line, $M_{n,SEC} = 12,200$, $M_w/M_n = 1.07$) and PHIC-OH (dashed line, $M_{n,SEC} = 6,600$,

また、¹H NMR 測定より PHIC 部位と PTMC 部位に由来するシグナルを観測し、水酸基に隣接するメチレンのシグナルが重合後に低磁場シフトしたことを確認した。以上の結果より PHIC-OH をマクロ開始剤としたブロック共重合は定量的に進行したことが明らかとなった。

さらに、PHIC-*b*-PCL 及び PHIC-*b*-PLLA の合成もモノマーと触媒を変更して行い、同様の結果を得た。以上の結果より、新規ブロック共重合体 (PHIC-*b*-PTMC, PHIC-*b*-PCL, PHIC-*b*-PLLA) の精密合成を達成した。

(2) ナノポーラスフィルム作製および評価

作製した PTMC フィルムのヘキサン浸漬前後の SEC トレース及び AFM height イメージを Figure 2 に示す。

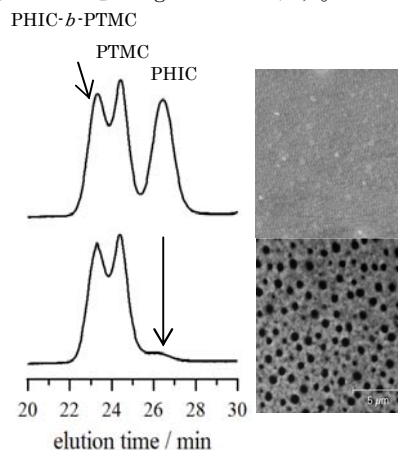


Figure 2. SEC traces and TMAFM height images of thin film before (upper) and after (lower) hexane etching.

Figure 2 より、ヘキサン浸漬前の PTMC フィルムはほぼ均一で平坦な構造をしているのに対し、ヘキサン浸漬後のフィルムは表面に多数の細孔を有していることを確認した。また、SEC トレースからフィルムのヘキサン浸漬により PHIC に由来するピークが消失していることが確認された。

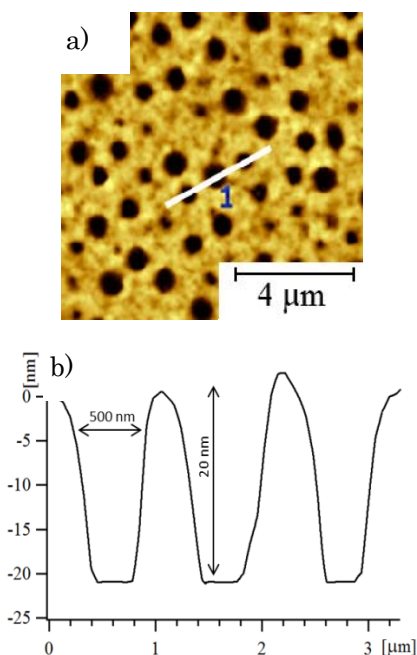


Figure 3. TMAFM height image of PTMC porous film (a) and cross sectional analysis (b).

以上の結果より、PTMC フィルムのヘキサン浸漬により PHIC のみが選択的に除去され、PTMC を基材としたナノポーラス薄膜が形成されたことが明らかとなった。続いて、作製した薄膜の断面観察を行った (Figure 3)。その結果、空孔の大きさは約 500 nm、深さは約20 nmであった。また、底面の形状が完全に平坦であることから形成した細孔は基盤まで到達していることが明らかとなった。同様な方法を利用することにより、PCLとPLLAを基材とするナノポーラス薄膜も作成することができた (Figure 4, 5)。

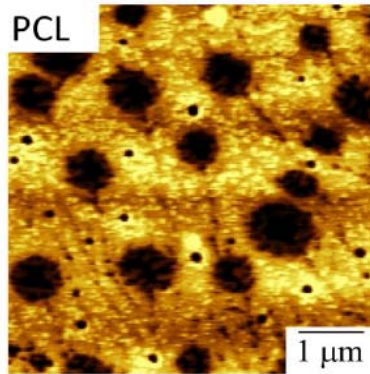


Figure 4. TMAFM height image of PCL porous film.

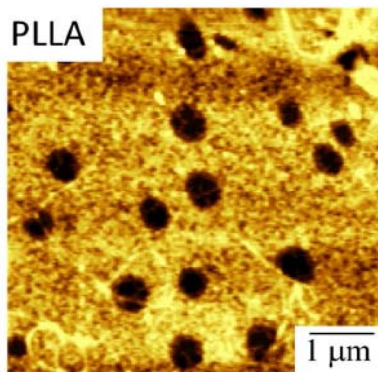
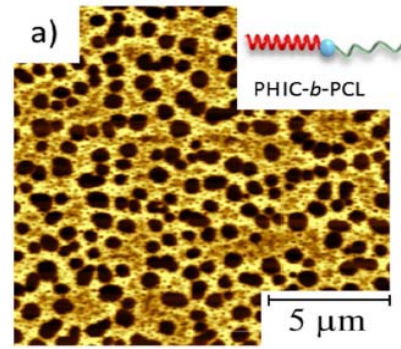


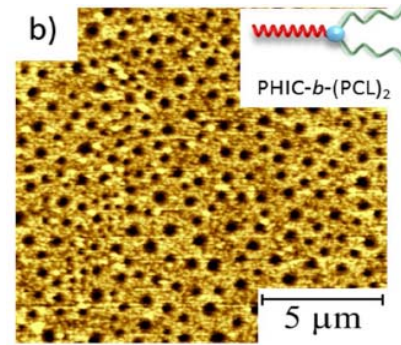
Figure 5. TMAFM height image of PLLA porous film.

さらに、ナノポーラス薄膜の孔径は使用するブロックコポリマーの形状に依存することを明らかにし、例えば、PCLが2本鎖、3本鎖の星型共重合体 (PHIC-*b*-PCL₂ あるいはPHIC-*b*-PCL₃) を用いると、PCLの本数の増加に伴って孔径が小さくなる傾向があった。PLLAの場合も同様な傾向を確認した。

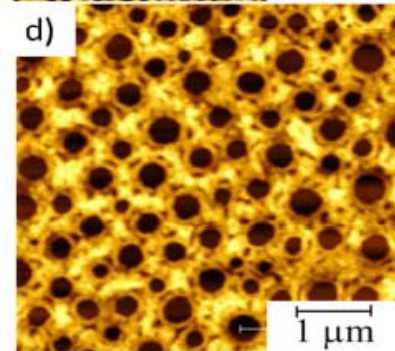
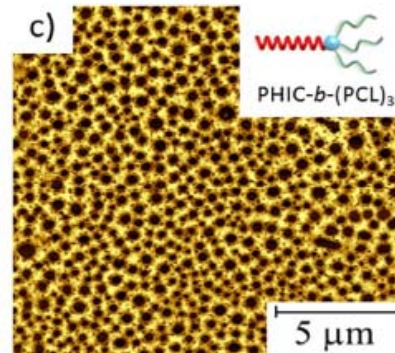
以上より、PHIC の溶解性を利用することによって、生分解性ポリマーを基材としたポーラス薄膜の簡便な作製法の確立に成功した。



$D_n = 540 \text{ nm}$



$D_n = 350 \text{ nm}$



$D_n = 290 \text{ nm}$

Figure 6. TM AFM height images of PCL films using various compatibilizing agent (a) PHIC-*b*-PCL, (b) PHIC-*b*-(PCL)₂ and (c),(d) PHIC-*b*-(PCL)₃.

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3件)

(1) Isono, T., Otsuka, I., Kondo, Y., Halila, S., Fort, S., Rochas, C., Satoh, T., Borsali, R., Kakuchi, T., Sub-10 nm Nano-Organization in AB₂- and AB₃-Type Miktoarm Star Copolymers Consisting of Maltoheptaose and Polycaprolactone, *Macromolecules*, 46 (4), 1461-1469 (2013), 査読有
DOI: 10.1021/ma3026578

(2) Otsuka, I., Isono, T., Rochas, C., Halila, S., Fort, S., Satoh, T., Kakuchi, T., Borsali, R., 10 nm Scale Cylinder-Cubic Phase Transition Induced by Caramelization in Sugar-Based Block Copolymers, *ACS Macro Lett.*, 1 (12), 1379-1382 (2012), 査読有
DOI: 10.1021/mz300543u

(3) Satoh, T., Ihara, R., Kawato, D., Nishikawa, N., Suemasa, D., Kondo, Y., Fuchise, K., Sakai, R., Kakuchi, T., Precise Synthesis of Clickable Poly(n-hexyl isocyanate), *Macromolecules*, 45 (9), 3677-3686 (2012), 査読有
DOI: 10.1021/ma300555v

[学会発表] (計7件)

(1) Satoh, T., Suemasa, D., Nishikawa, N., Kawato, D., Kakuchi, T., Preparation of biodegradable nanoporous film using rod-coil block copolymer as a compatibilizing agent, XI Brazilian Materials Research Society Meeting (招待講演), 2012年09月24日, Florianopolis, Brazil

(2) Satoh, T. Fabrication of Biodegradable Microstructure Using Rod-coil Block Copolymer, 2012 Japan-Taiwan Bilateral polymer symposium (招待講演), 2012年09月07日, 北九州国際会議場 (北九州市)

(3) 末政大地、西川直毅、川戸大輔、覚知豊次、佐藤敏文、ポリヘキシルイソシアナートと脂肪族ポリカーボネートからなる新規ブロック共重合体の精密合成, 化学系学協会北海道支部2012年冬季研究発表会, 2012年2月1日, 北海道大学 (札幌市)

(4) 川戸大輔、Yecheol Rho、Juyoung Lee、Moonhor Ree、覚知豊次、佐藤敏文、ポリイソシアナートを有するロッド-コイル星型ブロック共重合体のマイクロ相分離構造, 第46回高分子学会北海道支部研究発表会, 2012年1月31日, 北海道大学 (札幌市)

(5) 川戸大輔、西川直毅、牧口孝祐、覚知豊次、佐藤敏文、ポリイソシアナートを有する星型ポリマーを利用した生分解性ナノポーラスフィルムの作製, 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山大学 (岡山市)

(6) 西川直毅・川戸大輔・覚知豊次・佐藤敏文、ポリ乳酸を基材とするナノポーラス材料の作製, 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山大学 (岡山市)

(7) Satoh, T., Synthesis of well-defined rod-coil block copolymer using clickable poly(n-hexyl isocyanate), 2011 Taiwan-Japan bilateral polymer symposium (招待講演), 2011年9月16日, National Chiao Tung University (台湾)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 敏文 (SATO TOSHIFUMI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 80291235

(2) 研究分担者

覚知 豊次 (KAKUCHI TOYOJI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 80113538