

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 24 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410129

研究課題名(和文) 多段階精密分岐導入による超多分岐高分子の創製

研究課題名(英文) Construction of highly multibranched polymers by controlled multistep introductions

研究代表者

塚原 安久 (Tsukahara, Yasuhisa)

京都工芸繊維大学・その他部局等・教授

研究者番号：20135312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：トルエン溶媒中TMEDA存在下でアルキルリチウムによるスチレンのアニオン重合の際に生じるトルエンのリチオ化を応用し、トリル基を多数有するポリパラメチルスチレンをリチオ化して側鎖トリル基をベンジルアニオンへと変換して多官能性マクロイニシエーターとして用いるアニオン重合法を開発した。その際にトリル基の配列様式により、直鎖型、環状、多分岐型のマクロイニシエーターを得ることが可能で、これらよりそれぞれ、くし型多分岐ポリマーないしポリマー分子ブラシ、太陽型ポリマー、アルボレッセント型ポリマーを得る方法を開発した。さらにこの手法を固体表面に応用することで無機微粒子表面を高分子薄膜で被覆する方法も見出した。

研究成果の概要(英文)：An useful anionic polymerization method has been established for preparation of various polymer architectures of well-defined structures. In this method, lithiation of toluene by alkyllithium in the presence of tetramethylethylenediamine (TMEDA) is applied to the tolyl units of poly(p-methylstyrene)s of different polymer architectures to form multifunctional macroinitiators of various polymer architectures. Various polymer architectures of comb-type multibranched polymers to linear molecular brushes, ring molecular brushes or sun-shaped polymers, arborescent-type multibranched polymers have been prepared by taking the advantage of this method. Furthermore, this method has been applied to molecular coating of inorganic fine particles surface with covalently connected polymer layer, which provides an useful method for surface modification of inorganic fine particles.

研究分野：高分子化学

キーワード：マクロイニシエーター リビングアニオン重合 リチオ化 新構造高分子 特殊構造高分子 多分岐高分子 アルボレッセント ポリマー マクロモノマー

1. 研究開始当初の背景

高分子の一次構造はその特性に直結する重要な要素であることから、新構造高分子の創製および構造による機能開拓は、ボトムアップ型ナノテクノロジーの基本技術である分子デバイスを達成するための重要な戦略である。近年のリビング重合の発展に伴い、星型や分子ブラシ型、環状などの特殊な一次構造を持った様々な形の新構造高分子が数多く合成されており、新構造高分子の構造に由来する分子特性の理解に加えて、さらなる新奇な機能開拓が待ち望まれている。新構造高分子の構築には、リビング重合にマクロモノマーやマクロイニシエーターをビルディングブロックとして併用する方法が極めて有用であり、以前に我々はマクロモノマーを用いた構造の明確な高密度多分岐高分子の合成と分子ブラシ型高分子に由来する新しい分子特性とバルク物性について検討してきた。また、これまでにビニルモノマー等のリビングアニオン重合に有用なマクロイニシエーターについて検討を行い、新規アニオン性マクロイニシエーターを開発した。(Y. Tsukahara, et al., Polym. J., Vol. 26, No. 9, pp. 1013-1018 (1994), 後藤圭二ら, 高分子論文集, Vol. 64, No. 12, 943-948 (2007), Y. Tsukahara et al., W02010131646 A1 (2010)) 今回、この方法をさらに発展させることで極めて特殊な分類の多分岐高分子の系統的な設計が可能になった。

2. 研究の目的

本研究は、ポリパラメチルスチレンの各トリル基ユニットをベンジルアニオンへと変換してアニオン重合の多官能性マクロイニシエーターとして用いるリビングアニオン重合法 (Grafting-from 法) を検討し、アルボレッセントグラフト高分子をはじめ、分子ブラシ型高分子、環状グラフト高分子や星型高分子などの極めて特殊な分類の多分岐高分子の合成法を確立し、合わせて特殊高分子構造に基づく分子特性の特徴を示すことを目的とした。さらに、本研究にて我々の提案するアルボレッセントグラフト高分子の合成法は、マクロイニシエーターからの重合による Grafting-from 法であるため、各分岐末端が活性を保持しており、適当な反応停止剤の選択により、極めて容易に官能基化が行えることが大きな特徴である。そこで得られた超多分岐高分子の分岐密度および末端構造を生かした機能開拓を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

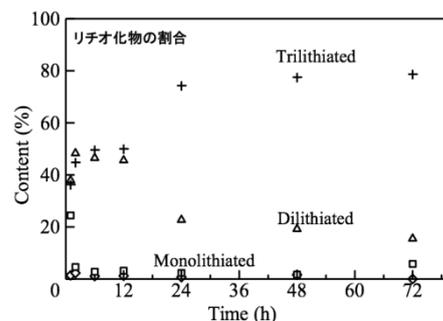
分子内にトリル基を多数有する構造のポリパラメチルスチレンのメチル基をリチオ化することによる多官能性マクロイニシエーター化とこれ続くパラメチルスチレンモノマーの重合を繰り返すことにより、超多分岐アルボレッセントグラフト高分子合成手法に関する研究を行った。また、リビングポ

リマー末端にアミノ基、水酸基、チオール基などの種々の官能基を導入し、チオール基を導入したポリマーについて金ナノ粒子との複合体の合成への検討を行った。また、直鎖状ならびに環状マクロイニシエーターを経由して直鎖型分子ブラシ型高分子 (楕円多分岐高分子) ならびに環状分子ブラシ型高分子 (太陽型多分岐高分子) の合成を行い、分岐構造の違いによる分子特性とバルク特性の違いについて検討した。また、同じ手法を用いて、アルキル芳香族化合物のリチオ化物 (メタル化物) による星型高分子の合成、さらに、同様のメタル化反応を用いて表面に開始点を投入したシリカ微粒子から重合を行い無機・有機複合粒子の合成を行った。

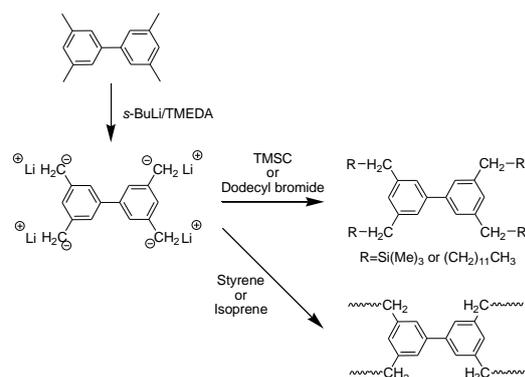
4. 研究成果

(1) アニオン多官能性開始剤を用いた星型高分子の合成とその構造制御

まずベンゼン環上に3つのメチル基を持つメシチレンをリチオ化し、これに各種モノマーを加えリビングアニオン重合を行うことで星型高分子の合成を行った。メシチレンのリチオ化物にトリメチルシリルクロリド (TMSC) を加え、¹H-NMR スペクトルからリチオ化率を算出したところ、リチオ化反応は反応時間とともに進行し、沈殿を生じた。沈殿を単離したところ、その大部分が多置換体であり、これらは濾過によりほぼ選択的に回収できた。沈殿をアニオン重合の開始剤として用いたところ、開始剤として良好な性質を示し、

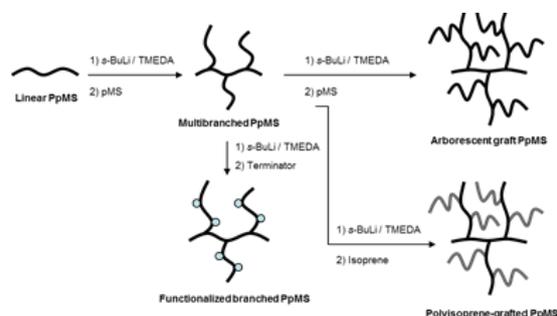


このリチオ化物にイソプレンを加えると GPC の結果より比較的分子量分布の狭い星型高分子が得られた。さらに下記のテトラメチルピフェニルについても同様に検討を行って星型高分子を得ることが確認できた。

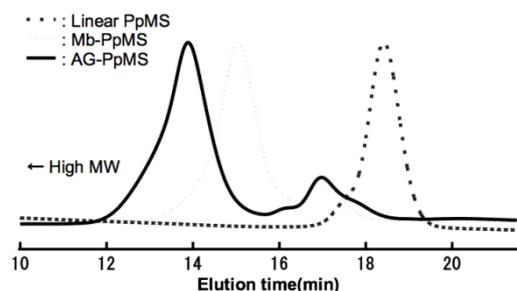


(2) アルボレッセントグラフト高分子の合成と官能基導入

本研究では Grafting-from 法を用いて合成した分岐の極めて制御された多分岐高分子から、多段階で分岐を導入する Grafting-from-graft 法の開発と、それにより得られる種々のアルボレッセントグラフト高分子の合成を行った。さらに多分岐高分子のペンダント基に対する官能基導入を行った。アルボレッセントグラフト高分子の前駆体となるくし型高分子は、直鎖状ポリパラメチルスチレンをコアとして用い、リチオ化及び続くパラメチルスチレンのリビングアニオン重合によって合成した。アルボレッセントグラフト高分子は、前段階で得たくし型高分子をリチオ化して多分岐型マクロイニシエーターとし、続くパラメチルスチレンの重合により合成した。得られた生成物は GPC の RI 検出器及び LS 検出器を用いて分子量及び分子量分布を決定した。また ^1H NMR スペクトルから構造解析を行った。



ポリパラメチルスチレンのリチオ化物から得られた GPC 曲線及び ^1H NMR スペクトルからポリパラメチルスチレンのメチル基が選択的にリチオ化されたマクロイニシエーターが合成され、シクロヘキサン溶媒中で安定であることが明らかとなった。各合成段階で得られたポリマーの GPC 曲線では、ポリパラメチルスチレンのリチオ化、パラメチルスチレン重合のサイクルを経るごとに前段階のピークが完全に消失していることが確認できた。加えてメインピークが高分子側にシフトしていること、及び LS 検出器で見積もら

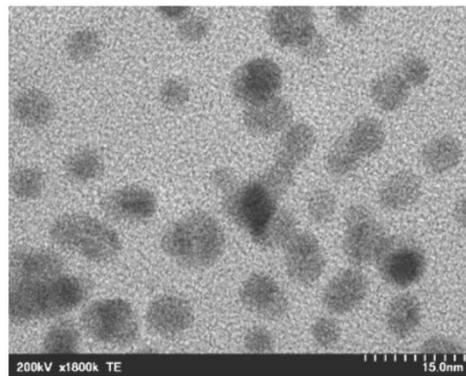


れた絶対分子量が RI 検出器の平均分子量より大きな値を示したことから、リチオ化によって前駆体は完全にマクロイニシエーター

に転化し、パラメチルスチレンの重合によりくし型高分子及びアルボレッセントグラフト高分子が得られたことが強く示唆された。

この結果から、アニオン重合を用いた Grafting-from-graft 法が確立され、また、得られた各ポリマーが狭い分子量分布を示したことから重合がリビングに制御されたことが明らかとなった。

くし型高分子を同様の操作でリチオ化後、エチレンオキシド (EO)、エチレンスルフィド (ES) または塩化ジフェニルホスフィン (DPPC) を滴下しペンダント基に官能基を導入した。また同様の停止剤を用いて多分岐高分子の分岐末端への官能基の導入を行った。得られた生成物は ^1H NMR スペクトルから構造の解析を行った。また、DSC を用いて温度特性を解析した。EO を加えて得られたポリマーは通常のポリパラメチルスチレンとは異なる溶解性を示し、 ^1H NMR スペクトルから OH 基の導入が確認された。DPPC を直接導入した場合はゲル化を起こしたが、EO を導入後 DPPC を加えたものはベンゼンに可溶性ポリマーが得られ ^1H NMR スペクトルから DPP 基の導入が示唆された。また、エチレンスルフィドを停止剤に用いた場合、 ^1H NMR スペクトルにおいて、エチレンスルフィド由来のシグナルが見られたことから、チオール基の導入が明らかとなった。この結果、Grafting-from 法を用いることで、高分子の側鎖や末端に種々の官能基が導入可能であることがわかった。

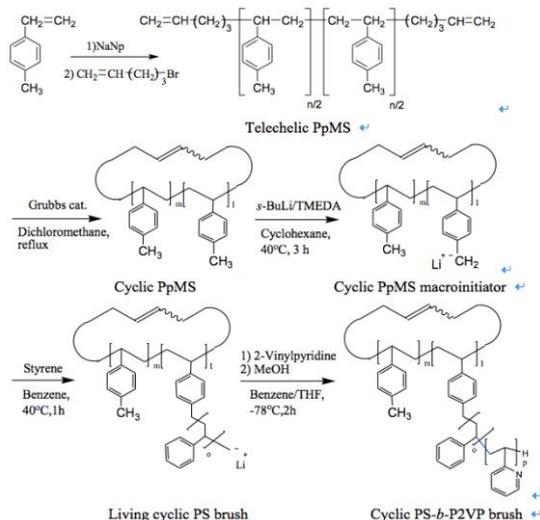


チオール基は金や銅などの金属と強く相互作用し触媒やドラッグデリバリーシステムなどに用いられている。そこでチオール基を分岐鎖末端に有するアルボレッセントグラフト高分子を用い、高分子担持金ナノ粒子の形成を行った。その結果、水素化ホウ素ナトリウムで還元した塩化金酸の溶液は黄色から紫色へと変化した。UV-Vis 測定を行った結果、528 nm に極大吸収波長をもつことから、金ナノ粒子のプラズモン吸収に基づく呈色反応が起こったと考えられる。STEM 観察よりアルボレッセントグラフト高分子に担持された金ナノ粒子の粒径は約 2.3 ~ 14 nm であった。さらに、鎖末端にチオール基を有する直鎖型、くし型ポリパラメチルスチレンを用いて同様の実験を行った結果、それぞれの高分子が担持する金ナノ粒子の粒径の範囲が

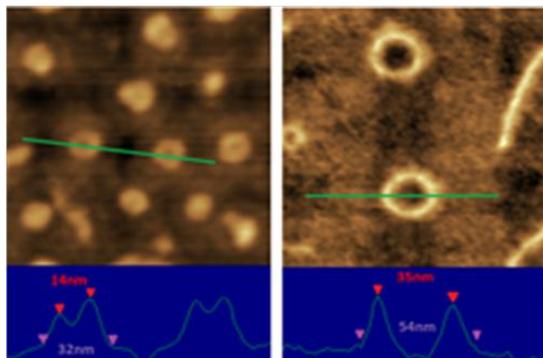
異なることが STEM 観察により分かった。このことから、高分子の分岐構造の違いにより粒子径を制御させることができることがわかった。

(3) 環状マクロイニシエーターを用いた環状分子ブラシ型高分子(太陽型多分岐高分子)と AFM による一分子形態観察

本研究では、環状ポリパラメチルスチレンをリチオ化することで重合開始点を多数持ったマクロイニシエーターとし、続いてモノマーを加え、リビングアニオン重合を行った。さらに続けて第一モノマー終了後に第二モノマーを加え、側鎖にブロック共重合を有する太陽型高分子の合成も行った。このとき主鎖骨格である環状ポリパラメチルスチレンの分子量及び側鎖の分子量を制御することで太陽型高分子の構造制御を行った。得られた太陽型高分子は溶液中での熱特性解析と、AFM を用いた一分子形態観察を行った。

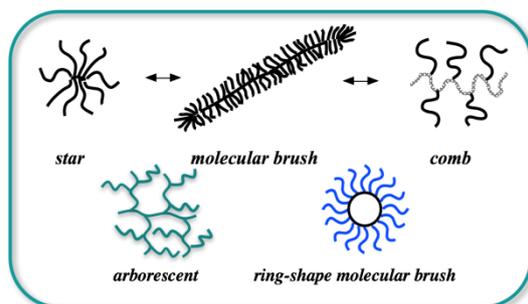


環状高分子のリチオ化と続くスチレンのアニオン重合により得られた高分子は、重合後の GPC 曲線において、反応前の高分子のピークが完全に消失し、ピークがその形状を維持したまま高分子量側に移動したことから太陽型高分子が得られたことが明らかになった。また、第二モノマーとしてポリ 2-ビニルピリジンを加えたところ、側鎖がブロック共重合体の太陽型高分子の合成に成功した。



得られた側鎖ブロック共重合体型太陽型高分子は、トルエン中 25℃以下では凝集状態

を形成し、それより高い温度では溶解することがわかった。メタノールやベンゼンなど、トルエン以外の溶媒ではこのような特異な温度応答性は発現しなかったことから、太陽型高分子という特殊な一次構造がその溶液中での熱特性に影響を与えていると考えられる。また、得られた側鎖ブロック共重合体型太陽型高分子の AFM 観察を行ったところ、太陽型構造に伴うドーナツ状の分子が多数観察された。同時に、直鎖状の高分子も観察されたことから、環化反応が進行しなかった高分子も少なからず存在することがわかった。AFM で観察されたドーナツ状の分子の直径は、その前駆体である直鎖ポリパラメチルスチレンの分子量より算出した直径とおよそ一致することがわかった。



以上、Grafting-from 法を用いたアルボレッセントグラフト高分子や太陽型高分子、星型高分子の合成法を確立した。さらに適当な試薬を用いて官能基や高分子鎖セグメントを導入することに成功した。今回合成した種々の特殊構造高分子は、その一次構造由来の興味深い特性を示すことが大いに期待される。本研究の成果である Grafting-from 法を用いた特殊構造高分子の新規合成法の確立は、トポロジーによる高分子材料開発として、学術的にも実用的にも技術革新となることが多いに期待される。現在これらの成果についてさらに学術論文 6 編の執筆を完了している。

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 5 件)

1. 足立 馨・森 一平・塚原 安久・杉村 岳史・山岸 英哲・早野 重孝
メシチレンのメタル化を経由した三本腕星形ポリイソプレンの精密合成
高分子論文集、査読有、72, 453-459, 2015
DOI: 10.1295/koron.2015-0001
2. 池田卓也、足立 馨、塚原安久、「臭素化処理による銅金属表面への酸化耐性の付与と接触抵抗への影響」、Journal of MMIJ, 査読有, Vol.132, No. 2, pp. 39-46 (2016).
DOI: 10.2473/journalofmmij.132.39
3. 池田卓也・高田 知季・高木 珠吏・足立 馨・塚原 安久、「有機薄膜による銅への酸化耐性の付与と電気伝導性への影響」、高分子論文集、査読有、73, No. 2, pp. 198-206

(2016). DOI: 10.1295/koron.2015-0071

4. Kaoru Adachi and Yasuhisa Tsukahara, "Surface modification of carbon nanotubes by anionic approach", Current Opinion in Chemical Engineering, 査読有, 11, pp.106-113 (2016).

DOI: 10.1016/j.coche.2016.01.002

5. 高木珠吏・池田卓也・足立 馨・塚原安久, 「末端チオールポリスチレンの薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与と電気化学的検討」、高分子論文集、査読有、73, No. 3, pp.294-301 (2016). DOI: 10.1295/koron.2015-0081

[学会発表] (計 43 件) (発表者に○)

国際会議(1)

発表者: Takayuki Kono, Suguru Nakano, Kaoru Adachi, and ○Yasuhisa Tsukahara

発表題目: Sun-shaped Polymers by Macroinitiator Method (招待講演)

学会等名: Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium 2014 (TJBPS2014)

発表年月日: 2014. 11. 21

発表場所: 国立成功大学・台南市・台湾

(2)

発表者: ○Yasuhisa Tsukahara, Thanh Hai Nguyen, Katsuya Mukai, Hideki Nishimura, Kaoru Adachi

発表題目: Influence of Multibranched Polymer Architectures on Their Bulk Properties

学会等名: The 10th SPSJ International Polymer Conference (第10回国際高分子会議)

発表年月日: 2014. 12. 3

発表場所: つくば国際会議場

(3)

発表者: ○Takazumi TAWA, Kyoko TAKAHASHI, Kaoru ADACHI, Yasuhisa TSUKAHARA

発表題目: Polyisoprene modified silica particles by surface initiated living anionic polymerization and properties of the composites

学会等名: The 10th SPSJ International Polymer Conference (第10回国際高分子会議)

発表年月日: 2014. 12. 4

発表場所: つくば国際会議場

(4)

発表者: ○Yasuhisa Tsukahara

発表題目: Macromolecules of Designed Architectures (招待講演・Keynote Speaker)

学会等名: 5th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals & Environment (RAMM) & 2nd International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (MAMIP)

発表年月日: 2015. 8. 6

発表場所: Vistana Hotel, Penang, Malaysia

(5)

発表者: ○Yasuhisa Tsukahara, Momoko Nakajima, Thanh Hai Nguyen, Kaoru Adachi

発表題目: Highly branched macromolecular

architectures via anionic macroinitiators (招待講演)

学会等名: IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015)

発表年月日: 2015. 10. 19

発表場所: パシフィコ横浜、横浜市、神奈川県

(6)

発表者: ○Takayuki Kono, Kaoru Adachi, and Yasuhisa Tsukahara

発表題目: Synthesis and Characteristic Properties of Sun-shaped Polymer

Bearing Block Copolymer Side Chains

学会等名: IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015)

発表年月日: 2015. 10. 19

発表場所: パシフィコ横浜、横浜市、神奈川県

(7)

発表者: ○Kosuke IZAKI, Camilo PIEDRAHITA, Ruixuan HE, Akari SEKO, Thein KYU, Kaoru ADACHI, Yasuhisa TSUKAHARA

発表題目: Surface Modification of Carbon Nanotube Electrode with Polyethylene Glycol for Solid-State Lithium Ion Battery

学会等名: IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015)

発表年月日: 2015. 10. 20

発表場所: パシフィコ横浜、横浜市、神奈川県

(8)

発表者: ○Takayuki Kono, Kaoru Adachi, and Yasuhisa Tsukahara

発表題目: Synthesis and characteristic properties of sun-shaped polymer having side chains of block copolymer

学会等名: 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2015)

発表年月日: 2015. 12. 14

発表場所: Honolulu, Hawaii, USA

国内学会・研究会での発表 35 件

(1)

発表者: ○清水 亮、足立 馨、塚原安久

発表標題: アルキル多置換芳香族化合物のリチオ化物を多官能性開始剤として用いたリビングアニオン重合による星型ポリマーの合成

学会等名: 第 62 回高分子学会年次大会

発表年月日: 2013 年 5 月 29 日

発表場所: 京都国際会館 (宝ヶ池)

(2)

発表者: ○田和貴純、足立 馨、塚原安久

発表標題: 表面開始リビングアニオン重合法を用いたコア-シェル型有機-無機ハイブリッド微粒子の合成

学会等名: 第 62 回高分子学会年次大会

発表年月日：2013年5月29日
発表場所：京都国際会館（宝ヶ池）
(3)
発表者：○高田知季、池田卓也、足立 馨、塚原安久
発表標題：銅表面における有機薄膜の形成とその酸化耐性
学会等名：第62回高分子学会年次大会
発表年月日：2013年5月29日
発表場所：京都国際会館（宝ヶ池）
(4)
発表者：○高木珠吏、高田知季、池田卓也、足立 馨、塚原安久
発表標題：銅基板上におけるチオール末端高分子の自己組織化薄膜の電気化学的解析
学会等名：第63回高分子学会年次大会
発表年月日：2014年5月28日
発表場所：名古屋国際会議場
(5)
発表者：○向井勝哉、Nguyen Hai Thanh、窪田大輔、足立 馨、塚原安久
発表標題：多官能性マクロイニシエーターを用いたリビングアニオン重合による多分岐ポリマーの合成とバルク物性
学会等名：第63回高分子学会年次大会
発表年月日：2014年5月30日
発表場所：名古屋国際会議場
(6)
発表者：○河野鷹行、池田卓也、足立 馨、塚原安久
発表標題：環状マクロイニシエーターを用いたリビングアニオン重合による種々の側鎖を持つ環状分子ブラシの合成
学会等名：第63回高分子学会高分子討論会
発表年月日：2014年9月25日
発表場所：長崎大学（文教キャンパス）
(7)
発表者：○中島桃子・足立 馨・塚原安久
発表標題：アルボレッセント型多分岐ポリマーの鎖末端修飾とその特性
学会等名：第64回高分子学会年次大会
発表年月日：2015年5月27日
発表場所：札幌コンベンションセンター・札幌市
(8)
発表者：○高橋京子・田和貴純・足立 馨・塚原安久
発表標題：表面グラフト重合による有機・無機複合微粒子を用いた複合材料
学会等名：第64回高分子学会年次大会
発表年月日：2015年5月27日
発表場所：札幌コンベンションセンター・札幌市
他27件

[図書] (計 1 件)
著者：Kaoru Adachi, Yasuhisa Tsukahara
題目：Macroinitiator and Macromonomer: Preparation and Application, Telechelic Polymer: Preparation and Application

書籍：Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, 査読有
出版年：2015
出版社：Springer

[産業財産権]
○出願状況 (計 4 件)
(1)
名称：高分子自己組織化膜による銅の酸化防止と導電性向上技術
発明者：塚原安久、足立 馨、池田卓也、田中武志、王 克強
権利者：京都工芸繊維大学、ティオクリエート株式会社、河口化学株式会社
種類：特許
番号：特願 2014-172841
出願年月日：2014-08-27
国内外の別：国内
(2)
名称：化学修飾されたCNT及びこれを有するCNT複合樹脂
発明者：塚原安久、足立 馨、小向拓治、中井勉之
権利者：京都工芸繊維大学、ニッタ株式会社
種類：特許
番号：特願 2013-175244、特開 2015-44696
出願年月日：2013-08-27
国内外の別：国内
(3)
名称：反応性重合体およびそれを用いた共役ジエン重合体の製造方法
発明者：塚原安久、足立 馨、杉村岳史、山岸英哲
権利者：京都工芸繊維大学、日本ゼオン株式会社
種類：特許
番号：特願 2013-184718、特開 2015-052039
出願年月日：2013-09-6
国内外の別：国内
(4)
名称：重合体修飾シリカの製造方法
発明者：塚原安久、足立 馨、杉村岳史、山岸英哲、武山慶久、植田英順
権利者：京都工芸繊維大学、日本ゼオン株式会社
種類：特許
番号：特願 2013-235650、特開 2015-93968
出願年月日：2013-11-14
国内外の別：国内

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
塚原 安久 (TSUKAHARA YASUHISA)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号：20135312
- (2) 研究分担者
足立 馨 (ADACHI KAORU)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
研究者番号：40401533