

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550132

研究課題名(和文) 両親媒性ブロック共重合体の側鎖末端基に誘起される親水性・生体適合性表面

研究課題名(英文) Hydrophilic surface induced by pendant group of amphiphilic block copolymer

研究代表者

石曾根 隆 (Ishizone, Takashi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60212883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水溶性を示すポリメタクリル酸エステルセグメントと疎水性のポリジメチルシロキサンから構成される新規両親媒性ブロック共重合体をリビングアニオン重合とカップリング反応によって合成し、そのキャストフィルムの構造解析を行った。空気中や真空下という疎水性雰囲気下では、両親媒性ブロック共重合体中の疎水性ポリジメチルシロキサンセグメントがフィルム最表面に偏析したが、親水性条件下では、両セグメントの低いガラス転移温度に起因する迅速な表面構造の再構成が起こり、親水性ポリメタクリル酸エステルセグメントが表面に濃縮することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：A series of new amphiphilic block copolymers composed of water-soluble polymethacrylate and hydrophobic polydimethylsiloxane were synthesized by the living anionic polymerization and the coupling reaction. Those amphiphilic block copolymers possessed predicted molecular weights and compositions and narrow molecular weight distributions. Flat thin film was prepared by casting the block copolymer solution on a silicon wafer. Although the top surface of the film was covered by the hydrophobic polydimethylsiloxane segment under the vacuum conditions, rapid surface reconstruction occurred by treating the surface with water. After water treatment, the surface was covered with water-soluble polymethacrylate segment. Low glass transition temperatures of both segments and the hydrophilic polymethacrylate segment might play important roles to induce the surface reconstruction.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

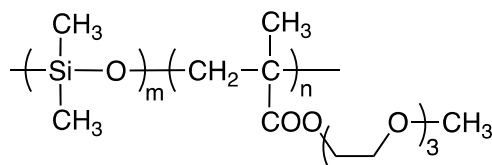
キーワード：高分子合成 表面解析 ブロック共重合体 水溶性高分子 疎水性高分子 親水性 リビングアニオン重合

1. 研究開始当初の背景

両親媒性ブロック共重合体は、親水性セグメントと疎水性セグメントから構成される分子構造を持つ。これまでに、両親媒性ブロック共重合体については、溶液中でのミセル形成能や、バルク状態でのミクロ相分離構造解析など、多くの研究が行われてきた。従来、両親媒性ブロック共重合体では、表面自由エネルギーの低い疎水性セグメントがフィルム最表面を覆うということが常識であった。申請者らは、水溶性ポリマーであるポリメタクリル酸オリゴ(エチレングリコール)アルキルエーテル PRE_xMA (側鎖ユニット長、x = 2,3)と疎水性のポリスチレン(PS)から成る両親媒性ジブロック共重合体 PS-*b*-PRE_xMA を合成し、その表面構造解析を行ってきた。その結果、水溶性 PRE_xMA セグメントが、真空中や疎水性雰囲気下でもフィルム表面に選択的に偏析するという興味深い現象を初めて明らかにした (*Macromolecules* **39**, 962 (2006), *Langmuir* **24**, 5527 (2008) など)。この特異的な表面偏析の理由としては、グラフト (櫛形) 共重合体に類似した水溶性 PRE_xMA セグメント中の多くの疎水性末端アルキル基が表面へと優先的に濃縮することを推定している。側鎖末端が疎水性のメチル基、エチル基、ビニル基のオリゴ(エチレングリコール)構造を有するポリメタクリル酸エステルと PS との両親媒性ブロック共重合体において共通の表面偏析挙動が観察されている。

2. 研究の目的

本研究課題では、PS に代わる疎水性セグメントとして、ガラス転移温度が低く、かつ表面自由エネルギーの低いポリジメチルシロキサン (PDMS) セグメントを導入することを目的とした。具体的には、PDMS セグメントとポリ(メタクリル酸トリ(エチレングリコール)メチルエーテル)セグメント (PME3MA) を有するジブロック共重合体 PDMS-*b*-PME3MA を設計し、その合成法の確立および表面構造解析を行った。



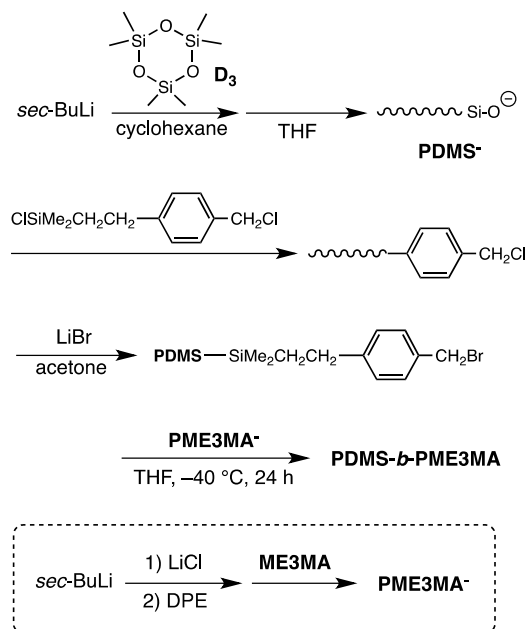
PDMS-*b*-PME3MA

両親媒性ブロック共重合体の疎水性セグメ

ントがPSからPDMSに変わったことにより、表面構造や、外部環境に対する応答がどのように変化するか、検討を行った。また、両親媒性ジブロック共重合体の組成および分子量が表面構造に与える影響についても考察した。

3. 研究の方法

PDMS の鎖末端シロキサンアニオン (Si-O⁻) および PME3MA のエノラートアニオンの求核性は低いため、逐次添加法によるアニオン重合では両セグメントを有するブロック共重合体の合成が困難である。そこで、カップリング法によるジブロック共重合体の合成を検討した (Scheme)。まず、*sec*-BuLi を開始剤として、真空下 30 °C でヘキサメチルトリシロキサン (D₃) のアニオン開環重合を行い、次に 2-(4-クロロメチルフェニル)エチルジメチルクロロシラン (CMPDMS) と反応させることによりポリマー鎖末端に塩化ベンジル基を導入した。続いて、LiBr を用い、末端官能基を、より求電子性の高い臭化ベンジル基へとハロゲン交換反応を行った。最後に、末端臭化ベンジル化 PDMS と PME3MA アニオンとのカップリング反応を -40 °C で 24 時間行うことで、両親媒性ブロック共重合体を合成した。過剰に用いた PME3MA は分取 SEC を用いて除去し、目的とする PDMS-*b*-PME3MA を単離した。



Scheme Synthesis of PDMS-*b*-PME3MA

得られた両親媒性ジブロック共重合体の

表面構造解析 (XPS および接触角測定) を行うために、薄膜を作製した。薄膜 (厚さ 60 nm) は、ポリマーのアセトン溶液 (3 wt%) をシリコン基板上にスピコートし、真空下で 40 °C、24 時間アニーリングを行い調製した。

4. 研究成果

ジブロック共重合体 PDMS-*b*-PME3MA は、分子量が 13,000~23,000、親水性 PME3MA セグメントが 20~60wt%程度になるように合成した。単離後のポリマーの実測分子量は計算分子量と良く一致し、狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.05$) を有していた (Table)。

Table Characterization of PDMS-*b*-PME3MA

$M_n \times 10^{-3}$		Hydrophilic segment (wt%)		M_w/M_n ^{b)}
calcd.	obsd. ^{a)}	calcd.	obsd. ^{a)}	
23.7	23.1	19	17	1.05
19.7	19.1	32	30	1.04
23.0	22.4	43	42	1.04
12.0	12.9	50	48	1.03
15.3	15.4	61	61	1.03
13.7	18.1	61	70	1.02

a) By ¹H NMR. b) By GPC using polystyrene standards in THF.

続いて、スピコートにより作製した薄膜の表面構造解析を接触角測定および XPS 測定により行った。XPS 測定 (20°の入射角度) において、いずれのサンプルからも、101 eV 付近に Si_{2p} に由来するピークが観察された。親水性セグメントの割合が 61wt%となるサンプルを用いた場合、親水性セグメントに特徴的なエーテル結合 C-O やカルボニル結合 C=O に起因する 287 eV 及び 289 eV のピークが観察された。そこで、入射角度を 0~50°に変化させ、深さ方向の分析を行った。0°から 50°へと入射深度が浅くなるとともに、PME3MA セグメントに由来する C-O と C=O のピーク強度が減少し、入射角度が 50°の場合、それらのピークは殆ど消失した (Figure 1)。この結果から、高真空の疎水性雰囲気下では、疎水性セグメントである PDMS が表面に偏析していると考えられる。興味深いことに、親水性セグメントの割合が 60 wt%以上の場合、合成した両親媒性ジブロック共重合体は部分的に水に溶解した。そこで、水の接触角測定には、親水性セグメントの割合が一番低

い (17 wt%) となるサンプルを用いた。動的接触角を測定した結果、前進接触角は 94°、後退接触角は 53°となり、大きな差が観察された。また、静的接触角を測定した結果、接触角は時間の経過とともに変化し、10 秒以内に接触角の値は 87°から減少し、約 73°で一定となった (Figure 2)。これは、水との接触により PME3MA セグメントが表面に偏析したため、接触角が変化したと推定している。以上の結果より、疎水性雰囲気下では、分子量や組成比の値に関わらず、疎水性セグメントが表面に偏析していると考えられる。また、親水性雰囲気下では親水性セグメントにより表面再構築が生じることが示唆された。

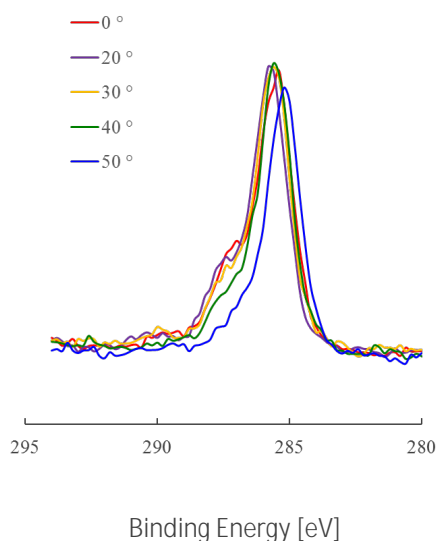


Figure 1. Angle-dependent XPS measurement of PDMS-*b*-PME3MA: PME3MA = 61wt%.

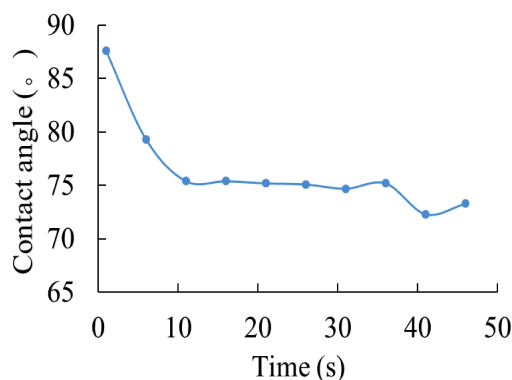


Figure 2. Contact angle measurement of PDMS-*b*-PME3MA: PME3MA = 17wt%.

5 . 主な発表論文等〔雑誌論文〕(計26件)

- 1) Synthesis of Well-Defined Novel Reactive Block Polymers Containing a Poly(1,4-divinylbenzene) Segment by Living Anionic Polymerization
Shunsuke Tanaka, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Akira Hirao
Macromolecules **47**, 2333-2339 (2014).
10.1021/ma402657t 査読有り
- 2) Advances in Living Anionic Polymerization: From Functional Monomers, Polymerization Systems, to Macromolecular Architectures
Akira Hirao, Raita Goseki, Takashi Ishizone
Macromolecules **47**, 1883-1905 (2014).
10.1021/ma401175m 査読有り
- 3) Nonvolatile Organic Field-Effect Transistor Memory Devices Using Polymer Electrets with Different Thiophene Chain Lengths
Ying-Hsuan Chou, Sanae Takasugi, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Wen-Chang Chen
Polym. Chem. **5**, 1063-1071. (2014).
10.1039/c3py01124k 査読有り
- 4) Synthesis of 1,3-Dehydroadamantanes Possessing Alkyl, Phenyl, and Alkoxy Substituents by Intramolecular Wurtz-type Coupling Reaction of 1,3-Dibromoadamantanes
Sotaro Inomata, Yusuke Harada, Yuya Nakamura, Taisuke Nakamura, Takashi Ishizone
Synthesis **45**, 3332-3340 (2013).
10.1055/s-0033-1338554 査読有り
- 5) Successive Synthesis of Well-Defined Multiarmed Miktoarm Star Polymers by Iterative Methodology using Living Anionic Polymerization
Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Akira Hirao
Eur. Polym. J. **49**, 2545-2566 (2013).
10.1016/j.eurpolymj.2013.05.014 査読有り
- 6) Precise Synthesis of Block Polymers Composed of Three or More Blocks by Specially Designed Linking Methodologies in Conjunction with Living Anionic Polymerization System
Yuri Matsuo, Ryuji Konno, Takashi Ishizone, Raita Goseki, Akira Hirao
Polymers **5**, 1012-1040 (2013).
10.3390/polym5031012 査読有り
- 7) Cationic Ring-Opening Polymerization of Novel 1,3-Dehydroadamantanes with Various Alkyl Substituents: Synthesis of Thermally Stable Poly(1,3-adamantane)s
Sotaro Inomata, Yusuke Harada, Yuya Nakamura, Yosuke Uehara, Takashi Ishizone
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **51**, 4111-4124 (2013). 10.1002/pola.26820 査読有り

- 8) Formation of Ultra Narrow Lamellar Structures in POSS-containing Triblock Terpolymers
Raita Goseki, Takashi Ishizone, Akira Hirao, Teruaki Hayakawa
J. Photopolym. Sci. Technol. **26**, 39-44 (2013).
10.2494/photopolymer.26.39 査読有り
- 9) Synthesis and Reaction of Novel 1,3-Dehydroadamantanes Possessing Phenyl and Alkoxy Substituents
Sotaro Inomata, Yusuke Harada, Shin-ichi Matsuoka, Takashi Ishizone
Tetrahedron **69**, 3238-3248 (2013).
10.1016/j.tet.2013.02.042 査読有り
- 10) Living Anionic Polymerization of Benzofulvene: Highly Reactive Fixed Transoid 1,3-Diene
Yuki Kosaka, Keita Kitazawa, Sotaro Inomata, Takashi Ishizone
ACS Macro Lett. **2**, 164-167 (2013).
10.1021/mz4000078 査読有り
- 11) Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone) Chains Confined in Nanocylinders: Effects of Block Chains Tethered to Nanocylinder Interfaces
Shintaro Nakagawa, Takumi Tanaka, Takashi Ishizone, Shuichi Nojima, Yasihiko Kakiuchi, Kazuo Yamaguchi, Seiichi Nakahama
Macromolecules **46**, 2199-2205 (2013).
10.1021/ma400071f 査読有り
- 12) Successive Synthesis of Miktoarm Star Polymers Having up to Seven Arms by a New Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization Using a Trifunctional Lithium Reagent
Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Saeko Senda, Akira Hirao
Macromolecules **46**, 819-827 (2013).
10.1021/ma3024975 査読有り
- 13) Living Anionic Polymerization of 1,4-Divinylbenzene and Its Isomers
Shunsuke Tanaka, Masayoshi Matsumoto, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Akira Hirao
Macromolecules **46**, 146-154 (2013).
10.1021/ma302246u 査読有り
- 14) Anionic Polymerization Behavior of α -Methylene-*N*-methylpyrrolidone
Takashi Ishizone, Keita Kitazawa, Takashi Suzuki, Susumu Kawauchi
Macromol. Symp., **323**, 86-91 (2013).
10.1002/masy.201100095 査読有り
- 15) Precise Synthesis of New Triblock Co- and Terpolymers by a Methodology Combining Living Anionic Polymers with a Specially Designed Linking Reaction

Yuri Matsuo, Toshiyuki Oie, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Kenji Sugiyama, Akira Hirao
Macromol. Symp., **323**, 26-36 (2013).
10.1002/masy.201100102 査読有り

16) Local Conformation and Relaxation of Polystyrene at Substrate Interface
Hirofumi Tsuruta, Yoshihisa Fujii, Naoki Kai, Hiroshi Kataoka, Takashi Ishizone, Masao Doi, Hiroshi Morita, Keiji Tanaka
Macromolecules **45**, 4643-4649 (2012).
10.1002/ma3007202 査読有り

17) Ring-Opening Polymerizations of 1,3-Dehydroadamantanes: Synthesis of Novel Thermally Stable Poly(1,3-adamantane)s
Sotaro Inomata, Shin-ichi Matsuoka, Shiko Sakai, Hiroyuki Tajima, Takashi Ishizone
Macromolecules **45**, 4184-4195 (2012).
10.1021/ma300395s 査読有り

18) Crystallization Behavior and Crystal Orientation of Poly(ϵ -caprolactone) Homopolymers Confined in Nanocylinders: Effects of Nanocylinder Dimension
Shintaro Nakagawa, Ken-ichi Kadena, Takashi Ishizone, Shuichi Nojima, Takafumi Shimizu, Kazuo Yamaguchi, Seiichi Nakahama
Macromolecules **45**, 1982-1990 (2012).
10.1021/ma202566f 査読有り

19) Thermally robust nanocellular thin films of high- T_g semifluorinated block copolymers foamed with supercritical carbon dioxide
Rui Zhang, Cedric Dutriez, Kenji Sugiyama, Takashi Ishizone, Hideaki Yokoyama
Soft Matter **7**, 4032-4038 (2011).
10.1039/c0sm00736f 査読有り

20) Facile Synthesis of Triblock Co- and Terpolymers of Styrene, 2-Vinylpyridine, and Methyl Methacrylate by a New Methodology Combining Living Anionic Diblock Copolymers with a Specially Designed Linking Reaction
Akira Hirao, Yuri Matsuo, Toshiyuki Oie, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Kenji Sugiyama, André H. Gröschel, Axel H. E. Müller
Macromolecules **44**, 6345-6355 (2011).
10.1021/ma201352z 査読有り

21) Selective Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Methacrylate: Toward the Synthesis of Cross-Linked (Co)polyethers with Thermoresponsive Properties
Amélie Labbé, Anne-Laure Brocas, Emmanuel Ibarboure, Takashi Ishizone, Akira Hirao, Alain Deffieux, Stéphane Carlotti
Macromolecules **44**, 6356-6364 (2011).
10.1021/ma201075n 査読有り

22) Facile Synthetic Approach to Exact Graft (Co)polymers and Double-Tailed Polystyrene: Linking Reaction of Living Anionic Polymers with Specially Designed In-Chain-Multifunctionalized Polystyrenes
Akira Hirao, Masahiro Uematsu, Ryosuke Kurokawa, Takashi Ishizone, Kenji Sugiyama
Macromolecules **44**, 5638-5649 (2011).
10.1021/ma200956x 査読有り

23) Living Anionic Polymerization of 1,4-Divinylbenzene
Akira Hirao, Shunsuke Tanaka, Raita Goseki, Takashi Ishizone
Macromolecules **44**, 4579-4582 (2011).
10.1021/ma2010487 査読有り

24) Synthesis of Water-Soluble Poly[oligo(ethylene glycol) methacrylate]s by Living Anionic Polymerization of Oligo(ethylene glycol) Vinyl Ether Methacrylates
Jun Yamanaka, Takashi Kayasuga, Mana Ito, Hideaki Yokoyama, Takashi Ishizone
Polym. Chem. **2**, 1837-1848 (2011).
10.1039/c1py00118c 査読有り

25) General and Facile Approach to Exact Graft Copolymers by Iterative Methodology Using Living Anionic In-Chain-Functionalized AB Diblock Copolymers as Key Building Blocks
Akira Hirao, Kota Murano, Ahmed Abouelmagd, Masahiro Uematsu, Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone
Macromolecules **44**, 3302-3311 (2011).
10.1021/ma200186p 査読有り

26) Precise synthesis of thermo-responsive and water-soluble star-branched polymers and star block copolymers by living anionic polymerization
Akira Hirao, Reiko Inushima, Takefumi Nakayama, Takumi Watanabe, Hee-Soo Yoo, Takashi Ishizone, Kenji Sugiyama, Toyoji Kakuchi, Stéphane Carlotti, Alain Deffieux
Eur. Polym. J. **47**, 713-722 (2011).
10.1016/j.eurpolymj.2010.11.003 査読有り

〔学会発表〕(計 60 件)

- 1) 高分子合成-基礎から分子設計まで: 石叢根 隆, 2013 年度若手社員のための高分子基礎講座, 平塚, 平成 25 年 10 月 24-26 日
- 2) Living Anionic Polymerization of Exomethylene Monomers: Takashi Ishizone, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP'2013) Japan, Awaji, September 23-28, 2013.

3) エキソメチレンモノマーのリビングアニオン重合: 石曽根 隆, 高分子学会第8回茨城地区活動講演会, つくば, 株クラレつくば研究センター, 平成25年7月19日

4) エキソメチレンモノマーのリビングアニオン重合: 石曽根 隆, 2013年度フロンティア化学教育研究センターセミナー, 札幌, 北海道大学, 平成25年6月6日

5) Anionic Polymerization of Exo-Methylene Monomers: Takashi Ishizone, Japan-Korea Joint Symposium 2012, Korea, Seoul, November 7-9, 2012.

6) 高分子合成-基礎から分子設計まで: 石曽根 隆, 2012年度若手社員のための高分子基礎講座, 平塚, 平成24年10月25-27日

7) Synthesis of Novel Polymers Containing Adamantyl Skeletons: Takashi Ishizone, IUPAC MACRO2012, USA, Virginia, June 24-29, 2012.

8) Anionic Polymerizability of *N,N*-Dialkylmethacrylamides and α -Methylene-*N*-methylpyrrolidone: Takashi Ishizone, Japan-Korea Joint Seminar 2011, Sapporo, October 31-November 1, 2011.

9) Anionic Polymerizability of α -Methylene-*N*-methylpyrrolidone: Takashi Ishizone, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP'2011) USA, Akron, July 10-15, 2011.

10) Synthesis of New Polymers Containing Adamantyl Groups: Takashi Ishizone, 2011 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, Taiwan, Hsinchu, September 15-16, 2011.

〔図書〕(計7件)

1) 高分子ナノテクノロジーハンドブック～最新ポリマーABC技術を中心に～

石曽根 隆, 第2編第1章3節 アニオン重合, 280-287, NTS, 西敏夫編集 (2013).

2) 高分子基礎科学 One Point 2 精密重合 : イオン・配位・開環・逐次重合

石曽根 隆, 第2章 アニオン重合, 9-30, 高分子学会, 中健介編著 (2013).

3) Polymer Science: A Comprehensive Reference. K. Matyjaszewski, M. Möller (Ed.), Elsevier, Chapter 3.18 Anionic Polymerization of Protected Functional Monomers

Takashi Ishizone, Kenji Sugiyama, Akira Hirao, 591-621 (2012).

4) Synthesis of Polymers: New Structures and Methods, First Edition. A. D. Schlüter, Craig J. Hawker, Junji Sakamoto (Ed.) WILEY. Chapter 5. Anionic Polymerization: Recent Advances

Takashi Ishizone, Akira Hirao, 81-133 (2012).

5) マンガ+要点整理+演習問題でわかる 高分子化学

齋藤 勝裕, 石曽根 隆, オーム社, (2012) 総203ページ.

6) Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly, Nikos Hadjichristidis, Akira Hirao, Yasuyuki Tezuka, Filip Du Prez (Ed.), WILEY, Chapter 14. Synthesis of Well-Defined Poly(meth)acrylamides with Varied Stereoregularity by Living Anionic Polymerization, Takashi Ishizone, 431-460 (2011).

7) ベーシックマスター高分子化学, 西久保忠臣編, オーム社, 第10章, アニオン重合, 石曽根 隆, 206-236 (2011).

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: インダン系重合体及びその製造方法、並びにインデン系重合体及びその製造方法

発明者: 石曽根 隆, 椎橋 彬, 高嶋 務

権利者: 国立大学法人東京工業大学, J X 日 鉱日石エネルギー株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2012-046994 特開 2011-193362

出願年月日: 2012年3月2日

国内外の別: 国内

取得状況(計1件)

名称: 耐熱性に優れる重合体の製造方法

発明者: 石曽根 隆, 大木 弘之, 加藤 利典

権利者: 国立大学法人東京工業大学, 株式会社クラレ

種類: 特許

番号: 特願 2011-174585 特開 2011-252164

特許第 5362790 号

出願年月日: 2013年9月13日

国内外の別: 国内

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石曽根 隆 (ISHIZONE TAKASHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 60212883

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし