

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23685024

研究課題名(和文) 直交分子設計による超高分子工学：機能性自己組織材料の創製

研究課題名(英文) Supra-Macromolecular Engineering with Orthogonal Molecular Design: Functional Materials with Self-Assembled Macromolecules

研究代表者

大内 誠 (Makoto, Ouchi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90394874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,300,000円

研究成果の概要(和文)：ブロック共重合体の自己組織化を利用した材料開発に向けて、構造因子や機能因子を組み込んだ開始剤やモノマーを設計し、狙いとする高分子鎖を構築する「超高分子工学」を研究した。後に切断可能なブロック共重合体、明確な位置に相補的水素結合サイトを有する超分子ブロック共重合体、環状鎖をベースとするブロック共重合体、交互配列を含むブロック共重合体、つなぎ方が工夫されたブロック共重合体などの合成を通じ、それぞれの自己組織化構造や機能創出を展開した。

研究成果の概要(英文)：My purpose in this research is directed toward development of the concept of "supra macromolecular engineering" where structural and function factors are embedded into initiators and monomers to manipulate self-assembling functions of resultant block copolymers. I actually synthesized the following block copolymers to study the self-assembled structures and functions: cleavable block copolymers, supra block copolymers from well-defined polymers carrying complementary multiple hydrogen-bonding sites, ring-based block copolymers, block copolymers involving alternating sequence segment, block copolymers of unique connections.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 自己組織化 ブロック共重合体 リビング重合 開始剤 モノマー 超分子 相分離

1. 研究開始当初の背景

薬を狙いの場所まで運ぶためのドラッグデリバリーシステム、ナノスケールのパターン形成が要求される電子材料など、ブロックポリマーが形成する自己組織化構造は幅広く応用されており、これら実用例から考えても、ブロックポリマーが機能性材料開発において有用な分子であることは確かである。しかし、重合可能なモノマーの基本構造は限られており、既存モノマーの組合せで、これまでに無い革新的な特性や機能を創出するには限界がある。より高い機能を創発するためには、自己組織化を操るための高分子の緻密な構造制御が必要不可欠と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、精密重合の開始剤や停止剤に対して、構造制御因子と機能発現因子をあらかじめ組み込む直交分子設計を行い、精密重合と生成高分子の自己組織化構造制御を経て、機能性自己組織化材料へと誘導する「超高分子工学」を研究する(図1)。

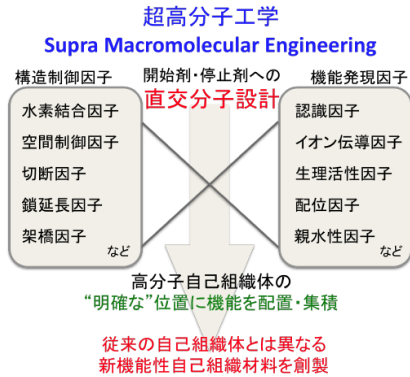


図1 本研究で目指した超高分子工学

3. 研究の方法

(ブロック)ポリマーの合成に対し、機能発現因子や構造制御因子を組み込んだ開始剤や停止剤を設計・構築することで、明確な位置に機能性基を導入し、秩序構造と機能が融合した新しい機能性材料を創成する。

4. 研究成果

4-1. 切断性ブロックコポリマーの構築

切断因子をポリマー内の明確な位置に導入する研究として、酸で分解可能なヘミアセタールエステル結合を接合部に有するブロックコポリマーに関する研究を行った(図2)。この結合がビニルエーテルとカルボン酸を混ぜるだけで生成し、ルイス酸により可逆的に活性化されて精密カチオン重合を開始することに着目し、精密カチオン重合と精密ラジカル重合の組み合わせで、簡便に切断性ブロックコポリマーを合成する手法を確立した。得られたビニルエーテルとメタクリル酸メチルのブロックコポリマーでキャスト膜を作成したところ、自己組織化によるシリンドラー構造を形成していることがわかり、

さらにこの膜を、酸を含むヘキサン溶液に浸すだけで、接合部が切断され筒部が除去でき、規則的細孔構造を構築できる可能性を示した。

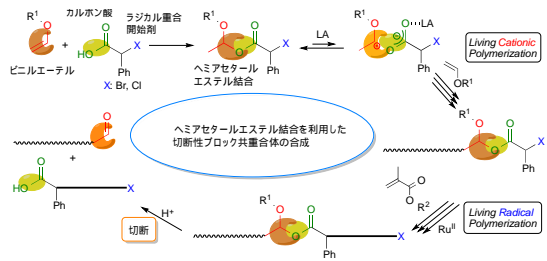


図2 ヘミアセタール結合を用いた切断性ブロックコポリマー

4-2. 多点水素結合を明確な位置に有するポリマーとその超分子化

相補的水素結合部位を有する二種類の二官能性開始剤を設計し、精密ラジカル重合やそこから得られるポリマーの鎖延長化反応を通じて、鎖の中央部位や一定間隔で水素結合因子が導入された様々な高分子を合成した(図3)。さらに、水素結合力のより大きい二官能性開始剤も合成し、同様の高分子を合成した。これら高分子を用いて、X字型やT字型の超分子ブロックポリマーを構築し、その水中自己組織化挙動、超分子型グラフト化などを検討し、新しい自己組織化挙動を見出した。

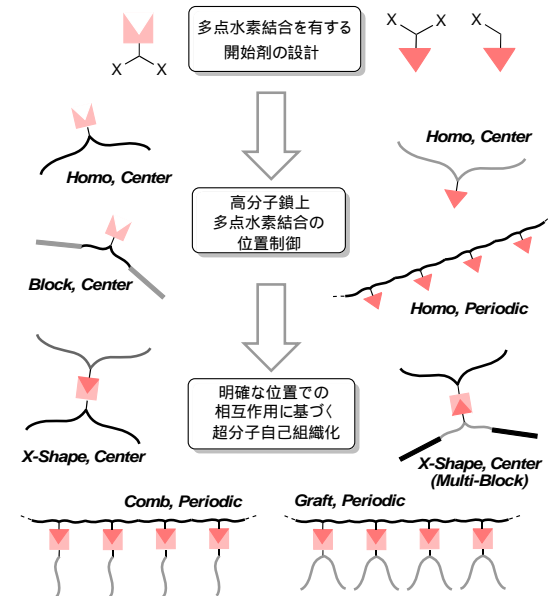


図3 多点水素結合を明確な位置に有するポリマーとその超分子化

4-3. 環拡大リビングカチオン重合

4-1のヘミアセタールエステル結合を活性化する重合系を発展させて、この結合を環状分子に組み込むことで、環拡大リビングカチオン重合を実現した(図4)。これはビニルモノマーの重合で環拡大リビング重合を実現した最初の例である。これをベースとす

るとで、環状ブロックコポリマーや、環状鎖と直鎖から成るおたまじゃくし型ブロックの合成が可能になった。

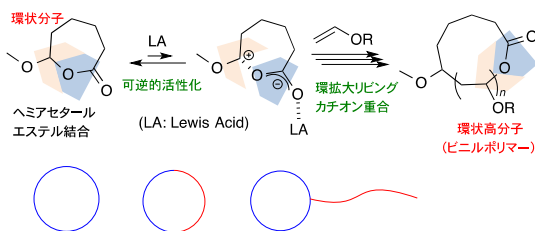


図4 環拡大リビングカチオン重合

4-4. 交互配列を含む自己組織化ブロックコポリマー

リビングラジカル重合開始剤を有する親水性のポリエチレングリコール (PEG) を用い、安定炭素ラジカルを発生できるトリフェニルメチルハライドを有するスチレン型モノマーと、長鎖アルキル鎖を有するマレイミドの交互共重合を制御することで、親水性鎖とラジカル発生サイトを規則的に有する疎水性鎖から成る両親媒性ブロックコポリマーを合成した。このポリマーは水中でミセルを形成し、ラジカル発生を制御することで、ミセルのコアでラジカルを高濃度に集積できることがわかった。

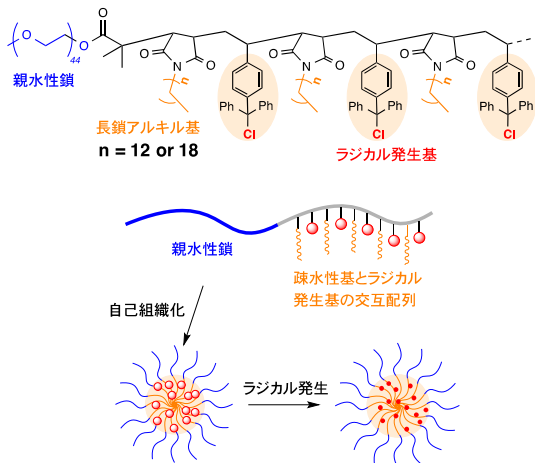


図5 交互配列を含むブロックコポリマー

4-5. つなぎ方を工夫したブロックコポリマー

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリスチレン (PS) のブロックコポリマーは半導体の微細構造形成に有用な自己組織化分子として着目されているが、自己組織化には高分子量が必要であり、微細化へ課題があった。そこで、分子量の小さい両セグメントが多かつながった「マルチブロックコポリマー」、両者を側鎖に有する様々なタイプの「グラフトブロックコポリマー」を合成し、短いセグメント長の PMMA と PS から成る新しいタイプのブロックコポリマーを合成した。

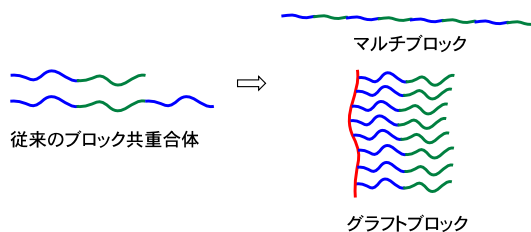


図6 つなぎ方を工夫したブロックコポリマー

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計7件)

Ouchi, M.; Konishi, A.; Takenaka, M.; Sawamoto, M. Consecutive living polymerization from cationic to radical: a straightforward yet versatile methodology for the precision synthesis of "cleavable" block copolymers with a hemiacetal ester junction, *Polym Chem-Uk* **2012**, 3, (8), 2193-2199.
DOI: 10.1039/c2py20211e

Lee, S.-H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Supramolecular X-Shaped Homopolymers and Block Polymers by Midsegment Complementary Hydrogen Bonds: Design of Bifunctional Initiators with Interactive Sites for Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Macromolecules* **2012**, 45, (9), 3702-3710.
DOI: 10.1021/ma300479s

Kammiyada, H.; Konishi, A.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Ring-Expansion Living Cationic Polymerization via Reversible Activation of a Hemiacetal Ester Bond, *Accs Macro Lett* **2013**, 2, (6), 531-534.
DOI: 10.1021/Mz400191t

Lee, S. H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Chain Center-Functionalized Amphiphilic Block Polymers: Complementary Hydrogen Bond Self-Assembly in Aqueous Solution, *J Polym Sci Pol Chem* **2013**, 51, (21), 4498-4504.
DOI: 10.1002/pola.26880

Lee, S. H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Functionalization at the Central Position of Vinyl Polymer Chains: Highly Associable Multipoint Hydrogen Bonds for Complementary Self-Assemblies, *Macromol Rapid Comm* **2014**, 35, (4), 431-436.
DOI: 10.1002/Marc.201300833

Lee, S. H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Chain extension of center-functionalized polystyrene via radical-radical coupling: Periodic introduction of complementary hydrogen bonding interaction site on polymer chain, *Eur Polym J* **2015**, 62, 400-408.

DOI: 10.1016/J.Eurpolymj.2014.08.027

Kammiyada, H.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Ring-Expansion Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers: Optimized Ring Propagation, *Macromol. Symp.* **2015**, 350, 105–116.

DOI: 10.1002/masy.201400044

[学会発表](計9件)

Ouchi, M., Catalytic Precision Radical Polymerization: Development of Highly Active Catalyst and Sequence-Controlled System. KIPS-ESPCI Workshop on Polymer Science 2011 (2011年, 京都府京都市).

大内誠, 結合特異点の設計による高分子鎖精密構築 第61回高分子討論会(2011年, 愛知県名古屋市)

Ouchi, M., Precision Synthesis of Sequence-Controlled Polymer Chains. 日本化学会第93春季年会 (2012年, 滋賀県草津市)

Ouchi, M., Sequence-Controlled Vinyl Polymers via Radical-Mediated Reactions/Polymerizations. European Polymer Federation (EPF 2013) (2013年, イタリアピサ)

Ouchi, M., Sequence-Controlled Vinyl Polymers by Chain Growth Control of Radical Species. 246th ACS National Meeting (2013年, アメリカインディアナ州)

Ouchi, M. Advanced Precision Polymerizations via Design of Bond Singularity: Control of Sequence and Topology. IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (2013年, 兵庫県淡路市)

Ouchi, M. Next-Generation Precision Polymerizations: Precise Control of Position, Sequence, and Topology for Polymer Chains. KIPS-ESPCI 2013 Meeting (2013年, フランスパリ)

大内誠, 特異結合を組み込んだ精密重合: 機能性基の位置・配列制御と鎖形態の制御, 高分子四国講演会 (2014年, 愛媛県松山市)

大内誠, 結合を操って構築する創造性分子鎖: 位置・配列・形態の制御による機能創出, 日本化学会 第95春季年会(2015年, 千葉県船橋市)

[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
<http://living.polym.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大内 誠 (Makoto Ouchi)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90394874

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし