

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：13401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655100

研究課題名(和文) オール・オア・ナッシング型の高分子選択分解反応を用いた全く新規な高分子材料の創製

研究課題名(英文) Preparation and characterization of a new type of polymers using an all or nothing mechanism for the selective complete decomposition of poly(n-hexylisocyanate)

研究代表者

瀬 和則 (Se, Kazunori)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00154633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ポリ(n-ヘキシルイソシアナート)， $-\text{[C(O)N(C}_6\text{H}_{13})\text{]}-$ (PHICと略す)を用いて、「オール・オア・ナッシング型の高分子選択分解反応を用いた全く新規な高分子材料の創製」研究を遂行するのが目的である。

1年目の課題である「PHIC鎖から成る新規な分岐高分子の創製」をほぼ達成でき、2年目の課題である「完全分解性を有する新規な汎用性高分子の創製」もほぼ達成できた。3年目の課題である「PHICの分解による新規なナノ材料の創製」に関する基礎研究部分を達成できたが、薄膜からナノ材料を得ることは、現段階で達成されていない。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present project is to study “preparation and characterization of a new type of polymers using an all or nothing mechanism for the selective complete decomposition of poly(n-hexylisocyanate), $-\text{[C(O)N(C}_6\text{H}_{13})\text{]}-$ (abbreviated as PHIC)”.

“Preparation of a new type of branched polymers composed of PHIC” as the project of the first year was almost succeeded. “Preparation of common polymers having the selective complete decomposition” as the project of the second year was almost succeeded too. “Preparation of a new type of nanomaterials composed of PHIC using the selective complete decomposition” as the project of the third year was succeeded in the fundamental research, however the actual nanomaterials was not prepared at the present time.

研究分野：高分子化学

キーワード：オール・オア・ナッシング機構の分解 高分子の選択分解反応 ポリ(n-ヘキシルイソシアナート) 棒状高分子から成るマクロモノマー 分解反応を用いた新規な分子設計法 グラフト共重合体 ポリ(-メチルスチレン)の解重合 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 分解性高分子：近年、ポリ乳酸で代表される生分解性高分子に関する研究が広範囲に進展している。ところが、その研究目的はプラスチックの廃棄に伴う環境汚染の解消に主眼が置かれており、高分子の「分解性」を積極的に活用して来なかった。言い換えると、高分子の「選択分解性」を分子設計に組み込むことにより、新たな高分子を創製するという試みはなされて来なかった。「選択分解性」という新たな方法論を高分子設計法に追加すれば、従来の高分子合成法では得られなかった特殊構造高分子(引用文献①)を合成でき、ポリマーアロイの研究領域に「規則的な空隙構造の作製」という新たな概念を実現化できる。ボトム・アップ型のナノ材料作製法に新規な手法を提案できる状況に至った。

(2) これまでの研究成果：ポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート) (以下 PHIC と略す) を一成分とするブロック共重合体を合成している際、アルカリ存在下において PHIC が数秒以内で完全分解することを私達は偶然見出した。図 1 に示すように、その分解機構を解明し終えたので(引用文献②)、それらの研究成果を用いて新規な高分子材料の創製を行える状況である。

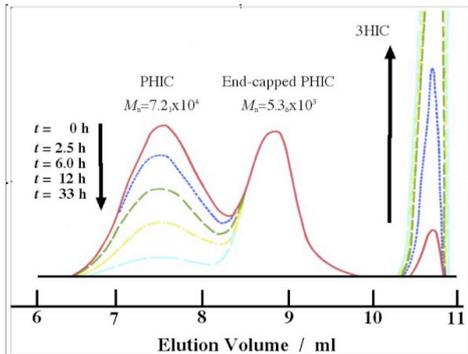


図 1. 末端 NH 基を保護した PHIC と PHIC の分解反応に伴う GPC 溶出曲線

(3) 国内・国外の研究動向：分岐鎖密度が連続的に変化している分岐高分子を今まで合成できなかった。しかし、オール・オア・ナッシング型の選択分解反応により、それが可能になるであろう。又、ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の PHIC ドメインを完全分解・除去することによりポリマーアロイの研究をナノ材料の創製へ発展できる時を迎えた。

2. 研究の目的

(1) ポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート) (PHIC) を用いて、「オール・オア・ナッシング型」の高分子選択分解反応を用いた全く新規な高分子材料の創製」研究を遂行するのが全体の研究目的である。3年計画の中で、初年度の平成 24 年度では、「PHIC 鎖から成る新規な分岐高分子(引用文献③)の創製」を目的に研究を推進する。図 2 に示す様に、まず分岐高分子を合成し、次にそれを分解反応させて目的物を得る。

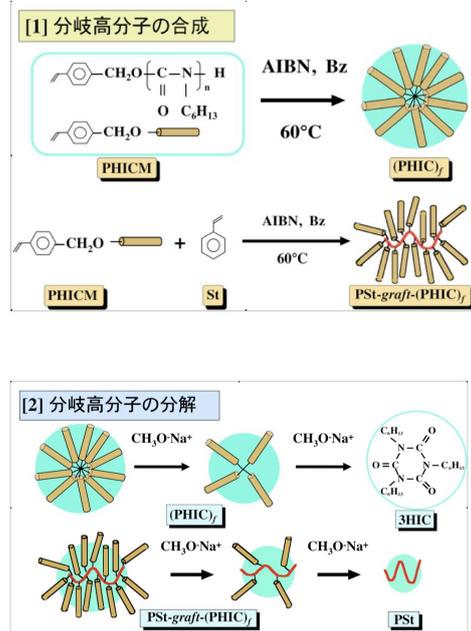


図 2. PHIC 分岐高分子の合成と分解機構

(2) 2年目の平成 25 年度において、「完全分解性を有する新規な汎用性高分子の創製」を目的に研究を推進する。天井温度が低い汎用性高分子であるポリ(α -メチルスチレン) (P α MS と略す) の片末端にハロゲン基を導入して、この高分子を分解性高分子に変換する。PSt-*block*-P α MS ブロック共重合体の P α MS 鎖部分のみを分解性高分子に変換することも試みる。

(3) 3年目の平成 26 年度において、「PHIC の分解によるナノ材料の創製」を目的に研究を行う。分岐高分子の特異構造を解明し、その後図 3 に示す様なブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造(引用文献④)の PHIC 領域を完全分解・除去して規則的な空隙構造体の作製を試みる。

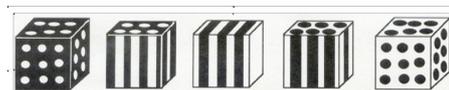


図 3. ミクロ相分離構造の組成依存性

3. 研究の方法

(1) 試料:

n-ブチルイソシアナート (HIC), $N(C_6H_{13})=C=O$ をトルエン中, $-5^\circ C$ においてチタン系開始剤, $(CH_2=CH-(C_6H_4)CH_2-O-Ti(C_2H_5)_2Cl_2)$, によりリビング配位重合させて, 片末端にスチリス基を有する PHIC マクロモノマー (PHICM) (引用文献⑤と⑥), $CH_2=CH-(C_6H_4)-CH_2-O-[C(O)N(C_6H_{13})]_n-H$, を合成した (図 1 を参照)。PHICM を基盤高分子に用いて, 星型高分子やグラフト共重合体を合成した。

(2) 測定:

得られた試料の絶対分子特性化は光散乱光度計 (LS) (Tosoh 社製 LS-8000 と Malvern Instrument 社製 Viscotek 270 とを併用) と RI 検出器 (Tosoh 社製 RI-8010) と UV 検出器 (Tosoh 社製 UV-8011) を併用した GPC (Tosoh 社製 Model CCPD) 測定で行った。THF を溶媒に用い, 4 本の高分解能カラムを用いた。

(3) 解析法:

AB 型 2 成分ブロック共重合体は分子量分布以外に, 組成分布を持つ。そのため, 光散乱測定から求められる分子量は見かけの分子量 M_{app} である。真の分子量 M_w を求めるには特別な解析が必要である。(引用文献⑦と⑧)

GPC 溶出曲線の *i* 番目の溶出位置における RI からの応答量 H_i^{RI} と LS からの応答量 H_i^{LS} は下記の様に表される。

$$H_i^{RI} = k_{RI} (dn/dc)_i C_i \quad (1)$$

$$H_i^{LS} = k_{LS} [(dn/dc)_i]^2 M_i C_i \quad (2)$$

ここで, 溶出曲線の *i* 番目の分子量を M_i とおき, その屈折率増分を $(dn/dc)_i$ と, 濃度を C_i とおいている。(2)式/[(1)式]²より M_i を

$$M_i = [k_{RI}^2 H_i^{LS}] / [k_{LS} (H_i^{RI})^2] C_i \quad (3)$$

求めて, 数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w を決定した。

PSt と PHIC から成るグラフト共重合体の RI 応答量 $H_i^{RI, graft}$ と UV 応答量 $H_i^{UV, graft}$ は下記の様に表されるので,

$$H_i^{RI, graft} = k_{RI}^{PSt} C_i^{PSt} + k_{RI}^{PHIC} C_i^{PHIC} \quad (4)$$

$$H_i^{UV, graft} = k_{UV}^{PSt} C_i^{PSt} + k_{UV}^{PHIC} C_i^{PHIC} \quad (5)$$

組成分布 w_i^{PHIC} を下記より決定した。

$$w_i^{PHIC} = [k_{UV}^{PSt} H_i^{RI, graft} - k_{RI}^{PSt} H_i^{UV, graft}] / [(k_{UV}^{PSt} - k_{UV}^{PHIC}) H_i^{RI, graft} + (k_{RI}^{PHIC} - k_{RI}^{PSt}) H_i^{UV, graft}]$$

4. 研究成果

(1) 初年度/平成 24 年度; PHIC 鎖から成る新規な分岐高分子の創製:

一つ目の具体的成果として, 「PHIC の腕鎖数が異なる一連の星型高分子を合成する」ことに成功した。(引用文献⑨と⑩) まず, 片末端にスチリル基を有する PHIC マクロモノマーを合成して, それをラジカル重合させて, 腕鎖数が 9.6 本程度の星型高分子を合成した。図 4 に示す様に, その PHIC 腕鎖数をナトリウム・アルコキシドにより順次分解させて, 腕鎖数が 9.6 本から 0 本まで減少した一連の星型高分子を合成した。得られた一連の試料の絶対分子量を測定して, それらの特異構造を解明し, 更に腕鎖数分布を決定した。(引用文献⑧)

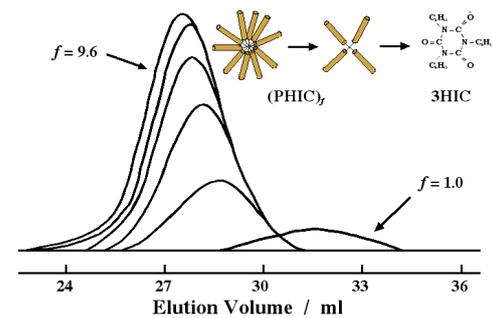


図 4. 星型高分子 (PHIC)_f の分解結果

二つ目の具体的成果として, 「PHIC のグラフト鎖数が異なる一連のグラフト共重合体 (文献番号⑨) を合成する」ことに成功した。まず, PHIC マクロモノマーとスチレンモノマーとをラジカル共重合させて, グラフト鎖数が 15.7 本の PSt-graft-(PHIC)_{15.7} グラフト共重合体を合成した。図 5 に示す様に, その PHIC グラフト鎖を順次分解させて, 主鎖 PSt の分子量は同じで PHIC グラフト鎖数が 15.7 本から 0 本まで減少した一連のグラフト共重合体を合成した。得られた試料の分子量と組成分布を決定し, それらの特異構造を解明し, 更にグラフト鎖数分布も決

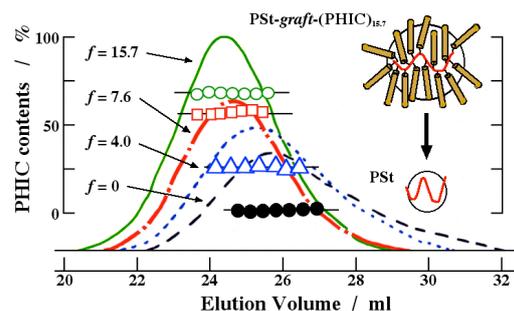


図 5. グラフト共重合体 (PSt-graft-(PHIC)_f) の分解結果

定した。この様に、今までの合成法では得られなかった2種類の「PHIC鎖から成る分岐高分子の創製」を世界で初めて行った。更に「選択分解反応を組み込んだ新規な分子設計法」の実証とその有用性も示した。

(2) 2年目/平成25年度;完全分解性を有する新規な汎用性高分子の創製:

一つ目の研究成果として、 α -メチルスチレンを高真空下のリビングアニオン重合(引用文献⑨と⑩)により重合して、その成長末端を Br_2 で停止させて「片末端にヨウ素を付加したポリ(α -メチルスチレン)(以下 $\text{P}\alpha\text{MS-Br}$ と略す)の合成」に成功した。合成結果をTable 1に示す。図6に示す様に、 $\text{P}\alpha\text{MS-Br}$ の Br 末端基をナトリウム・アルコキシドにより引き抜くと、その構造が一種のリビング状態になるため、 $\text{P}\alpha\text{MS}$ の解重合が優先的に進行する。この分解機構を利用して「オール・オア・ナッシング型の高分子選択分解反応」が進行した。ところが、図7に示す様にその分解速度はPHICのそれに比べて 10^4 倍程度遅かった。そこで、もっと強い塩基である tert -ブチルリチウムを用いて分解反応を行ったところ、分解速度は速くなった。しかし、 tert -ブチルリチウムは空気中に含まれる水分により自らが分解されるため、 $\text{P}\alpha\text{MS-Br}$ の分解反応を真空中で行わざるを得なかった。

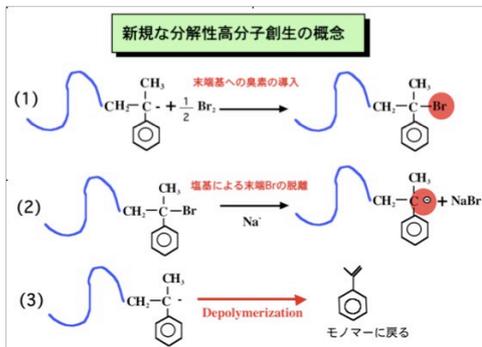


図6. $\text{P}\alpha\text{MS-Br}$ の分解機構

Table 1. Preparation of $\text{P}\alpha\text{MS-Br}$, $\text{P}\alpha\text{MS-I}$ and $\text{PIs-block-P}\alpha\text{MS-I}$.

Polymers	$10^{-4}M_n$	$10^{-4}M_w$	M_w/M_n	f
$\text{P}\alpha\text{MS-Br}$	2.83	3.14	1.08	1.00
$\text{P}\alpha\text{MS-Br}$	7.09	7.44	1.05	0.95
$\text{P}\alpha\text{MS-I}$	8.01	8.33	1.04	0.98
$\text{PIs-}b\text{-P}\alpha\text{MS-I}$	2.65- b -2.63	1.05	1.00	

f : Coupling ratio of Br or I to the $\text{P}\alpha\text{MS}$.

この弱点を克服するため、二つ目の研究成果として、臭素よりも引き抜き反応性が高いヨウ素を片末端に付加した $\text{P}\alpha\text{MS-I}$ を合成した。その合成結果もTable 1に示す。この高分子の I 末端基をナトリウム・アルコキシドや tert -ブチルリチウムにより引き抜き、「オール・オア・ナッシング型の高分子選択分解反応」を行った。分解速度定数に及ぼす塩基種の違いや塩基濃度依存性より、汎用性高分子である $\text{P}\alpha\text{MS}$ の分解挙動を解明した。

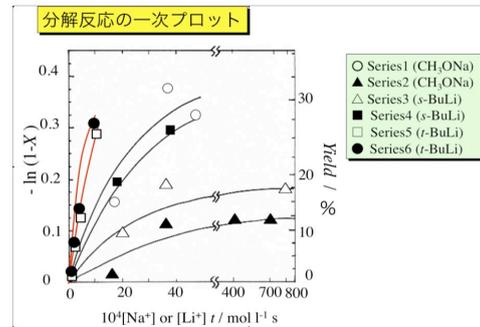


図7. 異なるアルカリ種による $\text{P}\alpha\text{MS-Br}$ の分解挙動

三つ目の研究成果として、ポリイソブレン(以下 PIs と略す)と $\text{P}\alpha\text{MS}$ とのブロック共重合体の片末端にヨウ素を付加した $\text{PIs-block-P}\alpha\text{MS-I}$ を合成した。合成結果をTable 1に示している。この高分子の $\text{P}\alpha\text{MS-I}$ ブロック部分を選択分解させたところ、図8に示す様に、 $\text{P}\alpha\text{MS}$ 鎖を分解できなかった。 PSt 鎖の存在が何らかの阻害因子として作用していると予測できるが、現段階では明確に解明できていない。異なる分解条件の探索も含めて、今後の課題である。

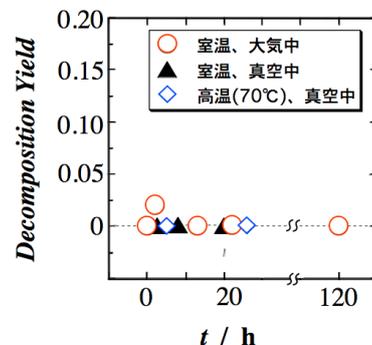


図8. $\text{PIs-block-P}\alpha\text{MS-I}$ の分解挙動

(3) 3年目/平成26年度;PHICの分解によるナノ材料の創製:

一つ目の研究成果として、PHIC腕鎖数やPHICグラフト鎖数が多い(PHIC) f 星

型高分子や (PSt)-*graft*-(PHIC)_f グラフト共重合体を合成した。1年目の研究成果を用いて、腕鎖数とグラフト鎖数をそれぞれ2倍程度増加させることに成功した。得られた分岐高分子(星型高分子とグラフト共重合体)のPHIC鎖を逐次分解させて、腕鎖数やグラフト鎖数のみが異なる一連の分岐高分子を合成することに成功した。

二つ目の研究成果として、一連の分岐高分子の特殊構造を解明した。分岐高分子の回転半径 $\langle S^2 \rangle_{\text{branch}}$ を測定し、同じ分子量の線状PHICの回転半径 $\langle S^2 \rangle_{\text{linear}}$ との比で定義される g 値 ($= \langle S^2 \rangle_{\text{branch}} / \langle S^2 \rangle_{\text{linear}}$) (引用文献④と⑨) を決定し、 g 値に及ぼすPHIC分岐鎖数依存性を世界で初めて決定した。図9に示す様に、実験的に得られた「 g 値の分岐鎖数依存性」を理論的なそれと比較して、棒状高分子であるPHICを分岐鎖に有する本試料の特異構造」を解明した。

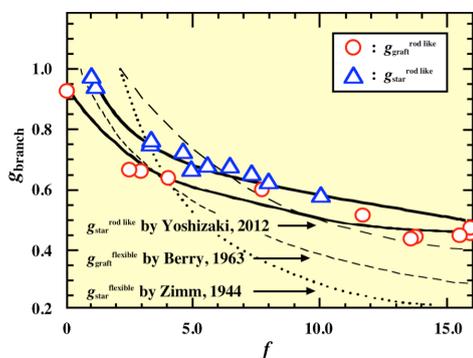


図9. PHICを分岐鎖に有する分岐高分子の特異構造の解明

三つ目の研究成果として、マイクロ相分離構造を形成しているグラフト共重合体のPHIC領域のみを選択分解させることを試みた。例えば、図10に示す様なハニカム構造の中空部分をPHIC鎖から成るドメイン領域として形成させ、そのドメインをアルカリにより選択・分解・除去して、ナノ構造体を創製する計画であった。

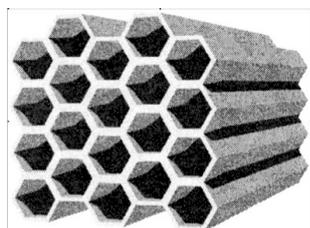


図10. ハニカム構造の模式図

ところが、不溶状態である固体が直接化学反応できるのか否かという、根源的問題に直面した。そのため、固体中のPHIC領域を選択的に分解・溶解・脱離させることが出来ず、薄膜から直接ナノ材料を得ることに現段階で成功しなかった。

(4) 平成24年-平成26年のまとめ

3年間を通じて、PHICを用いて「オール・オア・ナッシング型の高分子選択分解反応を用いた全く新規な高分子材料の創製」研究を遂行するのが全体構想であった。1年目の課題である「PHIC鎖から成る新規な分岐高分子の創製」をほぼ達成でき、2年目の課題である「完全分解生を有する新規な汎用性高分子の創製」もほぼ達成できた。

図11に示す様に、屈曲性高分子と棒状高分子の組み合わせにより、分岐高分子は6つに分類される。分類番号①と③に関して、実験と理論的取り扱いの両分野における研究が既に行われてきた。今回私達は分類番号②と④に関して、3年目・前半の課題として実験結果を提示でき、その定性的解釈に成功した。私達の成果を元にして、定量的な理論的取り扱いが今後遂行されることを期待する。分類番号⑤と⑥の分岐高分子に関して、合成研究と理論研究は全く行われていない。将来の課題であることが認識された。

3年目・後半の課題である「PHICの分解による新規なナノ材料の創製」に関する基礎研究部分を達成できたが、薄膜からナノ材料を直接得ることは、現段階で達成されていない。

		分岐ブロック共重合体の分類		
		条件: 各分岐高分子の分子量が同じで、分岐鎖数が5本である。		
		A main chain		
		Nothing	Flexible	Rod like
Branches	Flexible	① Star polymer flexible polymers 合成実験 / g値 / 理論	③ Graft copolymer flexible polymers flexible polymer 合成実験 / g値 / 理論	⑤ Graft copolymer flexible polymers rod like polymer No / No / No
	Rod like	② Star polymer rod like polymers 合成実験 / g値 / 理論	④ Graft copolymer rod like polymers flexible polymer 合成実験 / g値 / No	⑥ Graft copolymer rod like polymers rod like polymer No / No / No

図11. 分岐ブロック共重合体の全体像

<引用文献>

- ① Se, K. *Prog Polym Sci*, 2003, **28**, 583-618.
- ② Se, K.; Iwata, T. *J Poly Sci, Part A Poly Chem Ed*, 2011, **49**, 3939-3950.
- ③ 瀬 和則. *高分子論文集*, 2012, **69**, 185-

197.

- ④ Se. K.; Hayashino, Y. *Macromolecules*, 2007, **40**, 429-437.
- ⑤ Se. K.; Aoyama, K.; Aoyama, J.; Donkai, M. *Macromolecules*, 2003, **36**, 5878-5881.
- ⑥ Se. K.; Suzuki, M. *Polymer*, 2010, **51**, 4760-4768.
- ⑦ Se. K.; Sakakibara, T.; Ogawa, E. *Polymer*, 2002, **43**, 5447-5453.
- ⑧ Se. K.; Yoshizawa, A. *Polymer*, 2009, **50**, 5200-5204.
- ⑨ Se. K.; Aomaya, K. *Polymer*, 2004, **45**, 79-85.
- ⑩ Se. K.; Inoue, N.; Yamashita, M. *Polymer*, 2005, **46**, 9753-9761.

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)

[学会発表] (計9件)

- ① 植野裕太, 瀬 和則, ポリスチレン/ポリイソプレン高分子ブレンドにおける χ パラメータの評価, 第63回高分子学会北陸支部研究発表会, 2014年11月20日, 富山大学
- ② 大西 真彰, 天谷 史郎, 山崎 鉄平, 瀬 和則, マクロモノマーを用いたアニオンリビング重合による (Polystyrene)_n-star-(Polyisoprene)_m ヘテロアーム星型共重合体の合成と分子特性, 平成25年度高分子学会北陸支部若手研究会, 2013年11月15日, 長岡技術科学大学,
- ③ 中居 慎吾, 瀬 和則, ポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート)から成る一連の分岐高分子の, 分解反応を用いた合成と構造, 第62回高分子学会北陸支部研究発表講演会, 2013年11月16日, 長岡技術科学大学
- ④ 天谷 史郎, 山崎 鉄平, 瀬 和則, マクロモノマーを用いたアニオンリビング重合による (A)_n-star-(B)_m ヘテロアーム星型共重合体の合成と分子特性, 第62回高分子学討論会, 2013年9月12日, 金沢大学
- ⑤ 中居 慎吾, 瀬 和則, 棒状高分子であるポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート)から成る一連の分岐高分子の分解反応を用いた合成と構造, 第62回高分子学討論会, 2013年9月12日, 金沢大学

- ⑥ 天谷 史郎, 瀬 和則, マクロモノマ

ーを用いたアニオンリビング重合による (A)_n-star-(B)_m ヘテロアーム星型共重合体の合成と分子特性, 第62回高分子学会, 2013年5月29日, 京都国際会議場

- ⑦ 中居 慎吾, 瀬 和則, グラフト鎖数が異なるポリスチレン-graft-ポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート)グラフト共重合体の分解反応を用いた合成と構造, 第62回高分子学会, 2013年5月29日, 京都国際会議場
- ⑧ 中居 慎吾, 瀬 和則, 第61回高分子学会北陸支部研究発表会, グラフト鎖数が異なる一連のグラフト共重合体の分解反応を用いた合成と精密分子特性化, 2012年11月17日, 福井大学

- ⑨ 天谷 史郎, 瀬 和則, 平成24年度北陸地区高分子若手研究会, アニオンリビング重合による (A)_n-star-(B)_m 型星型ブロック共重合体の合成とモルフォロジー, 2012年11月16日, 福井, スカットランド九頭竜

[図書] (計2件)

- ① 瀬 和則 他3名, 技術情報協会, ナノポリマーアロイの構造形成メカニズムとその制御 (No. 306215) 第2章. ナノポリマーアロイの構造形成メカニズムとその制御 (単独執筆), 2014, p. 53-102.
- ② 瀬 和則 他5名, 技術情報協会, ポリマーアロイにおける構造の制御技術と配合設計指針 4章 ポリマーアロイの制御と新規高分子の創製 (単独執筆), 2013, p. 156-204.

[その他]

ホームページ等
福井大学・工学部・材料開発工学科・高分子化学研究室
<http://matse.u-fukui.ac.jp/labo/labo07.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬 和則 (SE, Kazunori)
福井大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 00154633