

Title	Design, Precision Synthesis, and Properties of Star-Shaped Polymers and Block Copolymers for Stimuli-Responsive Surface
Author(s)	吉崎, 友哉
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/56054
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (吉崎 友哉)

論文題名

Design, Precision Synthesis, and Properties of Star-Shaped Polymers and
Block Copolymers for Stimuli-Responsive Surface
(刺激応答性表面創製に向けた星型ポリマーおよびブロック
コポリマーの設計, 精密合成, および機能)

論文内容の要旨

わずかな刺激に応答して濡れ性が大きく変化する表面は次世代材料として注目されている。このような表面を創製するためには刺激応答性ポリマーを用いることが設計指針のひとつである。例えば、カチオン重合で合成可能な機能性ビニルエーテル (VE) やヒドロキシシチレンなどのポリマーは溶液中で高感度な刺激応答性挙動を示す有力な候補として挙げられる。しかし、それらのホモポリマーでは水に対する溶解性の高さ、加えてVEでは低いガラス転移温度 (T_g) が原因で刺激応答性表面としての利用が困難であった。そのため、耐久性のある新規な刺激応答性表面を構築するには疎水性かつ T_g の高いポリマーと組み合わせる設計が必要である。本研究では、ポリマーの T_g が高く疎水性であるスチレン誘導体からなるフィルム形成セグメントと、種々の刺激応答性ポリマーを組み合わせた星型ポリマーおよびブロックコポリマーの精密合成を検討した。さらに得られたポリマーの一次構造が表面特性に及ぼす影響について検討し、フィルム表面における刺激応答性制御を目指した。

本論文の第 I 部では、星型ポリマーによる刺激応答性表面構築の構築を目指した。まず、フィルム形成セグメントとして用いる *p*-メトキシシチレン (pMOS) の星型ポリマーの合成を検討した。pMOS のリビング重合に有効な $\text{EtAlCl}_2/\text{SnCl}_4$ 開始剤系を用い、弱いルイス塩基存在下、様々な架橋剤の検討を行ったところ、pMOS と同程度の反応性のジビニル化合物を用いると高収率で星型ポリマーが合成できることがわかった。さらに架橋剤の添加量やポリマー濃度などを詳細に検討し、わずか数分という超高速で定量的に分子量分布の狭い星型ポリマーを得る条件を見出すことができた。次に、この高速かつ高選択的な星型ポリマーの合成法を用い、pH 応答性セグメントを有する種々の機能性星型ポリマーの定量的精密合成を可能にした。ここでは、側鎖の加水分解によって pH 応答性基を有する *p*-ヒドロキシシチレン (HOSi) に変換可能な *p*-tert-ブトキシシチレン (tBOS) を用いた。まず、tBOS のホモポリマーを枝に持つ星型ポリマー、poly(pMOS) と poly(tBOS) からなるブロックアーム星型ポリマー、ヘテロアーム星型ポリマーの定量的な合成の条件を検討した。さらに得られた星型ポリマー中の tBOS ユニットの加水分解により HOSi ユニットに変換したポリマーのフィルムの表面の濡れ性を評価したところ、中性水で処理すると疎水性を示したが、塩基性水溶液で処理すると親水性に変化した。興味深いことに、この pH に応答した濡れ性変化の度合いは星型ポリマー中の HOSi セグメントの導入位置に大きく依存しており、星型ポリマーの構造設計によるフィルム表面の刺激応答性の制御が可能であることが示された。

第 II 部では様々な刺激応答性 VE を用いてスチレン誘導体の tBOS とのブロック共重合を検討し、刺激応答性表面の構築を目指した。一般に VE のカチオン重合反応性はスチレン誘導体と比較して非常に高く、同一条件でのブロック共重合は困難である。実際に、オキシエチレン基含有 VE (OEVE) の重合に tBOS のリビング重合に有効な SnCl_4 触媒を用いたところ副反応が頻発した。そこで OEVE と tBOS のブロック共重合において、各段階でモノマーのリビング重合に適した触媒系を設計した。すなわち、低温条件下、第一モノマーの OEVE の重合には TiCl_4 触媒を用い、第二モノマーの tBOS 添加直後に SnCl_4 触媒を添加することで、構造の制御されたブロックコポリマーが得られるようになった。生成したブロックコポリマーのフィルム表面は、昇温によってある温度域で親水性から疎水性に急激に変化した。このように、

水中でのpoly(OEVE) ホモポリマーの挙動、すなわち、低温では溶解、昇温とともに不溶となる LCST (Lower Critical Solution Temperature) 型の温度応答性が顕著にフィルム表面で発現した。また、ポリマーフィルムの作成条件がフィルムの表面特性に大きく影響を与えており、表面にMOVEセグメントが偏析しやすい条件で作成したフィルムは非常に狭い温度幅で可逆的な濡れ性変化を起こした。さらに二種類のOEVEを用いることで、濡れ性が変化する温度の自在な設計が可能であった。最後に、新しいタイプの刺激応答性表面の構築を目指し、側鎖にイミダゾリウム塩構造を持つVEとtBOSからなるブロックコポリマーの合成を検討した。イミダゾリウム塩構造を有するVEのホモポリマーの溶解特性は対アニオンの種類に大きく依存し、対アニオンが BF_4^- のポリマーは水中でUCST (Upper Critical Solution Temperature) 型の温度応答性を示す。この性質に着目して、調整したブロックコポリマーのフィルムを種々の塩水溶液に浸漬させたところ、フィルム表面でアニオン交換が定量的に起こり、濡れ性が大きく変化した。特に、対アニオンが BF_4^- のフィルム表面は昇温によって疎水性から親水性に変化するUCST型の濡れ性変化を示した。一方、グラジエント型コポリマーのフィルム表面の濡れ性にはフィルム形成セグメントであるtBOSセグメントの影響が現れた。つまり共重合体のシーケンスがフィルム表面特性に大きく影響することが明らかとなった。

以上のように本論文では、刺激応答性基セグメントおよびフィルム形成セグメントを有する、星型ポリマーおよびブロックコポリマーの精密合成を達成し、ポリマーの一次構造がフィルム表面の刺激応答性に大きく影響することを見出した。このような知見は、より高度かつ複雑な刺激応答性表面の構築を目的とした高分子設計指針の確立に貢献できると期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (吉 崎 友 哉)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 青 島 貞 人
	副 査	教 授 井 上 正 志
	副 査	教 授 山 口 浩 靖
	副 査	准教授 金 岡 鐘 局

論文審査の結果の要旨

近年、次世代用材料として、わずかな刺激に応答して濡れ性が変化する高分子表面が求められている。本研究ではこのような材料を創製するために、刺激応答性ポリマーを用い、疎水性でガラス転移温度の高いポリマーと組み合わせた材料を新たに設計・合成した。具体的にはリビングカチオン重合を検討し、スチレン誘導体からなるフィルム形成セグメントと種々の刺激応答性ポリマーを組み合わせた、星型およびブロックコポリマーの精密合成を行った。さらに、得られたポリマーの一次構造が表面特性に及ぼす影響についても詳細に検討した。

まず、星型ポリマーによる刺激応答性表面構築に向け、フィルム形成セグメントとして用いるスチレン誘導体の星型ポリマー合成を検討した。モデル反応の結果見いだした、最適なジビニル化合物を用いて反応を行うと、高収率で星型ポリマーが合成できることがわかった。さらに、重合溶媒、架橋剤の添加量、ポリマー濃度などを詳細に検討し、わずか数分の超高速で定量的に分子量分布の狭い星型ポリマーが得られることをはじめて見いだした。また、pH 応答用に新たに設計した星型ポリマーフィルムの表面の濡れ性を評価したところ、中性では疎水性を示したが、塩基性では親水性に変化した。興味深いことに、この pH 応答セグメントの導入位置が重要なことが明らかになり、星型ポリマーの構造設計による刺激応答性の制御が可能になった。

次に、様々な刺激応答性ビニルエーテルを用いてスチレン誘導体とのブロック共重合を検討し、刺激応答性表面構築を検討した。一般にビニルエーテルのカチオン重合性はスチレン誘導体と比較して非常に高く、同一条件でのブロック共重合は困難である。そこで本研究では新しい二段階での重合法を開拓し、構造の制御されたブロックコポリマーを合成した。生成したブロックコポリマーのフィルム表面は、高感度な温度応答性を示すようになった。また、新しいタイプの刺激応答性表面の構築を目指し、側鎖にイミダゾリウム塩セグメントを持つブロックコポリマーの合成も検討した。得られたブロックコポリマーのフィルムを種々の塩水溶液に浸漬させたところ、フィルム表面でアニオン交換が起こり、濡れ性が大きく変化することがわかった。

以上のように本論文では、リビングカチオン重合をモデル反応から詳細に検討することにより、刺激応答性およびフィルム形成セグメントを有する星型・ブロックコポリマーの精密合成を達成し、ポリマーの一次構造がフィルム表面の刺激応答性に大きく影響することを見出している。このような知見は、より高度かつ複雑な刺激応答性表面の構築だけでなく、一般的な高分子設計法としても非常に有用と考えられる。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。

