OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Block and Alternating Polyelectrolytes with Ionic Liquid-Type Moieties: Precise Synthesis and Characteristic Thermosensitive Behavior
Author(s)	横田, 大地
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72675
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　横田　大地　）	
論文題名	Block and Alternating Polyelectrolytes with Ionic Liquid-Type Moieties: Precise Synthesis and Characteristic Thermosensitive Behavior (イオン液体型構造を側鎖に有するブロック及び交互型高分子電解質：精密合成と特徴的な温度応答挙動)

論文内容の要旨

外部刺激に応答して性質や構造が変化する刺激応答性ポリマーの精密合成は、インテリジェント材料としての応用が期待できるため、学術面及び工業面から注目されている。特に、温度応答性ポリマーは特別な操作や添加物を必要とせず、温度変化によって溶媒への溶解性を変化させることから、古くから盛んに研究が行われてきた。ただ現状では、産業用や医療材料として検討されているのは、低温では水に可溶で、ある温度以上で不溶となるLCST (Lower Critical Solution Temperature) 型温度応答性を示すポリマーがほとんどである。一方、反対に高温では水に可溶で、低温で不溶となるUCST (Upper Critical Solution Temperature) 型温度応答挙動を示すポリマーの精密合成や溶解挙動に関する検討例は非常に少ない。そこで本論文では、リビングカチオン重合を用いたシーケンス制御及び側鎖構造等のポリマー構造設計に基づき、UCST型温度応答性コポリマーの精密合成を検討した。さらに、得られたコポリマーの一次構造が溶解挙動または温度応答性に及ぼす影響について詳細に検討し、新規機能性の発現を目指した。

第一部では、水中でUCST型相分離挙動を示すイオン液体型セグメント（$[Me_2Im][BF_4]$）とイソブチルビニルエーテル（IBVE）との両親媒性ジブロックコポリマーの精密合成を検討した。合成は、前駆体コポリマーの重合、イミダゾールとの高分子反応、対アニオン交換の三段階で行った。前駆体コポリマーのカチオン重合を$Et_{1.5}AlCl_{1.5}/SnCl_4$開始剤系を用い、0 °C、弱いルイス塩基ならびにプロトントラップ剤の存在下で行うと、副反応のほとんど発生しない制御された重合が進行した。その後の高分子反応により得られたイオン液体型ジブロックコポリマーは、1 wt%以下の水溶液中で温度応答性物理ゲル化挙動を示した。興味深いことに、イオン液体型セグメントの鎖長が800量体と長い場合は、0.2 wt%という超低濃度水溶液中で物理ゲル化することがわかった。

続いて、イオン液体型構造や疎水性ユニットの置換基構造が物理ゲル化挙動に及ぼす影響を調べた。例えば、対アニオンとして親水性の高いCl^-を有するジブロックコポリマーは、最低0.2 wt%水溶液中で物理ゲル化し、温度応答性を示さなかった。一方、疎水性アニオンのSbF_6^-を有するコポリマーは、水に不溶であるためにゲル化しなかった。よって、イオン液体型セグメントの水に対する溶解性が、本系の物理ゲル化挙動に大きく影響することがわかった。また、異なる疎水性相互作用を示す長鎖アルキル鎖や芳香環を疎水性セグメントとして有すると、IBVEでは物理ゲル化しない1200量体という比較的長いイオン液体型セグメントを有するコポリマーも低濃度水溶液中でゲル化した。すなわち、疎水性セグメントとイオン液体型セグメントの疎水/親水のバランスがゲル化挙動に影響することも明らかとなった。

第二部では、さらにシーケンスの影響を調べるため、UCST型温度応答性イオン液体型ユニットと共役アルデヒド（Ald）との交互コポリマーの精密合成を検討した。前駆体コポリマーの合成は、$EtSO_3H/GaCl_3$開始剤系を用いて行った。共重合に用いるAldの反応性を適切に選択することが、制御された前駆体交互コポリマーの合成において重要であった。さらに、比較的反応性の低いAldを用い、モノマー仕込み比を適切に設計することで、Ald導入率の異なるコポリマーを選択的に精密合成することができた。また、高分子反応によって定量的にイミダゾリウム構造を導入したイオン液体型交互コポリマーは、水中で非常に鋭敏なUCST型相分離挙動を示した。興味深いことに、この交互コポリマーはアセトン中において、有機溶媒中では珍しいLCST型相分離挙動を示すことがわかった。同一のポリマーが水中でUCST型相分離挙動、有機溶媒中でLCST型相分離挙動を示す例は本系が初めてである。さらに、これら交互コポリマーは酸性条件下で、主鎖に組み込まれたアセタール構造の開裂に伴い低分子量体まで完全に加水分解された。

本研究では、ポリマー構造の設計に基づき、新しい温度応答性コポリマーの精密合成を達成した。これらの知見は、温度応答性ポリマーのインテリジェント材料としてのさらなる展開に貢献するだけでなく、今後の刺激応答性ポリマーの新規機能性発現に向けた構造設計の指針になると期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　横田 大地　）	
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授	青島 貞人
	副査　教授	山口 浩靖
	副査　教授	橋爪 章仁

論文審査の結果の要旨

近年、外部刺激に応答して性質や構造が変化する刺激応答性ポリマー、特に温度応答性ポリマーの精密合成は、インテリジェント材料としての応用が期待できるため、学術面及び工業面から非常に注目されている。これまで産業用や医療材料として主に検討されているのは、低温で水に可溶、ある温度以上で不溶となる LCST 型の温度応答性を示すポリマーがほとんどで、逆に高温で水に可溶、低温で不溶となる UCST 型温度応答挙動を示すポリマーの精密合成や溶解挙動に関する検討例は極めて少ない。そこで本論文では、リビングカチオン重合を用いたシークエンス制御及び側鎖構造等のポリマー構造設計を基に、UCST 型温度応答性コポリマーの精密合成を検討している。さらに、得られたブロックや交互共重合体の一次構造が溶解・物理ゲル化挙動または温度応答性・選択的分解性に及ぼす影響について検討し、新規機能性の発現を目指した。

第一部では、水中で UCST 型相分離挙動を示すイオン液体型セグメントとイソブチルビニルエーテルとの両親媒性ジブロックコポリマーの精密合成を検討している。前駆体コポリマーのカチオン重合の制御が重要であり、$Et_{1.5}AlCl_{1.5}/SnCl_4$ 開始剤系を用い、0 °C、弱いルイス塩基ならびにプロトントラップ剤の存在下で、副反応がほとんど存在しない制御重合が進行した。その後の高分子反応により得られたイオン液体型ジブロックコポリマーは、1 wt%以下の水溶液中で温度応答性物理ゲル化挙動を示した。興味深いことに、イオン液体型セグメントの鎖長が 800 量体の場合、0.2 wt%の超低濃度水溶液中で物理ゲル化することも見いだした。また、イオン液体型側鎖や疎水性ユニットの置換基構造が物理ゲル化挙動に及ぼす影響も系統的に検討している。

第二部では、UCST 型温度応答性(イオン液体型)ユニットと共役アルデヒドとの酸分解型交互コポリマーの精密合成を検討している。共重合に用いる共役アルデヒドの反応性を適切に選択することが、制御された前駆体交互コポリマーの合成において重要であった。得られたイオン液体型交互コポリマーは、水中で非常に鋭敏な UCST 型相分離挙動を示した。さらに驚くことに、この交互コポリマーがアセトン中において、有機溶媒中では珍しい LCST 型相分離挙動を示すことを見いだした。同一のポリマーが水中で UCST 型相分離挙動、有機溶媒中で LCST 型相分離挙動を示す例は本系が初めてである。また、これら交互コポリマーは酸性条件下で、主鎖に組み込まれたアセタール構造の開裂に伴い低分子量体まで完全に加水分解された。

本研究では、ポリマーの側鎖構造やシークエンスの設計に基づき、新規機能を有する温度応答性コポリマーの精密合成を達成している。これらの知見は温度応答性ポリマーのインテリジェント材料としての展開に貢献するだけでなく、今後の新規刺激応答性ポリマーへ向けた構造設計の指針になると期待される。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。