

自然調和型新規刺激応答性高分子材料の 精密合成とその表面評価

九州大学大学院工学研究院 織田 ゆかり

【緒言】 水中で pH や温度などのわずかな外部刺激に応答して性質を変化させる刺激応答性高分子は、機能性材料として広く注目を集めている。その機能制御のためには緻密な分子設計と精密合成が必要不可欠であり、分子量分布が狭いほど高感度な応答挙動を示す。一方、低環境負荷型の材料開発や生体関連材料を含む幅広い分野への展開を鑑みると、これら機能性高分子に簡便かつ完全な分解性を付加することが強く求められる。しかし、刺激応答性と分解性の両方を発現する分子設計は未だごくわずかに限られており、特に、高感度な刺激応答性と低分子量体までの完全な分解性を両立した系の報告例はほとんどない。本研究では、制御カチオン重合により、高度に構造制御された、高感度な刺激応答性と完全な分解性の両方を併せ持つ新規刺激応答性高分子の精密合成を検討し、従来なかった自然調和型の新規刺激応答性高分子の開発を目的とした(図 1)。

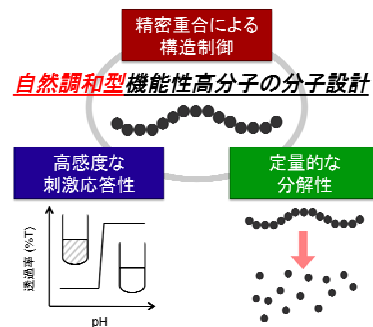


図 1 本研究課題の目的

【実験】 重合は、乾燥窒素雰囲気下、300 °C以上で 10 分間加熱脱水した三方活栓付きのシュレンク管中で行った。室温で溶媒、添加塩基としてテトラヒドロフラン(THF)、モノマーを混合よくかくはんしたのち、0 °Cで開始種の EtSO₃H を加えた。2 分後、速やかに-78 °Cに恒温化し、ルイス酸触媒の GaCl₃ を添加することで重合を開始した ([monomers]₀ = 0.4 M, [EtSO₃H]₀ = 4.0 mM, [GaCl₃]₀ = 4.0 mM, [THF] = 10 mM)。重合は少量のアンモニア水溶液(0.3 wt%)を含むメタノールで停止した。

【結果と考察】 刺激応答性や高度な機能発現のための官能基として、カルボキシ基やアミノ基に、分解性ユニットとして、温和な酸性条件下で容易に分解可能であるアセタール結合に着目した。さらに、低分子量体までの完全な分解性を付与するため、これらを交互に配列した種々の共重合体を制御カチオン重合により設計し、刺激応答性交互共重合体の精密合成を検討した(図 2)。青島らはこれまでに、単独ではカチオン重合が難しい種々の共役アルデヒド類とビニルエーテル(VE)類とのカチオン共重合により、主鎖にアセタール結合を有する交互共重合体の精密合成を達成した¹⁾。生成ポリマーは酸性条件下で定量的に加水分解され、低分子量体を与える。そこで、本系

をベースにして、カルボキシ基またはアミノ基を有する VE と BzA 類からなる交互共重合体の精密合成を検討した。まず、カルボキシ基の保護基であるエステル基を有する VE (EVEB) と BzA のカチオン共重合を、アルキル VE と BzA 類との精密交互共重合に有効な $\text{EtSO}_3\text{H}/\text{GaCl}_3$ 開始剤系¹⁾を用い、THF 存在下、ジクロロメタン/トルエン (10/9 v/v) 混合溶媒中 -78 °C で行った。その結果、分子量分布の狭い共重合体を得られ ($M_w/M_n \leq 1.2$)、その分子量は EVEB の消費率に対して直線的に増加した。核磁気共鳴分光測定より、生成ポリマーはほぼ交互型の配列を有することがわかった。また、側鎖エステル基を塩基性条件下で加水分解すると、主鎖アセタール結合を切断することなくカルボキシ基を有する交互型ポリマーを得た。生成ポリマー水溶液は、pH 6.7 で高感度な相分離挙動を示した。これは可逆的であり、塩基性条件において水溶液は再び透明になった。さらに、酸性条件下では主鎖のアセタール結合が容易に切断され、低分子量体へとほぼ定量的に分解された (図 3)。

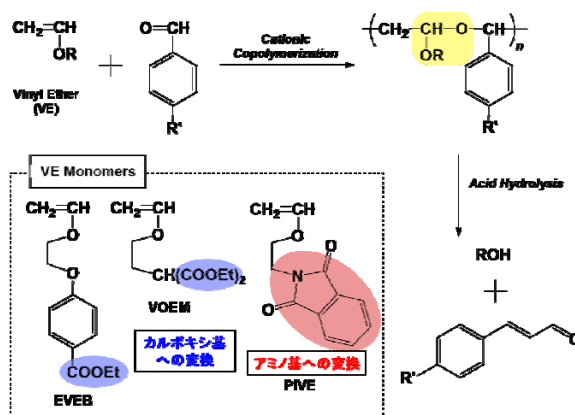


図 2 刺激応答性交互共重合体の合成

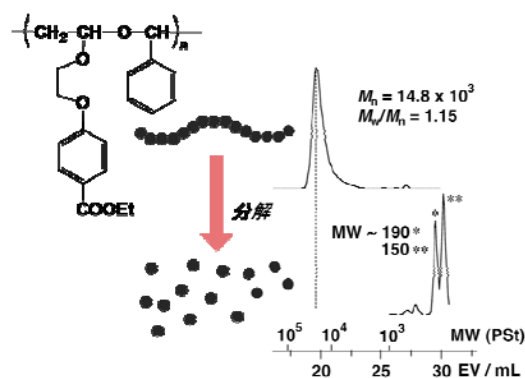


図 3 交互型共重合体の酸加水分解

側鎖にマロン酸エステル基を有する VE (VOEM) や第一級アミノ基をフタルイミド基で保護した VE (PIVE) と BzA 類とのカチオン共重合についても同様に検討した。VOEM のカチオン重合においては、適切なルイス酸触媒の選択が重要であり、例えば、 TiCl_4 や $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ を用いて重合を行うと、移動反応のみが頻発しオリゴマーが生成する³⁾。しかしながら、適切な重合条件を選択することで、制御された共重合が進行し、ほぼ交互型の構造を有する高分子量体が生成した。

本研究の遂行にあたり、平成 25 年度 CERI 公募型研究助成の援助を賜りました。本研究は、大阪大学大学院理学研究科青島貞人教授、金岡鐘局准教授、金澤有紘助教のご指導を賜り遂行しました。ここに深く感謝の意を表します。

¹⁾Ishido, Y.; Aburaki, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3141-3144.

²⁾Aoshima, S.; Oda, Y.; Matsumoto, S.; Shinke, Y.; Kanazawa, A.; Kanoka, S. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 80-85. ³⁾Oda, Y.; Tsujino, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2993-2998.