

業績

ビニルエーテルの制御ラジカル重合と精密重合誘起自己組織化

Controlled Radical Polymerization of Vinyl Ethers and Precision Polymerization-Induced Self-Assembly



すぎはらしんじ
杉原伸治

福井大学学術研究院工学系部門・教授（博士（理学））

リビング重合に代表される精密制御重合法を用いれば、分子量・分布を制御することが可能であり、ある程度明確な構造を手に入れることができる。現在までに、ビニル系の精密制御重合においては、その生長末端の極性すべてにおいて精密制御重合法が見いだされており、現ステージでは、「各用途に応じた高分子を設計し、いかに興味深い性能を発現できるか、さらには高分子をどのように配列・組織化し機能を発現させるか」が焦点になっている。

一般に、ビニルポリマーを用いた高分子化学において、主としてエステルやアミドをスペーサーとする（メタ）アクリル類やアクリルアミド類およびスチレン等を重合して組織化されることが多い。これは、対応するモノマーが制御ラジカル重合にて合成できるためである。しかし、更に高度な三次元的組織化および機能化を実現するためには、エステルやアミド基といったスペーサーにこだわらず、多種モノマーを同一重合にて合成可能にする必要がある。

そのような中受賞者は、これまでラジカル単独重合が進行しないと信じられてきたビニルエーテル（VE）の精密制御ラジカル単独重合を実現し、従来の高分子合成の概念を覆した。さらに、種々の組織形態（モルフォロジー）を得ることのできる精密ラジカル重合誘起自己組織化（PISA）を具現化し、VEの一次構造制御だけでなく高次ナノ組織体合成法も提案した。

1. ビニルエーテルの制御ラジカル重合

VEの単独ラジカル重合を行っても、VEの α -炭素上に生成するラジカルが sp^2 混成からずれているために高い反応性を有し、 β -開裂反応を頻繁に引き起こすため、ほとんど生長反応が進行しない。そこで受賞者は、水酸基含有VEなどモノマー自身と水素結合する特定の電子供与型VEモノマーを用い、そのフリーラジカル重合を行ったところ、 10^4 ~ 10^5 程度の数平均分子量をもつ高分子の合成を達成した。その結果を基に、水酸基含有VEと不含VEの共重合やVEと水の水素結合系へと展開し、さらにカルバゾール系の可逆的付加開裂型連鎖移動（RAFT）剤を用いたRAFTラジカル重合へと拡張することにより、VEの制御ラジカル単独重合に初めて成功した。特に、 Li^+ イオンとビニル基とのカチオ

π - π 相互作用およびアルカリ水系での水素結合の協同的な相互作用を利用することで、水酸基の有無に関わらないVEの制御ラジカル重合を達成した。このように、ビニル基隣接エーテル酸素への直接的な水素結合の形成が、VEの制御ラジカル重合の実現に有効であることを明らかにした。

2. 精密重合誘起自己組織化

受賞者は、PISAの一つRAFT水系分散重合に着目し、重合させながら自己組織化させるナノ組織体合成法に取り組んだ。その際まず、アクリルモノマーにて種々のモルフォロジーが得られることを提案した。一般に、両親媒性ブロックコポリマー溶液の場合、疎媒部と親媒部の体積分率に依存して、得られるナノ組織体のモルフォロジーが決定する。しかし、ブロックコポリマー合成時の重合パラメータをナノ組織形成時のパラメータとして利用することで、全く同じブロックコポリマーから異なるナノ組織体を自在に合成できることを実現した。特に、ブロック鎖長比だけでなく、重合時の固体濃度や添加物でモルフォロジー制御可能であることをRAFT水系分散重合にて初めて明らかにし、PISAによるブロックコポリマーナノ組織体合成の素地を築いた。

3. ビニルエーテルを用いた重合誘起自己組織化

VEのRAFTラジカル重合とPISAを組み合わせたことで、耐加水分解特性が高く、細胞毒性のないナノアーキア状組織設計が可能となる。そこで受賞者は、構造色を呈するナノラテックス粒子および異形粒子の合成を行った。さらに、ポリジエチレングリコールモノビニルエーテルをRAFTラジカル重合で合成し、それを続く酢酸ビニルのRAFT乳化重合に用いることで、これまで乳化重合系で合成困難であった、球以外の棒状粒子やベシクルの合成を可能にした。このように、VEの制御ラジカル重合とPISAの融合により、これまで得られることのなかったナノ組織体が創製できるようになり、更なる新機能創出に繋がるものと期待できる。

以上のように受賞者の一連の研究成果は国内外で高く評価されており、高分子学会学術賞に値するものと認められた。