

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子反応を利用したブロック共重合体の合成と高次構造形成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	永島功大
Author(English)	Kodai Nagashima
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第298号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,扇澤 敏明,児島 千恵,相良 剛光,難波江 裕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第298号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和6年度
博士論文

高分子反応を利用した
ブロック共重合体の合成と
高次構造形成に関する研究

東京科学大学 物質理工学院
材料系 材料コース 早川研究室
永島 功大

目次

第1章 序論

1-1 はじめに.....	3
1-2 ジブロック共重合体とマイクロ相分離構.....	5
1-3 ブロック共重合体の応用展開.....	5
1-4 ジブロック共重合体の一次構造制御.....	7
1-5 ジブロック共重合体の一次構造とマイクロ相分離構造.....	8
1-6 三成分系ブロック共重合体と相分離構造.....	9
1-7 本論文における分子設計.....	10
1-8 本論文の構成.....	12

参考文献

第2章 側鎖修飾による高次構造制御と構造固定化の両立

2-1 緒言.....	20
2-2 試薬と溶媒.....	21
2-3 測定装置.....	23
2-4 実験.....	24
2-4-1 PI- <i>b</i> -PGMA 合成.....	24
2-4-2 DMCBC の合成.....	25
2-4-3 PGMA セグメントに対する選択的側鎖修飾.....	25
2-4-4 バルクサンプルの調製	26
2-4-5 光重合開始剤を用いた架橋反応	27
2-5 結果と考察.....	28
2-5-1 PI- <i>b</i> -PGMA の合成.....	28
2-5-2 PGMA セグメントに対する選択的化学修飾と導入率制御.....	30
2-5-3 修飾率制御による高次構造制御	36
2-5-4 側鎖修飾分子による高次構造制御	41
2-5-5 光重合開始剤を用いた架橋による構造固定化	49
2-6 結論.....	51

参考文献

第3章 Arm-first 法を用いた ABC 星型ブロック共重合体の合成

3-1 緒言.....	54
3-2 試薬と溶媒.....	55
3-3 測定装置.....	57

3-4	実験.....	57
3-4-1	PMMA-Alkyne の合成.....	57
3-4-2	Trimethyl((4-(1-phenylvinyl)phenyl)ethynyl)silane の合成.....	58
3-4-3	PI-Alkyne の合成	59
3-4-4	PS-Br の合成	60
3-4-5	PTFEMA-NH ₂ の合成	60
3-4-6	PMMA- <i>b</i> -PS の合成.....	62
3-4-7	PMMA-Cytosine-PS の合成.....	62
3-4-8	ABC 星型ブロック共重合体の合成	62
3-5	結果と考察	63
3-5-1	アルキン末端を有するホモポリマーの合成.....	63
3-5-2	ブロモ末端を有するホモポリマーの合成.....	68
3-5-3	アミン末端を有するホモポリマーの合成.....	68
3-5-4	多成分連結反応を用いたジブロック共重合体の合成.....	71
3-5-5	Arm-first 法を用いた ABC 星型ブロック共重合体の合成	73
3-6	結論	79
参考文献		

第4章 総括
謝辞

第 1 章 序論

1-1 はじめに

本研究は、高分子反応を利用したブロック共重合体の構造制御に関するものである。ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、その一次構造と密接に関連している。本研究では、高分子反応を利用した一次構造制御の手法として、(1) 構造制御と機能化の両立、および (2) 三成分星型ブロック共重合体の合成法の確立に取り組んだ。

ジブロック共重合体は、2 種類の異なる性質を示すホモポリマーの末端が共有結合でつながった高分子である。これらは、同種ポリマー成分間の引力相互作用と異種成分間の斥力相互作用に基づき、ナノメートルオーダーの多様なマイクロ相分離構造を自発的に形成する。このマイクロ相分離構造は、ポリマーを構成する各セグメントの体積分率、Flory-Huggins の相互作用パラメーター、および重合度によって規定される。具体的には、スフィア (SPH)、ヘキサゴナルシリンダー (HEX)、ダブルジャイロイド (GYR)、ラメラ (LAM) といった構造が形成されることが知られている。このような多様な高次構造を活かし、多孔膜、リソグラフィ、ドラッグデリバリーなど、さまざまな分野への応用が期待されている。

一方で、材料としての応用には、要求特性に応じた相分離構造や機能発現の制御が不可欠である。構造形成の多様性を追求するために、ブロック共重合体の自己組織化に液晶や水素結合、非対称構造といった相互作用を組み合わせることで、一般的な柔軟鎖ポリマーの組み合わせからなるブロック共重合体では見られない特異な構造の形成が報告されている。また、三成分トリブロック共重合体は、構成成分が増加することで、より多彩な高次構造形成や新たな機能付与が可能となり、学術的および産業的に大きな関心を集めている。ブロック共重合体の機能および高次構造は、その一次構造と密接に関連しており、実材料として応用展開するには一次構造の精密な制御が極めて重要である。

所望の一次構造を得るため、精密重合法が広く研究されてきたが、精密重合法を用いたブロック共重合体の合成には、使用可能なモノマーの制限や、分子量や体積分率など高次構造に影響を与える因子を体系的に検討するための繰り返し重合が必要となること、さらに全く同一な分子量を持つポリマーの再合成が困難であるといった課題がある。これらの課題を解決する方法として、高分子反応を用いた後修飾やカップリング反応が有効である。

本研究では、高分子反応を利用することで、後修飾による構造制御と機能化の両立、および三成分星型ブロック共重合体の新規合成経路の確立を目指した。具体的には、機能化と構造制御を両立させるために、両成分に選択的に修飾可能なポリマー、すなわち選択的デュアル修飾可能なポリマーとして、ポリイソプレン (PI) とポリグリシジルメタクリレート (PGMA) からなる PI-*b*-PGMA を新規に合成した。構造制御においては、

PGMA セグメントを多様な求核剤で側鎖修飾する手法を検討した。機能化は、PI セグメントを架橋することによる構造固定化を試みた。同一のジブロック共重合体から、導入率や導入する分子を変化させることで、多様な構造形成が観察された。また、いくつかのサンプルについて、光重合開始剤を用いた架橋により構造の固定化を試みた。

さらに、三成分星型ブロック共重合体の合成においては、重合法による構成セグメントの組み合わせ制限を克服するため、高分子鎖を個別に事前に合成し、鎖同士を結合させる Arm-first 法を採用した。合成経路の簡便化を図るため、ワンポット反応が可能な多成分連結反応とクリック反応を組み合わせた合成戦略を試みた。

次節以降では、過去の研究例を踏まえ、本研究の位置づけを明確化する。

1-2 ジブロック共重合体とマイクロ相分離構造

ブロック共重合体 (BCP) は、2 種類以上の異なる性質を持つポリマーセグメントが主鎖方向に化学的に結合したポリマーである。BCP は、同種成分間の引力相互作用と異種成分間の斥力相互作用によって、ナノメートルオーダーの周期長を有する多様なマイクロ相分離構造を自発的に形成する。ジブロック共重合体のマイクロ相分離構造は、各セグメントが占める体積分率 f 、Flory-Huggins の相互作用パラメーター χ 、および BCP の全重合度 N に密接に関係することが、実験的および理論的に明らかにされている。¹⁻⁵ ガウス鎖に近似できる A および B セグメントからなるジブロック共重合体の場合、自己無撞着場理論 (Self-consistent field theory: SCFT) によるシミュレーションにより、A セグメントの占める体積分率 f_A と、 χ と N の積である χN に基づき、Figure 1-1 に示すような、スフィア (SPH)、ヘキサゴナルシリンダー (HEX)、ジャイロイド (GYR)、ラメラ (LAM) の 4 種類の相分離構造が形成されることが知られている。ジブロック共重合体の示す相分離構造はその体積分率に応じて対照的な相図を示し、十分な χN があるとき $f_A = 0.5$ の条件下で LAM 構造を形成する。²

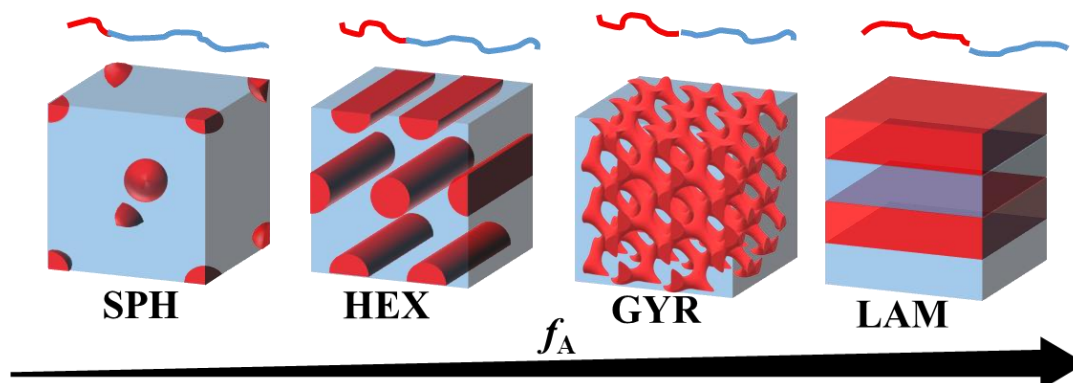


Figure 1-1 The image of the morphologies of diblock copolymers.²

1-3 ブロック共重合体の応用展開

BCP は、ナノメートルオーダーの多彩なマイクロ相分離構造を自発的に形成する特性を有していることから、その特性を活用したさまざまな分野への応用が期待されている。本稿では、BCP の応用が期待される具体的な分野について、いくつかの例を挙げて紹介する。Figure 1-2 にその概略図を示す。

HEX 構造を活用した一例として、多孔膜材料への応用が期待されている。BCP の片方のセグメントを選択的に除去することで得られる多孔膜は、孔径を緻密に制御可能であり、メンブレンフィルターなどへの応用展開が期待されている。⁶ また、光学材料への応用例として、反射防止膜が挙げられる。表面に HEX 構造を垂直配向させ、点状の微細構造を付与することで、光の反射を防止する技術が報告されている。⁷

GYR や HPL といった 3 次元的に連続する相を有する構造は、その特徴を生かしス

ーパーキャパシタ^{8,9} や触媒¹⁰ などへの応用が期待されている。

半導体分野では、現在、微細加工技術としてフォトリソグラフィが広く用いられている。しかし、さらなる高性能化を達成するためには、より微細なパターンニング技術が求められている。その次世代リソグラフィ技術の一つとして注目されているのが、DSA（誘導自己組織化：Directed Self-Assembly）を利用した BCP リソグラフィである。BCP リソグラフィは、現行のリソグラフィ技術と DSA を組み合わせることで、より微細で規則的なパターン形成を可能にする技術である。BCP を用いた微細パターン形成において、パターンサイズはそのマイクロ相分離構造に依存する。マイクロ相分離構造は BCP の分子量に依存するため、相互作用パラメーター χ の大きい BCP を合成することで、ハーフピッチ 10 nm 未満の微細なパターンを形成することが可能となる。^{11,12}

両親媒性を有する BCP は、溶液中でミセルを形成することが知られており、この特性を活用したドラッグデリバリーシステム（Drug Delivery System: DDS）への応用が期待されている。BCP を用いることで化学修飾によりその性質を柔軟に改変できるだけでなく、架橋などの手法によりミセルの構造を安定化させることも可能である。これにより、目的の部位に薬剤を効率よく届ける技術が検討されている。^{13,14}

以上のように、BCP は一次構造に基づく機能発現に加え、多彩なマイクロ相分離構造を形成する特性を有していることから、従来材料のさらなる発展や次世代技術に至るまで、広範な機能性材料分野への応用が期待されている。これらの応用展開を実現するためには、材料に求められる構造を正確に制御し、要求される機能に適合した BCP の精密な合成が不可欠である。

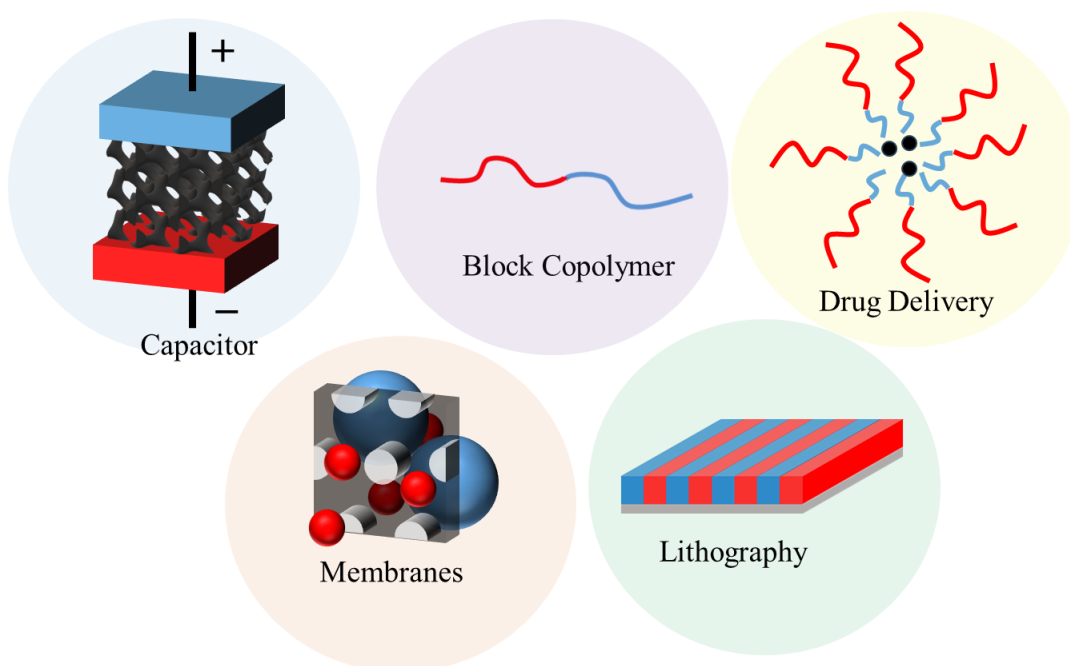


Figure 1-2. Schematic diagram illustrating examples of BCPs.

1-4 ジブロック共重合体の一次構造制御

BCP の示す特性や機能、物性は、その分子の一次構造および高次構造に依存している。材料の要求特性を満たすためには、緻密な高次構造制御と一次構造制御を両立させることが重要である。BCP の応用展開においては、目的に応じた所望の一次構造を有する高分子を合成することが不可欠である。

精密重合は、明確な一次構造を有する高分子を合成するために研究が進められている。精密重合の一種であるリビング重合は開始と成長反応のみからなり、不可逆な停止および移動が起こらない連鎖成長重合であり、1956 年に Szwarc らによってスチレンのアニオン重合による合成が初めて報告された。¹⁵ アニオン重合をはじめとするリビング重合では、反応時間やモノマーの仕込み比を調整することで、分子量や組成比を制御することが可能である。

1994 年、Förster らは PS-*b*-PI (ポリスチレン-ポリイソプレン) において、組成比の異なる複数のポリマーを合成し、GYR を含むいくつかの相分離構造を得ることに成功した。¹⁶ アニオン重合は、反応中のポリマー末端がアニオンである連鎖重合反応であり、この活性末端が失われないように、反応系から酸素や水を慎重に除去する必要がある。そのため、モノマーの精製には多大な労力を要するだけでなく、末端の安定性に依存して使用可能なモノマーに制約がある。

アニオン重合の発見以降、カチオン重合、開環重合、配位重合などの反応でもリビング化が達成され、多様なモノマーを用いた重合が可能となっている。¹⁷⁻²⁰ また、1990 年にはラジカル重合において成長末端を制御する制御ラジカル重合が報告され、それ以降、原子移動ラジカル重合 (ATRP)²¹ や可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合²² など、さまざまな制御ラジカル重合法が開発され、幅広い分野に応用されている。

しかし、これら精密重合法はいずれの場合も使用可能なモノマーに制限がある。また、反応条件のわずかな違いによってモノマーの反応性が変化し、同一の組成比や分子量を持つポリマーを再合成することは非常に困難である。そのため、非常に狭い特定の体積分率で形成される特殊な構造を安定的に得ることは難しく、体系的な研究を行うには繰り返し重合反応を行う必要があり、時間などの労力がかかる。このような課題を解決する方法の一つとして、高分子反応を活用する手法が提案されている。高分子反応を利用することで、先にポリマー鎖を合成し、それを結合させることで BCP を得ることが可能である。この手法により、複数の重合法を組み合わせることができるため、BCP の構成セグメントに対する制約が軽減される。高分子鎖同士をカップリング反応によって結合させる際には、一般的に高分子鎖の末端が反応点となるため、反応効率の高い手法が求められる。この要件を満たすため、副生成物を発生せず、精製などの操作が比較的容易であるクリックケミストリーが広く用いられている。具体例として、アジドとアルキンの Huisgen 開環付加反応やヒドロシリル化反応が挙げられる。²³⁻³¹

マクロ剤の利用やカップリング反応によって BCP を合成するためには、反応点を有

するポリマー鎖が必要である。このため、ポリマー鎖に反応点を導入する末端官能化について多くの研究が行われてきた。末端官能化の手法にはいくつかのアプローチがある。例えば、重合の停止反応の利用や、合成後に求核試薬などを用いて後から反応させ ω 末端を官能基化する方法が報告されている。また、事前に官能基を有する開始剤を合成し、それを用いることで α 末端を官能基化する方法もある。これらの方法は、さまざまな重合法において検討されており、高分子反応を利用した BCP の合成に広く活用されている。³²⁻⁴⁹ この技術により、複数の重合法で合成したポリマー鎖を結合させることが可能となり、自由な分子設計が実現されている。さらに、あらかじめ大量にポリマー鎖を合成することで、同一のポリマーを構成セグメントとして利用することが可能となる。この特性により、BCP に関する体系的な研究を効率的に行うことができるという利点もある。

他にも、高分子反応を利用した一次構造制御の手法に側鎖修飾法がある。側鎖修飾法は、BCP を合成した後に選択的に側鎖を修飾することで、セグメントの性質を変化させることが可能である。この手法により、同一のポリマーから多様な BCP を効率的に合成することができる。側鎖修飾を効率的に行うためには、ポリマーの繰り返し単位中に反応点を含むことが望ましく、メタクリレートやアクリレート、スチレン系のモノマーに反応性の高い官能基を導入したモノマーが数多く報告されているほか、二重結合を有すポリブタジエンや PI に関しても、多くの研究が行われてきた。

以上のように、高分子反応と精密重合の発展により、多様で所望の機能を有する BCP を合成する技術が大きく進展している。

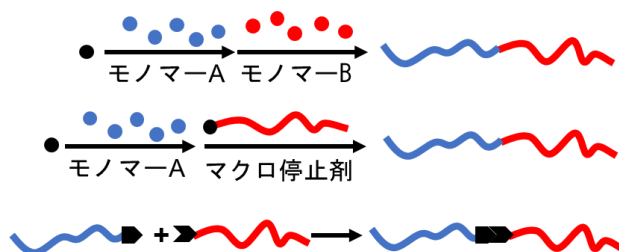


Figure 1-3. Schematic of the synthesis of diblock copolymers.

1-5 ジブロック共重合体の一次構造とマイクロ相分離構造

一般に、柔軟鎖からなるコイル-コイル型のブロック共重合体は、第 2 節で示した SPH、HEX、GYR、LAM の 4 種類のマイクロ相分離構造を形成することが知られている。前節で述べたように、高分子反応を利用することで、多彩な一次構造を有するジブロック共重合体の合成が可能となり、液晶、結晶、水素結合、非対称構造などの相互作用が BCP の自己組織化と共存することで、多様な秩序構造が形成されることが報告されている。主鎖に液晶性を導入したロッド-コイル型ブロック共重合体では、ロッド鎖が配

向することにより、ジグザグラメラや波状ラメラ構造が形成されることが明らかになっている。⁵⁰ また、側鎖長の勾配を制御したボトルブラシ型のブロック共重合体では、側鎖分子による局所的な分子特性によって構造パラメーターが増加し、同一組成の BCP から準結晶構造や HEX 構造などが形成される例も報告されている。⁵¹

側鎖修飾による構造制御には、側鎖分子による制御、側鎖修飾率による制御、そして架橋を利用した方法の 3 つがある。架橋を利用した構造制御には、大きく 2 つのアプローチが存在する。一つは、相分離後に架橋を行い、構造を変化させる方法である。もう一つは、相分離が進行する段階で架橋を行い、その遷移段階の高次構造を熱的に不可逆な形で固定化する方法である。⁵²⁻⁵⁴ 前者の例として、片セグメントに二重結合を有する BCP を相分離させた後に架橋を行い、体積分率を減少させることで、LAM から HEX 構造への変化を誘導した例が報告されている。一方、後者の例として、片成分に OH 基を有するモノマーを少量加えてコポリマー化し、架橋することで、同一ポリマーから HEX、HPL、および共連続構造の 3 種類の構造を創出することに成功した例が報告されている。

高分子反応による官能基の導入は、修飾率を制御することで物性を段階的に変化させることが可能であり、同一ポリマーから多様な構造を創出することができる。^{55,56} 2008 年に Park らは、BCP の PS セグメントを選択的にスルホン化することで、同一ポリマーがその修飾率に応じて Disorder (DIS) から GYR、LAM、HPL へと変化することを報告している。

さらに、この手法では導入分子の構造設計が容易である。例えば、液晶性を示す分子を導入した BCP は、マイクロ相分離を引き起こすと同時に液晶分子が集合することで階層構造を有するマイクロ相分離構造を形成し、コイル-コイル型ブロック共重合体とは異なる相図を示す。⁵⁷ 他にも、側鎖に PEG を導入した系では、PEG の長さや導入率によって非対称ラメラ構造、HEX 構造、無秩序シリンダー構造が形成されることが報告されている。⁵⁸

ブロック共重合体の自己組織化と相互作用を組み合わせることで、特異なマイクロ相分離構造を形成することが可能である。しかしながら、これらの構造のいくつかは相互作用とのバランスに依存しているため、キャスト溶媒や熱の影響によって形成されるマイクロ相分離構造が変化することも報告されており、実材料への応用展開には構造安定性の向上が求められている。

1-6 三成分系ブロック共重合体と相分離構造

ジブロック共重合体に第 3 成分を追加することで、多機能化や複雑な高次構造の形成が可能となる。また、ジブロック共重合体の両セグメントの界面にショートブロックを導入することで、相分離性が増加し、より微細な構造が形成されることが報告されている。さらに、導入されたブロックとの χ 値に応じて、多様な構造が形成されることも明

らかにされている。^{59,60}

3 成分からなるトリブロック共重合体は、バルク状態で 30 種類以上の多彩な構造を形成することが、実験的および理論的に報告されている。そのため、多機能センサーや触媒への応用が期待されている。トリブロック共重合体には、構成セグメントが直鎖状に並んだ線状トリブロック共重合体と、分岐構造を有する星型ブロック共重合体が存在する。特に、分岐構造を有する星型トリブロック共重合体では、分岐点が規則的に並ぶことでシリンダーライクな構造が形成されることが知られている。また、線状トリブロック共重合体には見られない分散安定性や可塑性などの特異な機能や性質を示すことから、塗料やドラッグデリバリーシステム (DDS) などの分野への応用が期待されている。⁶¹⁻⁶⁷

トリブロック共重合体は、構成セグメントの数が増加するため、合成手順の複雑化や重合法によるセグメントの制約をジブロック共重合体よりも受けやすい傾向がある。しかし、トリブロック共重合体の合成においても、精密重合と高分子反応を組み合わせることで、多彩な一次構造を有する BCP の合成が報告されている。

線状トリブロック共重合体の合成においては、保護および脱保護反応を利用し、クリック反応により 3 つの異なるホモポリマーを連結させる手法が報告されている。この手法により、コイルーロッドーコイル型のブロック共重合体の合成が報告されている。⁶⁸

星型ブロック共重合体は、その分岐構造のため、異なる重合方法や複数の保護および脱保護反応を組み合わせる必要があり、合成が困難である。星型ブロック共重合体の一般的な合成戦略の一つとして、分岐点となるコアにクロロシラン化合物を使用し、リビングアニオン重合によって合成された反応性末端を有するポリマー鎖を結合させる方法がある。また、多官能性開始剤を利用し、分岐点から異なる 3 つの重合法を組み合わせることで合成する手法も広く用いられている。合成経路の簡便化のために、多官能性開始剤とクリック反応によるカップリング反応を組み合わせることで、ワンポット方式により合成した例も報告されている。⁶⁹⁻⁷⁷

以上のように、トリブロック共重合体はジブロック共重合体に比べて多彩な構造を形成することが可能であり、その合成方法についても多くの研究が行われている。しかしながら、星型ブロック共重合体の合成においては、分岐点となるコアから重合を行う **Core-first** 法が主流であり、構成セグメントが重合法による制約を受ける。また、この手法では同一の分子量のセグメントを有する BCP を合成し比較するといった体系的な研究を進めることが困難であるという課題がある。

1-7 本論文における分子設計

BCP の応用展開には、要求特性に応じた機能と相分離構造を付与することが重要である。前節までに述べたように、高分子反応を利用することで、分子設計の自由度を大幅に向上させることが可能となる。本研究では、ブロック共重合体の応用展開を支える

基盤技術の開発を目指し、以下の2つを試みた。1つ目は、側鎖修飾法を利用した高次構造制御と機能化の両立、2つ目は、新規重合方法の確立である。

第5節で触れたように、セグメント間の相互作用によって特異な高次構造の形成が可能となる。しかし、これらの相互作用は熱などの影響を受けるため、構造を安定して維持できない場合がある。そこで本研究では、この問題を解決するため、両成分に反応性に富んだ官能基を有し、選択的かつ定量的な側鎖修飾、すなわち、選択的デュアル修飾可能なジブロック共重合体を合成した。これにより、選択的な化学修飾を通じて特異な構造を創出するとともに、架橋を用いて構造の安定性を向上させることを目的とした。

また、第6節で触れた3成分星型ブロック共重合体については、Core-first法による重合法がモノマーの制約を受けやすいという問題を解決するため、ポリマー鎖を合成後に連結するArm-first法による合成を試みた。

デュアル修飾可能なジブロック共重合体には、側鎖に高い反応性を有するアルケニル基を持つポリイソプレン (PI) とエポキシ基を持つポリグリシジルメタクリレート (PGMA) からなるジブロック共重合体 PI-*b*-PGMA を用いた。構造制御は以下の2つの手法で行った。1つ目は、反応時間を変化させることによる修飾率の制御、2つ目は、チオールまたはカルボン酸を有する多彩な低分子を用いた側鎖修飾分子による構造制御である。この際、側鎖分子の違いによる相互作用の強さがマイクロ相分離構造に与える影響について検討を行った。また、一部のサンプルに対してバルクサンプルを作成し、光重合開始剤を用いてPIセグメントを架橋することで構造の固定化を試みた。得られたポリマーの構造解析は、小角X線散乱 (SAXS) 測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により実施した。

一方、Arm-first法による3成分星型ブロック共重合体の合成では、簡便な合成経路を目指し、ワンポット反応による合成を試みた。具体的には、アルキン末端、ハロゲン末端、アミン末端を有するポリマー鎖を合成し、反応条件の最適化および精製方法の確立について検討した。

Establishment of synthesis method and structural control of block copolymers

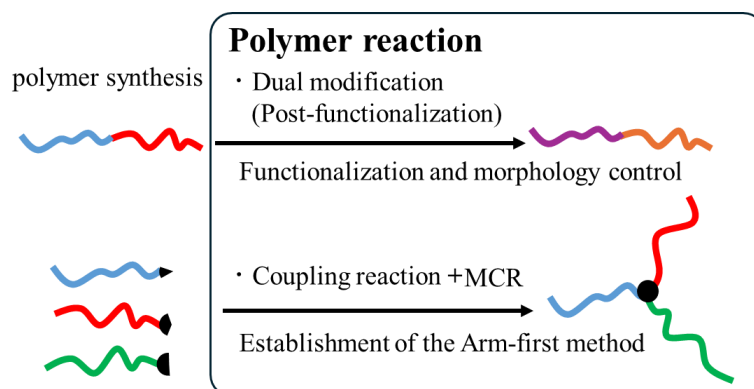


Figure 1-4 The aim of this work.

1-8 本論文の構成

本論文は以下の4章で構成される。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章「側鎖修飾による高次構造制御と構造固定化の両立」では、PI-*b*-PGMA をアニオン重合により合成し、そのキャラクタリゼーションの結果を示した。合成したBCPのうちPIセグメントを構成する結合の割合および体積分率は、NMRスペクトル解析に基づく計算により求めた。また、PI-*b*-PGMA に対し側鎖修飾を行い、修飾率や修飾分子の異なる多様なポリマーを合成した。修飾率の定量的評価はNMRスペクトル解析に基づく計算により実施した。さらに、化学修飾を施したBCPのバルクサンプルを作製し、SAXS測定およびTEM観察を用いて高次構造解析を行った。特異な構造を示したサンプルについては、光重合開始剤を用いて構造の安定化を試みた。その際の高次構造解析も同様にSAXS測定およびTEM観察により実施した。

第3章「Arm-first法を用いたABC星型ブロック共重合体の合成」では、アルキン、臭素、アミンで末端官能化されたポリマーを合成し、そのキャラクタリゼーションの結果を示した。その後、Arm-first法の第一段階となるMCRを用いたABジブロック共重合体の合成条件を最適化した。また、ABC星型ブロック共重合体の合成に先立ち、C成分として低分子を用いたモデル反応を実施し、ワンポット反応による合成の可能性を検討した。最終的に、ABC星型ブロック共重合体の合成を試み、その構造解析をNMRおよびSEC測定により行った。

第4章「総括」では、各章で示した結果を総括し、今後の展望について述べた。

参考文献

1. Almdal, K.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Wignall, G. D.; Fredrickson, G. H.; Gaussian-to Stretched-Coil Transition in Block Copolymer Melts. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1112-join polymer chains together1115. DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.1112.
2. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.; Block Copolymers-Designer Soft Materials. *Phys Today* **1999**, *52* (2), 32–38. DOI: 10.1063/1.882522.
3. Helfand, E.; Theory of inhomogeneous polymers: Fundamentals of the Gaussian random-walk model. *J Chem Phys* **1975**, *62* (3), 999–1005. DOI: 10.1063/1.430517.
4. Leibler, L.; Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602-1617. DOI: 10.1021/ma60078a047.
5. Matsen, M. W.; Bates, F. S.; Unifying Weak-and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091-1098. DOI:10.1021/ma951138i.
6. Liang, C.; Hong, K.; Guiochon, G. A.; Mays, J. W.; Dai, S.; Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (43), 5785–5789. DOI: 10.1002/anie.200461051.

7. Mokarian-Tabari, P.; SenthamaraiKannan, R.; Glynn, C.; Collins, T. W.; Cummins, C.; Nugent, D.; O'Dwyer, C.; Morris, M. A. Large Block Copolymer Self-Assembly for Fabrication of Subwavelength Nanostructures for Applications in Optics. *Nano Lett.* **2017**, *17* (5), 2973–2978. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00226.
8. Wei, D.; Scherer, M. R. J.; Bower, C.; Andrew, P.; Ryhänen, T.; Steiner, U. A Nanostructured Electrochromic Supercapacitor. *Nano Lett.* **2012**, *12* (4), 1857–1862. DOI: 10.1021/nl2042112.
9. Wu, L.; Zhang, W.; Zhang, D.; Engineering Gyroid-Structured Functional Materials via Templates Discovered in Nature and in the Lab. *Small* **2015**, *11* (38), 5004–5022. DOI: 10.1002/sml.201500812.
10. Park, J.; Nabae, Y.; Hayakawa, T.; Kakimoto, M. Highly Selective Two-Electron Oxygen Reduction Catalyzed by Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon. *ACS Catal.* **2014**, *4* (10), 3749–3754. DOI: 10.1021/cs5008206.
11. Ouk Kim, S.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature* **2003**, *424*, 411–414. DOI: 10.1038/nature01775.
12. Bates, C. M.; Maher, M. J.; Janes, D. W.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. Block Copolymer Lithography. *Macromolecules* **2014**, *47* (1), 2–12. DOI: 10.1021/ma401762n.
13. Annette Rösler, Guido W.M Vandermeulen, Harm-Anton Klok. Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *ADV DRUG DELIV REV.* **2001**, *53* (1), 95-108. DOI: 10.1016/S0169-409X(01)00222-8.
14. Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Mueller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging Applications of Stimuli-responsive Polymer Materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113. DOI: 10.1038/nmat2614.
15. Szwarc, M. “Living” Polymers. *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169. DOI: 10.1038/1781168a0.
16. Foerster, S.; Khandpur, A. K.; Zhao, J.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W. Complex Phase Behavior of Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymers Near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules* **1994**, *27* (23), 6922–6935. DOI: 10.1021/ma00101a033.
17. Higashimura, T.; Mitsuhashi, M.; Sawamoto, M. Synthesis of *p*-Methoxystyrene-Isobutyl Vinyl Ether Block Copolymers by Living Cationic Polymerization with Iodine. *Macromolecules* **1979**, *12* (2), 178–182. DOI: 10.1021/ma60068a003.
18. Saunders, R. S.; Cohen, R. E.; Wong, S. J.; Schrock, R. R. Synthesis of amphiphilic star block copolymers using ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules* **1992**, *25* (7), 2055–2057. DOI: 10.1021/ma00033a035.

19. Doi, Y.; Keii, T.; Synthesis of “living” polyolefins with soluble Ziegler-Natta catalysts and application to block copolymerization. In: *Chromatography/Foams/Copolymers. Advances in Polymer Science*, **1986**, 201- 248. DOI: 10.1007/3-540-15786-7_10.
20. Weck, M.; Schwab, P.; Grubbs, R. H. Synthesis of ABA Triblock Copolymers of Norbornenes and 7-Oxanorbornenes via Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Using Well-Defined, Bimetallic Ruthenium Catalysts. *Macromolecules* **1996**, *29* (5), 1789– 1793. DOI: 10.1021/ma9513426.
21. Mühlebach, A.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecules* **1998**, *31* (18), 6046– 6052. DOI: 10.1021/ma9804747.
22. Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process. *Macromolecules* **1999**, *32* (6), 2071– 2074. DOI: 10.1021/ma981472p.
23. Luo, Y.; Montarnal, D.; Kim, S.; Shi, W.; Barteau, K. P.; Pester, C. W.; Hustad, P. D.; Christianson, M. D.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Poly (dimethylsiloxane-*b*-methyl methacrylate): A Promising Candidate for Sub-10 nm Patterning. *Macromolecules* **2015**, *48* (11), 3422– 3430. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00518.
24. Bellas, V.; Iatrou, H.; Pitsinos, N. E.; Hadjichristidis, N. Heterofunctional Linking Agents for the Synthesis of Well-Defined Block Copolymers of Dimethylsiloxane and tert-Butyl Methacrylate or 2-Vinylpyridine *Macromolecules* **2001**, *34* (16), 5376– 5378. DOI: 10.1021/ma010440q.
25. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004– 2021. DOI: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5.
26. Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today* **2003**, *8* (24), 1128-1137. DOI: 10.1016/S1359-6446(03)02933-7.
27. Musa, A.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Thiol-benzoxazine chemistry as a novel Thiol-X reaction for the synthesis of block copolymers. *Polymer* **2014**, *55* (22), 5550-5556. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.06.076.
28. Opsteen, J. A.; van Hest, J. C. M. Modular synthesis of block copolymers via cycloaddition of terminal azide and alkyne functionalized polymers. *Chem. Commun.* **2005**, *0* (1), 57– 59. DOI: 10.1039/b412930j.
29. Razak, A. H. A.; Szabo, P.; Skov, A. L. Enhancement of dielectric permittivity by incorporating PDMS-PEG multiblock copolymers in silicone elastomers. *RSC Adv.* **2015**,

- 5 (65), 53054-53062. DOI: 10.1039/C5RA09708H.
30. Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. part II. The use of group VIII metal catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (4), 974– 979. DOI: 10.1021/ja01561a054.
 31. Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (1), 16– 21. DOI: 10.1021/ja01079a004.
 32. Crich, D.; Quintero, L. Radical Chemistry Associated with the Thiocarbonyl Group. *Chem. Rev.* **1989**, *89* (7), 1413– 1432. DOI: 10.1021/cr00097a001.
 33. Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer* **2005**, *46* (19), 8458-8468. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.12.061.
 34. Llauro, M. F.; Loiseau, J.; Boisson, F.; Delolme, F.; Ladavière, C.; Claverie, J. Unexpected end-groups of poly(acrylic acid) prepared by RAFT polymerization. *J. Polym. Sci. A* **2004**, *42* (21), 5439-5462. DOI: 10.1002/pola.20408.
 35. Wang, Z.; He, J.; Tao, Y.; Yang, L.; Jiang, H.; Yang, Y. Controlled Chain Branching by RAFT-Based Radical Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36* (20), 7446– 7452. DOI: 10.1021/ma025673b.
 36. Scales, C. W.; Convertine, A. J.; McCormick, C. L. Fluorescent labeling of RAFT-generated poly (N-isopropylacrylamide) via a facile maleimide– thiol coupling reaction. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (5), 1389– 1392. DOI: 10.1021/bm060192b.
 37. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26* (3), 337- 377. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00003-X.
 38. Anastasaki, A.; Willenbacher, J.; Fleischmann, C.; Gutekunst, W. R.; Hawker, C. J. End group modification of poly(acrylates) obtained via ATRP: a user guide. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (4), 689– 697. DOI: 10.1039/C6PY01993E.
 39. Jakubowski, W.; Tsarevsky, N. V.; Higashihara, T.; Faust, R.; Matyjaszewski, K. Allyl Halide (Macro)initiators in ATRP: Synthesis of Block Copolymers with Polyisobutylene Segments. *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2318– 2323. DOI: 10.1021/ma7027837.
 40. Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. Step-Growth “Click” Coupling of Telechelic Polymers Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2005**, *38* (9), 3558- 3561. DOI: 10.1021/ma050370d.
 41. Yang, L.; Han, L.; Ma, H.; Shen, H.; Li, C.; Zhang, S.; Lei, L.; Hao, X.; Li, Y. Living anionic copolymerization of DPE derivatives containing alkynyl with controlled kinetic behaviors and monomer sequence. *European Polymer Journal* **2019**, *120*, 109212. DOI:

- 10.1016/j.eurpolymj.2019.08.039.
42. Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. Marrying click chemistry with polymerization: expanding the scope of polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (4), 1338– 1354 DOI: 10.1039/B901978M.
 43. Quirk, R. P.; Yin, J. Carbonation of polymeric organolithium compounds: Effects of chain end structure. *J. Polym. Sci. A* **1992**, *30* (11), 2349– 2355. DOI: 10.1002/pola.1992.080301108.
 44. Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G. Synthesis of well-defined azido and amino end-functionalized polystyrene by atom transfer radical polymerization *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18* (12), 1057– 1066. DOI: 10.1002/marc.1997.030181209.
 45. Evans, A. G.; George, D. B. 910. The catalytic action of anionic catalysts. Part I. The interaction of butyl-lithium with 1,1-diphenylethylene. *J. Chem. Soc.* **1961**, (0), 4653-4659. DOI: 10.1039/JR9610004653.
 46. Evans, A. G.; George, D. B. 27. The catalytic action of anionic catalysts. Part II. The products of reaction of butyl-lithium with 1,1-diphenylethylene in benzene *J. Chem. Soc.* **1962**, (0), 141-146. DOI: 10.1039/JR9620000141.
 47. Hirao, A.; Hayashi, M.; Haraguchi, N. Synthesis of well-defined functionalized polymers and star branched polymers by means of living anionic polymerization using specially designed 1,1-diphenylethylene derivatives. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (17), 1171–1184. DOI: 10.1002/1521-3927(20001101)21:17<1171::AID-MARC1171>3.0.CO;2-C.
 48. Hirao, A.; Hayashi, M. Synthesis of well-defined functionalized polystyrenes with a definite number of chloromethylphenyl groups at chain ends or in chains by means of anionic living polymerization in conjunction with functional group transformation. *Macromolecules* **1999**, *32* (20), 6450– 6460. DOI: 10.1021/ma990618x.
 49. Orfanou, K.; Iatrou, H.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. Synthesis of Well-Defined Second (G-2) and Third (G-3) Generation Dendritic Polybutadienes. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4361– 4365. DOI: 10.1021/ma060231b.
 50. Mao, G.; Ober, O. K. Block copolymers containing liquid crystalline segments. **1998**, 66– 92. DOI: 10.1002/9783527619276.ch1dd.
 51. Gan, Z.; Zhou, D.; Ma, Z.; Xu, M.; Xu, Z.; He, J.; Zhou, J.; Dong, X.-H. Local Chain Feature Mandated Self-Assembly of Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (1), 487– 497. DOI: 10.1021/jacs.2c10761.
 52. Seo, M.; Amendt, M. A.; Hillmyer, M. A. Cross-Linked Nanoporous Materials from Reactive and Multifunctional Block Polymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (23), 9310– 9318. DOI: 10.1021/ma2013942.

53. Tanaka, R.; Ito, S.; Hirao, A. A facile strategy for manipulating micellar size and morphology through intramolecular cross-linking of amphiphilic block copolymers. *Polym Chem* **2017**, *8* (23), 3647–3656. DOI: 10.1039/C7PY00646B.
54. Watanabe, K.; Katsuhara, S.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. Downsizing feature of microphase-separated structures via intramolecular crosslinking of block copolymers. *Chemical Science* **2019**, *10* (11), 3330– 3339. DOI: 10.1039/C8SC05016C.
55. Park, M. J.; Balsara, N. P. Phase Behavior of Symmetric Sulfonated Block Copolymers. *Macromolecules* **2008**, *41*(10), 3678– 3687. DOI: 10.1021/ma702733f.
56. Ren, Y.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. Synthesis, Characterization, and Interaction Strengths of Difluorocarbene-Modified Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymers. *Macromolecules* **2000**, *33* (3), 866-876. DOI: 10.1021/ma9917085.
57. Maeda, R.; Hayakawa, T.; Tokita, M.; Kakimoto, M.; Urushibata, H. Double Ordered Layers within Microphase-separated Lamellar Structure of Double Liquid Crystalline Side-chain Type Block Copolymer. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (11), 1174- 1175. DOI: 10.1246/cl.2008.1174.
58. Park, J.; Nam, J.; Seo, M.; Li, S. Side-Chain Density Driven Morphology Transition in Brush-Linear Diblock Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11* (4), 468– 474. DOI: 10.1021/acsmacrolett.2c00068.
59. Wylie, K.; Dong, L.; Chandra, A.; Nabae, Y.; Hayakawa, T. Modifying the Interaction Parameters of a Linear ABC Triblock Terpolymer by Functionalizing the Short, Reactive Middle Block To Induce Morphological Change. *Macromolecules* **2020**, *53* (4), 1293– 1301. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b02567.
60. Yoshimura, T.; Morishita, T.; Agata, Y.; Nagashima, K.; Wylie, K.; Nabae, Y.; Hayakawa, T.; Ouchi, M. Long-Range Ordered Lamellar Formation with Lower Molecular Weight PS-PMMA Block Copolymers: Significant Effects of Discrete Oligopeptides at the Junction. *Macromolecules* **2022**, *55* (6), 2148– 2159. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02569.
61. Tang, P.; Qiu, F.; Zhang, H. D.; Yang, Y. L. Morphology and Phase Diagram of Complex Block Copolymers: ABC Star Triblock Copolymers. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (24), 8434– 8438. DOI: 10.1021/jp037911q.
62. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Avgeropoulos, A. Linear and Non-Linear Triblock Terpolymers. Synthesis, Self-Assembly in Selective Solvents and in Bulk. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (7), 725– 782. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2005.04.001.
63. Bailey, T. S.; Hardy, C. M.; Epps, T. H.; Bates, F. S. A noncubic triply periodic network morphology in poly (isoprene-*b*-styrene-*b*-ethylene oxide) triblock copolymers.

- Macromolecules* **2002**, *35* (18), 7007– 7017. DOI: 10.1021/ma011716x.
64. Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; do Carmo Goncalves, M. Observation of a Non-Constant Mean Curvature Interface in an ABC Triblock Copolymer. *Macromolecules* **1993**, *26* (10), 2636– 2640. DOI: 10.1021/ma00062a040.
 65. Mogi, Y.; Kotsuji, H.; Kaneko, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. Preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type. *Macromolecules* **1992**, *25* (20), 5408– 5411. DOI: 10.1021/ma00046a043.
 66. Bailey, T. S.; Pham, H. D.; Bates, F. S. Morphological Behavior Bridging the Symmetric AB and ABC States in the Poly(Styrene-*b*-Isoprene-*b*-Ethylene Oxide) Triblock Copolymer System. *Macromolecules* **2001**, *34* (20), 6994– 7008. DOI: 10.1021/ma0103371.
 67. Xu, Y.; Li, W.; Qiu, F.; Yang, Y.; Shi, A.-C. Self-Assembly of ABC Star Triblock Copolymers Under a Cylindrical Confinement. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (20), 11153– 11159. DOI: 10.1021/jp9043896.
 68. Inagaki, S.; Higashihara, T. Synthesis of an ABC triblock copolymer by a bilateral Click reaction using α,ω -bifunctionalized poly(3-hexylthiophene) as an inner segment. *Polymer Chemistry* **2022**, *13* (24), 3613- 3618. DOI: 10.1039/D2PY00370H.
 69. Mavroudis, A.; Hadjichristidis, N. Synthesis of well-defined 4-miktoarm star quarterpolymers (4 μ -SIDV) with four incompatible arms: polystyrene (S), polyisoprene-1, 4 (I), poly (dimethylsiloxane)(D), and poly (2-vinylpyridine)(V). *Macromolecules* **2006**, *39* (2), 535– 540. DOI: 10.1021/ma052040z.
 70. Hadjichristidis, N. Synthesis of miktoarm star (μ -star) polymers *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37* (7), 857– 871 DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990401)37:7<857::AID-POLA1>3.0.CO;2-P.
 71. Polymeropoulos, G.; Bilalis, P.; Feng, X.; Thomas, E. L.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N. Synthesis and Self-Assembly of Well-Defined Star and Tadpole Homo-/Co-/Terpolymers. *Macromolecules* **2019**, *52* (15), 5583– 5588. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01013.
 72. Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; Lescanec, R. L.; Honeker, C. C.; Wohlgemuth, M.; Thomas, E. L. Architecturally-induced tricontinuous cubic morphology in compositionally symmetric miktoarm starblock copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29* (10), 3390– 3396. DOI: 10.1021/ma9515083.
 73. Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Novel 2-Dimensionally Periodic Non-constant Mean Curvature Morphologies of 3-Miktoarm Star Terpolymers of Styrene, Isoprene, and Methyl methacrylate. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5272– 5277. DOI: 10.1021/ma971848j.
 74. Chrissopoulou, K.; Tselikas, Y.; Anastasiadis, S.; Fytas, G.; Semenov, A.; Fleischer, G.;

- Hadjichristidis, N.; Thomas, E. Macromolecular architecture effects on block copolymer dynamics: linear tetrablocks and inverse starblocks. *Macromolecules* **1999**, *32* (15), 5115–5126. DOI: 10.1021/ma9901083.
75. Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Direct Evidence for Confinement of Junctions to Lines in an 3 Miktoarm Star Terpolymer Microdomain Structure. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8429–8432. DOI: 10.1021/ma980622t.
76. Tunca, U.; Ozyurek, Z.; Erdogan, T.; Hizal, G. Novel miktofunctional initiator for the preparation of an ABC-type miktoarm star polymer via a combination of controlled polymerization techniques. *J. Polym. Sci. A* **2004**, *42* (17), 4228–4236. DOI: 10.1002/pola.20284
77. Altintas, O.; Yankul, B.; Hizal, G.; Tunca, U. One-pot preparation of 3-miktoarm star terpolymers via click [3 + 2] reaction. *J Polym Sci A* **2007**, *45* (16), 3588–3598. DOI: 10.1002/pola.22108.

第2章 側鎖修飾による高次構造制御と構造固定化の両立

2-1 緒言

ブロック共重合体が形成する高次構造は、分子の一次構造に大きく依存する。一般的な柔軟鎖で構成されるジブロック共重合体の相分離挙動は、理論的および実験的に広く研究されており、全重合度、セグメントの体積分率、Flory-Huggins の相互作用パラメータによって決定されることが明らかになっている。近年の精密重合法の進展および高分子反応の活用により、rod-coil 型やブラシ型ポリマーなどの新規構造を有するポリマーが合成され、これらの一次構造と高次構造の関係についても実験的および理論的に検討が進められている。

このようなポリマーは、結晶化や吸着といった相互作用が相分離挙動と競合する結果、一般的な柔軟鎖からなるポリマーでは観察されない独特な形態学的特徴を示す。特に、側鎖分子間の相互作用の強度や長さ、側鎖分子の導入割合を調整することで、これらの相互作用の影響を制御することが可能である。形成された高次構造は、相互作用と相分離挙動のバランスに依存するため、温度など外部環境による相互作用強度の変化に伴い、構造が変化することがある。このため、実材料への応用に際しては、構造安定性の向上や機能性の付与が重要な課題となる。

以上の背景を基に、本章では側鎖修飾法を活用した構造制御と架橋による構造安定性の向上を両立させることを目指した。具体的には、両成分に選択的な化学修飾が可能、すなわち化学選択的デュアル修飾可能なブロック共重合体として、PI-*b*-PGMA を合成した。PGMA セグメントに対して求核剤を用いた官能基修飾により構造制御を、PI セグメントに対して重合開始剤を利用した架橋による構造固定化を試みた。

PI は 1917 年に合成ゴムとして利用され始めて以来、そのゴム特性や二重結合を有することによる化学修飾の容易さから、産業および研究分野で広く注目されている。イソプレンはその分子構造に由来して、1,4- 結合、1,2- 結合、および 3,4- 結合を持つポリマーを形成することが可能である。1959 年には A. V. Tobolsky らによってイソプレンのアニオン重合が確立され、有機リチウムを開始剤とし、シクロヘキサンなどの非極性溶媒を用いることで 1,4- 結合が約 95 % を占める PI が得られることが報告されている。^{78,79} 一方、THF などの極性溶媒を用いることで 1,2- 結合および 3,4- 結合が生成される。⁸⁰ PI は主鎖または側鎖に二重結合を有するため、クリックケミストリーの一種である thiol-ene 反応を用いた化学修飾が可能であり、ラジカル反応や加硫を利用した架橋も実現可能な柔軟性を持つポリマーとして知られている。⁸¹⁻⁸⁵

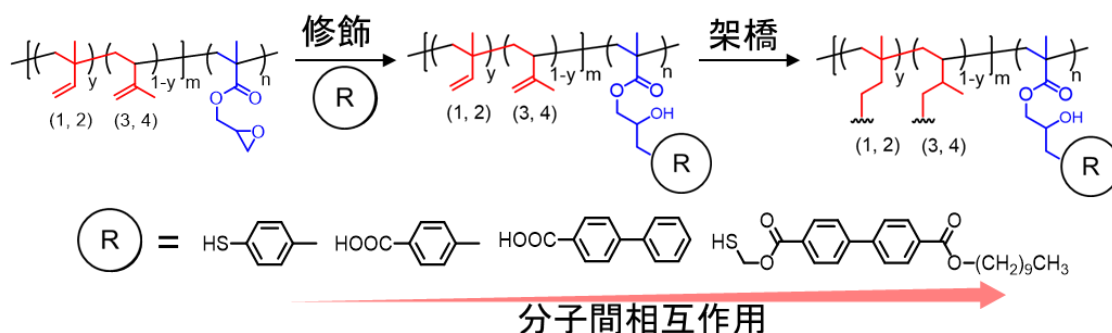
PGMA は側鎖に反応性の高いエポキシ基を有しており、アミン、チオール、カルボン酸、フェノール性アルコールなど多様な求核剤による官能基修飾が可能である。また、酸発生剤を用いたカチオン重合も可能である。⁸⁶⁻⁹⁰ PGMA のアニオン重合は Hild らに

よって確立されており、メチルメタクリレート (MMA) の場合と同様に、1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium を開始剤として lithium chloride (LiCl) 存在下 THF を溶媒に重合反応が可能である。^{91,92}

以上の知見に基づき、PI-*b*-PGMA は両セグメントを簡便に後修飾可能なポリマーである。特に PI セグメントの柔軟性に基づく側鎖分子間相互作用の影響を検証する上で効果的な素材であると考えられる。本研究では、精密なブロック共重合体組成を実現するため、*sec*-ブチルリチウム (*sec*-BuLi) を開始剤として使用し、THF 中でアニオン重合を行った。

側鎖修飾に伴う高次構造制御については、修飾率の制御と修飾分子の種類による制御の2つの方法を検討した。側鎖分子の相互作用を制御することを目的に、ベンゼン環を1つ有するトルエン誘導体およびベンゼン環を2つ有するビフェニル誘導体の2種類の低分子を用いて修飾率制御を行った。さらに、修飾分子の種類による相互作用制御として、トルエン誘導体やビフェニル誘導体に加え、ビフェニルとアルキル鎖から構成されるDMCBCをPGMAセグメントに対して定量的に導入した (Scheme 2-2)。

合成したポリマーの高次構造を評価するために、バルクサンプルを作成し、小角 X 線散乱 (SAXS)、広角 X 線回折 (WAXD) 測定、および透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施した。これらの手法により、修飾率および修飾分子の種類がポリマーの高次構造に与える影響を解析した。さらに、一部のサンプルに対して、PIセグメントに光重合開始剤を用いた架橋反応を実施し、構造の安定化を試みた。その後、構造解析を行い、架橋反応前後における構造の変化について検討した。



Scheme 2-1. Synthesis scheme of this study.

2-2 試薬及び溶媒

(1) Lithium chloride (LiCl)

関東化学から購入し、そのまま用いた。

(2) 水酸化ナトリウム

富士フィルム 和光純薬株式会社 (Wako) から購入し、そのまま用いた。

- (3) トリオクチルアルミニウム溶液
Sigma-Aldrich から購入し、そのまま用いた。
- (4) Isoprene
TCI から購入し、水酸化ナトリウム水溶液(1 mol/L)による分液操作後、トリオクチルアルミニウム溶液を用いた蒸留とそれに続く凍結脱気操作と trap-to-trap 蒸留を行い使用した。
- (5) Tetrahydrofuran (THF)
関東化学から購入し、そのまま用いた。
- (6) *sec*-butyl lithium (*sec*-BuLi), in cyclohexane, *n*-hexane
関東化学から購入しそのまま用いた。
- (7) Methanol (MeOH)
ゴードーから購入し、そのまま用いた。
- (8) 硫酸マグネシウム
富士フィルム 和光純薬株式会社 (Wako) から購入し、そのまま用いた。
- (9) Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine Oxide (TPO)
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (10) *n*-Butyl lithium, in *n*-hexane
関東化学から購入し、そのまま用いた。
- (11) 1, 1-Diphenylethylene (DPE)
東京化成工業(TCI)から購入し、 *n*-butyl lithium を用いた凍結脱気操作とそれに続く trap-to-trap 蒸留を行い用いた。
- (12) Calcium hydride (CaH₂)
ナカライテスクから購入し、そのまま用いた。
- (13) Glycidyl methacrylate (GMA)
TCI から購入し活性アルミナによるカラムクロマトグラフィを行った後 CaH₂ を用いた減圧蒸留とそれに続く凍結脱気操作と trap-to-trap 蒸留を行い使用した。
- (14) 活性アルミナ
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (15) *p*-Toluenethiol
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (16) Triethylamine (TEA)
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (17) Ethanol (EtOH)
ゴードーより購入しそのまま用いた
- (18) *p*-Toluic Acid
TCI から購入し、そのまま用いた。

- (19) Biphenyl-4-carboxylic Acid
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (20) 炭酸ナトリウム
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (21) Diethylene Glycol Dimethyl Ether
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (22) 4-Dimethylaminopyridine
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (23) トルエン
ゴードーから購入し、そのまま用いた。
- (24) 1-decanol
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (25) Bromoacetyl Chloride
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (26) Thiourea
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (27) 炭酸ナトリウム
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (28) 硫酸
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (29) 塩酸
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (30) 4'-Hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (31) Dimethyl Sulfoxide (DMSO)
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (32) ヘキサン
ゴードーから購入し、そのまま用いた。

2-3 測定装置

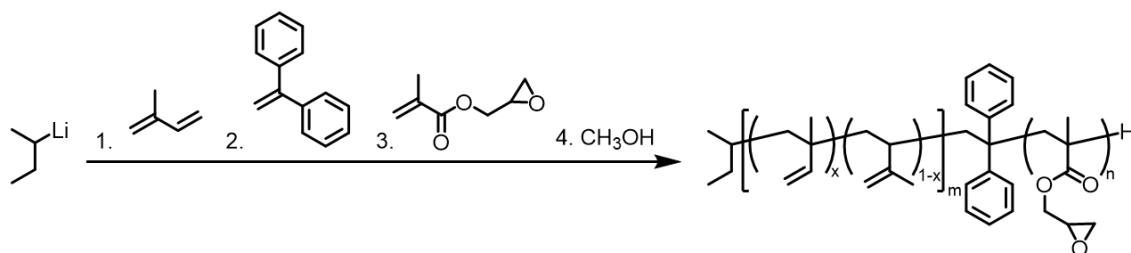
核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、クロロホルム-*d* または THF-*d*₈ を溶媒として使用し、日本電子株式会社製 JNM-ECS400 で測定を行った。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) は、昭和電工株式会社製 GPC-101 に搭載された LF-804 カラム (2 本) を用いて測定した。展開溶媒には THF を用いカラム温度は 40 °C にて測定を行った。ポリスチ

レンスタンダードを用いて較正曲線を作成し、相対分子量を決定した。示差走査熱量測定 (DSC) は、株式会社日立ハイテクノロジーズ製 EXSTAR 7000 シリーズ DSC7020 を用い、 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で、昇温および降温速度を $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。実験室での SAXS 測定は、Bruker AXS 製 NanoStar ($50\text{ kV}/50\text{ mA}$) を使用し、CuK α 線 (波長: 1.5416 \AA) を試料に照射し、VANTEC-500 検出器でデータを取得した。放射光を用いた SAXS 測定は、Spring-8 BL40B2 において、波長 1.9077 \AA 、カメラ距離 2.1 m の条件下で実施した。WAXD 測定には、Bruker AXS 製 NanoStar を使用した。光学偏光顕微鏡 (POM) 観察は、温度コントロールユニット (METTLER TOLEDO FP90) および加熱ステージ (METTLER TOLEDO FP82HT) を備えた OLYMPUS BX51 を用いて行った。

2-4 実験

2-4-1 PI-*b*-PGMA の合成

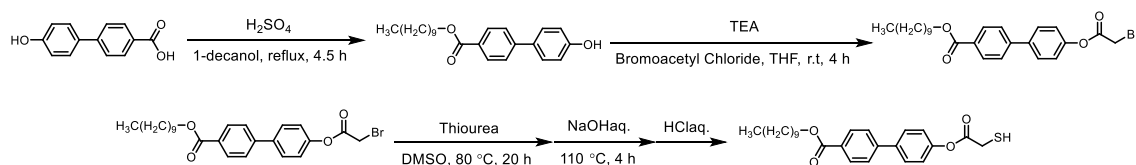
PI-*b*-PGMA の合成スキームを Scheme 2-2 に示す。全ての重合操作はアルゴン雰囲気下で実施した 50 mL の THF と開始剤量の 5 等量の LiCl を 100 mL シュレンク管に入れ、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定したクールバスに浸漬した。*sec*-BuLi を溶液の色が透明から黄色に変化するまで加えた。その後、シュレンク管をクールバスから取り出し、室温で溶液の色が黄色から透明に戻るまで放置した。続いて、シュレンク管を $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定したクールバスに再度浸漬し、イソプレンを加えた後、開始剤量の *sec*-BuLi を加えて 24 時間攪拌した。溶液の色は透明から黄色に変化した。その後、DPE を開始剤量の 5 等量加え、30 分間攪拌したところ、溶液の色が黄色から赤色に変化した。さらに、GMA を加え、2 分後にクールバスを $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ に下げ、3 時間攪拌を行った。溶液の色は赤色から透明に変化した。重合を停止するため、アルゴンバブリングした MeOH を過剰量加えた。その後、シュレンク管をクールバスから取り出し、氷浴に浸漬した後、 500 mL の水と MeOH の混合溶液に投入して再沈殿を行った。得られた沈殿物は吸引濾過により回収し、減圧乾燥を行った結果、白色固体を得た。収率は 53% であった。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = $0.7\text{--}1.0$ ($-\text{CH}_3$, 1, 2 PI), $1.0\text{--}1.5$ ($-\text{CH}_2-$, 1, 2 and 3, 4 PI), $1.5\text{--}1.7$ ($-\text{CH}_3$, 3, 4 PI), $1.7\text{--}2.3$ ($-(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}=$, 3, 4PI and $-\text{CH}_2-\text{C}=$, 1, 4 PI), $4.4\text{--}5.1$, $5.6\text{--}6.0$ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 1, 2 PI and $-(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, 3, 4 PI), $0.8\text{--}1.2$ ($-\text{CH}_3$), $1.8\text{--}2.1$ (back bone $-\text{CH}_2-$), $2.6\text{--}2.7$, $2.8\text{--}2.9$ (epoxy $-\text{CH}_2-$), $3.1\text{--}3.3$ (epoxy $-(\text{CH}_2)\text{CH}-$), $3.7\text{--}3.9$, $4.2\text{--}4.4$ ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)



Scheme 2-2. Synthesis scheme of PI-*b*-PGMA by anionic polymerization.

2-4-2 DMCBC の合成

Decyl 4'-methylthiol carboxylate-(1, 1'-biphenyl)-4-carboxylate (DMCBC) の合成スキームを Scheme 2-3 に示す。まず、200 mL 三口フラスコに 4'-Hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid (5.00 g) と 1-decanol (50 mL) を加え、攪拌した後、120 °C のオイルバスに浸漬した。その後、硫酸 (2.5 mL) を加え、6 時間攪拌を行った。反応後、多量のヘキサンに再沈殿させ、沈殿物を吸引ろ過で回収した。回収した固体をトルエンで再結晶し、再度吸引ろ過で回収した後、室温で一晩減圧乾燥を行った。次に、50 mL 二口フラスコに得られた固体 (3.92 g) と TEA (4.63 mL) を加え、氷浴に浸漬した。THF (16.7 mL) で希釈した Bromoacetyl Chloride (3.3 mL) をゆっくり滴下し、滴下完了後、室温で 4 時間攪拌を行った。攪拌後、吸引ろ過を行い、得られたろ液をロータリーエバポレーターで蒸発させて固体を回収した。次に、300 mL 三口フラスコに回収した固体、thiourea (8.81 g)、および DMSO を加え、窒素バブリングを十分に行った。その後、80 °C のオイルバスに浸漬し、20 時間攪拌した。次に、1 mol/L に調製した水酸化ナトリウム水溶液を加え、オイルバスを 110 °C に設定し、さらに 4 時間攪拌を行った。その後、氷浴に浸漬し、10 % 塩酸を pH が 2 になるまで加えた。得られた沈殿を多量の水に再沈殿させ、吸引ろ過で回収した。最終的に、減圧乾燥を行った後、得られた固体をトルエンで再結晶し、黄白色の結晶を回収した。この結晶を 40 °C で一晩減圧乾燥し、収率は 55 % であった。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.7-1.0 (-CH₃), 1.1-1.5 (-COO-CH₂-CH₂-(CH₂)₇-CH₃), 1.6 (-SH), 1.7 (-COO-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃), 4.4 (-COO-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃), 5.2 (-CH₂-SH), 6.9(Ph, -CH=CH-), 7.5-7.6(Ph, -CH=CH-), 8.1 (Ph, -CH=CH-).



Scheme 2-3. Synthesis scheme of DMCBC.

2-4-3 PGMA セグメントに対する選択的側鎖修飾

p-Toluenethiol を用いたチオール-エポキシ反応による選択的化学修飾の合成スキームを Scheme 2-4 (A) 示す。20 mL 二口フラスコに PI-*b*-PGMA と THF (PGMA 繰り返し単位に対して 15 当量) を加え、均一な溶液となるまで室温で攪拌した。その後、フラスコ内の雰囲気窒素に置換し、フラスコを氷浴に浸漬した。*p*-Toluenethiol (2 当量) と TEA (2 当量) を溶液に加え、30 分間攪拌した後、40 °C に設定したオイルバスに浸漬し攪拌を続けた。所定の時間経過後、反応溶液を氷冷したエタノールに投入し、再沈殿を行った。得られた沈殿物を吸引濾過で回収し、室温で減圧乾燥を行った結果、白色固体を得た。収率は 71 % であった。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.5-2.1 (backbone

$-CH_2-$, $-CH_3$, $-(CH_2=C-CH_3)$, 2.1-2.5 ($-(Ph-CH_3)$), 3.4-4.4 ($-O-CH_2-CH-$, $-O-CH_2-$, $(OH)CH-CH_2-$), 4.4-5.1, 5.6-6.0 ($-CH=CH_2$, 1, 2 PI and $-(CH_3)CH=CH_2$, 3, 4 PI) 6.9-7.3 (Ph, $-CH=CH-$).

DMCBC を用いたチオール-エポキシ反応による選択的化学修飾の合成スキームを Scheme 2-4 (D) 示す。チオールおよび TEA の当量を 3 から 3.3 に増やした。それ以外の操作は *p*-toluenethiol を使用した場合と同様に実施し、黄色の固体を得た。収率は 58 % であった。¹H NMR (THF-*d*₈, 400 MHz): δ (ppm) = 0.5-2.1 (backbone $-CH_2-$, $-CH_3$, $-(CH_2=C-CH_3)$), 2.1-2.7 ($-CH_2-S-COO-$, $-COO-CH_2-CH_2-$), 3.4-4.4 ($-O-CH_2-CH-$, $-O-CH_2-$, $(OH)CH-CH_2-$, $-COO-CH_2-CH_2-$), 4.4-5.1, 5.6-6.0 ($-CH=CH_2$, 1, 2 PI and $-(CH_3)CH=CH_2$, 3, 4 PI), 6.6-6.9, 7.4-7.7, 7.8-8.0 (Ph, $-CH=CH-$).

p-Toluic Acid を用いたカルボン酸-エポキシ反応を用いた選択的化学修飾の合成スキームを Scheme 2-4 (B) 示す。20 mL ニロフラスコに PI-*b*-PGMA と diglyme (15 当量) を加え、均一な溶液になるまで室温で攪拌した。その後、フラスコ内を窒素置換し、*p*-Toluic Acid (6.5 当量) および DMAP (0.05 当量) を加え、均一になるまで再び室温で攪拌した。次に、フラスコを 90 °C に設定したオイルバスに浸漬し、所定の時間攪拌を続けた。反応後、氷浴で冷却した 1 mol/L の炭酸ナトリウム溶液に反応溶液を投入し、再沈殿を行った。その後、得られた沈殿物を水で洗浄した。この再沈殿操作を数回繰り返した。最終的に、水に対して再沈殿を行い、沈殿物を吸引濾過で回収し、室温で減圧乾燥を行った結果、白色固体を得た。収率は 94% であった。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.5-2.1 (backbone $-CH_2-$, $-CH_3$, $-(CH_2=C-CH_3)$), 2.1-2.5 ($-(Ph-CH_3)$), 3.4-4.4 ($-O-CH_2-CH-$, $-O-CH_2-$, $(OH)CH-CH_2-$), 4.4-5.1, 5.6-6.0 ($-CH=CH_2$, 1, 2-PI and $-(CH_3)CH=CH_2$, 3, 4 PI), 6.9-7.2, 7.4-7.7 (Ph, $-CH=CH-$).

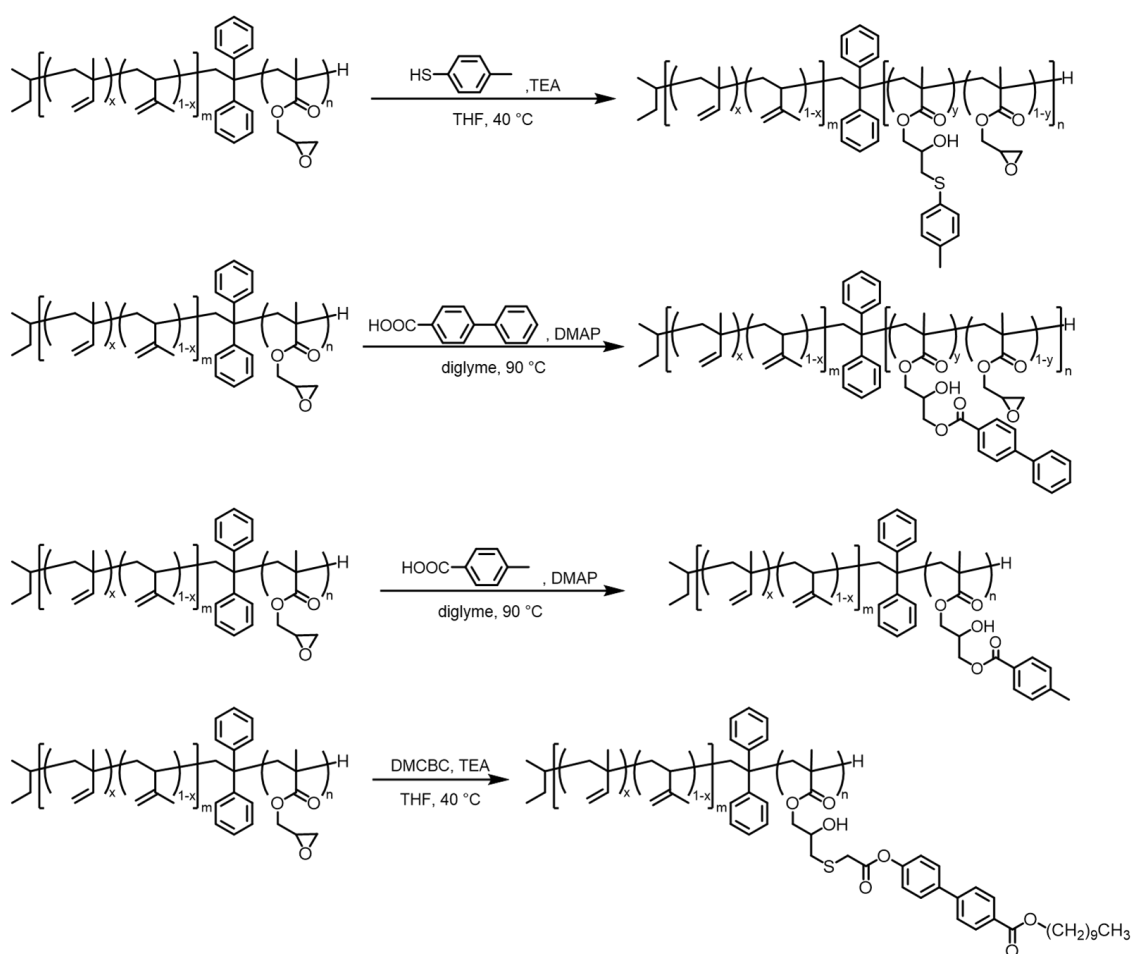
Biphenyl-4-carboxylic Acid を用いた選択的化学修飾の合成スキームを Scheme 2-4 (C) 示す。*p*-Toluic Acid を用いたときと同様の実験操作を行い、白色固体を得た。収率は 63% であった。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.5-2.1 (backbone $-CH_2-$, $-CH_3$, $-(CH_2=C-CH_3)$), 2.1-2.5 ($-(Ph-CH_3)$), 2.6-2.7, 2.8-2.9 (epoxy $-CH_2-$), 3.1-3.3 (epoxy $-(CH_2)CH-$), 3.4-4.4 ($-O-CH_2-CH-$, $-O-CH_2-$, $(OH)CH-CH_2-$), 4.4-5.1 ($-CH=CH_2$, 1, 2 PI and $-(CH_3)CH=CH_2$, 3, 4 PI), 7.2-7.6 and 7.8-8.1 (Ph, $-CH=CH-$).

2-4-4 バルクサンプルの調製

以下に一般的な実験操作を示す。PI-*b*-PGMA を THF に溶解し、メンブレンフィルターでろ過して 5 wt% の溶液を調製した。次に、25 °C に設定したホットプレート上で、THF を徐々に揮発させることでサンプルを調製した。得られたサンプルは、常温で一晩減圧乾燥を行った後、150 °C に設定したオーブンで減圧下 24 時間アニーリングを行い、最終的なバルクサンプルを得た。

2-4-5 光重合開始剤を用いた架橋反応

以下に一般的な実験操作を示す。側鎖修飾した PI-*b*-PGMA を THF に溶解し、メンブレンフィルターを通して 20 wt% のポリマー溶液を調製した。この溶液を KBr 板にドロップキャストし、25 °C に設定したホットプレート上で、THF を徐々に揮発させることでサンプルを調製した。得られたサンプルは常温で一晩減圧乾燥を行った後、150 °C に設定したオーブンで減圧下 24 時間アニーリングを行い、バルクサンプルを調製した。その後、水に浸して KBr を溶解させ、バルクサンプルを単離した。単離後、水分を除去し、TPO を 5 wt% 添加した。さらに、2100 mW/m² の光を 300 秒間照射することで架橋サンプルを調製した。



Scheme 2-4. Synthesis scheme of selective chemical modification of PI-*b*-PGMA with (A) *p*-toluenethiol, (B) *p*-toluic Acid, (C) biphenyl-4-carboxylic acid and (d) DMCBC.

2-5 結果と考察

2-5-1 PI-*b*-PGMA の合成

得られたポリマーの解析は NMR および SEC を用いて行った。SEC 曲線および¹H NMR スペクトルを Figure 2-1 に示す。また、SEC 曲線から算出した数平均分子量 (M_n) および分散度 (D)、PI を構成する異性体の割合、¹H NMR スペクトルから算出した PI の体積分率 (f_{PI}) を Table 2-1 に示した。Figure 2-1 (B)に示す SEC 曲線はいずれも単峰性を示し、Figure 2-1 (A)に示す¹H NMR スペクトルのすべてのピークを明確に帰属できたことから、体積分率の異なる目的の BCP を合成できたことが示唆された。さらに、¹H NMR スペクトルの解析結果から、いずれのポリマーにおいても 1, 4-結合 PI に由来するピークが検出されなかったことから、1, 2-結合および 3, 4-結合からなる PI であることが示唆され、側鎖にアルケニル基を有する PI-*b*-PGMA の合成に成功したことが確認された。1, 2-結合体の割合を x で示し、いずれのポリマーにおいても 0.35 前後であった。サンプル名の末尾の数字は PI の体積分率を表している。

Table 2-1. Polymerization Method and Characterization Date of PI-*b*-PGMA

Label	M_n^a (kg / mol)	D^a	f_{PI}^b (vol%)	x^c	$1-x^c$
PI- <i>b</i> -PGMA ₄₆	31.8	1.05	0.46	0.37	0.63
PI- <i>b</i> -PGMA ₄₉	37.8	1.04	0.49	0.37	0.63
PI- <i>b</i> -PGMA ₅₃	39.9	1.03	0.53	0.32	0.68
PI- <i>b</i> -PGMA ₅₆	30.9	1.08	0.56	0.38	0.62

^aThe M_n and disparities (D) were obtained by SEC using THF as the eluent based on PS standards. ^bThe PI volume fractions (f_{PI}) were calculated via ¹H NMR based on the densities of 0.92 g/cm³ for PI, and 0.805 g/cm³ for PGMA. ^cThe ratio of each isomer was calculated via ¹H NMR spectra.

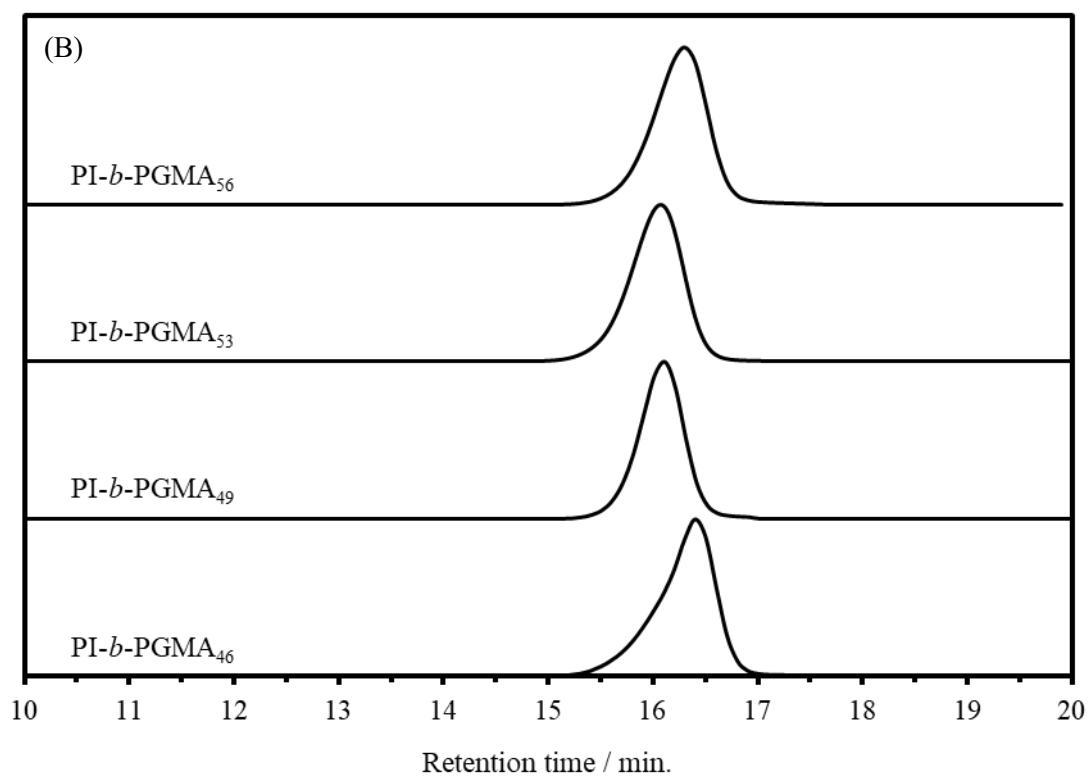
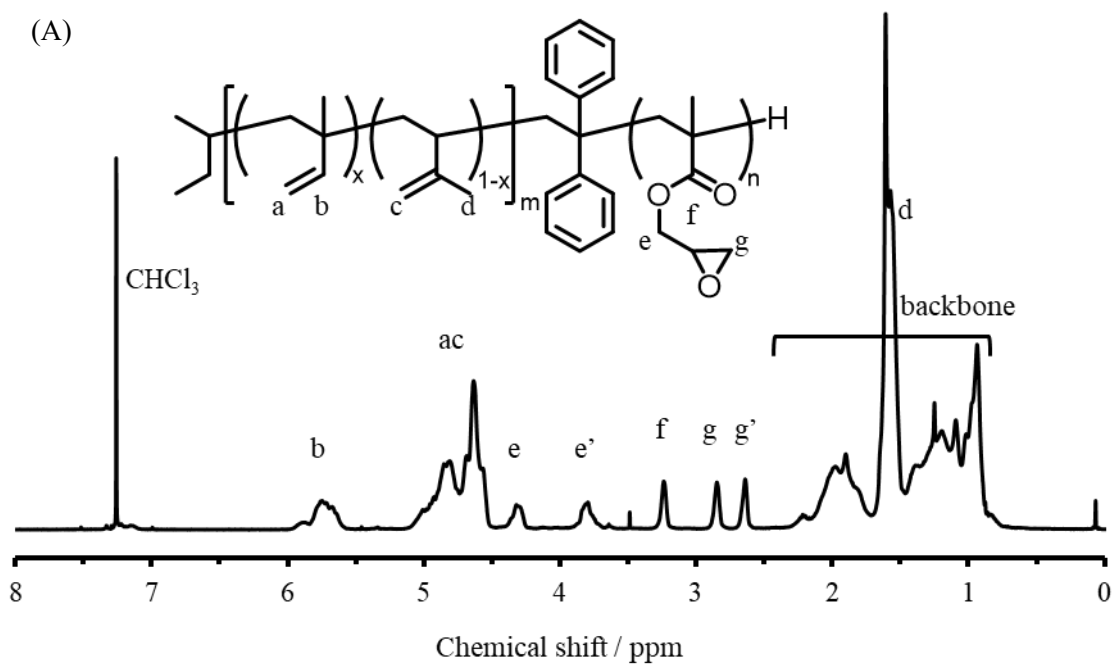


Figure 2-1. (A) ¹H NMR spectrum of PI-*b*-PGMA₄₆. (B) SEC curves of PI-*b*-PGMAs.

2-5-2 PGMA セグメントに対する選択的側鎖修飾と導入率制御

PGMA セグメントに対して *p*-toluenethiol を用いた選択的側鎖修飾を行い、反応時間による導入率の制御を試みた。ベースポリマーには PI-*b*-PGMA₄₆ を用いた。得られたポリマーの構造解析には NMR および SEC を使用した。反応時間が 180 分のサンプル (PI-*b*-PGMA_{46TS100}) の ¹H NMR スペクトルを Figure 2-2(A) に示す。エポキシ基に由来する 5 つのピークが消失し、7.0–7.4 ppm の 2 つのピークおよび 2.2–2.4 ppm のピークが検出されたことから、*p*-toluenethiol が導入されたことが示唆された。また、PI セグメントのアルケニル基に由来するピークには反応前後で変化が見られず、PGMA セグメントに対する選択的な側鎖修飾が行われたことが示された。修飾率が異なる他のサンプルの ¹H NMR スペクトルを Figure 2-4 に示す。さらに、Figure 2-2(B) に示す反応前後の SEC 曲線は単峰性を示しており、副反応が発生せずに反応が進行したことが示唆された。次に、ミクロ相分離構造を制御するため、反応時間による導入率の制御を試みた。導入率 (*xn*) は ¹H NMR スペクトルを基に計算した。具体的には、開環反応により生成した *p*-toluenethiol 由来のピークと未反応のエポキシ基に由来する 5 つのピークの面積比から、式 (1) を用いて求めた。

$$xn = z \times 100$$

$$z = \frac{\text{integrals peak } \frac{H}{2}}{\text{integrals of peak } \left(\frac{e + e' + f + g + g'}{5} + \frac{H}{2} \right)} \quad (1)$$

反応時間と導入率の関係を Figure 2-3 に示す。導入率は反応時間に比例する関係を示し、約 100 分でエポキシ基が完全に消費され、定量的な導入 (*xn* > 99) に達した。導入率、反応時間、およびサンプル名を Table 2-2 にまとめた。

Table 2-2. Relationship between reaction time and introduction ratio in thiol-epoxy reaction

Label	Reaction time (min.)	Introduction ratio ^a (<i>xn</i>)
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS}	0	0.0
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS9}	5	8.7
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS15}	10	15
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS25}	20	25
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS34}	30	34
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS81}	60	81
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS99}	90	100
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS99}	120	100
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS99}	150	100
PI- <i>b</i> -PGMA _{46TS100}	180	100

^aThe *xn* were calculated via ¹H NMR spectrum.

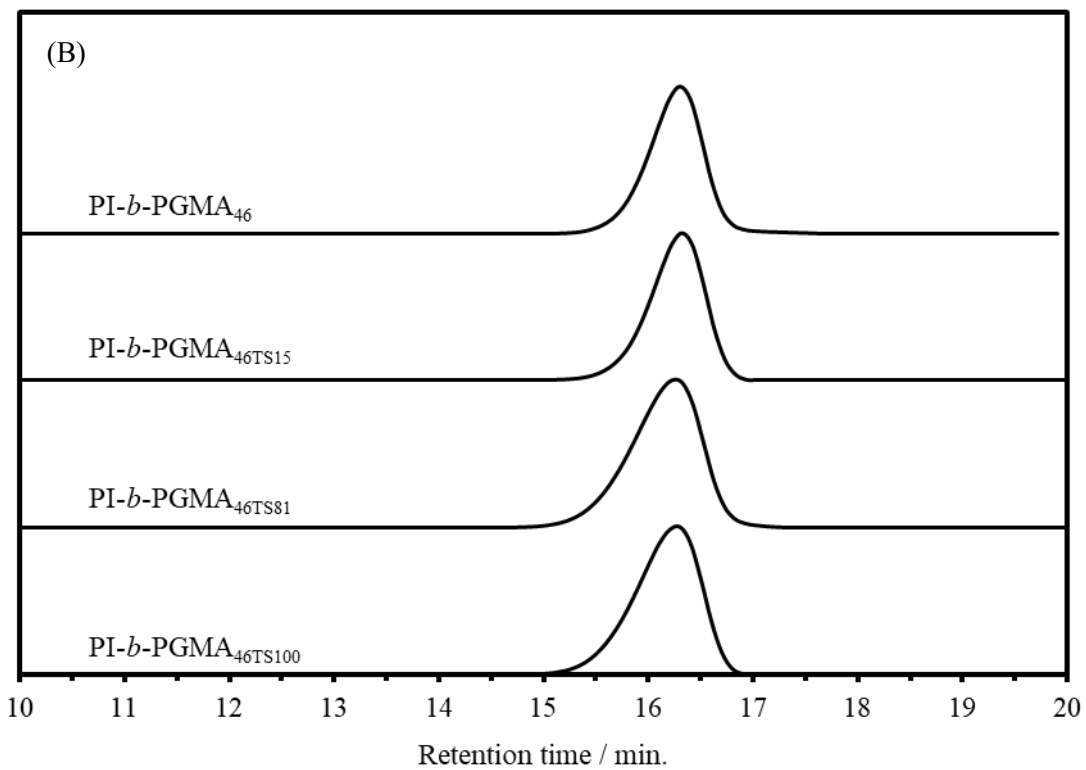
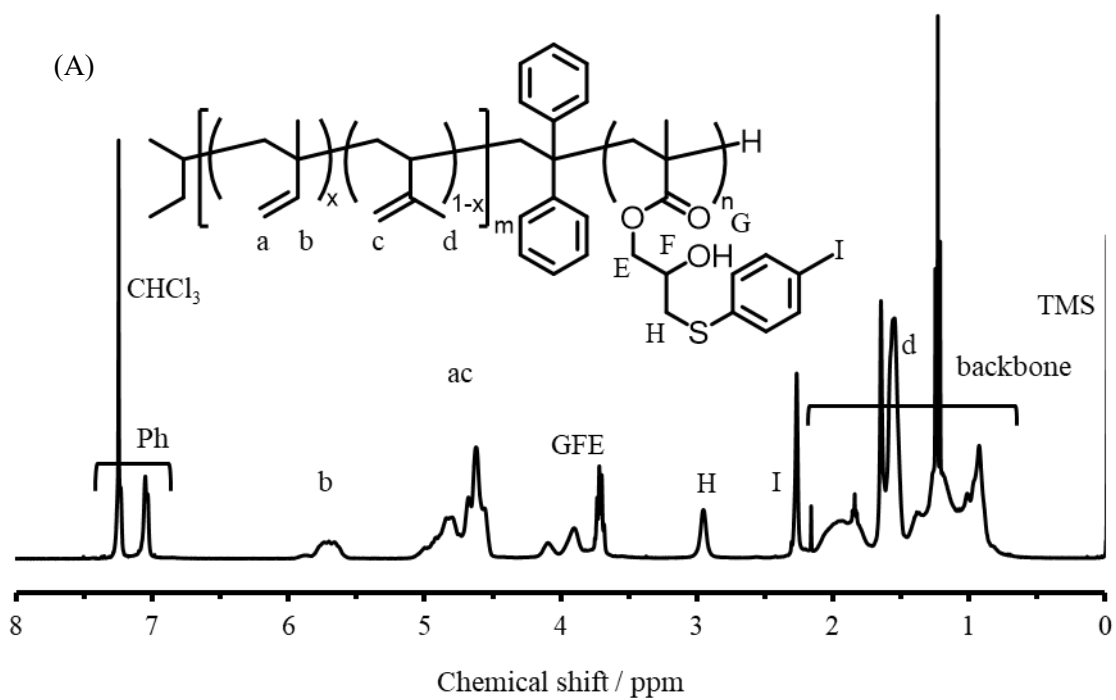


Figure 2-2. (A) ^1H NMR spectrum of $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{46\text{TS}100}$. (B) SEC curves of $\text{PI-}b\text{-PGMA}$ s modified with *p*-toluenethiol.

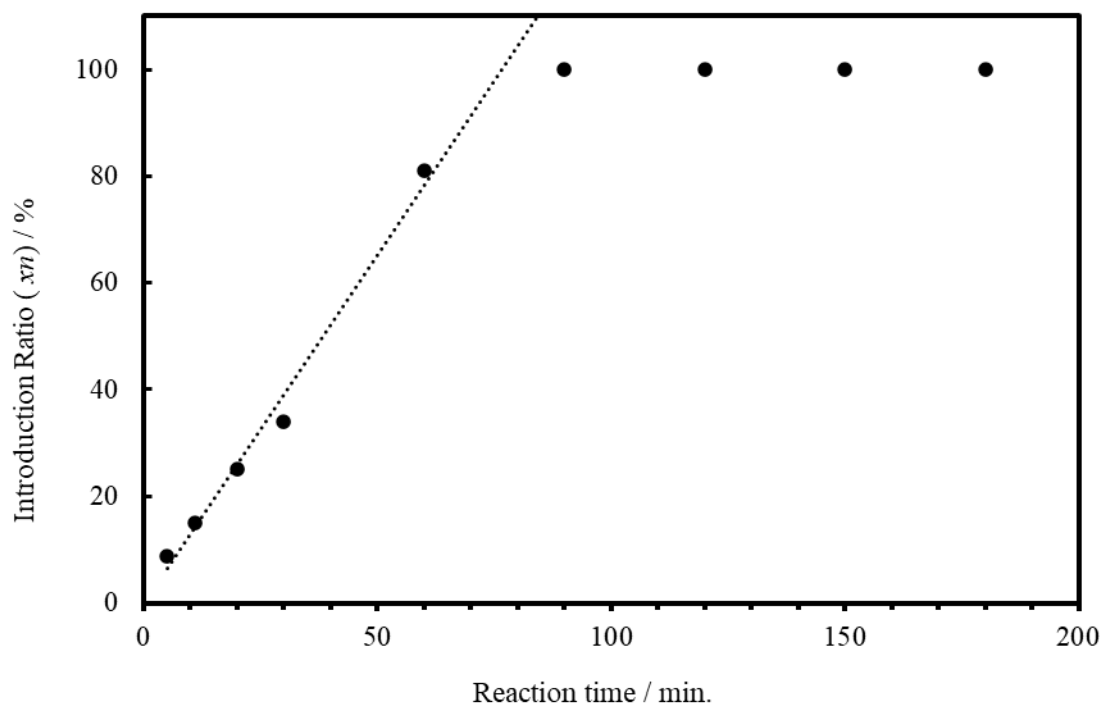


Figure 2-3. Relationship between reaction time and introduction ratio (x_n) in thiol-epoxy reaction.

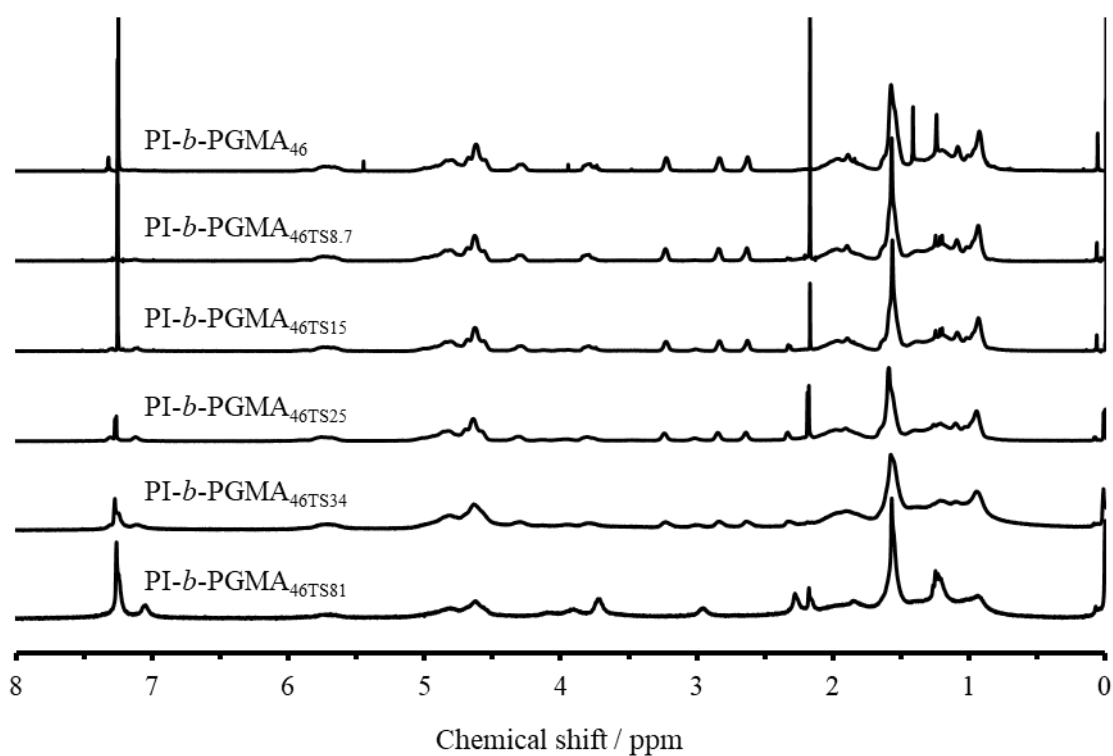


Figure 2-4. ^1H NMR spectra of PI-*b*-PGMAs modified with *p*-toluenethiol.

Biphenyl-4-carboxylic Acid を用いた側鎖修飾においても、反応時間による側鎖修飾率の制御を試みた。母体ポリマーとして PI-*b*-PGMA₄₉ を使用した。反応時間 270 分のサンプルの ¹H NMR スペクトルを Figure 2-5 (A) に示す。エポキシ基に由来する 5 つのピークが消失し、開環付加に由来するピークおよびフェニル基に由来するピークが観測されたことから、ビフェニルの定量的な導入が示唆された。また、PI セグメントのアルケニル基に由来するピークに反応前後で変化が見られなかったことから、PGMA セグメントに対する選択的な側鎖修飾が成功したことが示唆された。修飾率が異なる他のサンプルの ¹H NMR スペクトルを Figure 2-7 に示す。導入率は式(2)に基づいて算出した。

$$xn = z \times 100$$

$$z = \frac{\text{integrals peak } \frac{Ph}{5}}{\text{integrals of peak } \left(\frac{e + e' + f + g + g'}{5} + \frac{Ph}{5} \right)} \quad (2)$$

反応時間と導入率の関係を Figure 2-6 および Table 2-3 に示す。反応開始から約 90 分で導入率は 72 % に達し、その後 180 分の時点で定量的な導入が示唆された。反応後の SEC 曲線を Figure 2-5(B) に示す。SEC 曲線では、反応率の増加に伴い見かけの分子量の低下が観測された。これは、THF 中で BCP にビフェニルが導入されることで、カラムとの相互作用が減少した、または凝集が起これ見かけのサイズが低下したことによると考えられる。さらに、一部のサンプルでは高分子量側にわずかにピークが観測された。このピークは、カルボン酸の導入によって生成した水酸基と残存するエポキシ基との間で分子間付加反応が起これ、高分子量体が生成したことに起因していると考えられる。

Table 2-3. Relationship between reaction time and introduction ratio in carboxylic acid-epoxy reaction

Label	Reaction time (min.)	Introduction ratio ^a (<i>xn</i>)
PI- <i>b</i> -PGMA ₄₉	0	0.0
PI- <i>b</i> -PGMA _{48BP10}	10	10
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP14}	20	14
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP20}	30	20
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP35}	45	35
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP48}	60	48
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP72}	90	72
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP81}	150	81
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP91}	210	91
PI- <i>b</i> -PGMA _{46BP99}	270	99

^aThe *xn* were calculated via ¹H NMR spectrum.

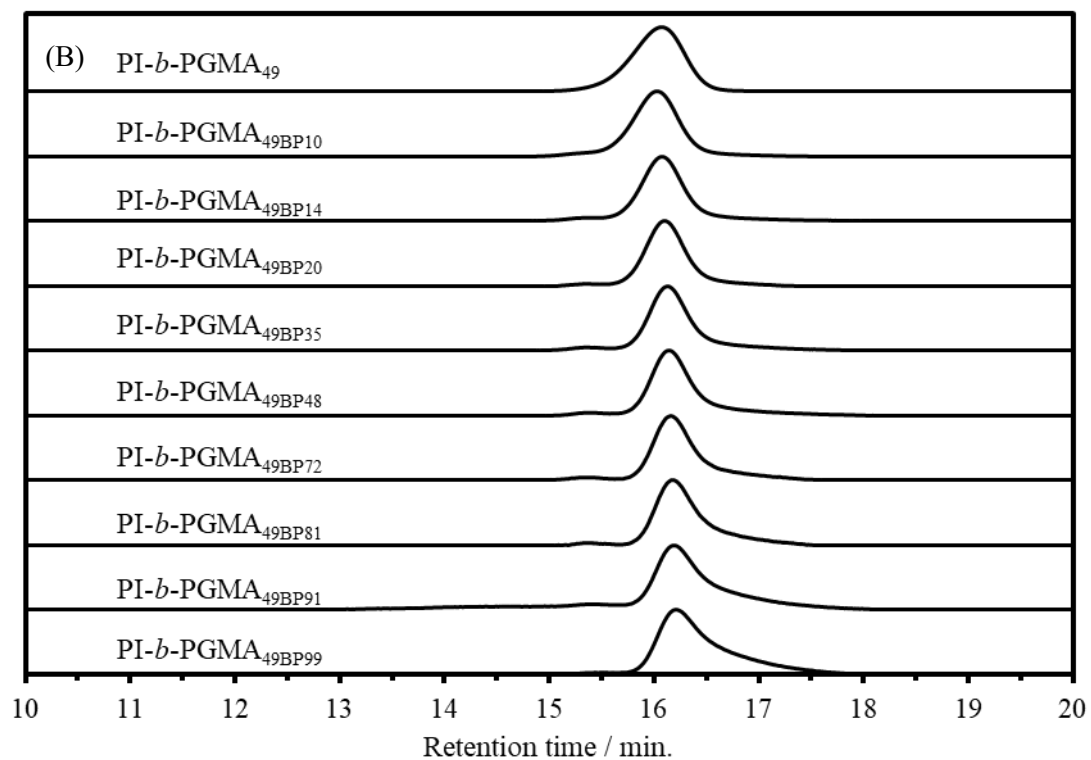
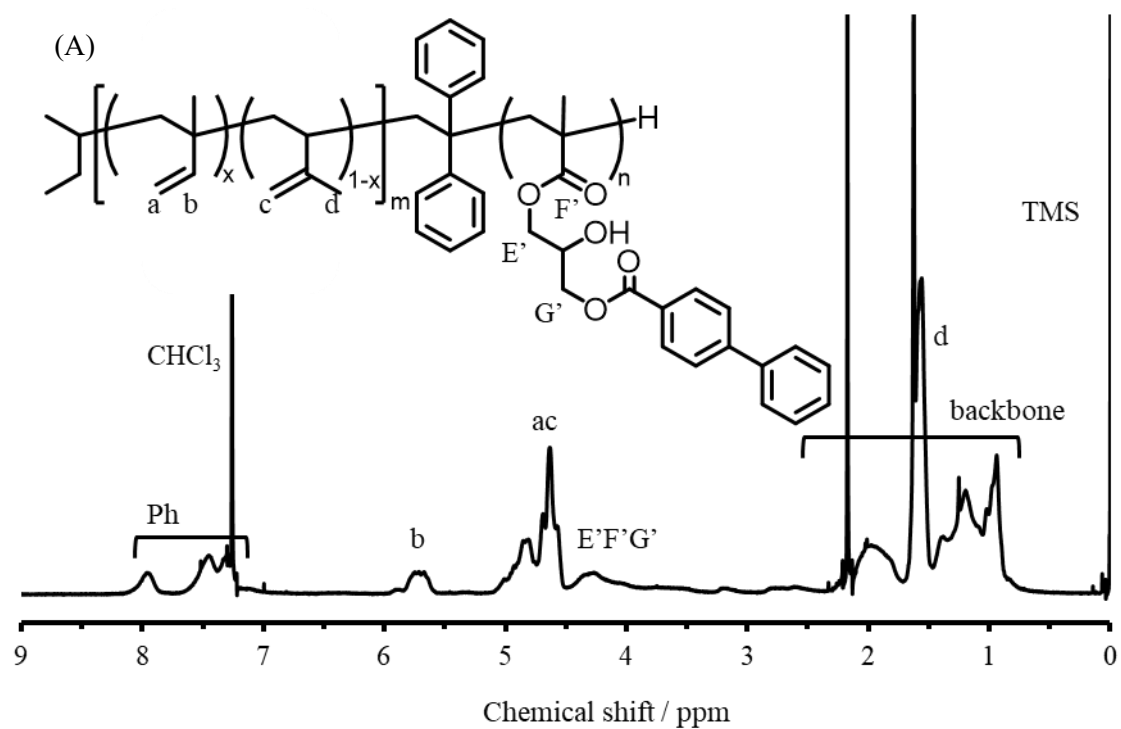


Figure 2-5. (A) ^1H NMR spectrum of PI-*b*-PGMA_{49BP99}. (B) SEC curves of PI-*b*-PGMA_s modified with biphenyl-4-carboxylic acid.

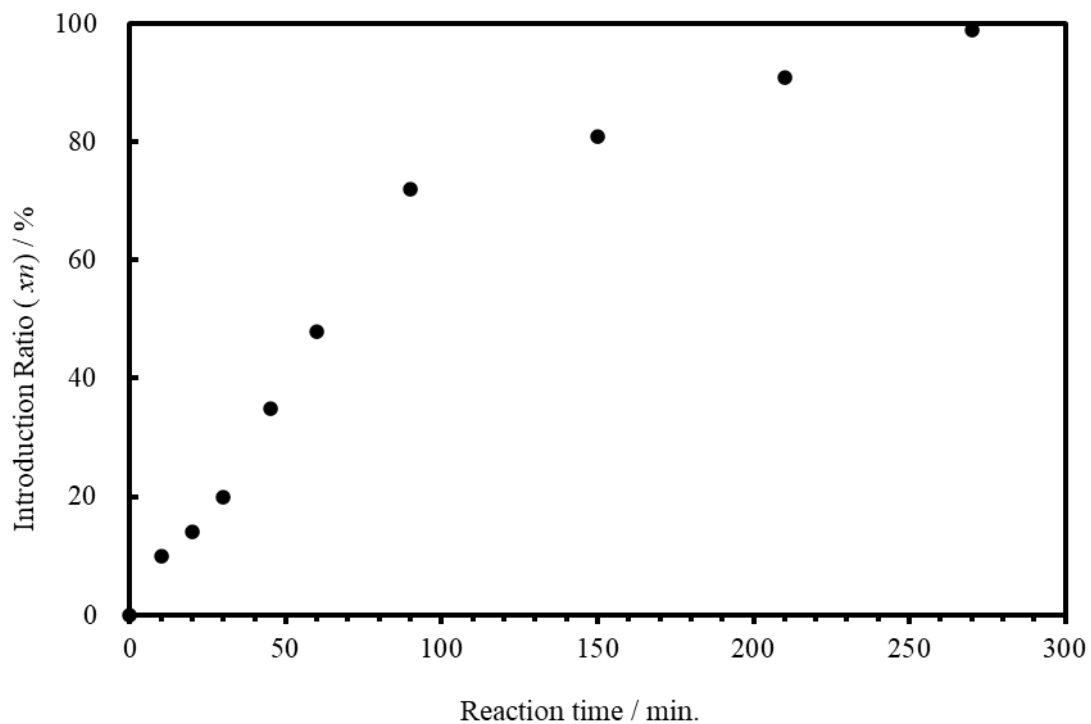


Figure 2-6. Relationship between reaction time and introduction ratio (xn) in carboxylic acid - epoxy reaction.

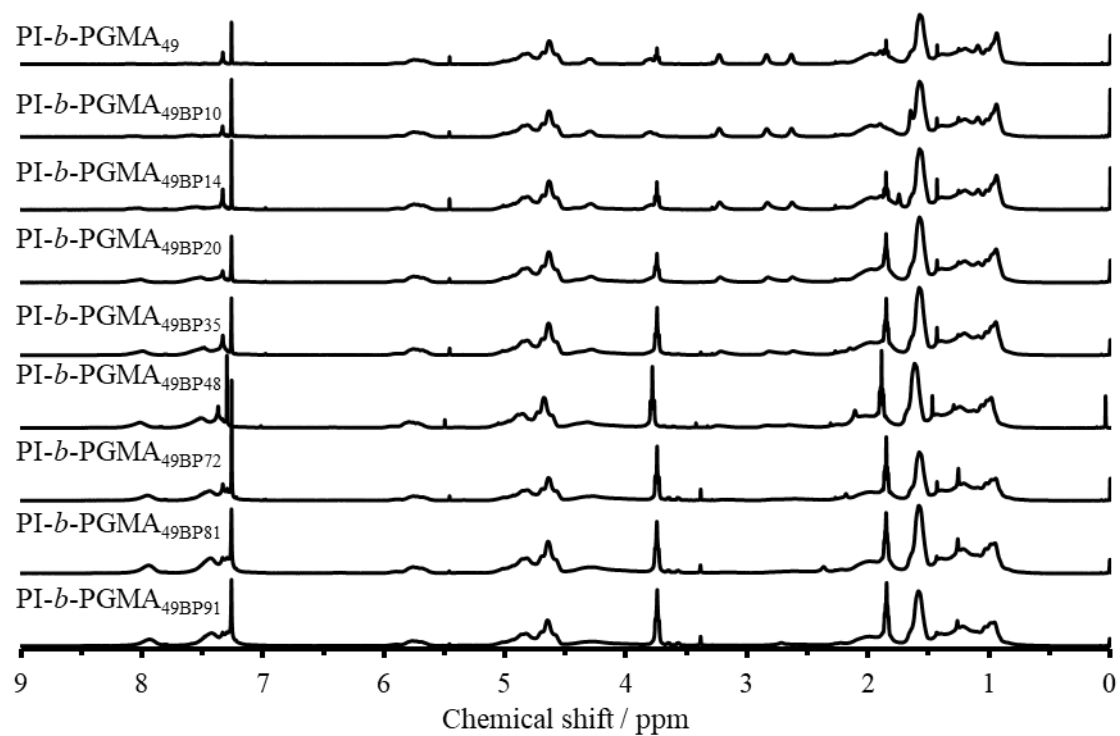


Figure 2-7. ^1H NMR spectra of PI-*b*-PGMA₄₉s modified with biphenyl-4-carboxylic acid.

2-5-3 修飾率制御による高次構造制御

熱アニーリングの温度を決定するため、合成された PI-*b*-PGMA の DSC 測定を行った結果を Figure 2-8(A)に示す。PI-*b*-PGMA₄₆ の DSC 曲線では、それぞれのセグメント由来

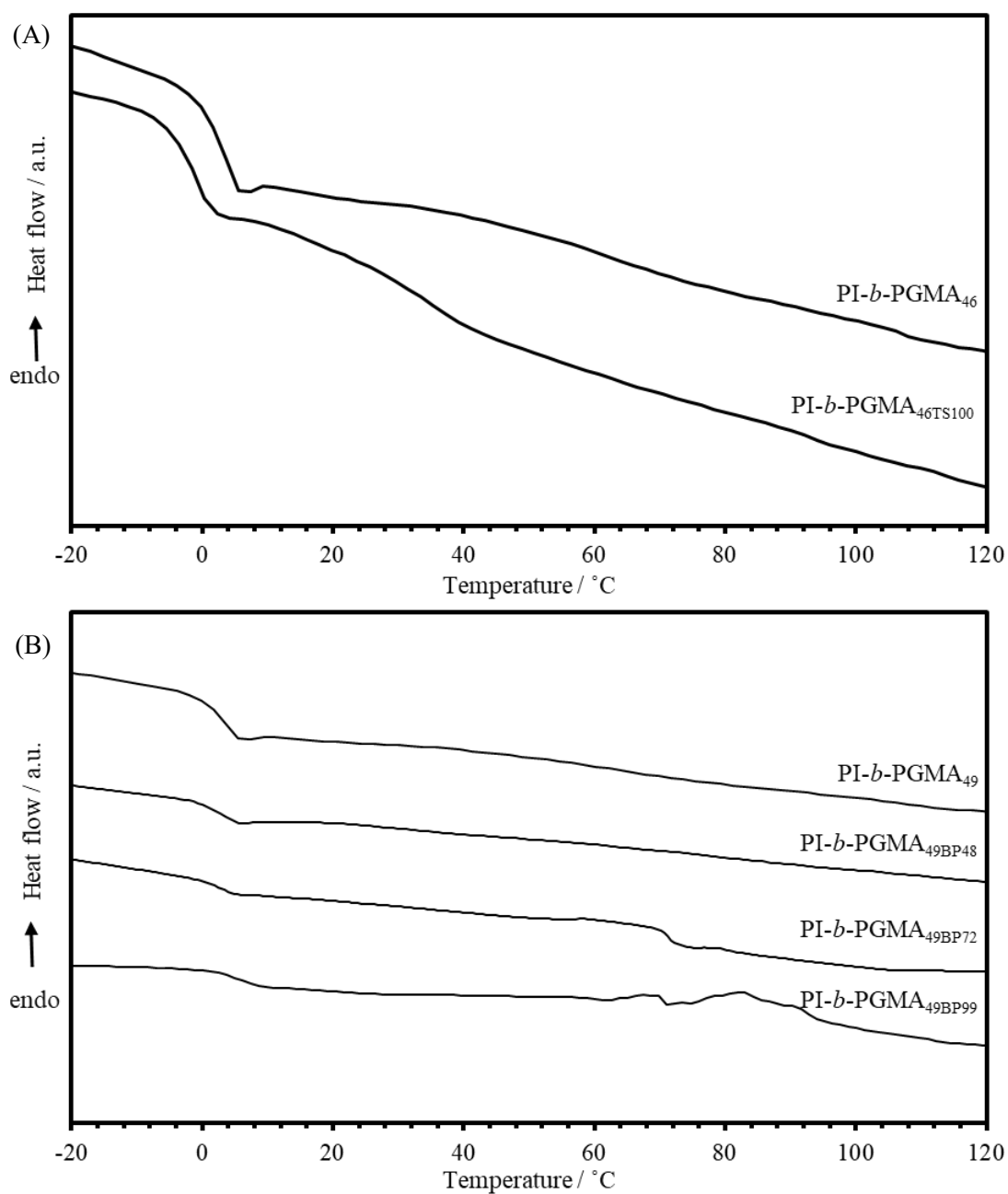


Figure 2-8. 2nd heating DSC thermograms of polymers based on (A) PI-*b*-PGMA₄₆ and (B) PI-*b*-PGMA₄₉. All the thermograms were obtained with a heating rate of 10 °C / min. under inert atmosphere.

のガラス転移に伴うベースラインシフトが $T_g = 3.3\text{ }^\circ\text{C}$ と $T_g = 63\text{ }^\circ\text{C}$ に観測された。一方、*p*-toluenethiol を後修飾した PI-*b*-PGMA_{46TS100} では、 $T_g = -2.0\text{ }^\circ\text{C}$ と $T_g = 33\text{ }^\circ\text{C}$ にてガラス転移に伴うベースラインシフトが観測された。いずれのサンプルでも各セグメント由来のガラス転移点が観測されており、相分離構造が形成されていることが示唆された。また、側鎖修飾により PGMA セグメント由来のガラス転移点が約 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 低下していることが観測された。これは、側鎖にかさ高い分子が導入され運動性が向上したことによると考えられる。ビフェニルの導入率が異なるいくつかの PI-*b*-PGMA_{49BP} の DSC 測定結果を Figure 2-8(B)に示す。ベースポリマーである PI-*b*-PGMA₄₉ では、 $T_g = -1.8\text{ }^\circ\text{C}$ と $T_g = 64\text{ }^\circ\text{C}$ にガラス転移に伴うベースラインシフトが観測された。修飾率が 72%以上になると、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に発熱ピークが観測された。この発熱ピークは側鎖のビフェニルの凝集に由来すると考えられる。修飾率の上昇により側鎖分子中のビフェニルの割合が増加し、凝集が起こるようになったためと推測される。修飾率 72%の PI-*b*-PGMA_{49BP72} では、吸熱ピーク前後でベースラインがシフトしており、ガラス転移温度は $T_g = 71\text{ }^\circ\text{C}$ 程度と推定された。ビフェニルを側鎖修飾した系では、*p*-toluenethiol を導入した系とは逆に PGMA セグメント由来のガラス転移温度が上昇した。この上昇は、ビフェニルによる側鎖分子間相互作用が強まり、分子の運動性が抑制されたことに起因すると考えられる。以上の結果から、熱アニーリングは各セグメントのガラス転移温度を十分に上回る $150\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間、減圧下で実施することにした。

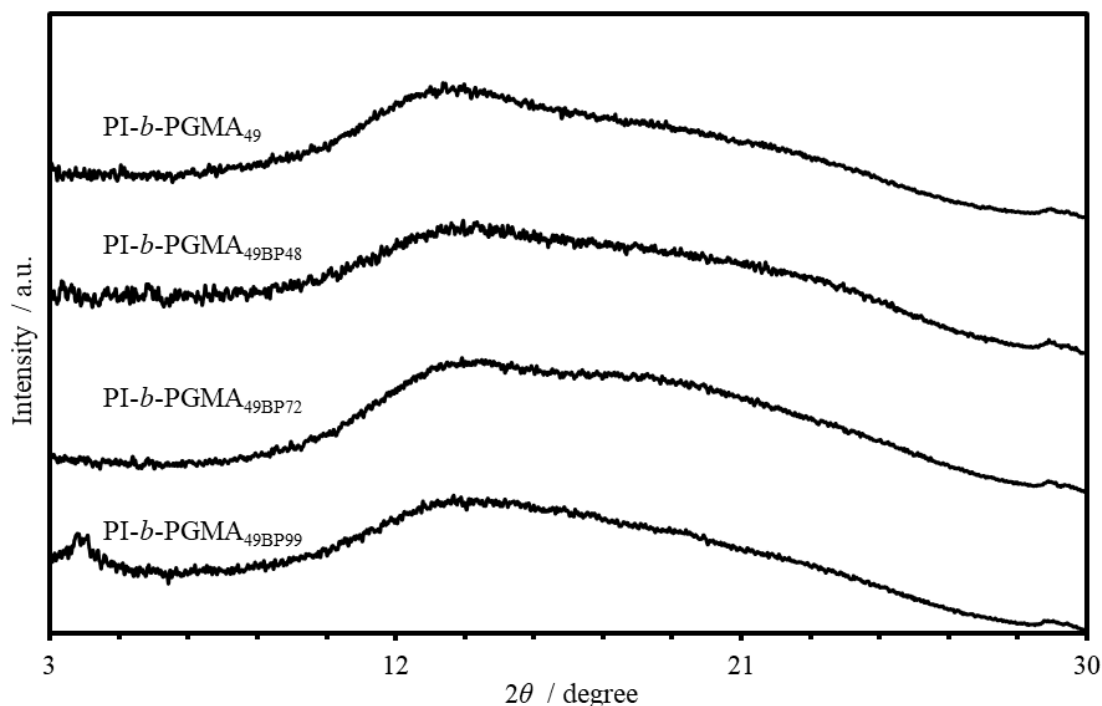


Figure 2-9. WAXD profiles of PI-*b*-PGMA_{49BP}S.

ビフェニルを用いた系において、DSC 曲線から分子の凝集が起こっていることが示唆されたため、バルクサンプルの WAXD 測定を実施した。得られた WAXD プロファイルを図 2-9 に示す。ベースポリマーおよび修飾率が 72%以下のポリマーでは、広角領域にポリマー鎖の集合に伴うブロードなピークのみが観測された。一方、定量的にビフェニルを導入した PI-*b*-PGMA_{49BP99} では、小角領域に明瞭なピークが観測された。このピークは、側鎖分子の凝集に起因すると考えられ、DSC の結果と一致している。

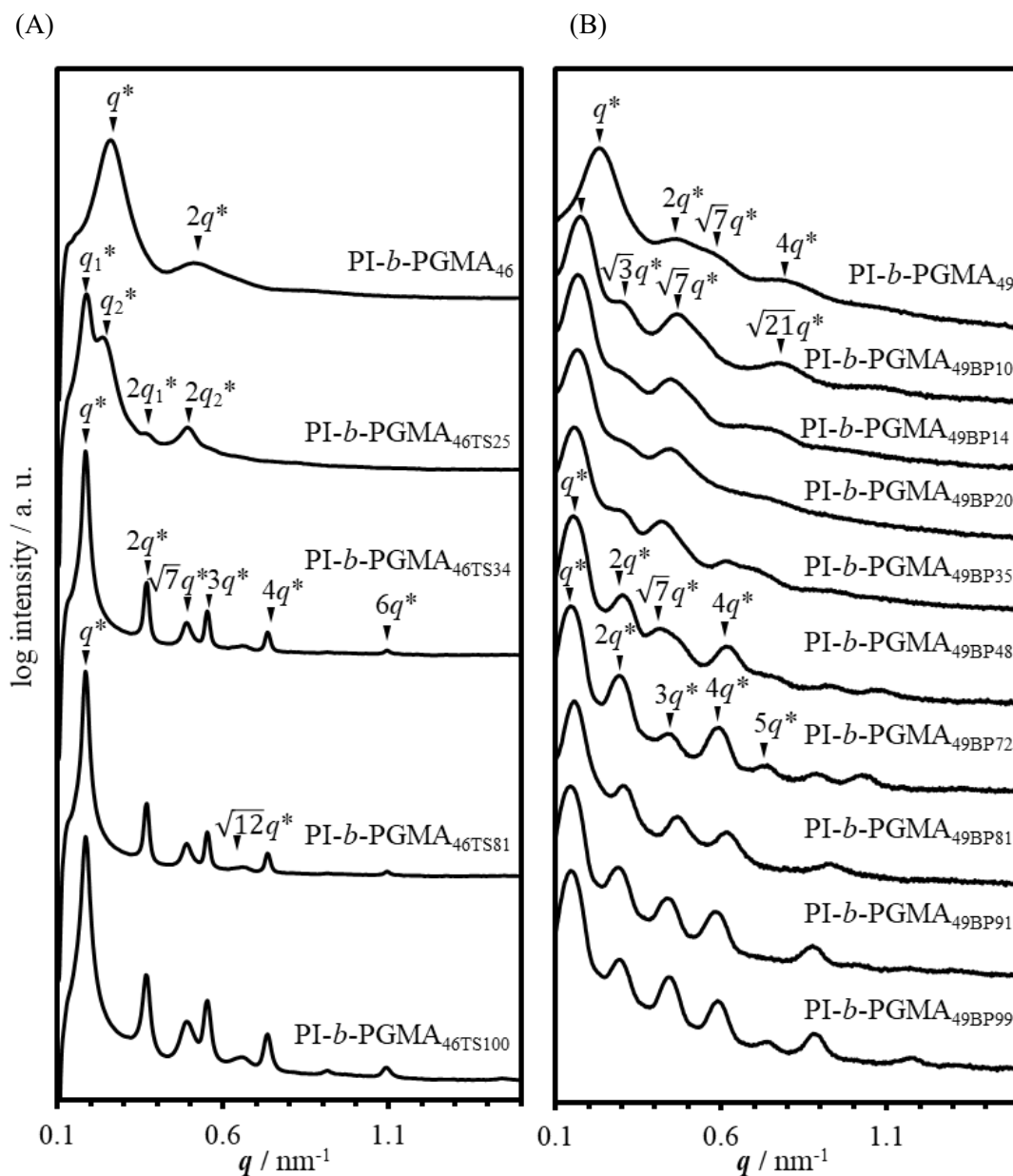


Figure 2-10. (A)SAXS profiles of post functionalized PI-*b*-PGMA₄₆ by toluene thiol measured with synchrotron radiation. (B)SAXS profiles of post functionalized PI-*b*-PGMA₄₉ by biphenyl-4-carboxylic acid measured with an in-house spectrometer.

p-toluenethiol を側鎖修飾した PI-*b*-PGMA_{46TS} のバルクサンプルの SAXS プロファイル を Figure 2-10(A) に示す。また、いくつかのサンプルではより詳細な構造解析を行う べく、TEM による観察を行った。ベースポリマーである PI-*b*-PGMA_{46TS} の SAXS プロフ ァイルでは、一次ピークの 2 倍の位置にブロードな回折ピークが観測された。この結果 を Figure 2-11(A) に示す TEM 画像と併せて考察すると、SPH ライク構造を形成している ことが示唆された。一方、*p*-toluenethiol を 25 % 導入した PI-*b*-PGMA_{46TS25} の SAXS プロ ファイルでは、一次ピーク付近に別のピークが観測された。この結果は、PI-*b*-PGMA_{46TS25}

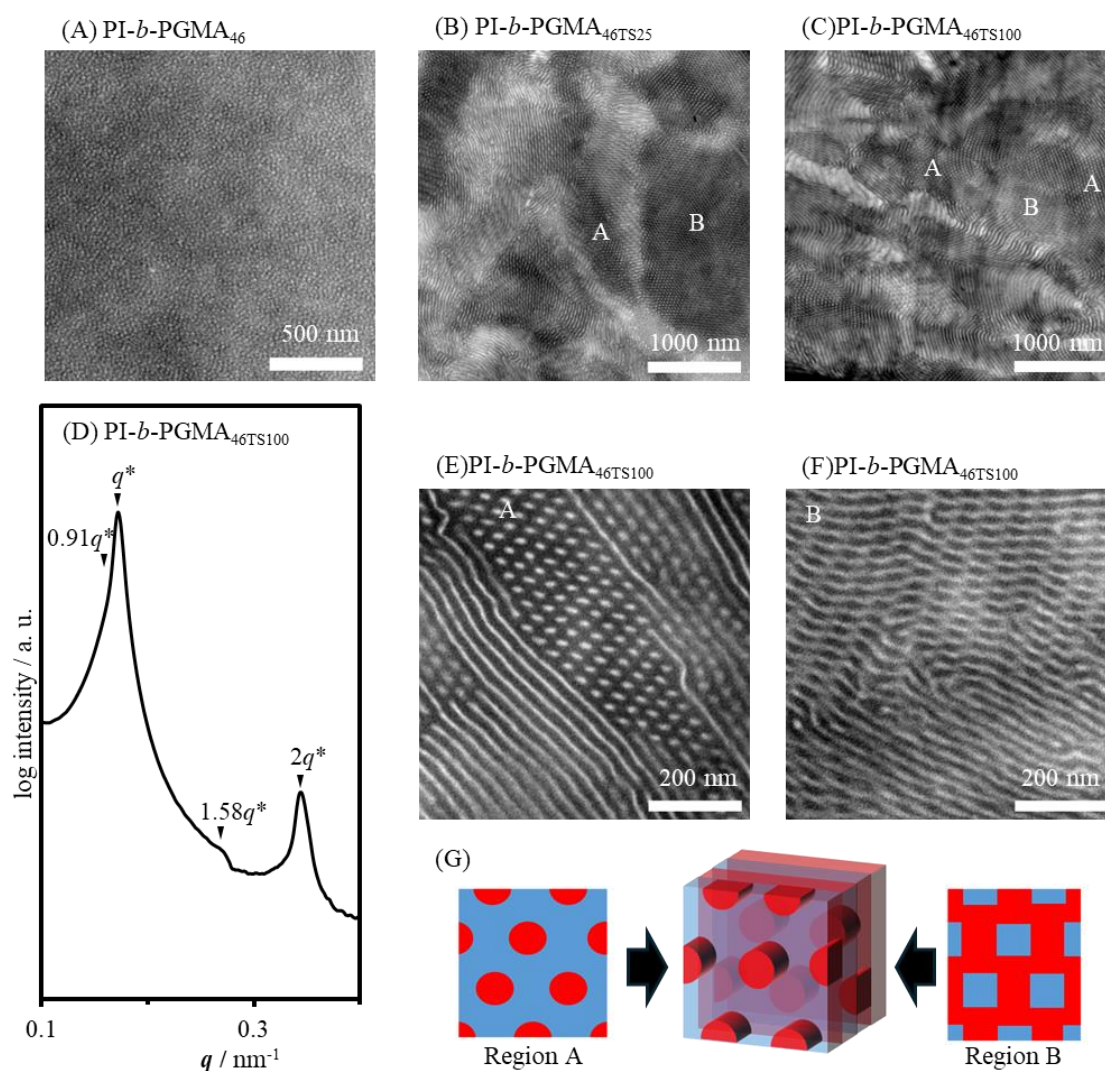


Figure 2-11. TEM images of (A) PI-*b*-PGMA₄₆, (B) PI-*b*-PGMA_{46TS25} and (C) PI-*b*-PGMA_{46TS100}. (D) SAXS profiles of PI-*b*-PGMA_{46TS100} measured with 1.9077 Å synchrotron radiation. TEM images with enlarged (E) region A and (F) region B of PI-*b*-PGMA_{46TS100}. (G) The schematic representation of the HPL morphology and its projections of regions A and B. The dark region corresponds to the PI block stained by OsO₄.

が混合構造を形成していることを示唆している。 q_2 および $2q_2$ の回折ピークはベースポリマーの回折ピークと同じ位置であることから、修飾率の低いサンプルでは側鎖修飾に偏りが存在し、未反応なポリマーが形成する相分離構造と修飾分子されたブロック共重合体が形成する相分離構造が混在していると考えられる。Figure 2-11(B)に示す TEM 画像では、未修飾 PI-*b*-PGMA₄₆ に類似した構造や線状構造、および六方充填された点状構造が観測され、これも混在構造の形成を支持する結果である。*p*-toluenethiol の側鎖修飾率が 34%以上のサンプルでは、SAXS プロファイルの散乱パターンがほぼ同じで、一次ピークの小角側へのシフトが観測された。このシフトは、側鎖修飾に伴う相分離性や体積の増大により、形成される相分離構造の周期長が大きくなったことを示している。また、SAXS プロファイルでは $2q$ 、 $\sqrt{7}q$ 、 $3q$ 、 $\sqrt{12}q$ の位置に回折ピークが観測され HEX 構造の形成が示唆された。しかし、一次ピークの整数倍のピーク強度が $\sqrt{7}$ などのピーク強度より強い傾向が観測された。この特徴は一般的な HEX 構造ではなく、HPL 構造に類似したものである可能性がある。詳細な小角側の解析のため、波長 1.9077 Å の X 線を用いて SAXS 測定を行った結果を Figure 2-11(D)に示す。PI-*b*-PGMA_{46TS100} の SAXS プロファイルでは、一次ピークの 0.91 倍の位置に変曲点、1.58 倍の位置にピークが観測された。これらの特徴は以前までに報告されている穴あきラメラ (HPL) 構造に特有のものであると考えられる。⁹³また、Figure 2-11 (G)に HPL 構造の概略図と投影図を示す。Figure 2-11(E)に示す TEM 画像では層状構造と秩序だった点状構造が観測された。点状構造は PI がマトリックスを形成している領域 (region A) と PGMA がマトリックスを形成している領域 (region B) の 2 種類が存在する。これは、Figure 2-11 (G)に示した HPL 構造に特有のものである。以上の結果から、HPL 構造の形成が示唆された。ただし、小角側において変曲点のみで明確なピークが観測されなかった点や、 $1.58q$ のピークが非常に弱いことから、HPL 構造と HEX または LAM 構造の混在が起きている可能性がある。

ビフェニルを側鎖に導入した PI-*b*-PGMA_{49BP} のバルクサンプルの SAXS プロファイルを示す。Figure 2-10 (B)に示す。側鎖修飾率の増加に伴い、一次ピークが小角側にシフトする様子が観測され、散乱パターンも変化した。これは、側鎖修飾率の増加に伴うポリマーの体積増加や相互作用パラメーターの増加により、構造周期長が増加していることに起因していると考えられる。導入率が 10%から 35%のサンプルでは $\sqrt{3}q$ 、 $\sqrt{7}q$ に回折ピークが観測され HEX 構造の形成が示唆された。修飾率が 72%を超えるサンプルでは一次ピークの整数倍の位置にピークが観測されたことから LAM 構造の形成が示唆された。導入率 48%のサンプルでは $2q$ 、 $\sqrt{7}q$ にピークが観測されが、一次ピークの整数倍のピーク強度が $\sqrt{7}$ などのピーク強度より強い傾向が観測された。HEX と LAM 構造の遷移課程であることから HPL 構造を形成している可能性がある。以上の結果より、側鎖修飾に伴い相互作用パラメーターや体積分率が変化し、HEX から LAM への段階的な構造変化が観測された。

2-5-4 側鎖修飾分子による高次構造制御

合成した DMCBC の ^1H NMR スペクトルを Figure 2-12 に示す。すべてのピークが明確に帰属され、目的の化合物が得られたことが示唆された。DMCBC の相転移挙動を調べるため、DSC 測定、POM 観察、および WAXD 測定を行った。Figure 5-4(A)に 2nd サイクルの DSC 曲線を示す。昇温過程では 107°C に吸熱ピークが観測され、このピークは DMCBC の融解を示している。一方、降温過程では 92°C および 88°C に発熱ピークが観測され、特に 92°C のピークは結晶化に起因すると考えられる。POM 画像を Figure 5-4(B)に示す。 110°C では暗視野が観測され、融解した分子が等方相を形成していることが示唆された。一方、 94°C では光学的な組織が観察され、DMCBC が結晶を形成したことが確認された。この結果は DSC の観測と一致している。さらに温度を 80°C まで下げると結晶組織に変化が生じ、 94°C で観察された光学組織とは異なる像が観測された。これも DSC の結果と一致している。WAXD プロファイルを Figure 5-4(C)に示す。 120°C では散乱ピークが観測されず、DMCBC が等方相を形成していることが示唆された。一方、 80°C では $q = 1.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近に鋭い一次ピークが観測され、結晶を形成していることが示された。以上の結果から、DMCBC は液晶相を形成せず、液体から結晶へと直接相転移することが示唆された。

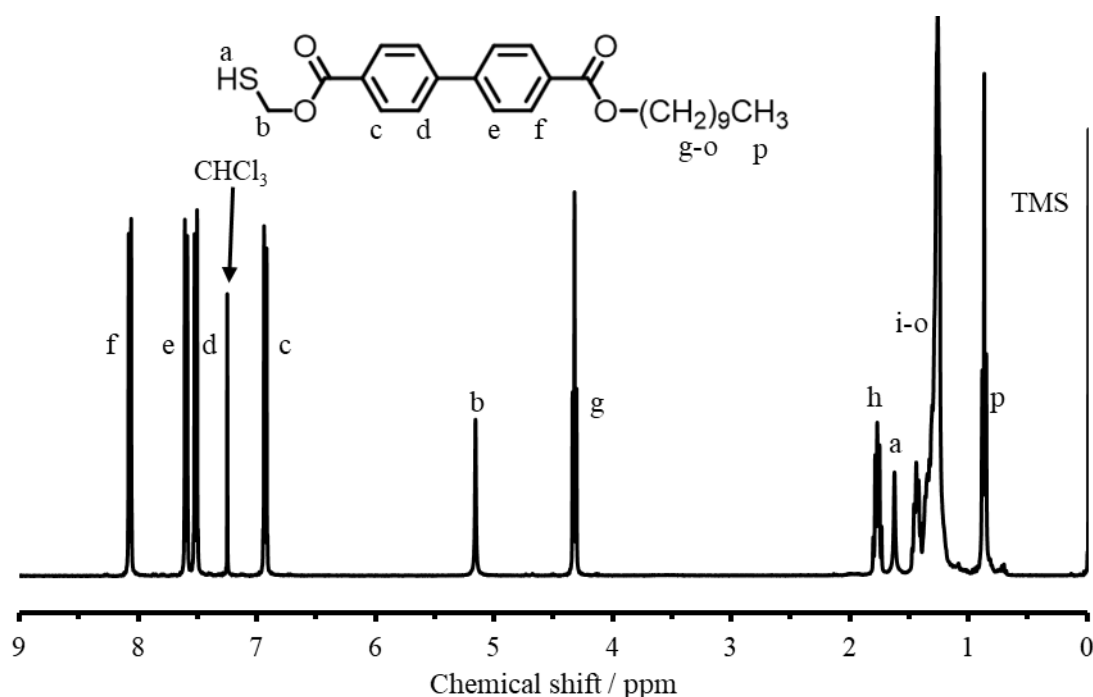


Figure 2-12. ^1H NMR spectrum of DMCBC.

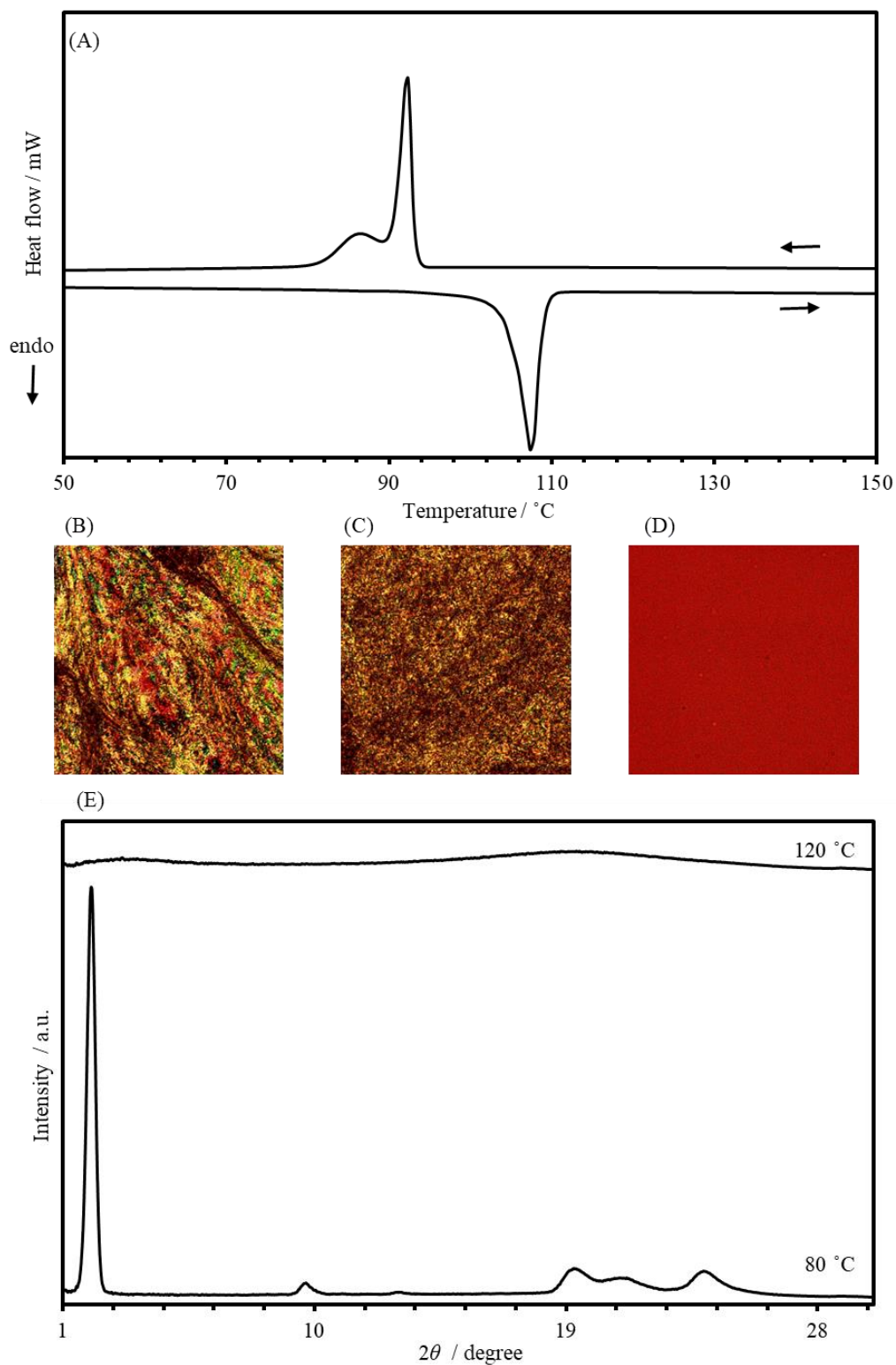
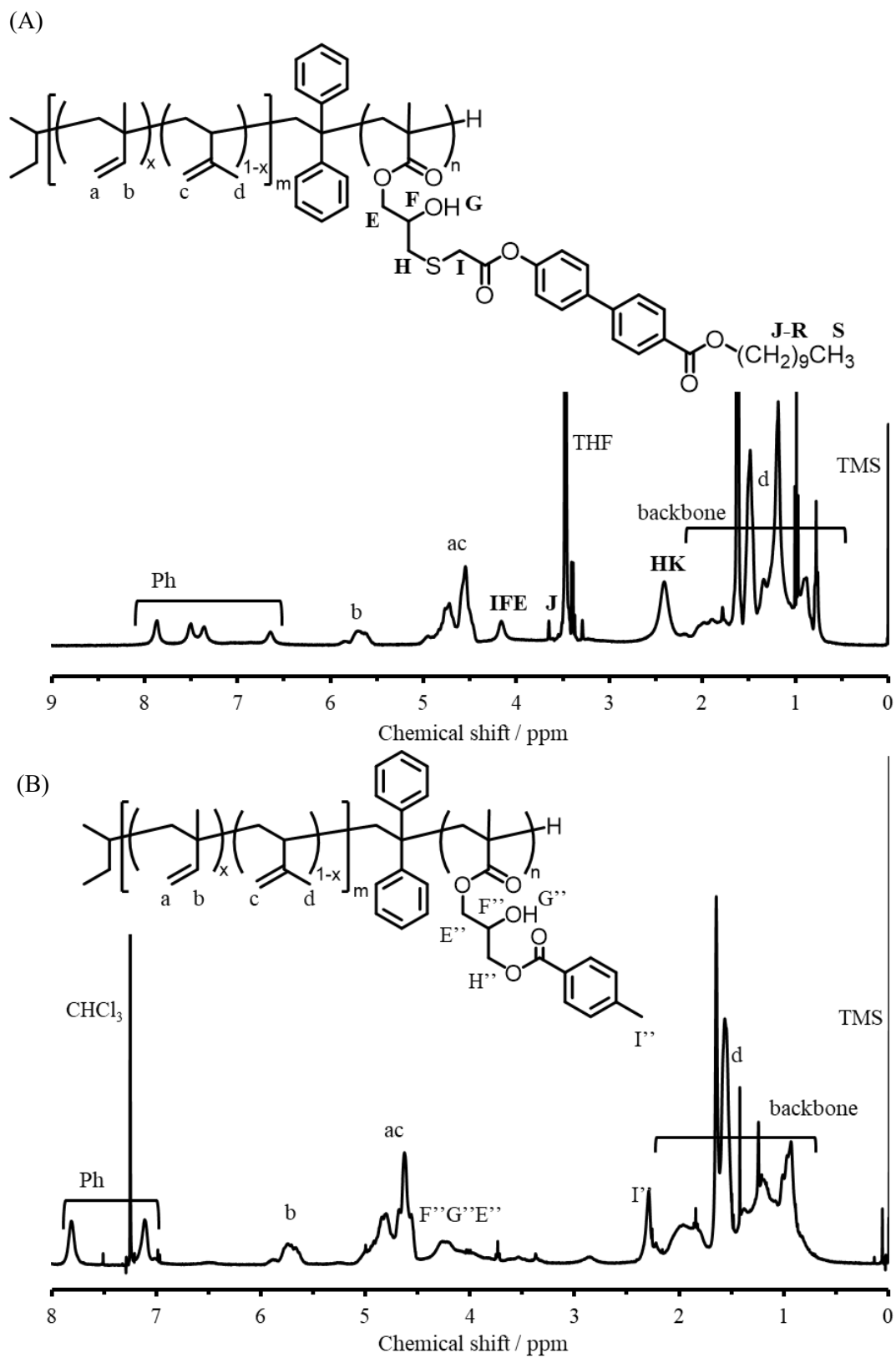


Figure 2-13. (A) DSC profile of second heating and cooling cycle DMCBC at the scan rate 5 °C/min. POM images of DMCBC at (B) 80, (C) 94, and (D) 110 °C. (E) WAXD profiles of DMCBC at 80 and 120 °C.

修飾分子による側鎖分子間の相互作用を制御するため、トルエン誘導体、ビフェニル誘導体、および DMCBC を同一の PI-*b*-PGMA₅₆ に導入した。得られたポリマーの構造解析には¹H NMR を使用した。*p*-toluic acid を導入した PI-*b*-PGMA_{56TA100} および DMCBC を導入した PI-*b*-PGMA_{56DMCBC100} の¹H NMR スペクトルを Figure 2-14 に示す。いずれのサンプルにおいても、¹H NMR スペクトル上のすべてのピークが明確に帰属され、目的の化合物が得られたことが示唆された。また、導入後のサンプルにおいて、エポキシ基由来の 5 つの特徴的なピークが消失し、PI セグメントのアルケニル基由来のピークが一定であったことから、今回の反応ではいずれの求核剤も PGMA セグメントに対し選択的かつ定量的に導入されたことが示唆された。SEC 測定の結果を Figure 2-15 に示す。*p*-toluic acid を導入した PI-*b*-PGMA_{56TA100} では高分子量側にピークが検出された。これは、ビフェニルを導入した場合と同様に副反応が発生したことに起因していると考えられる。一方、DMCBC を導入した PI-*b*-PGMA_{56DMCBC100} では SEC 曲線が大きく高分子量側にシフトしていた。このシフトは、側鎖に DMCBC が導入されたことにより分子体積が増加したことに起因すると考えられる。

次に、合成ポリマーの熱的性質を DSC 測定により調べた。2nd サイクルの昇温過程の DSC 曲線を Figure 2-16 に示す。*p*-toluic acid を導入した PI-*b*-PGMA_{56TA100} では、 $T_g = -3.5^\circ\text{C}$ および $T_g = 56^\circ\text{C}$ にガラス転移に伴うベースラインシフトが観測された。これは、*p*-toluenethiol を導入した場合よりもガラス転移温度が約 20°C 高い結果であった。これは同じトルエン誘導体でも、カルボン酸を用いた側鎖修飾ではエステル結合が形成されるため、チオールによる側鎖修飾で形成されるスルフィドよりも分子運動性が抑制されたことに起因すると考えられる。ビフェニルを導入した系では、PI-*b*-PGMA₄₉ に導入した場合と同様に発熱ピークが観測されたが、発熱ピークの温度は 0°C 付近まで大きく低下していた。ガラス転移点に伴うベースラインシフトは $T_g = 67^\circ\text{C}$ に観測され、これは PI-*b*-PGMA₄₉ の PGMA セグメント由来のガラス転移点と同程度であった。一方、 0°C 付近に観測されるべき PI セグメント由来のガラス転移点は発熱ピークと重なっているため、観測できなかったと考えられる。発熱ピークが大きく減少した理由は、側鎖分子の凝集と相分離のバランスに起因していると考えられる。DMCBC を導入した PI-*b*-PGMA_{56DMCBC100} では、 $T_g = -9.2^\circ\text{C}$ 付近にベースラインシフトが観測され、ガラス転移点を確認された。また、 105°C に吸熱ピークが観測された。これは、Figure 2-13(A)で示した DMCBC 単体の DSC 測定結果とも一致しており、側鎖分子として導入された DMCBC の相転移によるものと考えられる。以上の結果から、熱アニーリングは各セグメントの相転移温度よりも十分に高い 150°C で 24 時間、減圧下で実施した。



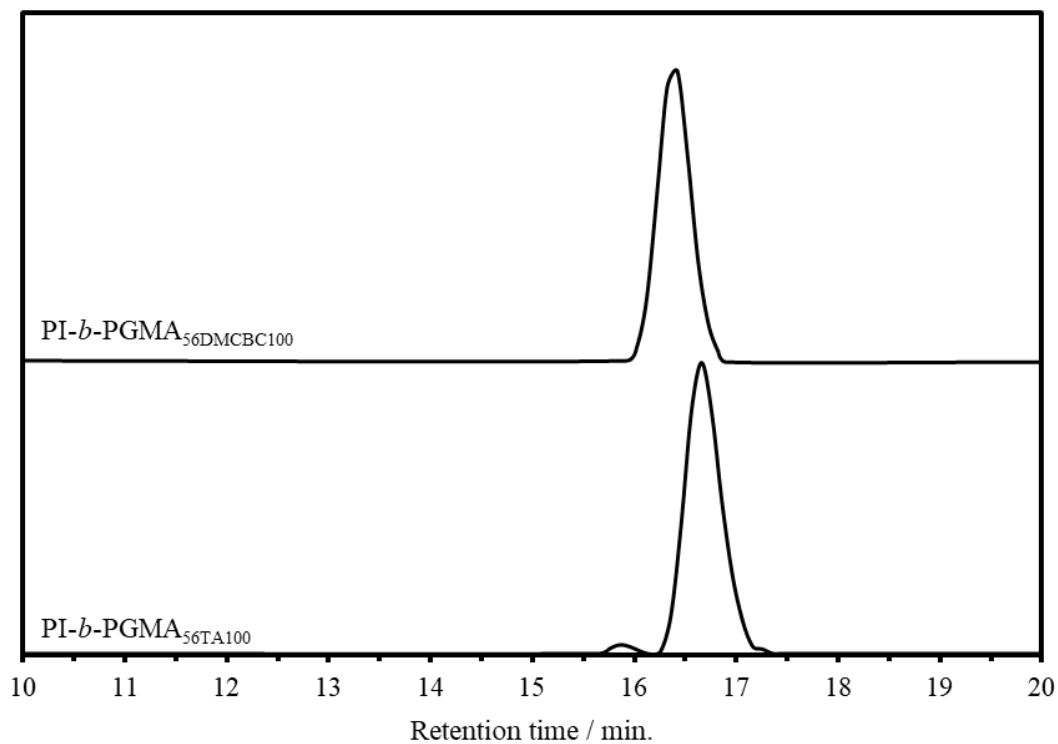


Figure 2-15. SEC curves of $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{DMCBC}100}$ and $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{TA}100}$.

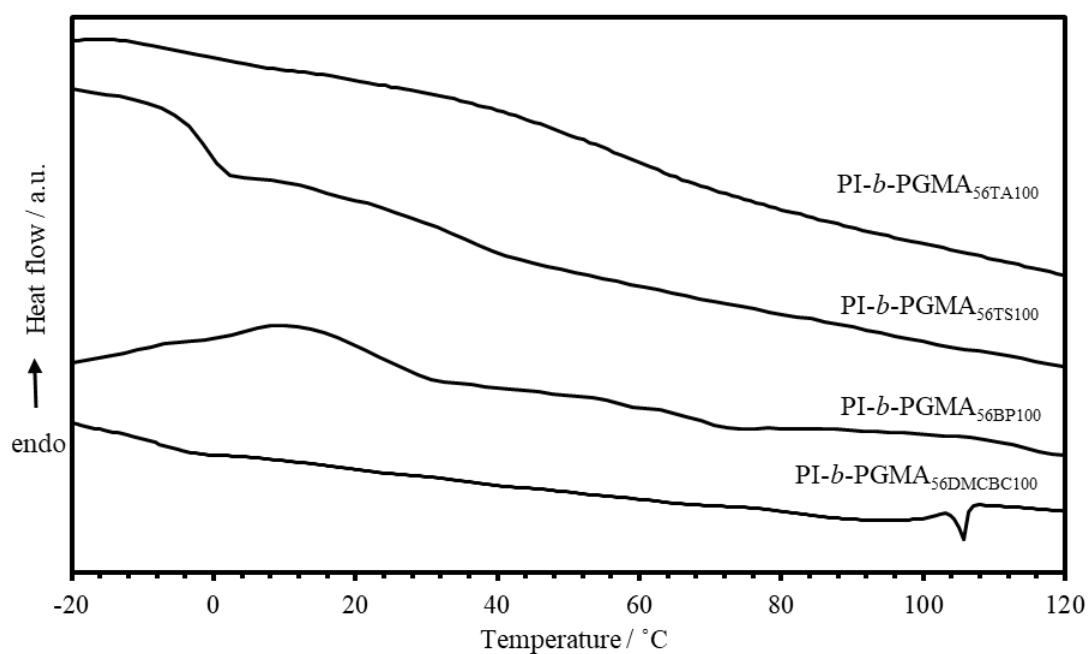


Figure 2-16. Second heating DSC thermograms of polymers based on $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{TS}100}$, $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{TA}100}$, $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{BP}100}$, and $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{DMCBC}100}$. All the thermograms were obtained with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ under inert atmosphere.

バルクサンプルの構造解析を SAXS 測定および TEM 観察により行った。SAXS プロファイルを Figure 2-17 に示す。ベースポリマーである PI-*b*-PGMA₅₆ の SAXS プロファイルと TEM 画像 (Figure 2-17(A)) から、SPH ライクな構造を形成していることが示唆された。一方、*p*-toluenethiol を導入した PI-*b*-PGMA₅₆TS100 の SAXS 測定では $2q$ 、 $\sqrt{7}q$ 、 $3q$ の位置に回折ピークが観測され、HEX 構造の形成が示唆された。TEM 画像 (Figure 2-17(C)) では、Figure 2-11(G)に示される HPL 構造に類似した特徴が観察され、PI がマトリックスを形成している領域 (region A) と PGMA がマトリックスを形成している領域 (region B) が確認された。この結果から、PI-*b*-PGMA₅₆TS100 は一部で HPL 構造を形成している可能性が考えられる。

p-toluic acid を導入したサンプル PI-*b*-PGMA₅₆TA100 の SAXS 測定では、回折ピークが整

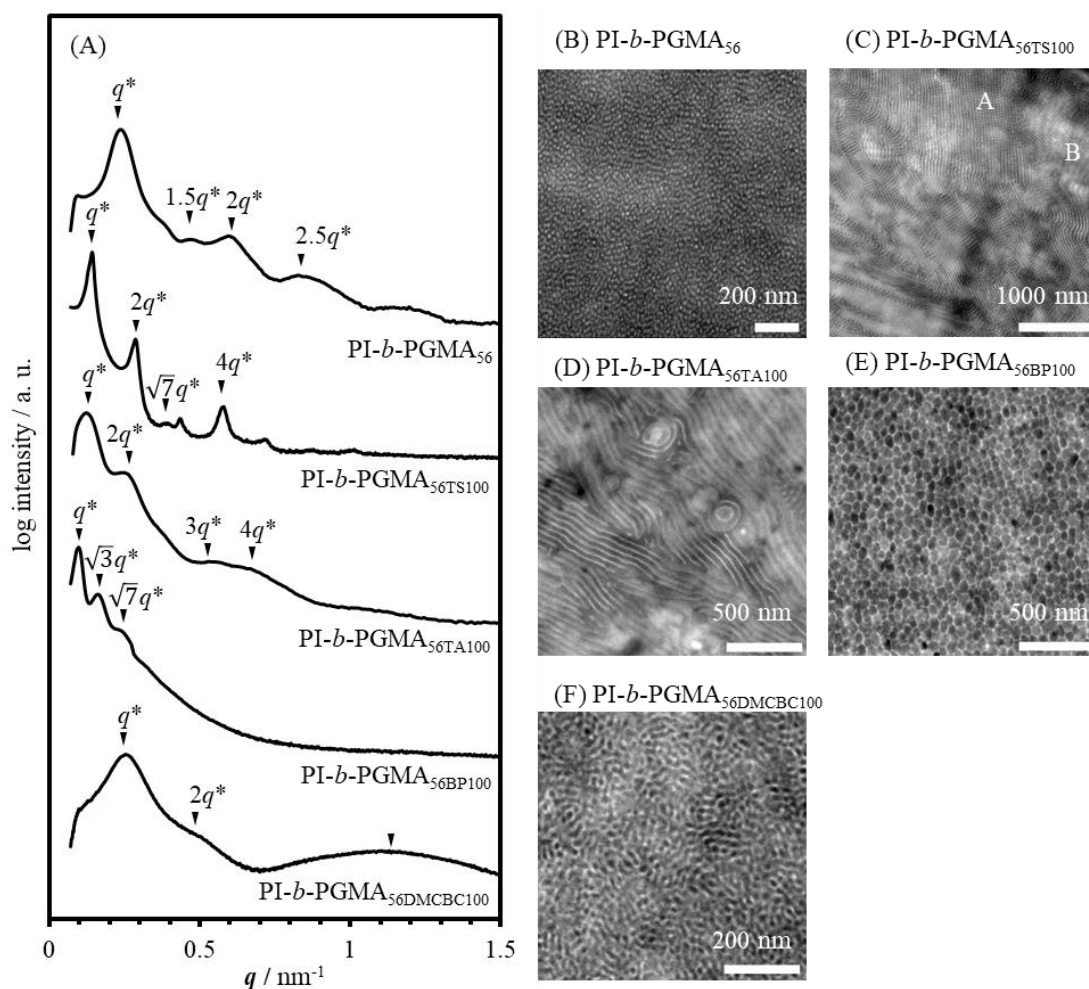


Figure 2-17. (A) SAXS profiles of post functionalized PI-*b*-PGMA₅₆ by *p*-toluenethiol, *p*-toluic acid, biphenyl-4-carboxylic acid and DMCBC. TEM images of (B) PI-*b*-PGMA₅₆, (C) PI-*b*-PGMA₅₆TS100, (D) PI-*b*-PGMA₅₆TA100, (E) PI-*b*-PGMA₅₆BP100 and (F) PI-*b*-PGMA₅₆DMCBC100. The dark region corresponds to the PI block stained by OsO₄.

数倍の位置に観測され、LAM 構造の形成が示唆された。一方、ビフェニルを導入した $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{BP}100}$ の SAXS 測定では、ブロードな回折ピークが観測された。さらに、Figure 2-17(E)に示す TEM 画像からは籠状の構造を形成していることが示唆された。この籠状構造は、以前にハードテンプレート法を用いて合成された籠状構造に見られる特徴と一致している。⁹⁴ 特異な構造形成が示唆された $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{BP}100}$ について、より詳細な構造解析を WAXD 測定により行った。また、体積分率の異なる $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{53}$ に対してもビフェニルを導入し、高次構造を調べた。PI の体積分率が 49%、53%、56% の 3 つのサンプルにビフェニルを定量的に導入したサンプルの SAXS プロファイルを図 2-18 (A)、WAXD プロファイルを図 2-18 (B)に示す。 $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{49\text{BP}99}$ の SAXS プロフ

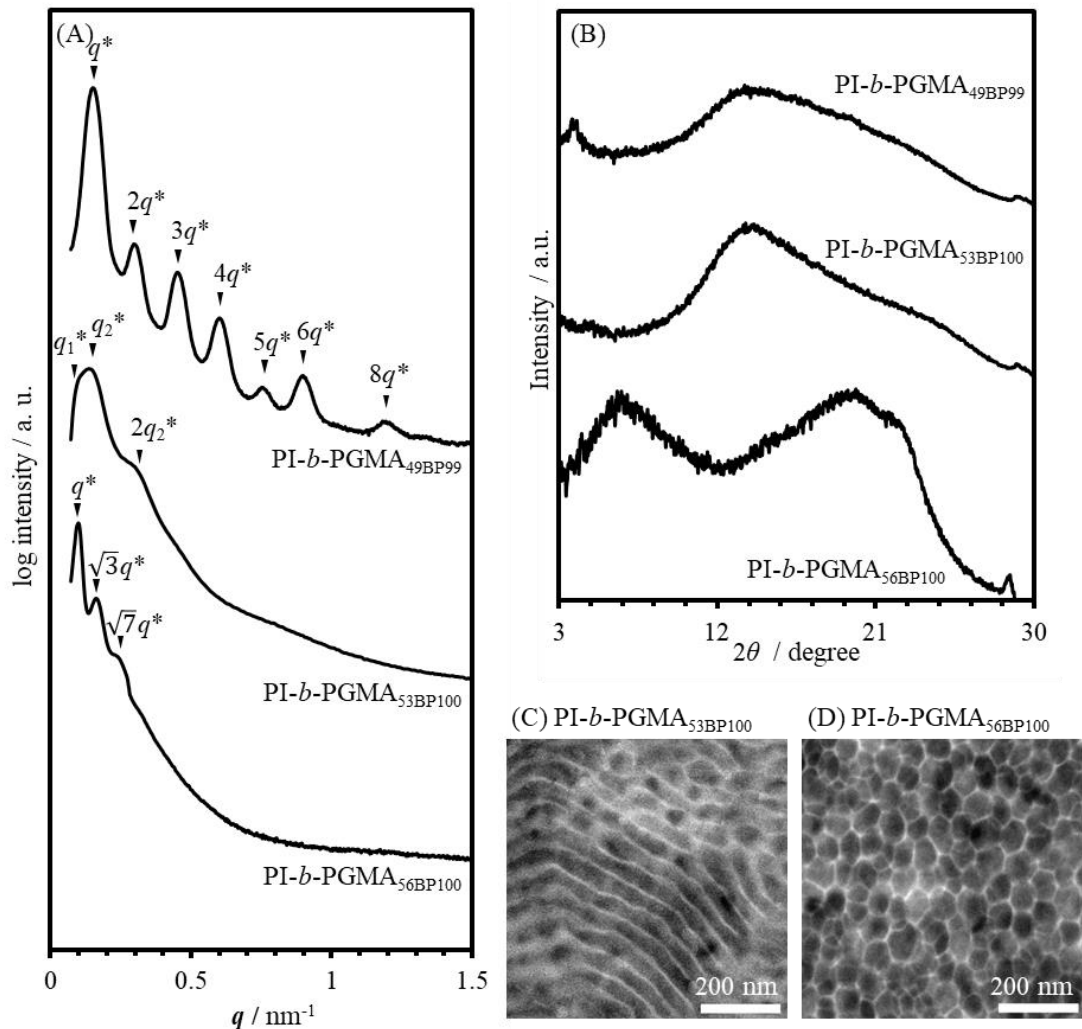


Figure 2-18. (A) SAXS and (B) WAXD profiles of post functionalized $\text{PI-}b\text{-PGMA}$ s biphenyl-4-carboxylic acid. TEM images of (C) $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{53\text{BP}100}$ and (D) $\text{PI-}b\text{-PGMA}_{56\text{BP}100}$. The dark region corresponds to the PI block stained by OsO_4 .

ファイルでは、一次ピークの整数倍の位置に回折ピークが観測され、LAM 構造の形成が示唆された。PI-*b*-PGMA_{53BP100} ではブロードな一次ピークが観測された。このブロード化は複数の構造が混在し、一次ピークが重なったことによると考えられる。このプロファイルにおける一次ピークの変曲点、 q_1 は PI-*b*-PGMA_{56BP100} と同様に小角領域に観測され、大きな構造が形成されていることが示唆された。一方、一次ピークの極大値、 q_2 はその 2 倍の位置に回折ピークが観測され、LAM 構造の形成が示唆された。Figure 2-18 (C) に示した TEM 画像では線状構造と籠状構造の両方が観察され、SAXS 結果と一致している。PI-*b*-PGMA_{56BP100} の WAXD プロファイルでは、小角領域に大きなブロードピークが検出された。また、広角領域のピークは PI-*b*-PGMA_{49BP99} および PI-*b*-PGMA_{53BP100} と比較して広角側にシフトしていた。この低角側のブロードピークは、側鎖分子であるビフェニルの凝集によるものと考えられ、その結果、ポリマー鎖同士の集合に由来する広角領域のピークもシフトしたと考えられる。以上の結果から、PI-*b*-PGMA_{56BP100} では、側鎖分子のビフェニル同士の凝集が他のサンプルよりも強く起こり、その結果、籠状構造が形成されたと考えられる。また、体積分率に基づく構造変化を考えると、PGMA セグメントの増加に伴い、LAM 構造から混在構造を経て籠状構造が形成されることが示唆された。

DMCBC を導入した PI-*b*-PGMA_{56DMCBC100} では、Figure 2-17 (A) に示す SAXS プロファイルの広角領域にブロードピークが検出された。この結果は、側鎖の DMCBC が配列し階層構造を形成したことによると考えられる。Figure 2-19 (A) に示す WAXD プロファイルでは、小角領域 $q = 1.17 \text{ nm}^{-1}$ に鋭いピークが検出され、このピークは SAXS のブロードピークとよく一致していた。さらに、SAXS プロファイルでは整数倍の位置に回折ピークが観測され、Figure 2-19 (B) に示した TEM 画像では線状構造が観察された。これらの結果から、PI-*b*-PGMA_{56DMCBC100} は階層構造を有する LAM 構造を形成していることが示唆された。

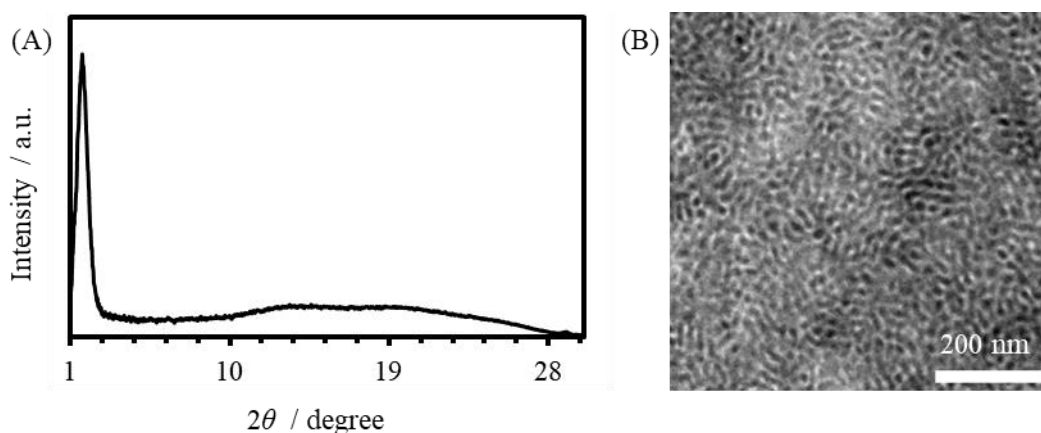


Figure 2-19. (A) WAXD profiles and (B) TEM images of PI-*b*-PGMA_{56DMCBC100}. The dark region corresponds to the PI block stained by OsO₄.

2-5-5 光重合開始剤を用いた架橋による構造固定化

PGMA セグメントに対して選択的側鎖修飾を行ったサンプルのうち、籠状構造の形成が示唆された PI-*b*-PGMA_{56BP100} および HPL 構造の形成が示唆された PI-*b*-PGMA_{46TS100} について、PI セグメントを架橋し構造の安定化を試みた。架橋反応は光重合開始剤を用いて行い、光透過性を確保するためドロップキャスト膜を作成した後、光を照射して反応を進行させた。反応前後の FT-IR 測定結果を Figure 2-20 に示す。架橋反応前のフィルムでは、二重結合に由来する 1640–1680 cm⁻¹ のピークが観測されたが、光照射後にはこれが減少しており、架橋反応が進行したことが示唆された。さらに、合成した BCP の良溶媒である THF を用いて溶解性試験を行った。Figure 2-20 に溶解性試験の様子を示す。架橋反応前のフィルムは THF に溶解したが、光照射後のサンプルは膨潤するものの不溶であった (Figure 2-20. (C))。これらの結果から、光照射による架橋反応が進行し、サンプルの構造安定性が向上したことが示唆された。

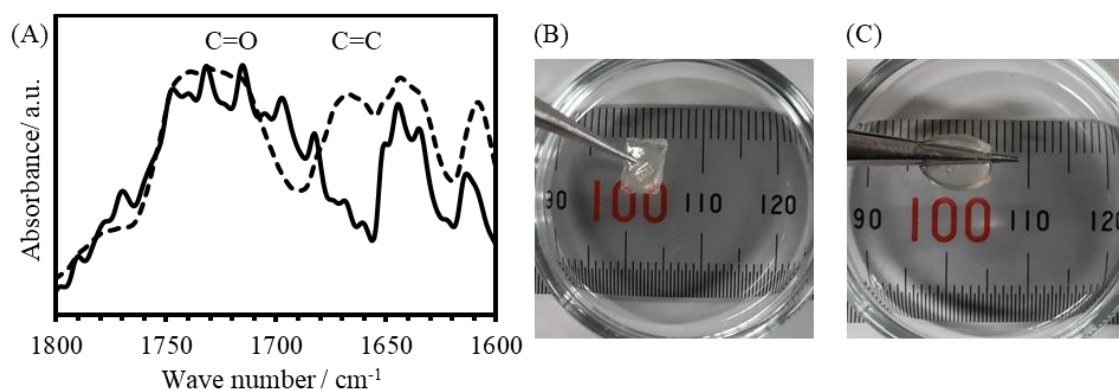


Figure 2-20. (A) FT-IR spectra of PI-*b*-PGMA_{46TS100} before (dashed line) and after (solid line) the crosslinking reaction. Images of the solubility test for the PI-*b*-PGMA_{46TS100} film after the crosslinking reaction in THF: (B) before immersion in THF and (C) after immersion in THF for 15 minutes.

作製したドロップキャスト膜について、光照射前後で SAXS 測定を行い、さらに反応後のサンプルに対して TEM 観察を実施し、高次構造の解析を行った。*p*-toluenethiol を導入した PI-*b*-PGMA_{46TS100} における光照射後の SAXS プロファイルを Figure 2-21 (A) に示す。架橋反応前後で似た散乱パターンが観測され、特に反応後のサンプルでも 1.58q に回折ピークが検出された。この結果から、HPL 構造が形成されていることが示唆された。また、Figure 2-21 (B) に示す TEM 画像では、Figure 2-11 (G) に示される HPL 構造に特徴的な PI がマトリックスを形成する領域 (region A) と PGMA がマトリックスを形成する領域 (region B) が確認された。

ビフェニルを導入した PI-*b*-PGMA_{56BP100} の光照射後サンプルの SAXS プロファイルを

Figure 2-21(A)に示す。光照射前後で一次ピークの位置に変化は見られなかったが、二次ピーク以降が検出されなかった。一方、Figure 2-21(C)に示す TEM 画像では、おおよそ籠状構造が形成されていることが示唆された。しかしながら、一部で黒い領域が観測され、初期構造の崩壊が生じていることが示唆された。この崩壊は、架橋反応が籠の内部だけでなく、隣接する別の籠内の PI とも反応を起こしたことによると考えられる。その結果、構造が一部崩壊し、SAXS プロファイルで二次ピーク以降が検出されなかったと推測される。Figure 2-16 に示すように、PI-*b*-PGMA_{56BP100} の DSC 曲線では、常温付近に側鎖分子の凝集に起因すると考えられるピークが観測されている。このため、光照射による架橋反応中に側鎖分子が運動している状態で反応が進行し、一部構造の崩壊が生じたと考えられる。

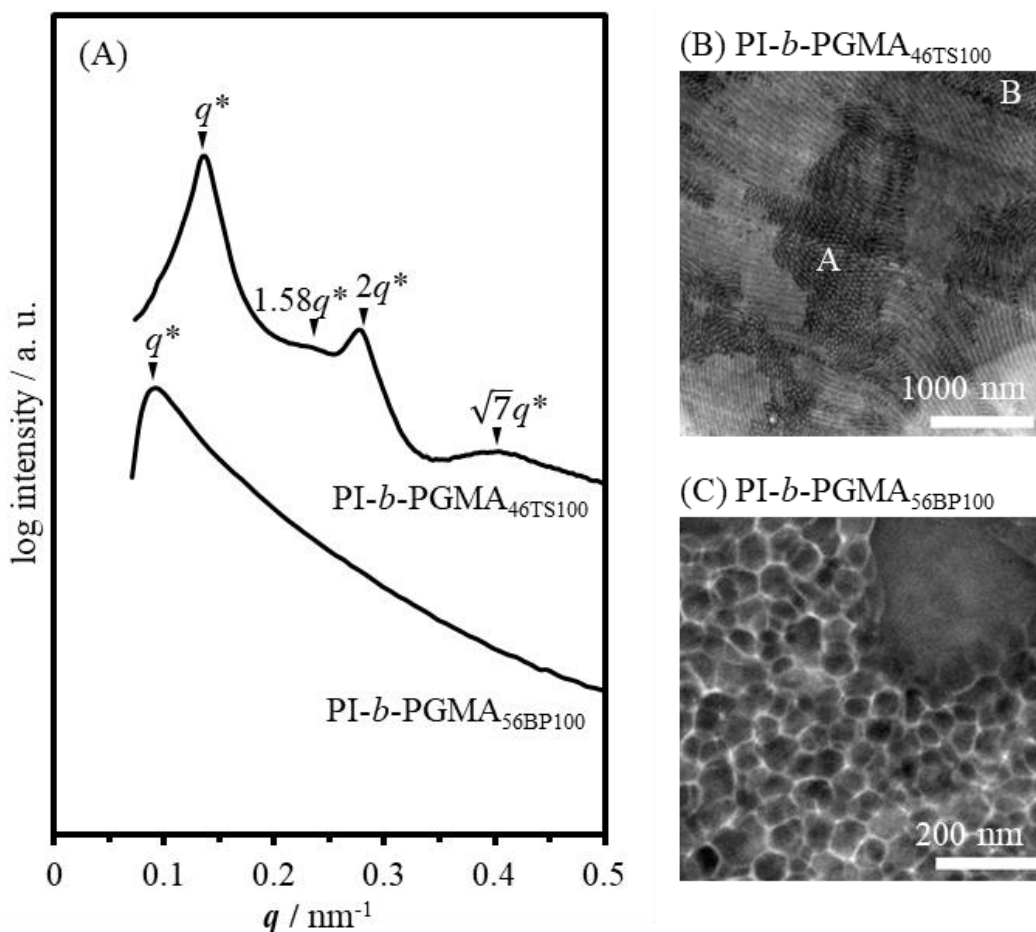


Figure 2-21. (A) SAXS profiles of drop cast films of PI-*b*-PGMA_{46TS100} and PI-*b*-PGMA_{56BP100} after the crosslinking reaction. TEM images of (B) PI-*b*-PGMA_{46TS100} and (C) PI-*b*-PGMA_{56BP100} after the crosslinking reaction. The dark region corresponds to the PI block stained by OsO₄.

2-6 結論

本章では、構造制御と機能化の両立を目指し、化学選択的デュアル修飾可能なジブロック共重合体 PI-*b*-PGMA の設計および合成に成功した。構造制御は、PGMA セグメントに対する選択的側鎖修飾を用いた導入率制御と導入分子の種類による 2 つの方法で実施した。チオールまたはカルボン酸を用いたエポキシ基の開環反応により、反応時間を調整して導入率を制御し、単一のポリマーから複数の構造を創出することに成功した。特に、*p*-toluenethiol を導入した系では HPL 構造の形成が示唆された。また、同一の PI-*b*-PGMA に対して、トルエン誘導體、ビフェニル誘導體、DMCBC を導入することで LAM、HPL を含む混合構造、籠状構造、階層構造を有する LAM 構造の創出に成功した。さらに、本研究では機能化の一例として、架橋による構造固定化を試みた。光重合開始剤を用いて、ドロップキャストフィルムに対して架橋反応を実施した。それぞれのサンプルに対して良溶媒である THF での溶解性試験を行ったところ、架橋反応後のサンプルは膨潤するものの不溶であった。この結果から、架橋反応による構造安定性の向上が示唆された。一方で、架橋反応に伴う一部の初期構造の崩壊が観測されたが、今後反応条件を最適化することでこれを抑制できる可能性がある。以上より、化学選択的デュアル修飾可能なジブロック共重合体 PI-*b*-PGMA を合成し、側鎖修飾により HPL 構造や籠状構造を含む多彩な構造形成に成功した。また、架橋反応を導入することで、構造を維持しつつ安定性を向上させ、機能化と構造制御の両立が達成されたことが示唆された。

参考文献

78. Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E. Isoprene polymerization by organometallic compounds. II. *Journal of Polymer Science* **1959**, *40* (136), 73- 89. DOI: 10.1002/pol.1959.1204013605.
79. Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E. Anionic polymerization of isoprene: Effect of ionic character of the growing ion pair on polymer structure. *Journal of Polymer Science* **1959**, *38* (133), 205- 207. DOI: 10.1002/pol.1959.1203813317.
80. Salle, R.; Pham, Q. T. Polymérisation anionique des diènes. VI. Microstructure des polybutadiène et polyisoprène par résonance magnétique protonique à 250 MHz et mécanismes de propagation. *Journal of Polymer Science* **1977**, *15* (8), 1799- 1810. DOI: 10.1002/pol.1977.170150802.
81. Lowe, A. B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (17), 4820- 4870. DOI: 10.1039/C4PY00339J.
82. Jitchum, V.; Perrier, S. Living Radical Polymerization of Isoprene via the RAFT Process. *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1408– 1412. DOI: 10.1021/ma061889s.
83. Love, D.; Fairbanks, B.; Bowman, C. Reaction Environment Effect on the Kinetics of

- Radical Thiol–Ene Polymerizations in the Presence of Amines and Thiolate Anions. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (2), 174– 179. DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00960.
84. Walther, A.; Göldel, A.; Müller, A. H. E. Controlled crosslinking of polybutadiene containing block terpolymer bulk structures: A facile way towards complex and functional nanostructures. *Polymer* **2008**, *49* (15), 3217– 3227. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.05.023.
 85. Kawarazaki, I.; Hayashi, M.; Takasu, A. Extraction of intrinsic cross-linking effects of A hard domains on segmental motion of B soft block for ABA triblock copolymer-based elastomers by utilizing photo cross-linking. *Polymer* **2020**, *192* (27), 122343. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122343.
 86. Muzammil, E. M.; Khan, A.; Stuparu, M. C. Post-Polymerization Modification Reactions of Poly(Glycidyl Methacrylate)S. *RSC Adv.* **2017**, *7* (88), 55874– 55884. DOI: 10.1039/C7RA11093F.
 87. Benaglia, M.; Alberti, A.; Giorgini, L.; Magnoni, F.; Tozzi, S. Poly(Glycidyl Methacrylate): A Highly Versatile Polymeric Building Block for Post-Polymerization Modifications. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (1), 124– 132. DOI: 10.1039/c2py20646c.
 88. Nishikubo, T. Addition Reaction of Epoxy Compounds with Esters and Its Application for Polymer Syntheses. *有機合成化学* **1991**, 第49卷3号.
 89. Han, J., Li, S., Tang, A. & Gao, C. Water-soluble and clickable segmented hyperbranched polymers for multifunctionalization and novel architecture construction. *Macromolecules* **45**, 4966–4977 (2012).
 90. Li, S.; Han, J.; Gao, C. High-density and hetero-functional group engineering of segmented hyperbranched polymers via click chemistry. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1774– 1787. DOI: 10.1039/C2PY20951A.
 91. Hild, G.; Lamps, J.-P.; Rempp, P. Synthesis and characterization of anionic 2,3-epoxypropyl methacrylate polymers and of related random and block copolymers with methyl methacrylate. *Polymer* **1993**, *34* (13), 2875– 2882. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90134-V.
 92. Hild, G.; Lamps, J.-P. Diblock copolymers, triblock copolymers and model networks synthesized by sequential anionic polymerization of styrene and 2,3-epoxypropyl methacrylate. *Polymer* **1998**, *39* (12), 2637– 2649. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00578-8.
 93. Ahn, J.-H.; Zin, W.-C. Structure of shear-induced perforated layer phase in styrene–isoprene diblock copolymer melts. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 641– 644. DOI: 10.1021/ma9912812.
 94. Kuroda, Y.; Yamauchi, Y.; Kuroda, K. Integrated structural control of cage-type mesoporous platinum possessing both tunable large mesopores and variable surface

structures by block copolymer-assisted Pt deposition in a hard-template. *Chemical Communications* **2010**, *46* (11), 1827- 1829. DOI: 10.1039/B921016D.

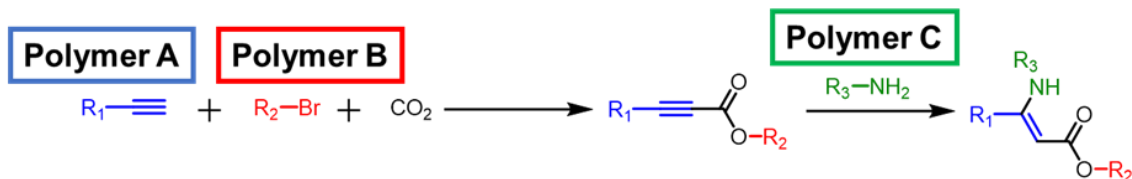
第3章 Arm-first法を用いたABC星型ブロック共重合体の合成

3-1 緒言

ABC型トリブロック共重合体は、バルク状態において30種類以上のマイクロ相分離構造を形成することが知られており、^{61,63-67} その多様なマイクロ相分離構造と多機能性は、触媒、多機能センサー、分離膜など幅広い分野での応用が期待されている。このようなABC型ポリマーの中でも、「ミクトアーム星型ポリマー」とは、化学的に異なる3つのアームを持つ分岐型構造を指し、この概念は1990年代初頭にHadjichristidisらのグループによって提唱されたものである。⁷⁰ 特に、ミクトアーム星型ブロック共重合体は、その独特な化学構造、形態、および線状ポリマーでは想定できない新規物性により注目されている。⁷¹⁻⁷⁵

ミクトアーム星型ブロック共重合体の合成方法として、最も確立された戦略の1つは、コアとして機能する塩化シラン化合物を用い、末端反応性を持つポリマーをリビングアニオン重合により高真空下で結合する手法である。⁶⁹ また、異なる重合法を多官能性開始剤により組み合わせる方法も広く利用されている。例えば、ATRP、開環重合、安定ラジカル重合の3種類の開始部位を持つ多官能性コアを合成し、ABC星型ブロック共重合体を作製する。⁷⁶ さらに、ポリマーアームと多官能性コアを高効率なクリック反応により結合することで、ワンポット反応でABC星型ブロック共重合体の合成が報告されている。⁷⁷ 一方で、これらの従来の合成方法には、分岐点となるコアから重合を開始することに起因するモノマー選択の制約が存在する。例えば、アニオン重合では、カルボン酸や電子供与基を有するビニルモノマーなど、副反応を起こしやすい官能基を含むモノマーは一般的に使用できない。

本研究では、3種類の異なるポリマーアームを組み合わせる新しい合成戦略「Arm-first法」を提案した。本手法では、まずポリマー鎖を合成した後にワンポット反応で組み立てるアプローチを採用した。このアプローチは、従来の合成方法に伴うモノマー選択の制約を回避し、多様なポリマー組み合わせを可能にするものである。この合成では、ポリマー末端間の効率的な反応を実現するため、多成分連結反応(MCR)を採用した。MCRは3つ以上の反応物を1つのプロセスで統合し、穏やかな条件下で単一の生成物を得ることが可能な手法であり、多成分重合法としても広く利用されている。^{95,96} 本研究では、Scheme 3-1に示す、MCRとクリックケミストリーを組み合わせ、ワンポット・2ステップ法による新しいABC星型ブロック共重合体の合成経路確立を目指した。ワンポット反応に用いる、アルキン、臭素、アミンで末端官能化されたポリマーを合成した。その後、アルキンおよび臭素末端ポリマーをCO₂とAg₂WO₄の存在下で反応させてジブロック共重合体を形成した。さらに、アミン末端ポリマーをamino-yneクリック反応により結合させることで、目的のABC星型ブロック共重合体を合成した。



Scheme 3-1. General procedure of synthetic route to star-shaped mikroarm terpolymers via Arm-first approach.

3-2 試薬及び溶媒

(1) Lithium chloride (LiCl)

関東化学から購入し、そのまま用いた。

(2) 水酸化ナトリウム

Wako から購入し、そのまま用いた。

(3) トリオクチルアルミニウム溶液

Sigma-Aldrich から購入し、そのまま用いた。

(4) Isoprene

TCI から購入し、水酸化ナトリウム水溶液(1 mol/L)による分液操作後、トリオクチルアルミニウム溶液を用いた蒸留とそれに続く凍結脱気操作と trap-to-trap 蒸留を行い使用した。

(5) Tetrahydrofuran (THF)

関東化学から購入し、そのまま用いた。

(6) *sec*-butyl lithium (*sec*-BuLi), in cyclohexane, *n*-hexane

関東化学から購入しそのまま用いた。

(7) Methanol (MeOH)

ゴードーから購入し、そのまま用いた。

(8) Styrene

TCI から購入し、CaH₂を用いた減圧蒸留を行い使用した。

(9) Methyl methacrylate (MMA)

TCI から購入し、CaH₂を用いた減圧蒸留を行い使用した。

(10) 2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA)

TCI から購入し、CaH₂を用いた減圧蒸留を行い使用した。

(11) *n*-Butyl lithium, in *n*-hexane

関東化学から購入し、そのまま用いた。

(12) 1, 1-Diphenylethylene (DPE)

TCI から購入し、*n*-butyl lithium を用いた凍結脱気操作とそれに続く trap-to-trap 蒸留を行い用いた。

- (13) Calcium hydride (CaH₂)
ナカライテスクから購入し、そのまま用いた。
- (14) 2, 2'-Azobis (isobutyronitrile) (AIBN)
TCI から購入し、MeOH で再結晶を行い使用した。
- (15) N-Succinimidyl 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionate
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (16) ヘキサン
ゴードーから購入し、そのまま用いた。
- (17) Tributyltin hydride
Sigma-Aldrich から購入し、そのまま用いた。
- (18) トルエン
ゴードーから購入し、そのまま用いた。
- (19) propargylamine
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (20) Triethylamine (TEA)
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (21) ジクロロメタン (DCM)
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (22) 4-bromobenzophenone
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (23) Transdichlorobis(triphenyl-phosphine) palladium (II)
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (24) CuI
Wako から購入し、そのまま用いた。
- (25) Triphenylphosphine
Sigma-Aldrich から購入し、そのまま用いた。
- (26) Trimethylsilylacetylene
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (27) tetrabutylammonium fluoride (*ca.* 1 mol/L in THF)
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (28) Copper(I) Bromide
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (29) ethyl 2-bromoisobutylate
TCI から購入し、そのまま用いた。
- (30) N, N, N', N''-pentamethyldiethylenetriamine
TCI から購入し、そのまま用いた。

(31) 活性アルミナ

Wako から購入し、そのまま用いた

(32) *N*-Boc-diaminoethane

TCI から購入し、そのまま用いた。

(33) 炭酸水素ナトリウム

Wako から購入し、そのまま用いた

(34) 硫酸マグネシウム

Wako から購入し、そのまま用いた

(35) タングステン酸銀

株式会社 高純度化学研究所から購入し、そのまま用いた。

(36) 炭酸セシウム

TCI から購入し、そのまま用いた。

(37) *N,N*-dimethylformamide (DMF)

Wako から購入し、そのまま用いた。

(38) シクロヘキサン

Wako から購入し、そのまま用いた。

(39) Cytosine

TCI から購入し、そのまま用いた。

3-3 測定装置

核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、クロロホルム-*d* を溶媒として使用し、日本電子株式会社製 JNM-ECS400 で測定を行った。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) は、昭和電工株式会社製 GPC-101 に搭載された LF-804 カラム (2 本) を用いて測定した。展開溶媒には THF を用いカラム温度は 40 °C にて測定を行った。ポリスチレンスタンダードを用いて校正曲線を作成し、相対分子量を決定した。

3-4 実験

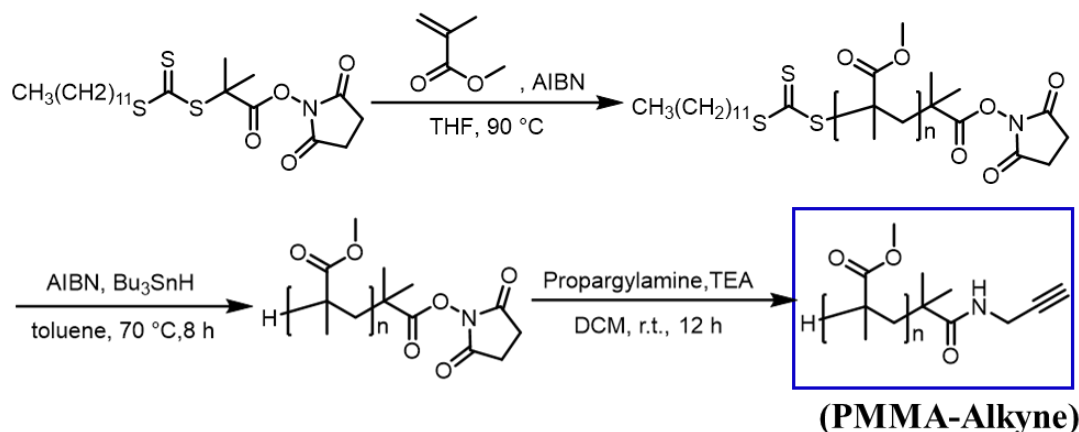
3-4-1 PMMA-Alkyne の合成

アルキン末端を有するポリメチルメタクリレート、PMMA-Alkyne は、RAFT 重合と後修飾を組み合わせることで合成した。メチルメタクリレート (MMA, 7.46 mL, 70 mmol)、AIBN (0.0328 g, 0.20 mmol)、*N*-スクシンイミジル 2-(ドデシルチオカルボノチオイルチオ)-2-メチルプロピオネート (0.4617 g, 1.0 mmol)、および THF (0.5 mL) をシュレンク管に加えた後、3 回の凍結脱気後、アルゴン置換を行った。次に、この混合物を 90 °C で 0.5 時間攪拌した。反応後、THF (8 mL) に溶解し、ヘキサン (200 mL) に注いで再沈殿後、ろ過を行った。得られた生成物を室温で減圧乾燥し、黄色の粉末状の RAFT-PMMA (6.7014 g, 収率 86%) を得た。M_n (SEC): 6.44 kg mol⁻¹, D: 1.16, ¹H NMR

(CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.73-0.93, 0.95-1.10, 1.12-1.33, 1.34-1.69, 1.73-2.29 (br; backbones, CH₃-(CH₂)₁₀-, -CH₂-C(CH₃)-, -C(CH₃)₂-COO-), 2.75-2.88 (s; -N-(C=O)-CH₂-), 3.19-3.25 (t, -S-CH₂-), 3.38-3.81 (m; -OCH₃).

RAFT-PMMA (5.3514 g, 1.5 mmol)、AIBN (0.4926 g, 3.0 mmol)、tributyltin hydride (9.68 mL, 36 mmol)、およびトルエン (10 mL) をシュレンク管に加えた。窒素雰囲気下で 70 °C に加熱し、4 時間攪拌後、トルエン (10 mL) で希釈した。この溶液をヘキサン (300 mL) に注いで再沈殿後、ろ過を行った。その後、室温で減圧乾燥を行い、白色粉末状の PMMA (4.4262 g, 収率 89%) を得た。 M_n (SEC): 6.60 kg mol⁻¹, D : 1.12, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.63-0.93, 0.95-1.10, 1.12-1.33, 1.34-1.69, 1.73-2.21 (br; backbones, -CH₂-C(CH₃)-, -C(CH₃)₂-COO-), 2.77-2.89 (s; -N-(C=O)-CH₂-), 3.42-3.90 (m; -OCH₃).

PMMA (4.1799 g, 1.2 mmol)、プロパルギルアミン (3.80 mL, 59 mmol)、TEA (8.12 mL, 59 mmol)、およびジクロロメタン (22 mL) を丸底フラスコに加えた。窒素雰囲気下、室温で 12 時間攪拌した後、ヘキサン (400 mL) に再沈殿後、ろ過を行った。得られた生成物を室温で減圧乾燥し、白色粉末状の PMMA-Alkyne (4.0621 g, 収率 99%) を得た。 M_n (SEC): 6.23 kg mol⁻¹, D : 1.18, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.68-0.93, 0.95-1.10, 1.12-1.33, 1.34-1.69, 1.73-2.25 (br; backbones, CH₃-(CH₂)₁₀-, -CH₂-C(CH₃)-, -C(CH₃)₂-COO-), 3.41-3.95 (m; -OCH₃), 3.96-4.04 (-NH-CH₂-). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 7.99, 14.2, 16.4, 18.7, 19.0, 20.8, 22.7, 25.3, 25.5, 31.6, 34.6, 34.7, 44.5, 44.9, 45.5, 51.9, 52.8, 54.4, 63.1, 71.8, 79.4, 173.1, 177, 177.2, 177.9, 178.2, 178.5.



Scheme 3-2. Synthetic route to PMMA-Alkyne.

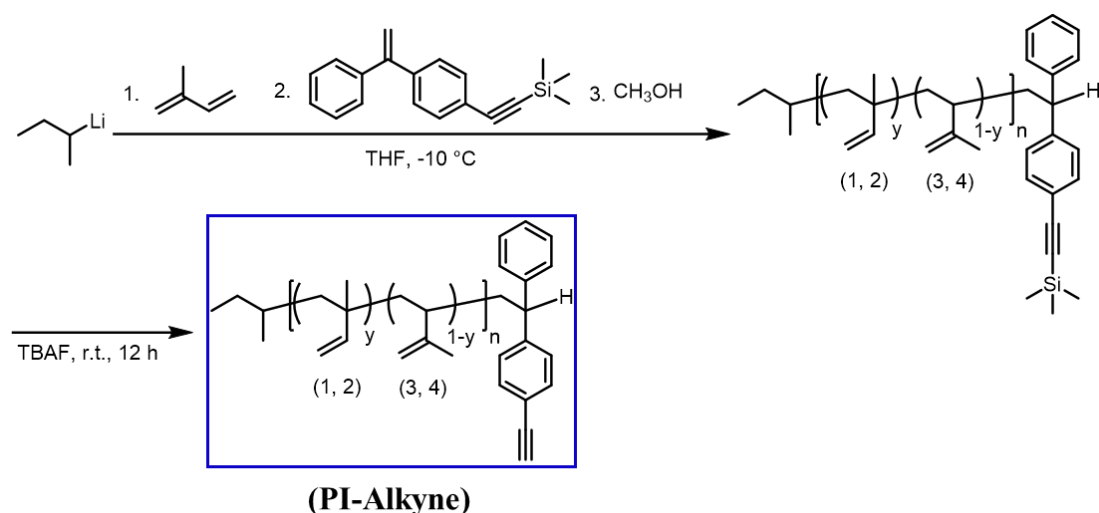
3-4-2 Trimethyl((4-(1-phenylvinyl)phenyl)ethynyl)silane (DPE-alkynylTMS)の合成

すべての実験操作はアルゴン雰囲気下で実施した。DPE-alkynylTMS の前駆体である 1-bromo-4-(1-phenylvinyl) benzene (DPE-Br)は、4-bromobenzophenone を出発原料とし、Wittig 反応を用いて合成した。Transdichlorobis(triphenyl-phosphine) palladium (II) (0.2031 g, 0.29 mmol)、CuI (0.0735 g, 0.39 mmol)、トリフェニルホスフィン (0.1518 g, 0.58 mmol)、

および DPE-Br (2.5 g, 9.6 mmol) を丸底フラスコに投入した。さらに、乾燥させた THF (30 mL) と TEA (30 mL) を加えて溶解させた後、混合物を 50 °C に加熱した。この中に trimethylsilylacetylene (1.535 g, 16 mmol) を徐々に滴下し、24 時間攪拌した。反応後、溶媒を除去し、生成物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) により単離した。その後、室温で減圧乾燥を行い、DPE-alkynylTMS (1.7250 g, 収率 65%) を得た。アニオン重合に使用する DPE-alkynylTMS は、*n*-BuLi を加えて攪拌および脱気を行い、その後、高真空蒸留により精製し、高純度のモノマーを得た。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.27-0.28 (s, -Si(CH₃)₃), 5.47-5.51 (d, -C=CH₂), 7.27-7.30, 7.32-7.36, 7.43-7.47 (m, aromatic).

3-4-3 PI-Alkyne の合成

すべてのアニオン重合操作はアルゴン雰囲気下で実施した。まず、THF (50 mL) を 100 mL のシュレンクフラスコに移し、-78 °C に冷却した後、*sec*-BuLi を滴下した。溶液の色が淡黄色に変化したことを確認し、フラスコを冷却浴から取り出し、室温まで戻した。この過程で溶液は無色に変化した。次に、シュレンクフラスコを -10 °C に再び冷却し、*sec*-BuLi 溶液 (267.7 μ L) を加えた。続いてイソプレン (2.93 mL) を添加し、24 時間攪拌した。この間、溶液の色は黄色に変化した。その後、DPE-alkynylTMS (0.4551 g) を添加すると、溶液は深赤色を呈した。1 時間攪拌後、アルゴンバブリングした過剰量のメタノール (MeOH) をフラスコに加え、反応を停止させた。この過程で溶液は無色になった。生成物は氷浴中のメタノール溶液に沈殿させ、ろ過により回収した。その後、室温で一晩、減圧乾燥を行い、白色ゴム状の PI-Alkyne-TMS を得た。¹H NMR (CDCl₃,



Scheme 3-3. Synthetic route to PI-Alkyne.

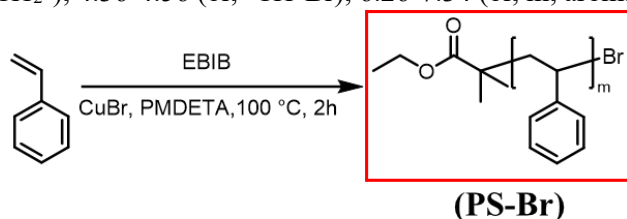
400 MHz): δ (ppm) = 0.13-0.23 (s, -Si(CH₃)₃), 0.535-2.51 (s, CH₂=C(CH₃)-, br, m, backbones, -CH₂-C(CH₃)-, -CH₂-CH-), 4.38-5.16, 5.51-5.96 (br, CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-), 7.06-7.38 (m,

aromatic).

PI-AlkynylTMS を tetrabutylammonium fluoride (*ca.* 1 mol/L in THF)に溶解し、室温で一晩攪拌することで脱保護を行った。生成物は氷浴中のメタノール溶液に再沈殿させ、ろ過により回収した。その後、室温で一晩、減圧乾燥を行い、白色ゴム状の PI-Alkyne を得た。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.54-2.33 (s, CH₂=C(CH₃)-, br, m, backbones, -CH₂-C(CH₃)-, -CH₂-CH-), 3.02 (s, CH \equiv C-), 4.39-5.15, 5.57-5.99 (br, CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-), 7.13-7.41 (m, aromatic).

3-4-4 PS-Br の合成

PS-Br は ATRP 法により合成した。まず、CuBr (0.29 g, 2.0 mmol) を 100 mL のシュレンクフラスコに入れ、真空脱気とアルゴン置換を行った。次に、スチレン (21 g, 0.20 mol)、EBIB (0.29 mL, 2.0 mmol)、および PMDETA (0.42 mL, 2.0 mmol) をアルゴンバブリングで脱気後に加えた。これらを 100 °C に予熱したオイルバスに設置し、1 時間反応を行った。反応後、フラスコを取り出して室温まで冷却し、THF で希釈した。溶液を活性アルミナカラムに通して触媒を除去し、得られた溶液をメタノールに注いで再沈殿させた。最終的に、得られた PS-Br を室温で減圧乾燥し、7.5469 g の生成物を得た。*M_n* (SEC): 5.30 kg mol⁻¹, *D*: 1.08, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.84-0.85 (m, CH₃-CH₂-), 0.85-0.90 (m, -COO-C(CH₃)₂-), 1.21-2.32 (br, m, backbones, -CH₂-CH-), 3.37-3.65 (br, CH₃-CH₂-), 4.36-4.56 (br, -CH-Br), 6.26-7.34 (br, m, aromatic).



Scheme 3-4. Synthetic route to PS-Br.

3-4-5 PTFEA-NH₂ の合成

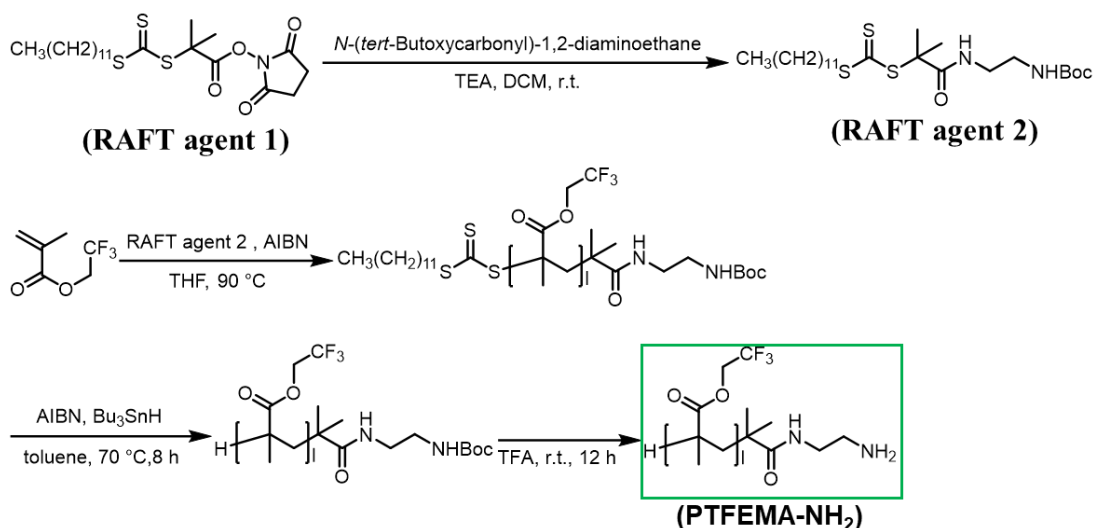
すべての実験操作は窒素雰囲気下で実施した。TEA (0.27 mL, 2 mmol)、DCM (8.25 mL)、および N-Boc-diaminoethane (0.34 mL, 2 mmol) を 50 mL の二口フラスコに入れ、-15 °C に設定した冷却浴に浸し、30 分間攪拌した。その後、DCM (5.5 mL) に溶解した RAFT agent 1 (0.4617 g, 1 mmol) の溶液を加え、1 時間攪拌した。反応後、生成物を炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。粗生成物はカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 2/1) により精製し、その後、室温で減圧乾燥を行い、RAFT agent 2 を黄色粉末 (0.3784 g, 収率 72%) として得た。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.843-0.918 (t, CH₃-CH₂-), 1.21-1.35, 1.36-1.47, 1.61-1.73 (m, CH₃-(CH₂)₁₀-, -S-C(CH₃)₂-, -O-C(CH₃)₃), 3.19-3.34 (m; -CH₂-S-, -NH-

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-}$), 4.79-4.87 (br, $-\text{NH-COO-}$), 6.85-6.94 (br, $-\text{CO-NH-}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 14.2, 22.8, 25.9, 27.8, 28.5, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 32.0, 27.2, 20.1, 41.1, 57.1, 79.6, 156.5, 173.2, 220.9.

30 mL のシュレンクフラスコに、TFEMA (2.14 mL, 11 mmol)、AIBN (0.0164 g, 0.10 mmol)、RAFT agent 2 (0.2534 g, 0.50 mmol)、および THF (0.7 mL) を加えた後、3 回の凍結脱気後、アルゴン置換を行った。次に、混合物を 90°C で 3 時間攪拌した。反応後、THF (2 mL) に溶解させ、ヘキサン (100 mL) に注いで再沈殿後、ろ過を行った。その後、室温で減圧乾燥を行い、RAFT-PTFEMA を黄色粉末 (2.517 g, 収率 100%) として得た。 M_n (SEC): 7.54 kg mol^{-1} , D : 1.24.

RAFT-PTFEMA (1.956 g, 0.30 mmol)、AIBN (0.0868 g, 0.50 mmol)、tributyltin hydride (1.8 mL, 6.0 mmol)、およびジグリム (8 mL) をシュレンク管に加えた。窒素雰囲気下で 70°C に加熱し、4 時間攪拌した後、ジグリム (2 mL) で希釈し、ヘキサン (150 mL) に注いで再沈殿させた。ろ過後、室温で減圧乾燥を行い、PTFEMA-NHBoc を白色粉末 (1.5742 g, 収率 78%) として得た。 M_n (SEC): 7.60 kg mol^{-1} , D : 1.21.

PTFEMA-NHBoc (1.2061 g, 0.18 mmol)、DCM、およびトリフルオロ酢酸 (TFA) を丸底フラスコに加え、窒素雰囲気下、室温で 12 時間攪拌した。反応後、得られた残渣をエタノール (100 mL) に注いで析出させ、ろ過後、室温で減圧乾燥を行い、PTFEMA-NH₂ を白色粉末 (0.8038 g, 収率 78%) として得た。 M_n (NMR): 5.71 kg mol^{-1} , ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 0.76-1.55, 1.83-2.27 (br; backbones, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-}$), 4.25-4.49 (br; $-\text{O-CH}_2\text{-CF}_3$), 5.23-5.24 (br, $-\text{CO-NH-}$).



Scheme 3-5. Synthetic route to PTFEMA-NH₂.

3-4-6 PMMA-*b*-PS の合成

PS-Br (0.1860 g, 0.036 mmol)、PMMA-Alkyne (0.1908 g, 0.030 mmol)、Ag₂WO₄ (0.6954 g, 1.5 mmol)、Cs₂CO₃ (1.9549 g, 6.0 mmol)、および DMF (3 mL) を丸底フラスコに加えた。混合物を 120 °C で CO₂ をバブリングしながら 12 時間攪拌した。反応の第一段階の完了を確認するため、反応後の溶液をろ過し、ろ液をメタノール中で再沈殿させた。続いて、得られた固体を少量の THF に溶解し、ヘキサンとシクロヘキサン (1:1) の溶液中に繰り返し再沈殿させた。その後、ろ過を行い、灰色の固体 (0.1950 g, 収率 56%) を得た。M_n (SEC): 10.8 kg mol⁻¹, Đ: 1.11, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.670-1.12, 1.17-1.63, 1.68-2.3 (br, m, backbones, -CH₂-CH-, CH₃-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)-, 3.38-3.82 (br; -OCH₃), 6.30-7.31 (br, m, aromatic).

3-4-7 PMMA-Cytosine-PS の合成

PS-Br (0.1860 g, 0.036 mmol)、PMMA-Alkyne (0.1908 g, 0.030 mmol)、Ag₂WO₄ (0.6954 g, 1.5 mmol)、Cs₂CO₃ (1.9549 g, 6.0 mmol)、および DMF (3 mL) を丸底フラスコに加えた。混合物を 120 °C で CO₂ をバブリングしながら 12 時間攪拌した。その後、シトシン (0.0133 g, 0.12 mmol) を加え、さらに 12 時間攪拌を行った。反応後、溶液をろ過し、ろ液をメタノール中で再沈殿させた。次に、得られた固体を少量の THF に溶解し、ヘキサンとシクロヘキサン (1:1) の混合溶媒および水に繰り返し再沈殿させた。その後、ろ過を行い、白色固体 (0.4531 g, 収率 46%) を得た。M_n (SEC): 12.3 kg mol⁻¹, Đ: 1.09, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.60-1.12, 1.17-1.63, 1.65-2.2 (br, m, backbones, -CH₂-CH-, CH₃-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)-, 3.38-3.78 (br; -OCH₃), 5.14-5.24 (br, -CH=C-), 6.32-7.34 (br, m, aromatic), 7.52 (s, -NH-CH-, cytosine).

3-4-8 ABC 星型ブロック共重合体の合成

PS-Br (0.1860 g, 0.036 mmol)、PI-Alkyne (0.2145 g, 0.030 mmol)、Ag₂WO₄ (0.6954 g, 1.5 mmol)、Cs₂CO₃ (1.9549 g, 6.0 mmol)、および DMF (15 mL) を丸底フラスコに加えた。混合物を 120 °C で CO₂ をバブリングしながら 18 時間攪拌した。その後、PTFEMA-NH₂ (0.6852 g, 0.12 mmol) を加え、さらに 24 時間攪拌を行った。反応後、溶液をろ過し、ろ液をメタノール中で再沈殿させた。次に、得られた固体を少量の THF に溶解し、ヘキサンとシクロヘキサン (5:1) の混合溶媒中に繰り返し再沈殿させた。その後、ろ過を行い、白色固体 (0.0187 g, 収率 3.5%) を得た。M_n (SEC): 13.2 kg mol⁻¹, Đ: 1.04, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.64-2.55 (br; backbones, -CH₂-C(CH₃)-, -CH₂-CH-, PI, -CH₂-CH-, PS, -CH₂-C(CH₃)-, PTFEMA), 3.24-3.63 (br; -O-CH₂-CF₃), 4.64-5.10, 5.62-5.87 (br, CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-, 6.35-7.40 (br, m, aromatic), 8.85 (s, -NH-C=CH-).

3-5 結果と考察

3-5-1 アルキン末端を有するホモポリマーの合成

Arm-first 法により ABC 星型ブロック共重合体を合成するために、まず末端官能化ホモポリマーを合成した。ABC 星型ブロック共重合体の合成は、ワンポット・2 段階反応により合成を検討した (Scheme 1)。2 種類の異なるホモポリマーからジブロック共重合体を合成する第一段階反応では、アルキン末端ポリマー、臭素末端ポリマー、および CO₂ を用いた複数成分反応 (MCR) を利用した。この反応は、従来の研究で二官能性モノマーの重合に高効率であることが知られており⁹⁷、アルキノエートを生成してセグメント間に反応性のある yne を形成する。このため、アミンやチオールなどの求核試薬と反応させることで、第三のポリマー成分を容易に導入することが可能である。この手法で使用可能なポリマーの範囲を広げるため、異なるアルキン末端を持つ 2 種類のポリマー、PMMA (PMMA-Alkyne) と PI (PI-Alkyne) を準備した。PMMA-Alkyne は RAFT 重合と高分子反応を組み合わせ、メチル基に隣接したアルキン末端を導入したものである。一方、PI-Alkyne は TMS 保護されたアルキン末端を持つ DPE 誘導体 (DPE-alkynylTMS) を用いたアニオン重合によって合成した。ベンゼン環に隣接するアルキンは、MCR で広く利用されている。⁹⁷⁻⁹⁹

PMMA-Alkyne は、Scheme 3-2(B)に示すようにスクシンイミド基を有する RAFT agent 1 を用いて重合した後、プロパルギルアミンとの反応により合成した。スクシンイミド基は、室温という穏やかな条件下でアミンとの開環反応が定量的 (>99%) に進行する。重合後の RAFT-PMMA の ¹H NMR スペクトルを Figure 3-1 に示す。RAFT 剤由来のトリチオカルボネートに隣接するアルキル基由来のピークと末端スクシンイミド基由来のピーク (2.82 ppm) が観測された。末端を水素還元した PMMA の ¹H NMR を Figure 3-3 に示す。PMMA の ¹H NMR スペクトルからはトリチオカルボネートに隣接するアルキル基由来のピークが消失し反応の進行が示唆された。Figure 3-3 に示す、PMMA-Alkyne の ¹H NMR スペクトルでは、末端スクシンイミド基由来のピークの消失と、アミド基に隣接するメチル基由来のピーク (4.01 ppm) が観測された。また、Figure 3-4 に示す ¹³C NMR スペクトルでは、アミド (173 ppm) およびアルキン (71.8, 79.5 ppm) 由来のピークが観測され、アルキン末端を有する PMMA の合成に成功したことが示唆された。

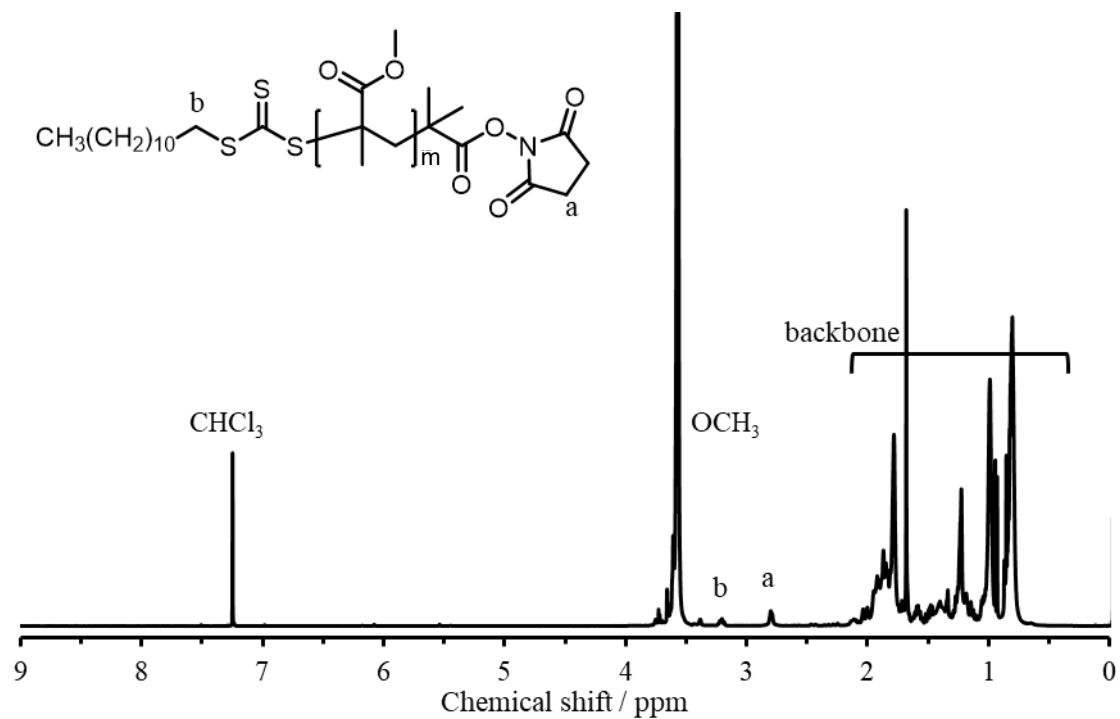


Figure 3-1. ^1H NMR spectrum of synthesized RAFT-PMMA.

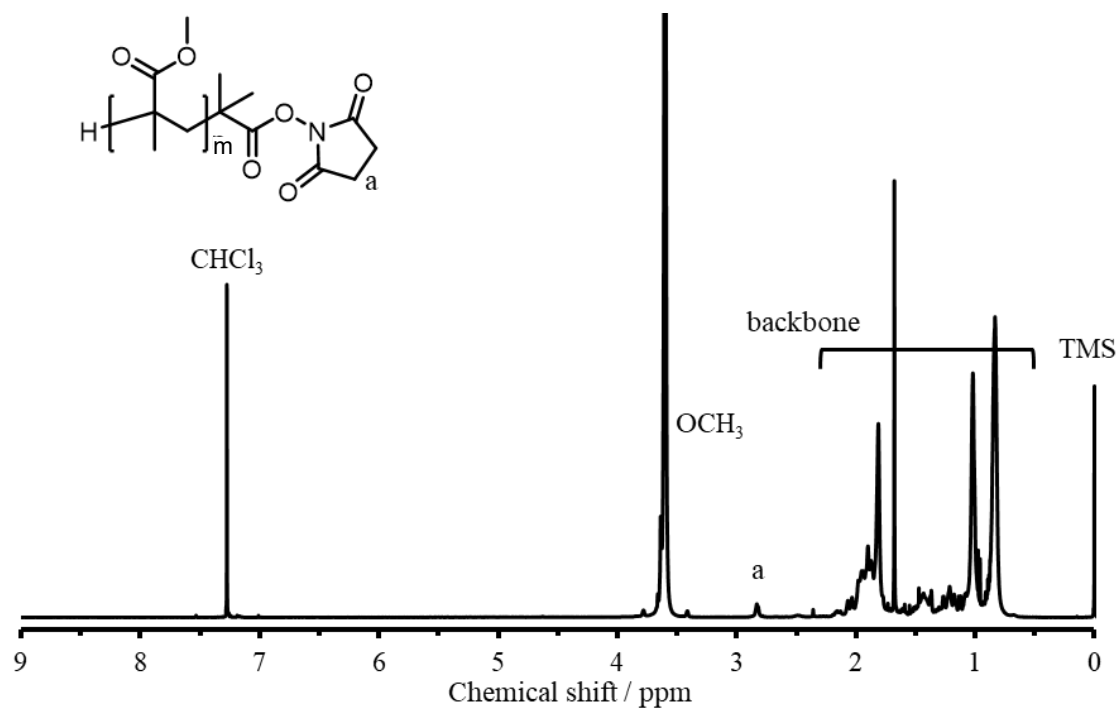


Figure 3-2. ^1H NMR spectrum of synthesized PMMA.

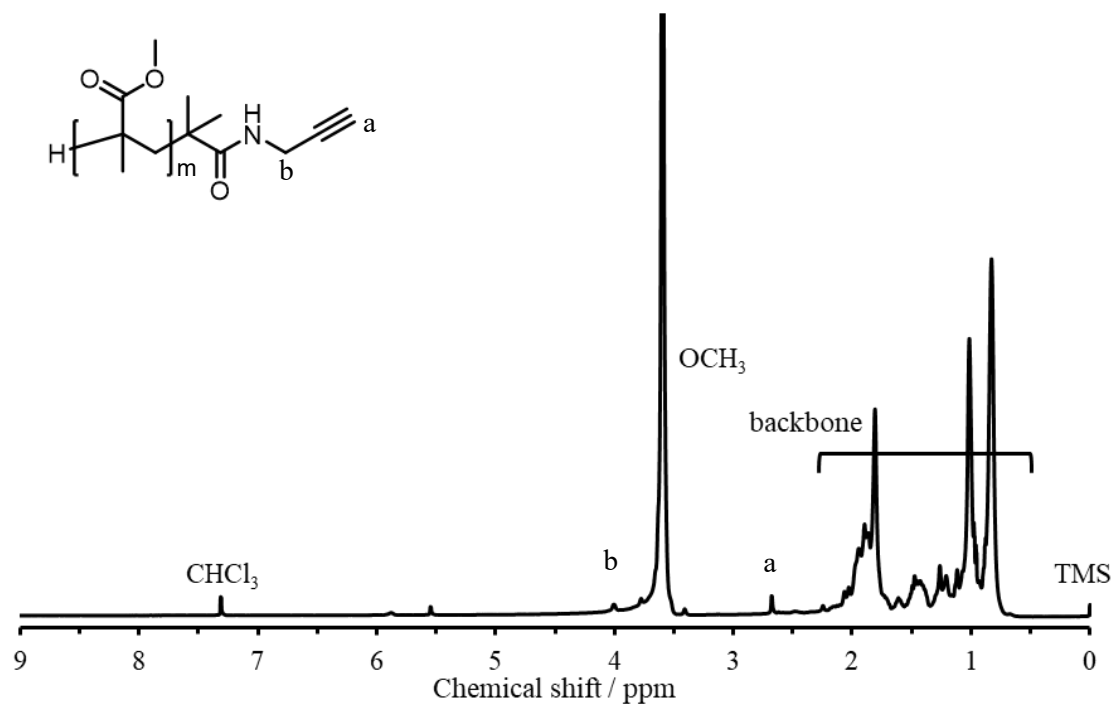


Figure 3-3. ^1H NMR spectrum of synthesized PMMA-Alkyne.

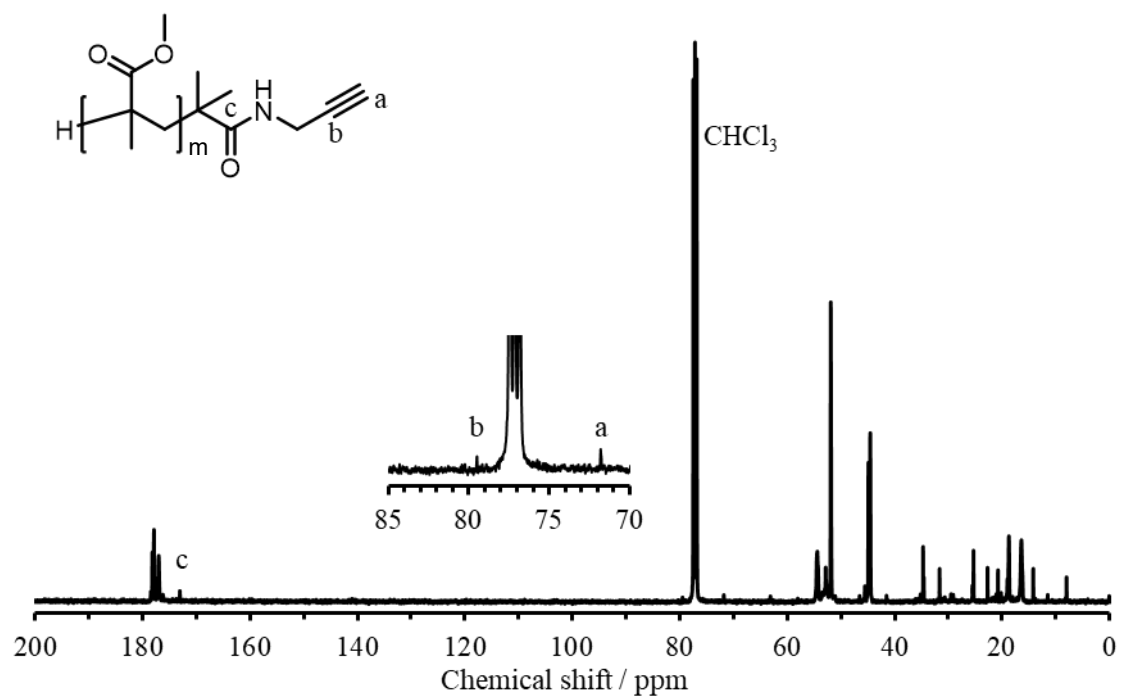
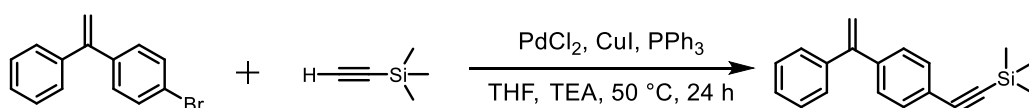


Figure 3-4. ^{13}C NMR spectrum of synthesized PMMA-Alkyne.

ベンゼン環に隣接するアルキン末端を有する PI をアニオン重合により合成した。DPE-alkynylTMS は、Scheme 3-3 にしめすように 4-ブロモベンゾフェノンを用いて、Wittig 反応により合成した。^{48,100} DPE-alkynylTMS の ¹H NMR スペクトルを Figure 3-6 に示す。すべてのピークを明確に帰属でき、目的の DPE 誘導体の合成に成功した。合成した DPE-alkynylTMS を用いてアニオン重合を行った。重合後、TMS の脱保護を TBAF・THF 溶液中で行い、アルキンを末端に有する PI-Alkyne を合成した。保護、脱保護反応後での ¹H NMR スペクトルを Figure 3-7 に示す。保護基である TMS 由来のピーク (0.23 ppm) の消失と、アルキン由来のピーク (3.0 ppm) の出現が観測され、定量的な脱保護が示唆された。最終生成物の数平均分子量 (M_n) は SEC クロマトグラムおよび ¹H NMR スペクトルから算出され、 M_n と分散度 (D) は Table 3-1 に示した。Figure 3-5 に合成したポリマーの SEC 曲線を示す。いずれのポリマーにおいても単峰性であり、反応前後で似た SEC 曲線が得られたことから副反応なく目的のポリマーが得られたことが示唆された。



Scheme 3-6. The synthetic route of DPE-alkynylTMS.

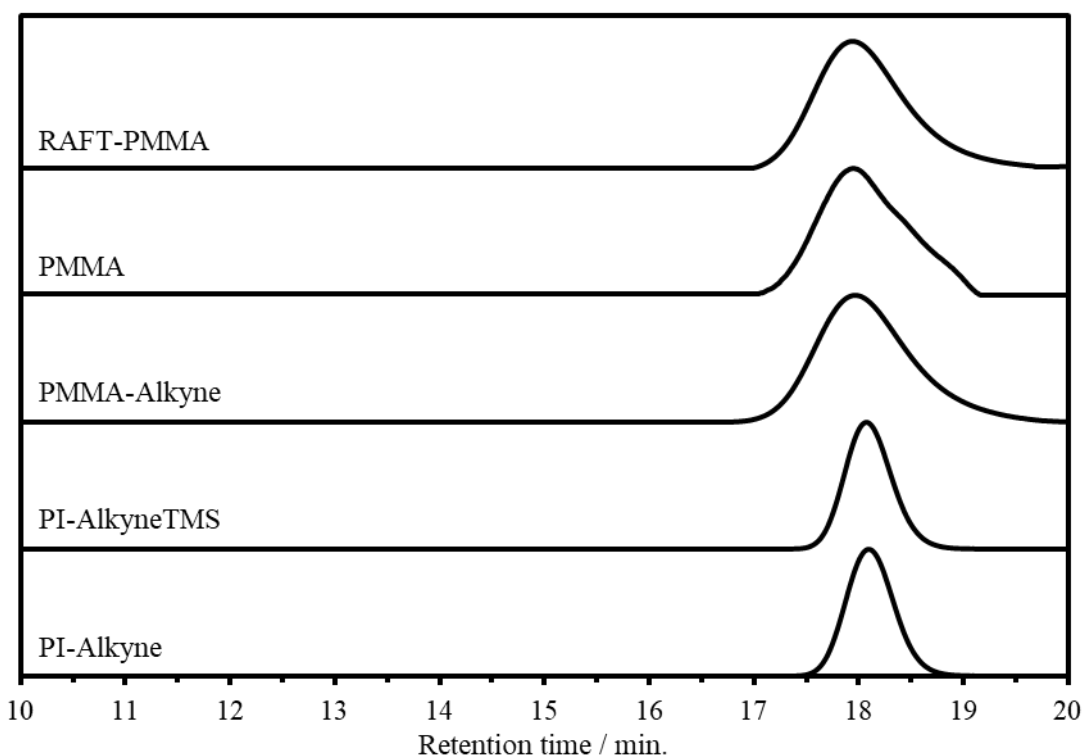


Figure 3-5. SEC chromatograms of PMMA and PI.

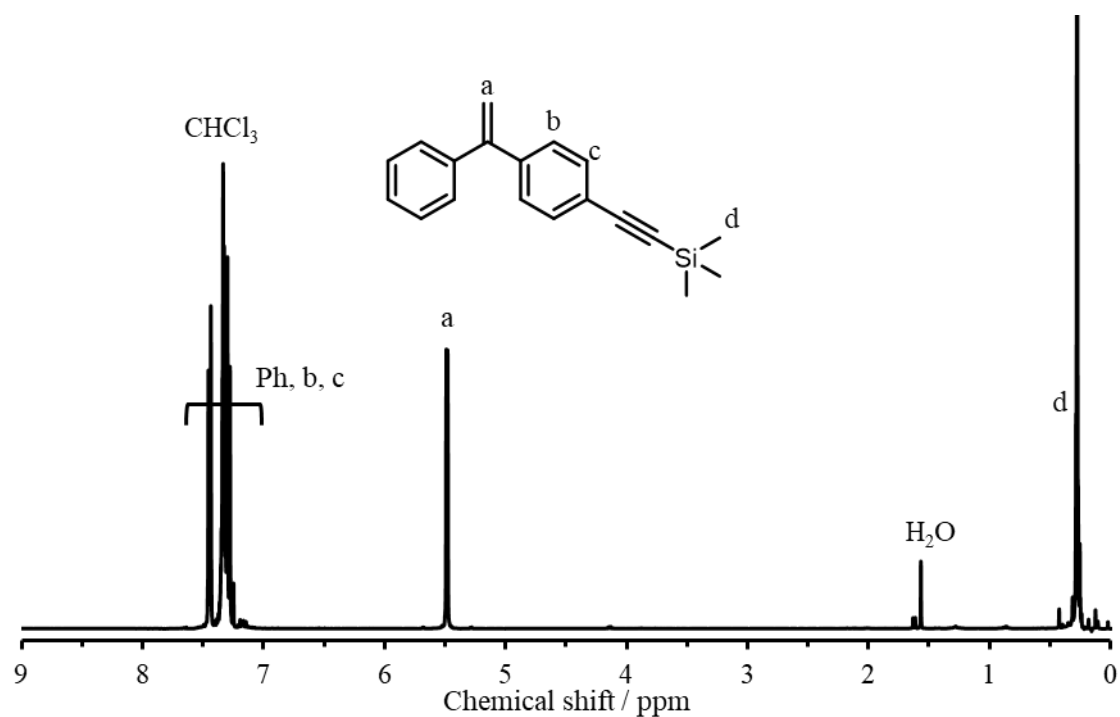


Figure 3-6. ^1H NMR spectrum of synthesized DPE-alkynylTMS.

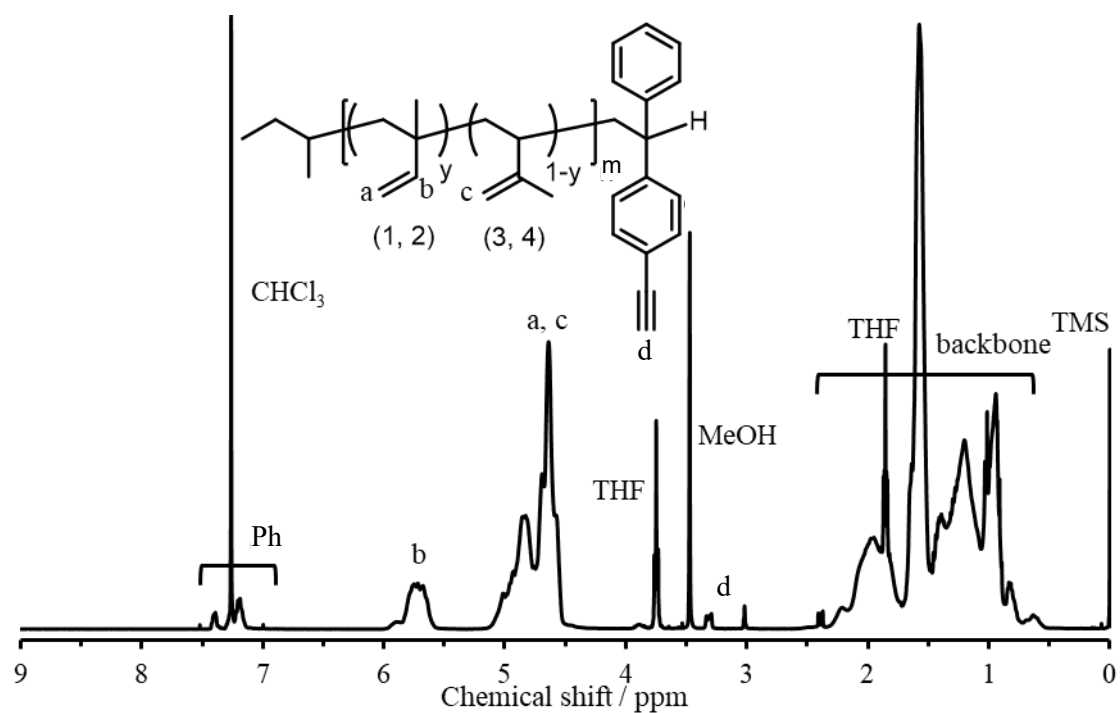


Figure 3-7. ^1H NMR spectrum of synthesized PI-Alkyne.

Table 3-1. Molecular weights and polydispersity of synthesized polymers

Label	M_n (kg / mol) ^a	M_n (kg / mol) ^b	$D (M_n / M_w)$ ^a
PMMA-Alkyne	6.23	5.71	1.18
PI-Alkyne	7.98	7.12	1.02

^a M_n was determined by the SEC. ^b M_n was calculated via ¹H NMR spectra.

3-5-2 ブロモ末端を有するホモポリマーの合成

MCR 反応に使用するブロモ末端を有する PS-Br は、ATRP 法を用いて合成した。EBIB を開始剤、CuBr を触媒、PMDETA を配位子として使用した。¹H NMR スペクトルを Figure 3-8 に示す。開始剤に由来するピーク (0.83、0.97、3.59 ppm) および末端 Br に隣接するピーク (4.34 ppm 付近) が観測された。また、SEC 曲線から算出された数平均分子量 $M_n = 5.30 \text{ kg mol}^{-1}$ と、¹H NMR スペクトルにおける末端基付近のピークとスチレンの繰り返し単位ピーク (6.6–7.3 ppm) の面積比から算出された $M_n = 5.23 \text{ kg mol}^{-1}$ が一致しており、臭素末端を有する目的の PS-Br の合成に成功した。

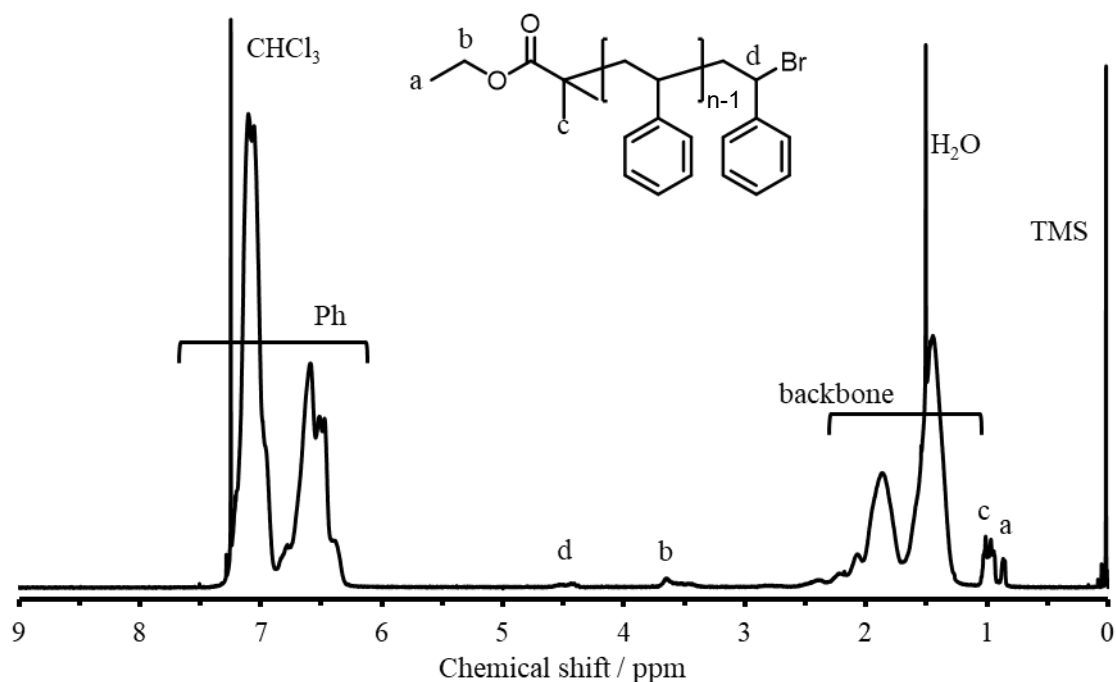


Figure 3-8. ¹H NMR spectrum of synthesized PS-Br.

3-5-3 アミン末端を有するホモポリマーの合成

Arm-first 法における第 2 段階 amino-yne クリック反応に使用するアミノ末端を有するポリマーは、RAFT 重合法を用いて合成した。既存の報告¹⁰¹を参考に、Boc 保護アミンを有する RAFT agent 2 を Scheme 2 (D)の通りに合成した。合成した RAFT agent 2 の NMR

スペクトルを Figure 3-9、3-10 に示す。すべてのピークを明確に帰属することができ、目的の RAFT 剤の合成と単離精製に成功した。この RAFT agent 2 を用いて、ラジカル開始剤 AIBN を使用した TFEMA の RAFT 重合を行った。反応過程では、 Bu_3SnH を用いたラジカル還元によりトリチオカルボネート基を除去し、最終的に水素末端ポリマーを得た。さらに、TFA で処理することで Boc 基の脱保護を行い、アミノ末端を有するポリマーを得た。ポリマーの分子量は、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルおよび SEC クロマトグラムから算出し、Table 3-2 に示す。合成した PTFEMA-NH₂ の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを Figure 3-11 に示す。以上の結果より目的のアミノ末端を有する PTFEMA-NH₂ の合成に成功した。

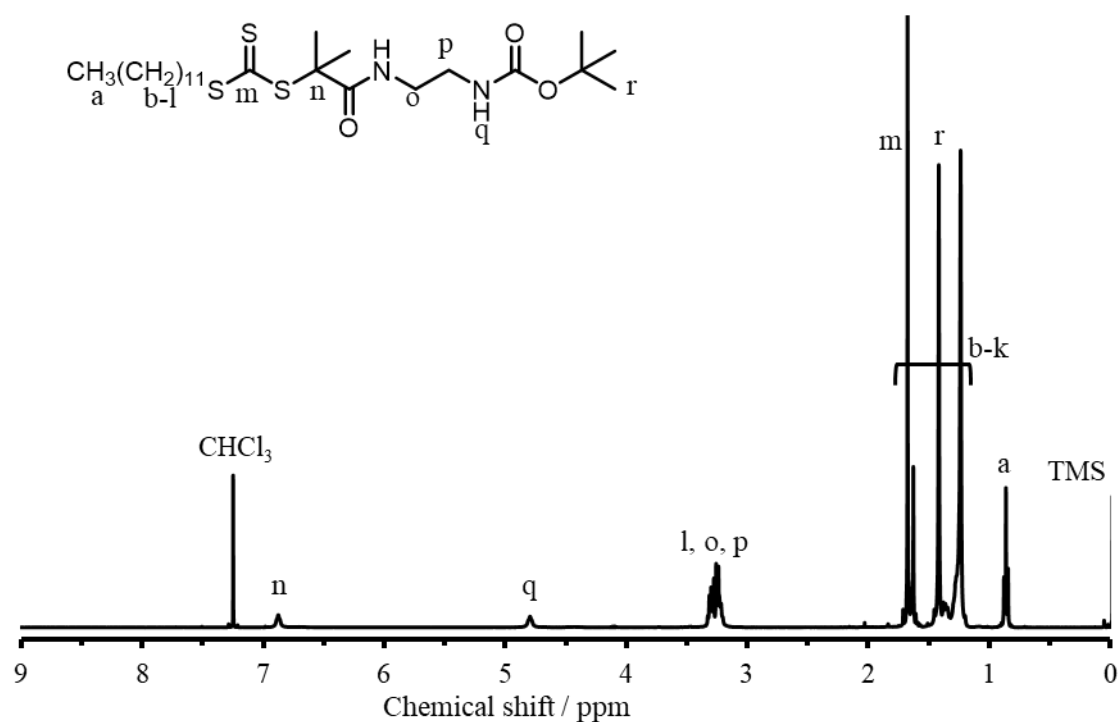


Figure 3-9. $^1\text{H NMR}$ spectra of synthesized RAFT agent 2.

Table 3-1. Molecular weights of the synthesized PTFEMA-NH₂ and BCPs

Sample	M_n (kg mol ⁻¹) ^a	M_n (kg mol ⁻¹) ^b	D (M_n/M_w) ^a
PTFEMA-NH ₂	7.62	5.71	1.21
PMMA- <i>b</i> -PS	10.8	11.2	1.11
PMMA-Cytosine-PS	12.3	11.6	1.09
(PI)(PS)(PTFEMA)	15.2	17.3	1.05

^a M_n was determined by the SEC. ^b M_n was calculated via $^1\text{H NMR}$ spectra.

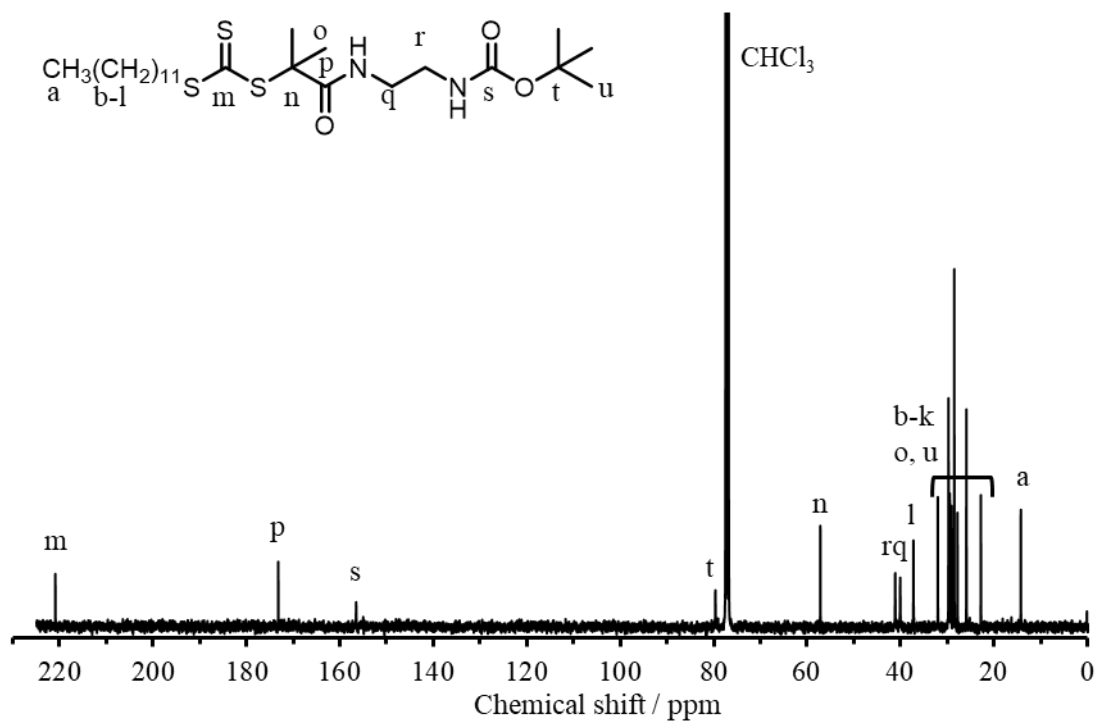


Figure 3-10. ¹³C NMR spectra of synthesized RAFT agent 2.

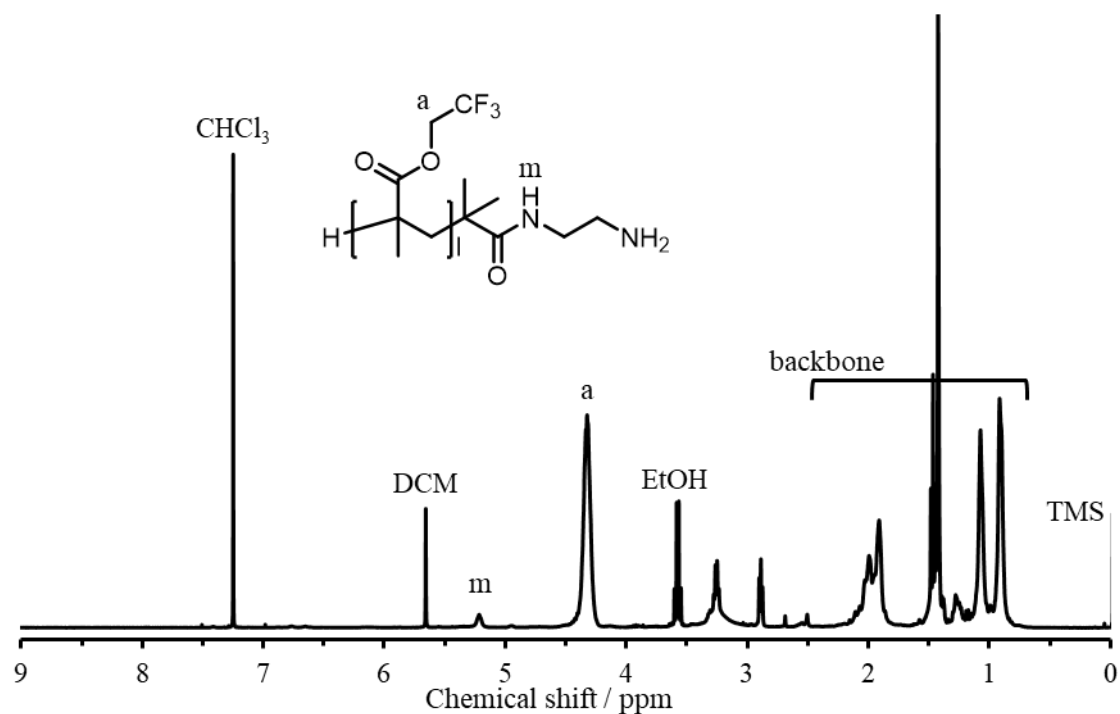


Figure 3-11. ¹H NMR spectra of synthesized PTFEMA-NH₂.

3-5-4 多成分連結反応を用いたジブロック共重合体の合成

ABC 星型ブロック共重合体を得るため、まず MCR を用いて PMMA-Alkyne と PS-Br から AB ジブロック共重合体を合成した。この際、アルキンに隣接する官能基の違いによる反応性の差を調べるため、従来報告されているベンゼン環隣接アルキン (PI-Alkyne) の代わりにアルキル隣接アルキン (PMMA-Alkyne) を用いて反応を検討した。ポリマー反応であるため、反応効率の向上が重要であり、反応条件の最適化を試みた。PMMA-Alkyne と PS-Br の化学量論比は慎重に設定し、PS-Br をアルキンに対して 1.2 倍過剰に加えた。これは、未反応のアルキンがアミンとの後続反応に影響を与える可能性があるため、PMMA-Alkyne を完全に消費する必要があるからである。この反応は、アルキン末端ポリマー、臭素末端ポリマー、および CO₂ を基質として、Ag₂WO₄ を触媒とし、塩基性条件下で結合を進行させるものである。触媒および塩基の量、さらに CO₂ の供給方法を変化させて検討を行った。条件の詳細を Table 3-3 に示す。Run 1 では、アルキンに対して 0.05 当量の Ag₂WO₄ と 1.5 当量の Cs₂CO₃ を添

Table 3-3. Reaction conditions of the first step

Label	Ag ₂ WO ₄ ^a	Cs ₂ CO ₃ ^a	CO ₂
Run 1	0.05	1.5	Balloon
Run 2	50	200	Balloon
Run 3	50	200	Bubbling

^aMolar equivalents for the terminal alkyne group in PMMA-Alkyne.

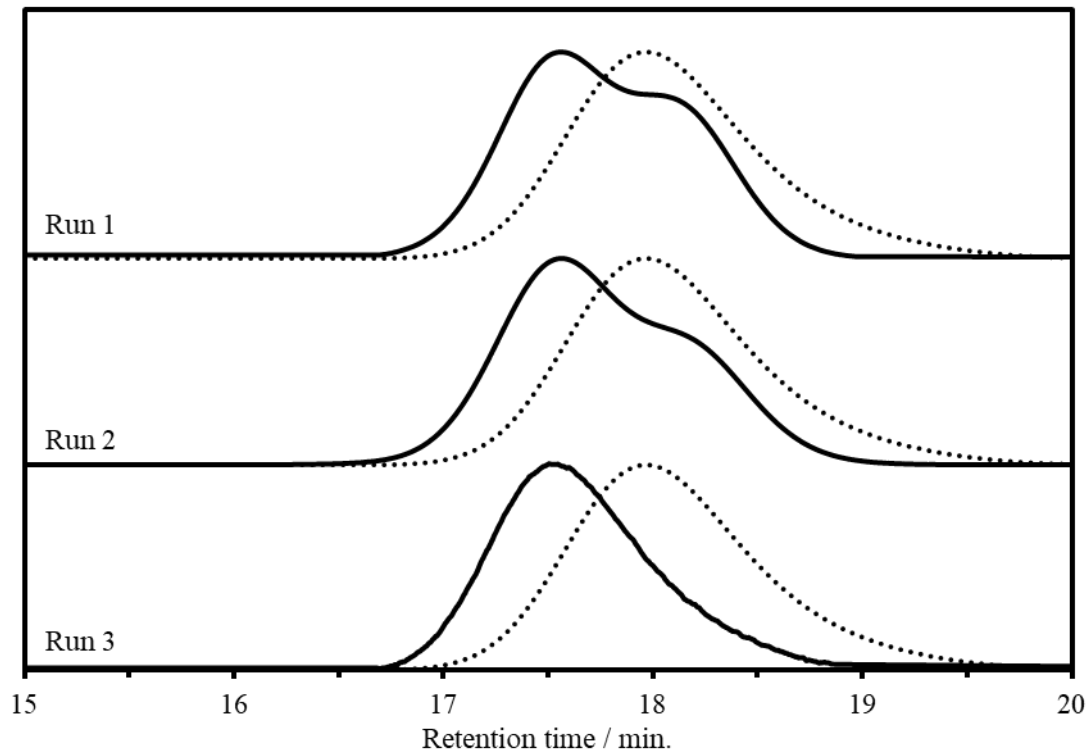


Figure 3-12. SEC chromatograms of Run 1, Run 2, Run 3 and PMMA-Alkyne (dash line) after the removal of excess PS.

加した。反応の進行は SEC でモニタリングし、反応後、過剰な PS を再沈殿により除去した。Run 1 および Run 2 の両方において、SEC 曲線では $M_n = 11.4 \text{ kg mol}^{-1}$ 付近にピークトップが観測され、これは PMMA ($M_n = 6.23 \text{ kg mol}^{-1}$) と PS ($M_n = 5.30 \text{ kg mol}^{-1}$) の分子量の合計 (11.7 kg mol^{-1}) にほぼ一致していた。この結果は、MCR が進行し、PMMA-*b*-PS の合成に成功したことを示唆している。しかしながら、 $M_n = 6.68 \text{ kg mol}^{-1}$ のピークも観測され、未反応の PMMA が残存していることが示唆された。Run 2 では、反応率を向上させるため、触媒 Ag_2WO_4 (50 当量) および Cs_2CO_3 (200 当量) の量を大幅に増加させた。SEC 曲線を Run 1 と比較すると、未反応の PMMA に由来するピークが減少し、目的の PMMA-*b*-PS ピークが割合の増加が観測された。触媒および塩基の量を増加させることで反応速度が向上したことが示唆されたが、それでも未反応の PMMA-Alkyne の残存が観測された。

次に、反応率をさらに改善するために CO_2 供給方法を検討した。Run 1 および Run 2 では、以前までの報告と同様にフラスコ内の雰囲気をも CO_2 で置換する手法を採用した。一方、Run 3 では CO_2 をバブリングする方法を採用し、溶媒中の CO_2 濃度を高めた。Run 3 の SEC 曲線では、Run 2 まで観測されていた低分子側のピークが消失し、単一ピーク

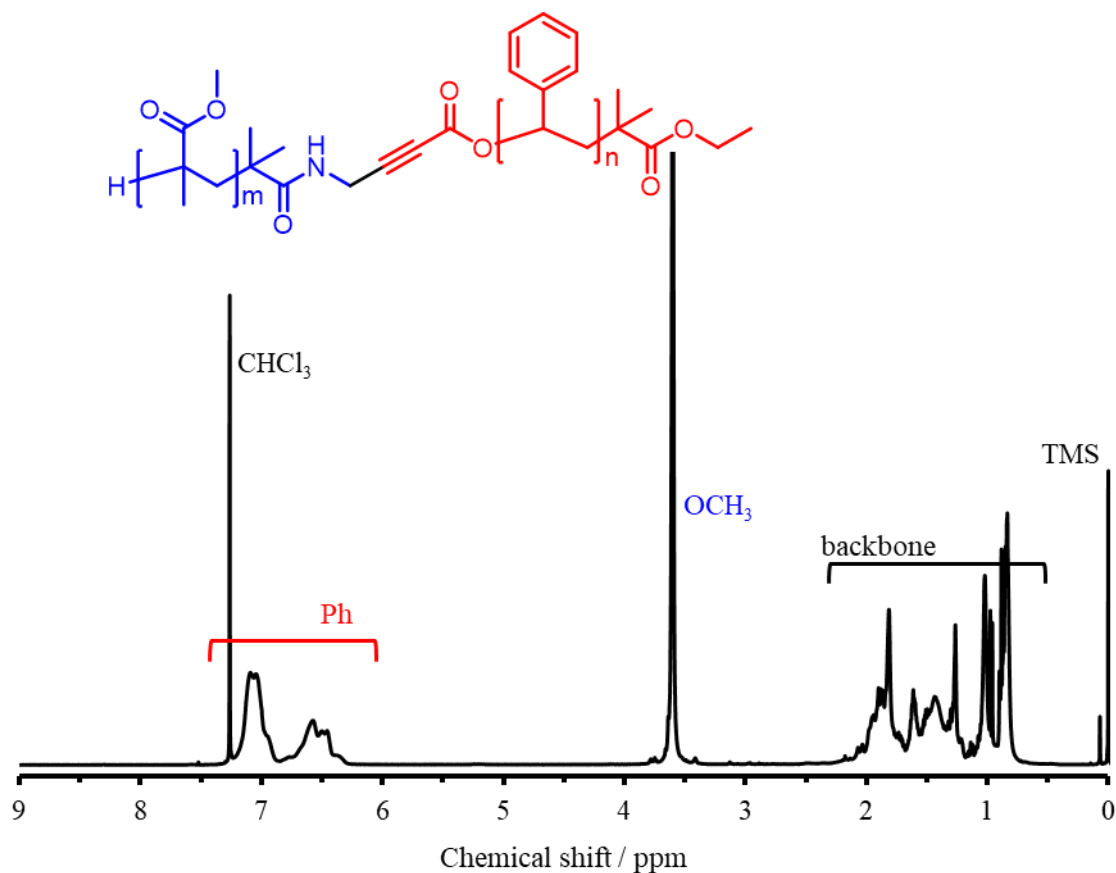


Figure 3-13. ^1H NMR spectra of synthesized PMMA-*b*-PS.

を示す SEC 曲線が得られた。この結果から、触媒および塩基の量を増やし、CO₂バブリング条件下で反応を進めることで効率的に進行し、再沈殿のみで分離精製が可能であることが分かった。SEC クロマトグラムから算出された分子量 $M_n = 10.8 \text{ kg mol}^{-1}$ は、PS-Br ($M_n = 5.23 \text{ kg mol}^{-1}$) および PMMA-Alkyne ($M_n = 6.68 \text{ kg mol}^{-1}$) の分子量の合計とよく一致していた (Table 3-1)。さらに、¹H NMR スペクトルでは PS 由来のフェニル基 (6.26–7.54 ppm) および PMMA 由来のメトキシ基 (3.36–4.03 ppm) のピークが観測され、そのピーク面積比が合成前のホモポリマーの値と一致していた。これらの結果から、Arm-first 法における第一段階の反応を利用した PMMA-*b*-PS の合成に成功した。以降、Run 3 の条件下で Arm-first 法を実施することとした。

3-5-5 Arm-first 法を用いた ABC 星型ブロック共重合体の合成

ABC 星型ブロック共重合体は、ジブロック共重合体に第三成分を結合することで合成した。この段階では、合成したアルキノエート由来の yne と第三成分として導入したアミン末端ポリマーを用いて amino-yne 反応を行った。この反応では、アルキンがブロック共重合体の中心部に位置し、ポリマー鎖に囲まれているため、通常の末端反応に比

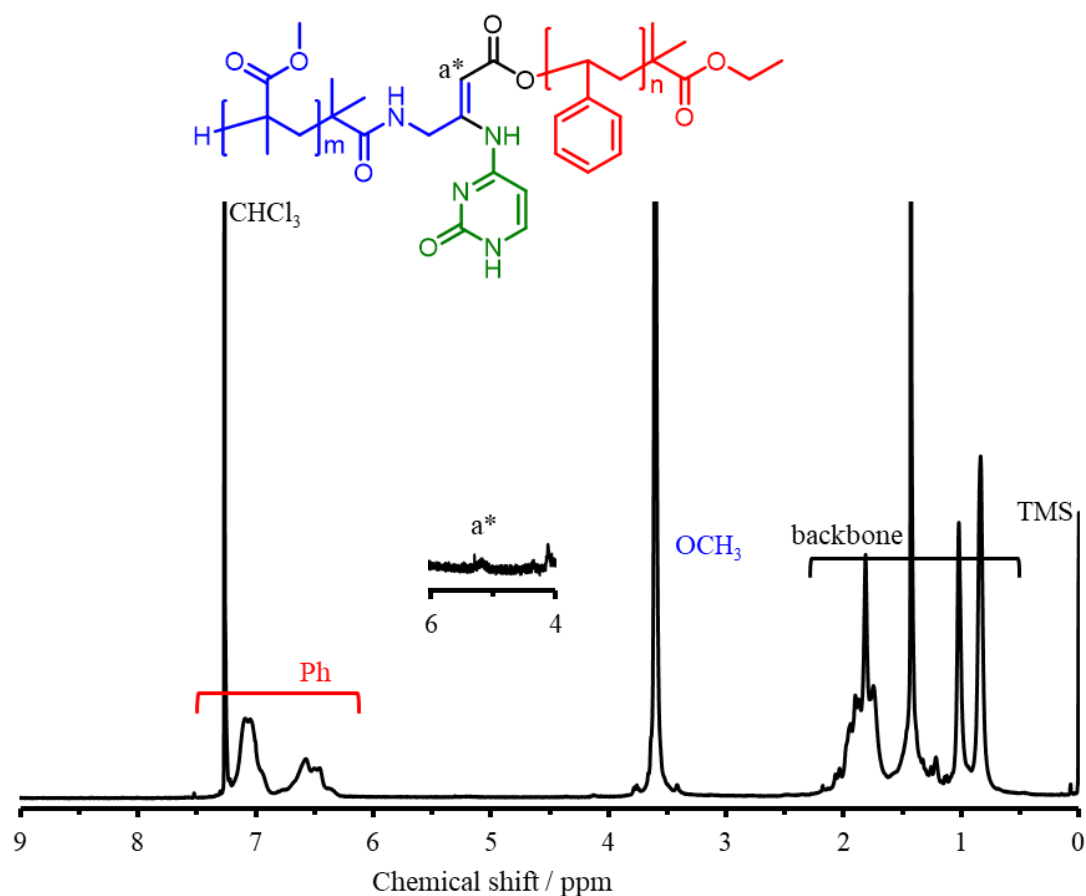


Figure 3-14. ¹H NMR spectra of synthesized PMMA-Cytosine-PS.

べて反応性が低下する可能性がある。反応の進行を確認するため、PMMA-*b*-PS と低分子量アミンであるシトシンを用いたモデル反応を行った。この反応は、アルキンに対してシトシンを4当量加え、温度やその他の条件を変更せずに実施した。¹H NMR スペクトル Figure 3-14 にしめす。第二段階反応の進行を示す二重結合由来のピーク (δ 5.19 ppm) が観測された。¹H NMR スペクトルから計算されたピーク面積比は理論値に近く、第二段階反応の定量的な進行が示唆された。SEC 測定の結果を Figure 3-15 (A) にしめす。シトシンを導入した PMMA-Cytosine-PS と PMMA-*b*-PS の SEC 曲線を見ると、シトシンの導入により高分子両側にピークシフトした。これはシトシンがポリマー鎖の中心に導入されたことで溶液中のポリマー鎖の占める体積が増加したことに起因すると考えられる。これらの観測結果から、アームファースト法による ABC 星型ブロック共重合体の合成が可能であることが確認された。

PI-Alkyne、PS-Br、および PTFEMA-NH₂ を用いたワンポット反応により、ABC 星型ブロック共重合体を合成した。この反応では、モデル反応の結果を基に MCR および amino-yne 反応の条件を慎重に選定した。反応後、混合物をまずメタノールに再沈殿させて未反応の PTFEMA を除去した。その後、ヘキサンとシクロヘキサンの混合溶媒で十分に

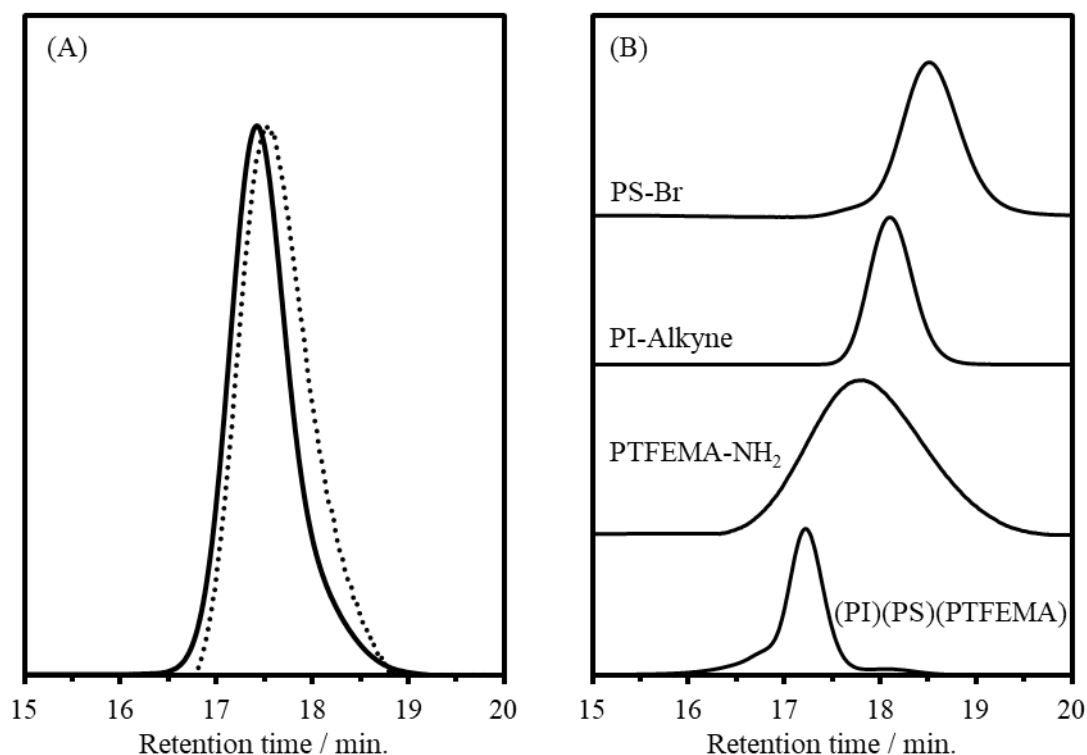


Figure 3-15. (A) SEC chromatograms of PMMA-Cytosine-PS (solid line) and PMMA-*b*-PS (dash line). (B) SEC chromatograms of PS-Br, PI-Alkyne, PTFEMA-NH₂, and star-shaped miktoarm terpolymer composed of PI, PS and PTFEMA.

洗淨して過剰に加えた PS を除去した。Figure 3-15 (B)に反応に用いたホモポリマーと反応後回収したポリマーの SEC クロマトグラムを示す。反応後に回収したポリマーの M_n が反応に用いた 3 つのポリマー鎖の分子量の合計に対応しており、結合反応の成功が示唆された。ただし、目的ポリマーのピーク付近にわずかなショルダーが検出され、これは PI 内の二重結合が関与した副反応によるものと考えられる。また、Figure 3-16 に示す ^1H NMR スペクトルでは PS 由来のフェニル基 (6.30–7.42 ppm)、PI 由来の二重結合 (4.51–5.10 ppm)、および PTFEMA 由来の OCH_2CF_3 (3.24–3.63 ppm) のピークが観測され、それらの積分値が合成に用いたホモポリマーから計算された理論値とよく一致した。さらに、第二段階反応でアミン化した二重結合付近のピーク (A*, 8.85 ppm) も観測された。これらの結果から、一部副反応は見られたものの、Arm-first 法により ABC 星型ブロック共重合体の合成に成功したことが示唆された。

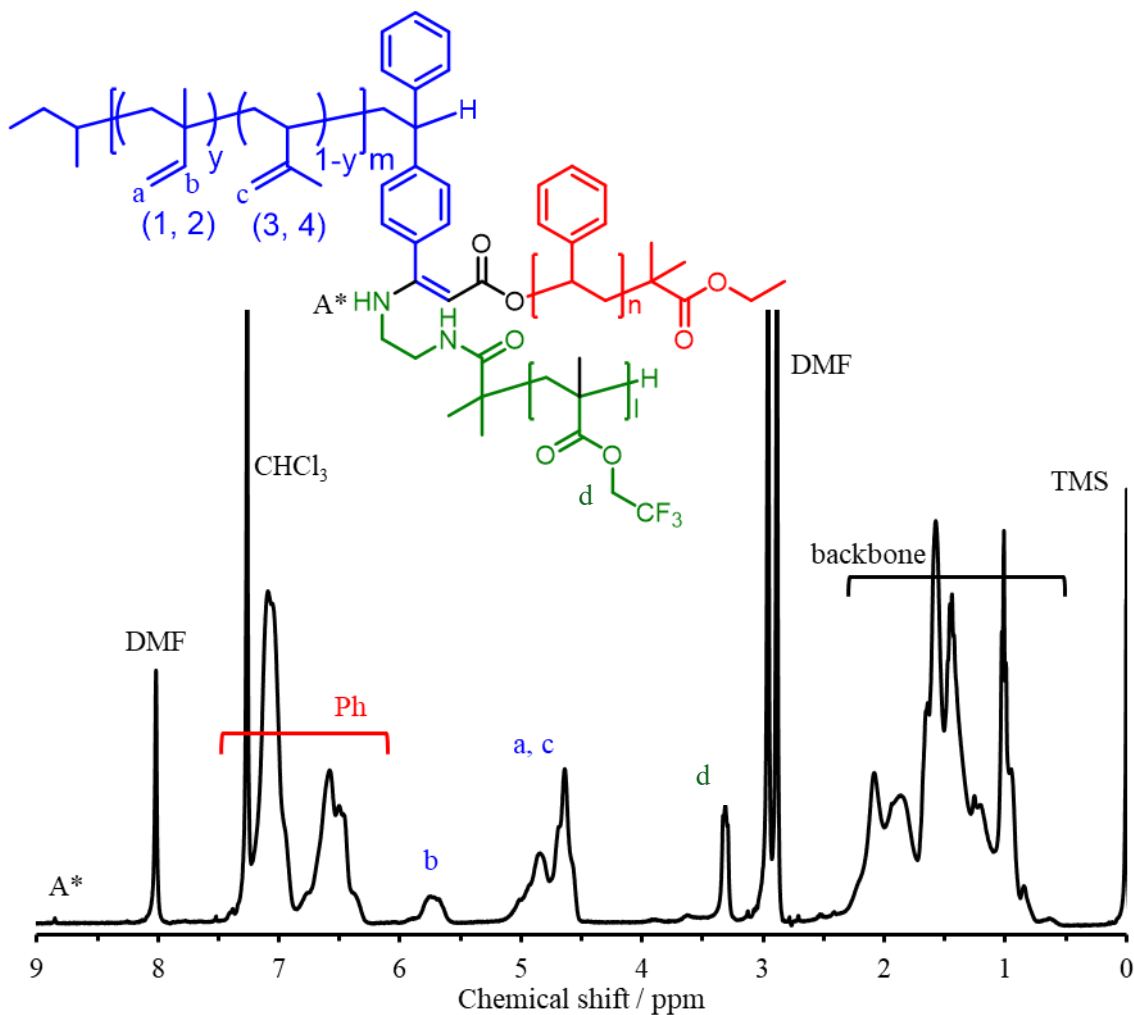


Figure 3-16. ^1H NMR spectrum of Star-shaped miktoarm terpolymer composed of PI, PS and PTFEMA.

3-6 結論

本研究では、Arm-first 法を活用し、MCR とクリック反応を組み合わせることで、ABC 星型ブロック共重合の合成に成功した。本手法では、従来法で必要とされていたコアからの重合反応が不要となり、重合手法に伴うモノマー選択の制約を軽減することが可能であった。しかしながら、本手法には依然として副反応の発生や amino-yne 反応の低い反応率といった課題が残されており、これらが一般的な合成手法としての応用に制限を与えることが示唆された。最終収率を向上させるためには、第三成分の付加反応条件を最適化することが重要であり、この点においてさらなる改良の余地がある。また、将来的には、ホモポリマーの代わりにブロック共重合体をアームとして使用することで、分岐アームの数を増やすことや、複雑なブロック共重合体トポロジーの設計が可能となると考えられる。このような改良により、マイクロ相分離構造やポリマーナノ構造を精密に制御することができ、より高度な機能性を持つ材料の開発が期待される。

参考文献

61. Tang, P.; Qiu, F.; Zhang, H. D.; Yang, Y. L. Morphology and Phase Diagram of Complex Block Copolymers: ABC Star Triblock Copolymers. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (24), 8434– 8438. DOI: 10.1021/jp037911q.
63. Bailey, T. S.; Hardy, C. M.; Epps, T. H.; Bates, F. S. A noncubic triply periodic network morphology in poly (isoprene-b-styrene-b-ethylene oxide) triblock copolymers. *Macromolecules* **2002**, *35* (18), 7007– 7017. DOI: 10.1021/ma011716x.
64. Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; do Carmo Goncalves, M. Observation of a Non-Constant Mean Curvature Interface in an ABC Triblock Copolymer. *Macromolecules* **1993**, *26* (10), 2636– 2640. DOI: 10.1021/ma00062a040.
65. Mogi, Y.; Kotsuji, H.; Kaneko, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. Preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type. *Macromolecules* **1992**, *25* (20), 5408– 5411. DOI: 10.1021/ma00046a043.
66. Bailey, T. S.; Pham, H. D.; Bates, F. S. Morphological Behavior Bridging the Symmetric AB and ABC States in the Poly(Styrene-b-Isoprene-b-Ethylene Oxide) Triblock Copolymer System. *Macromolecules* **2001**, *34* (20), 6994– 7008. DOI: 10.1021/ma0103371.
67. Xu, Y.; Li, W.; Qiu, F.; Yang, Y.; Shi, A.-C. Self-Assembly of ABC Star Triblock Copolymers Under a Cylindrical Confinement. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (20), 11153– 11159. DOI: 10.1021/jp9043896.
69. Mavroudis, A.; Hadjichristidis, N. Synthesis of well-defined 4-miktoarm star quarterpolymers (4 μ -SIDV) with four incompatible arms: polystyrene (S), polyisoprene-1, 4 (I), poly (dimethylsiloxane)(D), and poly (2-vinylpyridine)(V). *Macromolecules* **2006**,

- 39 (2), 535– 540. DOI: 10.1021/ma052040z.
71. Polymeropoulos, G.; Bilalis, P.; Feng, X.; Thomas, E. L.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N. Synthesis and Self-Assembly of Well-Defined Star and Tadpole Homo-/Co-/Terpolymers. *Macromolecules* 2019, 52 (15), 5583– 558. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01013.
 72. Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; Lescanec, R. L.; Honeker, C. C.; Wohlgemuth, M.; Thomas, E. L. Architecturally-induced tricontinuous cubic morphology in compositionally symmetric miktoarm starblock copolymers. *Macromolecules* 1996, 29 (10), 3390– 3396. DOI: 10.1021/ma9515083.
 73. Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Novel 2-Dimensionally Periodic Non-constant Mean Curvature Morphologies of 3-Miktoarm Star Terpolymers of Styrene, Isoprene, and Methyl methacrylate. *Macromolecules* 1998, 31 (16), 5272– 5277. DOI: 10.1021/ma971848j.
 74. Chrissopoulou, K.; Tselikas, Y.; Anastasiadis, S.; Fytas, G.; Semenov, A.; Fleischer, G.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. Macromolecular architecture effects on block copolymer dynamics: linear tetrablocks and inverse starblocks. *Macromolecules* 1999, 32 (15), 5115– 5126. DOI: 10.1021/ma9901083.
 75. Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Direct Evidence for Confinement of Junctions to Lines in an 3 Miktoarm Star Terpolymer Microdomain Structure. *Macromolecules* 1998, 31 (23), 8429– 8432. DOI: 10.1021/ma980622t.
 76. Tunca, U.; Ozyurek, Z.; Erdogan, T.; Hizal, G. Novel miktiofunctional initiator for the preparation of an ABC-type miktoarm star polymer via a combination of controlled polymerization techniques. *J. Polym. Sci. A* 2004, 42 (17), 4228- 4236. DOI: 10.1002/pola.20284
 77. Altintas, O.; Yankul, B.; Hizal, G.; Tunca, U. One-pot preparation of 3-miktoarm star terpolymers via click [3 + 2] reaction. *J Polym Sci A* 2007, 45 (16), 3588–3598. DOI: 10.1002/pola.22108.
 95. Arend, M.; Westermann, B.; Risch, N. Moderne Varianten der Mannich-Reaktion. *Angew. Chem.* **1998**, 110 (8), 1096– 1122. DOI: 10.1002/(sici)1521-3757(19980420)110:8<1096::aid-ange1096>3.0.co;2-z.
 96. Strecker, A. Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Liebigs Ann. Chem.* **1850**, 75 (1), 27– 45. DOI: 10.1002/jlac.18500750103.
 97. Song, B.; He, B.; Qin, A.; Tang, B. Z. Direct Polymerization of Carbon Dioxide, Dienes, and Alkyl Dihalides under Mild Reaction Conditions. *Macromolecules* **2018**, 51 (1), 42– 48. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02109.
 98. Inamoto, K.; Asano, N.; Kobayashi, K.; Yonemoto, M.; Kondo, Y. A copper-based catalytic

- system for carboxylation of terminal alkynes: synthesis of alkyl 2-alkynoates. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (8), 1514– 1516. DOI: 10.1039/c2ob06884b.
99. Yu, B.; Diao, Z.-F.; Guo, C.-X.; Zhong, C.-L.; He, L.-N.; Zhao, Y.-N.; Song, Q.-W.; Liu, A.-H.; Wang, J.-Q. Carboxylation of terminal alkynes at ambient CO₂ pressure in ethylene carbonate. *Green Chemistry* **2013**, *15* (9), 2401- 2407. DOI: 10.1039/c3gc40896e.
100. Yang, L.; Han, L.; Ma, H.; Shen, H.; Li, C.; Zhang, S.; Lei, L.; Hao, X.; Li, Y. Living anionic copolymerization of DPE derivatives containing alkynyl with controlled kinetic behaviors and monomer sequence. *European Polymer Journal* **2019**, *120*, 109212. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.08.039.
101. Aroua, S.; Tiu, E. G. V.; Ayer, M.; Ishikawa, T.; Yamakoshi, Y. RAFT Synthesis of Poly(Vinylpyrrolidone) Amine and Preparation of a Water-Soluble C₆₀-PVP Conjugate. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (14), 2616– 2619. DOI: 10.1039/C4PY01333F.

第4章 総括

本研究では、ブロック共重合体の応用展開を支える基盤技術の開発を目指し、側鎖修飾法と高分子反応を活用したブロック共重合体の構造制御および機能化の手法を開発し、以下の成果を得た。

デュアル選択的化学修飾可能なジブロック共重合体、PI-*b*-PGMA を新規に合成し、側鎖修飾および架橋反応を通じて高次構造の精密制御を実現した。選択的側鎖修飾により、修飾率や導入分子の種類に応じた多彩なマイクロ相分離構造の形成が観測された。修飾率制御では、HEX 構造から LAM 構造への段階的な変化が観測されたほか、*p*-toluenethiol を導入した系では HPL 構造の形成が示唆された。側鎖修飾率を制御することで相互作用パラメーターや体積分率、相互作用の強さを段階的に変化させることができ、相分離挙動に重要な影響を及ぼすことが明らかとなった。また、側鎖修飾にトルエン誘導体、ビフェニル誘導体、DMCBC を導入することで単一の BCP から LAM、HPL を含む混合構造、籠状構造、階層構造を有する LAM 構造の創出に成功した。側鎖分子の相互作用と自己組織化の強さを調整することで籠状構造などの特異な構造形成が可能であることが示唆された。さらに、光架橋反応を活用することで、形成された高次構造の安定化に成功した。これらの結果は、材料の設計において新たな構造制御と機能化を両立する手法を提供するものである。

Arm-first 法による ABC 星型ブロック共重合の合成は、従来法で必要とされていたコアからの重合反応が不要となり、重合手法に伴うモノマー選択の制約を軽減することが可能である。本研究では、MCR と amino-yne クリック反応を組み合わせることでワンポット反応により ABC 星型ブロック共重合体の合成に成功した。本手法は低い収率といった課題があるが、構成セグメントが重合法による制約を受にくいことや、効率的に体系的な研究を進めれるなどの利点がある。

本研究の成果は精密な構造制御と機能化を両立させた高分子材料の開発に寄与するものであり、高分子反応を利用することで自由な分子設計を可能とする基盤技術として期待される。今後、これらの知見を基にさらなる構造設計および応用研究を進めることで、より高度な材料特性の実現が可能となるであろう。

原著論文

1. Nagashima, K.; Hatakeyama-Sato, K.; Nabae, Y.; Hayakawa, T. Synthesis of Star-shaped Miktoarm Terpolymers Composed of Polyisoprene, Polystyrene, and Poly (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) via Arm-first Approach. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2024**, *37* (2), 167–176.

その他論文

1. Yoshimura, T.; Morishita, T.; Agata, Y.; Nagashima, K.; Wylie, K.; Nabae, Y.; Hayakawa, T.; Ouchi, M. Long-Range Ordered Lamellar Formation with Lower Molecular Weight PS-PMMA Block Copolymers: Significant Effects of Discrete Oligopeptides at the Junction. *Macromolecules* **2022**, *55* (6), 2148–2159.
2. Mure, T.; Kinoshita, Y.; Sakai, H.; Morii, S.; Wu, H, N.; Yung, T, M.; Yu, H, C.; Nagashima, K.; Higashiguchi, W.; Hayakawa, T.; Nakamura, Y.; Fujii, S.; Li, M, C.; Hirai, T. Chiral Transfer of Linear Polysiloxane with Preferred-Handed Helical Conformation. *Macromolecules* **2024**, *13* (5), 537–541.

学会発表

1. 永島功大 , 難波江裕太, 早川晃鏡, Control of Higher-Order Structures of Diblock Copolymers by Modification of Side Chain Functional Groups, 第 71 回高分子年次大会, 1L14, 2022 年 5 月 (口頭発表)
2. 永島功大, 難波江裕太, 早川晃鏡, Dual modification of a diblock copolymer for structural tuning and cross-linking to obtain immobilized perforated lamella, The 6th 2022DSA Symposium, P1-04, 2022 年 10 月 (ポスター発表)
3. 永島功大, 難波江裕太, 早川晃鏡, Synthesis of Star shaped ABC miktoarm terpolymers using multicomponent reaction, The 13th SPSJ International Polymer Conference, 2023 年 7 月 19 日 (口頭発表)
4. 永島功大, 畠山歆, 難波江裕太, 早川晃鏡, One pot Synthesis of Star shaped ABC miktoarm terpolymers via multicomponent reaction, 第 73 高分子討論会, 2023 年 9 月 26 日 (口頭発表)
5. 永島功大, 畠山歆, 難波江裕太, 早川晃鏡, Synthesis of Star-shaped ABC Miktoarm Terpolymers via Arm-First Approach, The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology, 2024 年 6 月 28 日 (口頭発表)

謝辞

本研究を進めるにあたり、実験から学会・論文発表に至るまで、多大なる御指導、御鞭撻を賜りました早川晃鏡教授、難波江裕太准教授、畠山歓助教に深く感謝申し上げます。

本論文の審査を承諾していただきました扇澤敏明教授、児島千恵教授、相良剛光准教授、難波江裕太准教授に深く感謝申し上げます。

研究室生活におきまして、煩雑な手続きや物品発注をサポートしていただきました神戸ちさえ様、三重野真衣様に御礼申し上げます。度重なる議論に応じていただいた早川・難波江研究室の皆様へ御礼申し上げます。

TEM 観察において切片作成や測定を実施していただいた菊地良平様をはじめとする大岡山オープンファシリティセンター分析部門の皆様へ御礼申し上げます。

Spring-8 での測定にご協力していただいた、大阪工業大学応用化学科材料化学創造研究室平井智康准教授に厚く御礼申し上げます。

最後に、あらゆる面からサポートしてくれた家族に深く感謝致します。

令和7年2月3日

東京科学大学 物質理工学院

材料系 材料コース 早川・難波江研究室

永島 功大