

博士（工 学）段

潜

学位論文題名

Synthesis and Thermoresponsive Property of
Well-Defined Poly (*N*-isopropylacrylamide)
with Aromatic End-Group

(芳香族基を鎖末端に有するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の
精密合成と熱応答性に関する研究)

学位論文内容の要旨

外部環境変化（温度、特定分子、pH、光、電場など）に応答して形態や物性を変えるポリマーの設計・合成は、機能性材料の素材開発に繋がる重要な研究である。特に、温度に応答するポリマーは、有機溶媒を使わない水環境で機能を発現する優位性から、非常に幅広い用途が期待できる。低温では水に溶解し透明の溶液となるが、昇温させていくとある温度で不溶化して相分離する高分子がそれに該当し、相分離を引き起こす温度は一般に下限臨界溶液温度 (LCST) と呼ばれる。代表的な温度応答性ポリマーとして、32°C近傍でLCSTをあらわすポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) があり、これまで、その応用による機能性材料の開発に関して盛んに研究されてきた。また、相分離のメカニズムについても解明されている。LCST以下ではアミド結合部位と水との強い相互作用によりポリマー鎖は水和して引き延ばされ、水溶性のランダムコイル状のコンフォメーションをとる。一方、LCST以上では脱水和を起こし、疎水性相互作用により高分子鎖が凝集し水に不溶なグロビュール状態となる。しかし、以上の研究のほとんどは、通常のラジカル重合で合成したPNIPAMやその共重合体、すなわち、構造や分子量が不明確なポリマーに関するものである。PNIPAM の単量体である*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) の精密重合に関しては研究が進んでなく、分子量や構造が明確なPNIPAMの合成とその物性の解明に関して多くの課題が残されている。

以上を背景として、本論文では、近年発展の著しい新規なラジカル重合法である「原子移動ラジカル重合法」を用いてNIPAMの精密重合に関する研究を行った。2-クロロプロピオネート誘導体を合成し、これを重合開始剤に用いることで、分子量、分子量分散度、および末端構造が制御されたPNIPAMの合成を行うことを目的とした。上述のように、ポリマーの熱応答性は親疎水性の変化に深く関与している。そこで本研究では、芳香族基を有する2-クロロプロピオネートを開始剤に用いたNIPAMの重合により、末端に疎水性基を有するPNIPAMの精密合成を行い、生成ポリマーの水溶液中の熱応答性の評価を詳細に調べた。

本論文は、五章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、NIPAMの原子移動ラジカル重合を行い、分子量、分子量分散度、および末端の構造が制御されたPNIPAMの合成について検討した。具体的には、1-ヒドロキシピレンと2-クロロプロピオン酸クロリドから1-ピレニル-2-クロロプロピオネート (**1a**) を合成し、次に、開始剤に**1a**を用いてNIPAMの重合を行った。触媒系に塩化銅／トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン (CuCl/Me₆TREN)を用い、ジメチルホルムアミドと水の混合溶媒中、20°Cで重合を行った場合、モノマー消費量の動力学的プロットは直線を示し、NIPAMの重合がリビング的に進行することがわかった。また、生成物の分子量および分子量分散度は制御されていることがサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定から示された。さらに末端には定量的にピレニル基が導入していることが、IR、UV、NMR、およびMALDI-TOF-MS を用いた解析から示された。以上から、原子移動ラジカル重合によって、分子量、分子量分散度、および末端構造の制御が可能で、**1a**を開始剤に用いた場合では末端にピレニル基を有するPNIPAM (**2a**) を合成することが可能であった。

第3章では、フェニル基、ビフェニル基、およびトリフェニル基などの芳香族基を末端に有するPNIPAMの精密合成について検討した。まず、開始剤として、フェニル-2-クロロプロピオネート (**1b**)、(2'-フェニル)フェニル-2-クロロプロピオネート (**1c**)、(4'-フェニル)フェニル-2-クロロプロピオネート (**1d**)、および(2',6'-ビフェニル)フェニル-2-クロロプロピオネート (**1e**) を、それぞれのアルコールと2-クロロプロピオン酸クロリドから合成し、次に、NIPAMの重合を行った。重合は、開始剤に**1b-e**、触媒系にCuCl/Me₆TRENを用い、ジメチルホルムアミドと水の混合溶媒中、20°Cで行った。各々の系のモノマー消費量の動力学的プロットから、**1b** < **1c** < **1d** < **1e** の順にNIPAMの重合が速く進行することがわかった。さらに、**1b**と**1c**を用いた重合では動力学的プロットは線性であり、NIPAMの重合反応はリビング的に進行することが示された。一方で、**1d**と**1e**を用いた重合では、動力学的プロットは重合初期では線性を示したが、後期には非線性になった。しかし、**1b-e**を用いた生成物の分子量および分子量分散度は制御されており、末端には開始剤に由来する芳香族基が定量的に導入していることがわかった。以上より、**1b-e**を開始剤に用いたATRPによって、分子量、分子量分散度、および末端に定量的にフェニル基、(2'-フェニル)フェニル基、(4'-フェニル)フェニル基、および(2',6'-ビフェニル)フェニル基が導入したPNIPAM (**2b**, **2c**, **2d**, および**2e**) を合成することが可能であった。

第4章では、芳香族基を鎖末端に有するPNIPAM (**2a-e**) の熱応答性について述べた。**2a-e**は低温で透明な水溶液を与え、加温により相分離を生じた。**2a**のLCSTは未修飾のPNIPAMに比べて低かった。理由として、末端の疎水性基の凝集による会合体形成が考えた。疎水性基の凝集は温度に依存しないので、LCST以下でもポリマー鎖同士で会合が生じる。これにより水に不溶なグロビュール状態への転移が促進されるためLCSTが低温にシフトすると考察した。**2a**のLCSTの低下は分子量の小さなサンプルで顕著にあらわれた。例えば、分子量3000の**2a**のLCSTは21.7°Cであった。この場合、**2a**はLSCT以下の15°Cで分子量約60万の会合体を形成していることが静的光散乱測定から明らかとなった。先にも述べたが、このLCST以下の会合体形成の原動力はピレニル基の凝集によるものである。そこで、水中でピレニル基を包摂するシクロデキストリンを加えたところ、**2a**の水溶液のLCSTに上昇がみられた。このように、会合体形成とそれを阻害する添加物を用いることで、LCSTを微調整できる系を新規に構築することに成功した。次に**2b-e**のLCSTについて述べる。**2b**のLSCTは未修飾のPNIPAMと同程度であったが、**2c-e**のLCSTは低かった。特に分子量3000程度の**2d**および**2e**のLCSTは、それぞれ21.2°Cおよび20.9°Cと室温付近であった。また、この場合、**2d**および**2e**は

LCST 以下の 15°C で、それぞれ、分子量 30 万および 300 万の会合体を形成していた。このように、疎水性基を選択することによっても、熱応答性ポリマーの LCST を容易に制御することが可能であることを見出した。

第 5 章では、芳香族基を鎖末端に有するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の精密合成と熱応答性についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主査教授 覚知 豊次
副査教授 市川 恒樹
副査教授 宮浦 憲夫
副査教授 大熊 穎

学位論文題名

Synthesis and Thermoresponsive Property of Well-Defined Poly (N-isopropylacrylamide) with Aromatic End-Group

(芳香族基を鎖末端に有するポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の
精密合成と熱応答性に関する研究)

外部環境変化（温度、特定分子、pH、光、電場など）に応答して形態や物性を変えるポリマーの設計・合成は、機能性材料の素材開発に繋がる重要な研究である。特に、温度に応答するポリマーは、有機溶媒を使わない水環境で機能を発現する優位性から、非常に幅広い用途が期待できる。低温では水に溶解し透明の溶液となるが、昇温させていくとある温度で不溶化して相分離する高分子がそれに該当し、相分離を引き起こす温度は一般に下限臨界溶液温度 (LCST) と呼ばれる。代表的な温度応答性ポリマーとして、32°C近傍でLCSTをあらわすポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) があり、これまで、その応用による機能性材料の開発に関して盛んに研究されてきた。また、相分離のメカニズムについても解明されている。LCST以下ではアミド結合部位と水との強い相互作用によりポリマー鎖は水和して引き延ばされ、水溶性のランダムコイル状のコンフォメーションをとる。一方、LCST以上では脱水和を起こし、疎水性相互作用により高分子鎖が凝集し水に不溶なグロビュール状態となる。しかし、以上の研究のほとんどは、通常のラジカル重合で合成したPNIPAMやその共重合体、すなわち、構造や分子量が不明確なポリマーに関するものである。PNIPAM の単量体である N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) の精密重合に関しては研究が進んでなく、分子量や構造が明確なPNIPAMの合成とその物性の解明に関して多くの課題が残されている。

以上を背景として、本論文では、近年発展の著しい新規なラジカル重合法である「原子移動ラジカル重合法」を用いてNIPAMの精密重合に関する研究を行った。2-クロロプロピオネート誘導体を合成し、これを重合開始剤に用いることで、分子量、分子量分散度、および末端構造が制御されたPNIPAMの合成を行うことに成功している。上述のように、ポリマーの熱応答性は親疎水性の変化に深く関与している。そこで本研究では、芳香族基を有する2-クロ

ロプロピオネートを開始剤に用いたNIPAMの重合により、末端に疎水性基を有するPNIPAMの精密合成を行い、生成ポリマーの水溶液中での熱応答性について詳細に調べている。

本学位論文の概要および成果については以下に要約される。

NIPAMの原子移動ラジカル重合を、開始剤に1-ピレニル-2-クロロプロピオネートを用いて行い、生成物の分子量、分子量分散度、および末端構造について調べた。触媒系に塩化銅／トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン、溶媒にジメチルホルムアミドと水の混合溶液を選択することによって、NIPAMの重合がリビング的に進行し、分子量および分子量分散度が制御され、かつ、末端にピレニル基を有するPNIPAMが得られることを述べた。また、フェニル基、ビフェニル基、およびトリフェニル基を有する2-クロロプロピオネート誘導体を合成した。これらを開始剤に用いたNIPAMの原子移動ラジカル重合を行うことで、開始剤に由来する様々な芳香族基をPNIPAMの末端に精密に導入することが可能であった。さらに、各々の重合系についてモノマー消費量の動力学的プロットを求め、重合速度や重合のリビング性について明らかにした。

芳香族基を鎖末端に有するPNIPAMの水中における熱応答性について調べた。ピレニル基を有するPNIPAMのLCSTは、未修飾のPNIPAMに比べて極めて低い値である21.7°Cを示した。上述したように、PNIPAMの熱応答性は、高分子鎖の凝集によるグロビュール体の形成に起因する。静的光散乱測定を行ったところ、このサンプルはピレニル基の凝集により、LCST以下で既に約60万のPNIPAM会合体を形成していることが明らかとなった。ゆえに本論文ではPNIPAM会合体の形成が、LCSTを低下させる主な要因であると結論した。さらに、水中でピレニル基を包摂することで知られるシクロデキストリンを系内に加え熱応答性を調べたところ、サンプルの水溶液のLCSTは上昇することがわかった。また、フェニル基、ビフェニル基、およびトリフェニル基を末端に有するPNIPAMのLCSTについて調べた。末端の疎水性基を選択することによって、LCSTを調節することが可能であった。

これを要するに、筆者は芳香族基を鎖末端に有するPNIPAMの精密合成を達成し、さらに、生成物の会合体形成とそれを阻害する添加物についての新規な知見を得、これらにより熱応答性ポリマーのLCSTを巧みに操作できる系を構築することに成功した。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。