

複雑な構造を有する高分子材料をワンステップで合成

～ポリエステル系ブロックポリマーの用途拡大に期待～

ポイント

- ・複数の原料を反応容器に加えるだけで、精密に構造制御された高分子を合成することに成功。
- ・原料の種類や割合を変更するだけで生成物の構造や材料特性を調節可能。
- ・合成される高分子は、生分解可能な熱可塑性エラストマーや粘着剤としての応用に期待。

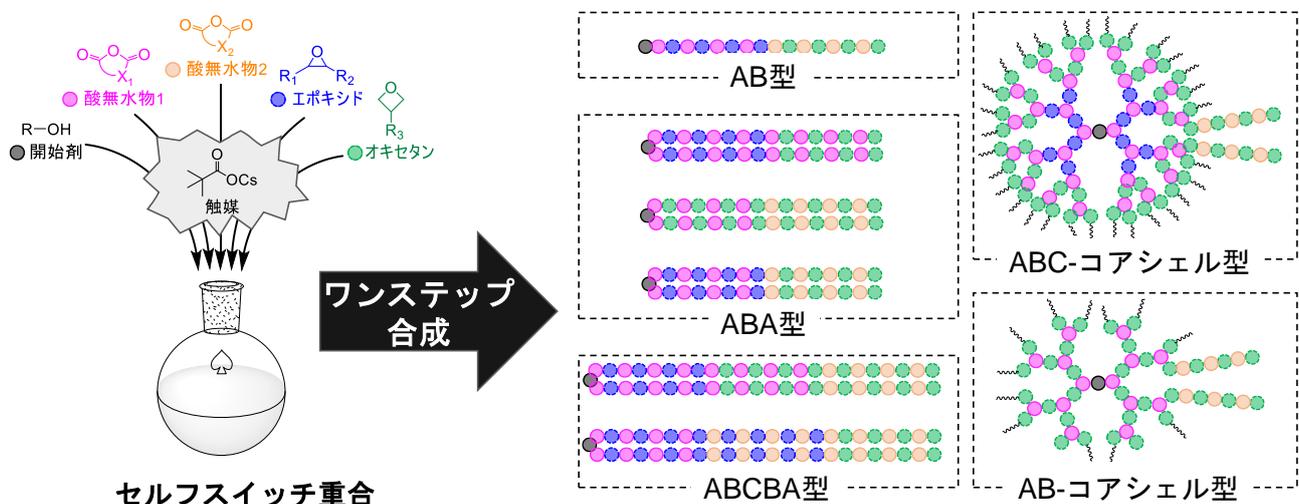
概要

北海道大学大学院工学研究院の佐藤敏文教授と磯野拓也准教授及び重慶理工大学の夏小超講師らの共同研究グループは、複数の原料と触媒を反応容器で加熱するだけで、繰り返し構造・三次元構造・配列が巧みに制御されたブロック共重合体を簡便に合成することに成功しました。

複数の繰り返しユニットから構成されるブロック共重合体^{*1}は、その繰り返し構造や各ユニットの性質に応じて優れた機能を発現することが知られており、機能性材料として利用されています。しかし、このように構造・配列が精密に制御されたブロック共重合体は通常、多段階に及ぶプロセスによって合成されるため、より簡便かつ精密な合成手法の開発が求められています。

研究グループは、カルボン酸塩を触媒として、複数の原料と共に反応させるだけで、複数のセグメントを有するブロック共重合体を合成することに成功しました。また反応物の種類や仕込み割合を変更することにより、得られる生成物の配列やセグメント比、トポロジー（三次元構造^{*2}）までも制御できることを見出しています。以上のようにして合成されたブロック共重合体は生分解性高分子としても利用されているポリエステルで構成されており、今後、生分解性を有する工業材料や機能性材料としての応用が期待されます。

なお、本研究成果は、2022年9月23日（金）公開の Journal of the American Chemical Society 誌に掲載されました。



本研究の概要図：原料の種類や割合を変更することで、多様なブロック共重合体の簡便合成に成功

【背景】

高分子は安価かつ大量合成が可能な材料として幅広く利用されている工業材料です。中でも性質の異なる複数の高分子からなるブロック共重合体は、その構造や組成に応じて多様な物性を発現することから、熱可塑性エラストマー^{*3}やタイヤの材料といった身近な材料として実用化されています。

しかし、ブロック共重合体は、様々な性質を発現できる一方で合成法が複雑であり、配列の制御や多段階に及ぶ合成プロセスが課題とされています。さらに、ブロック共重合体を含め、現在使用されている高分子材料のほとんどは環境中に流出後も分解されない非生分解性高分子が主であり、生分解性材料への早期転換が切望されています。

【研究手法】

研究グループはこれまで、高い生分解性が知られているポリエステルについて、環境に低負荷な合成手法の確立や高機能性ポリエステルの開発を行ってきました。その中で、3つの原料を反応させることでポリエステルからなるトリブロック共重合体をワンステップで合成する手法（セルフスイッチ重合）を報告しました（図1(a)）。この方法では、従来に比べ安全なカルボン酸塩を触媒に利用していることから環境及び生体に低負荷な合成手法としての利点があります。この研究を進めるうちに、本重合系を活用してより複雑な配列や構造を有するポリエステルの合成が達成できれば、生体分子のように緻密に制御された高機能性高分子材料の創出に繋がるのではないかと着想しました。そこで反応に用いる原料や反応条件を再検討することによって、最大5つの繰り返し構造からなるブロック共重合体を1ステップで合成することに成功しました（図1(b)）。

筆頭著者の夏講師は佐藤研究室の学生らと協力し、「“超”重合法の創成－高機能性高分子材料の“超”高効率合成法の開発－」をコンセプトとして、本セルフスイッチ重合の適用範囲を大幅に拡張しました。

【研究成果】

研究グループは今回、セルフスイッチ重合に利用可能な新しい原料を発見し、新たに四成分からなるブロック共重合体を簡便合成することに成功しました。これは単に合成可能なポリエステルが増えただけでなく、利用する原料（開始剤・モノマー）の種類や仕込み割合を調節することで各繰り返し構造やセグメント比、三次元構造までを巧みに制御することにも成功しています（図2）。したがって原料を変更するだけで、利用用途に応じて耐熱性や機械的な材料強度を自在に調節することが可能になりました。このようにして得られたポリマーは熱可塑性エラストマーや粘着剤のような性質を示すことも確認されていることから、生分解性材料の更なる発展に寄与することが期待されます。

【今後への期待】

以上のように、研究グループは複雑な構造を有するブロック共重合体を簡便かつ安全に合成することに成功しました。これにより、反応に用いる原料を変更するだけで多様な構造・配列・物性を有する高分子を合成することが可能になりました。合成されたポリエステル系ブロック共重合体は、社会的要求の高い用途である環境分解性材料に加え、熱可塑性エラストマーや粘着剤、さらにはナノリソグラフィーや薬物送達技術への応用なども期待されます。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科学研究費、文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究（分子合成オンデマンドを実現するハイブリット触媒系の創製）」、本学フロンティア化学教育研究センター、フォトエキサイトニクス研究拠点、創成特定研究事業、および異分野融合研究拠点の支援のもとで行われました。

論文情報

論文名	Multidimensional Control of Repeating Unit/Sequence/Topology for One-Step Synthesis of Block Polymers from Monomer Mixtures (ブロック共重合体のワンステップ合成における繰り返し構造/配列/トポロジーの多次元制御)
著者名	Xiaochao Xia ^{1,2} 、Tianle Gao ³ 、Feng Li ¹ 、鈴木涼太 ³ 、磯野拓也 ¹ 、佐藤敏文 ¹ (¹ 北海道大学大学院工学研究院、 ² 重慶理工大学、 ³ 北海道大学大学院総合化学院)
雑誌名	Journal of the American Chemical Society (米国化学会の化学専門誌)
DOI	10.1021/jacs.2c06860
公表日	2022年9月23日(金)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 佐藤敏文 (さとうとしふみ)

T E L 011-706-6602 F A X 011-706-6602 メール satoh@eng.hokudai.ac.jp

U R L <http://poly-ac.eng.hokudai.ac.jp/>

北海道大学大学院工学研究院 准教授 磯野拓也 (いそのたくや)

T E L 011-706-2290 F A X 011-706-2290 メール isono.t@eng.hokudai.ac.jp

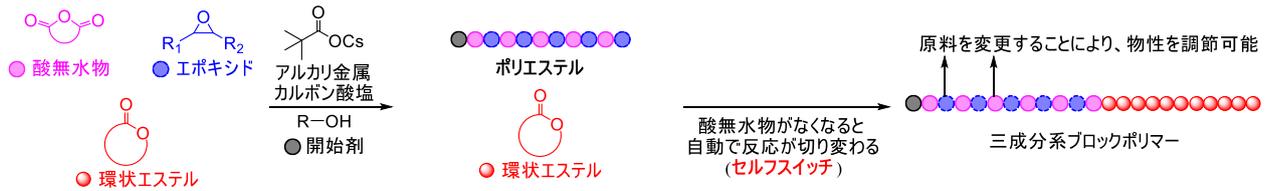
配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

a) 先行研究



b) 本研究

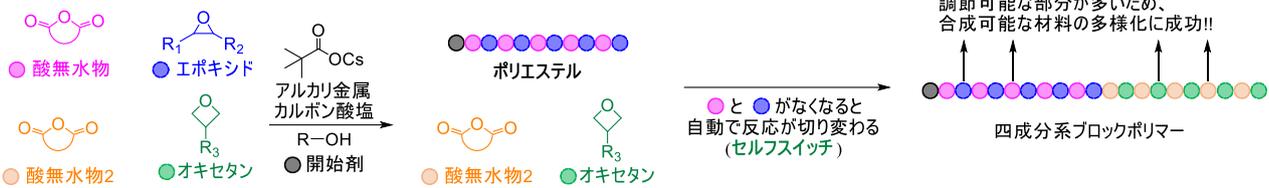


図 1. (a) 三種類の原料によるセルフスイッチ重合

(先行研究：2021年5月13日プレスリリース「便利で安全なポリエステル系高分子材料の合成法を確立」<https://www.hokudai.ac.jp/news/2021/05/post-839.html>)。

(b) 四種類の原料によるセルフスイッチ重合 (本研究)。

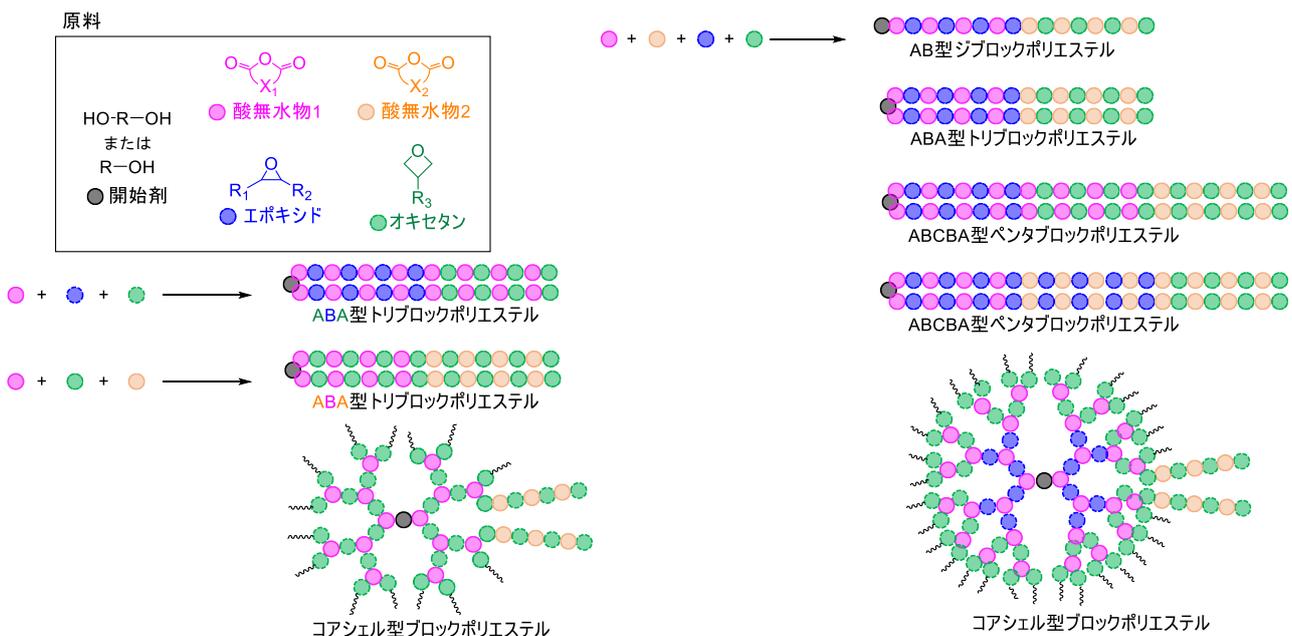


図 2. 今回の報告によって 1 ステップ合成可能になったブロックポリマーの模式図。原料の種類や割合を変更するだけで、多様なブロックポリマーを簡便合成する方法を確立。

【用語解説】

- *1 ブロック共重合体 … 複数の高分子成分が化学的に結合して出来た高分子のこと。
- *2 三次元構造 … 高分子の場合、直鎖状のポリマーに加え、三本鎖星型、くし型や環状、さらにはコアシェル型といったように様々な構造が報告されており、その構造に起因して異なる性質を示す。
- *3 熱可塑性エラストマー … 熱を加えることで容易に変形可能であり、ゴムとプラスチックの性質を合わせもつ材料。