アニオン重合の基礎から最近の進歩 6. ブロック共重合体の自己組織化による 機能性ナノ物質の創製

杉 山 賢 次^{*1}・平 尾 明^{*2}

Fundamental Studies and Recent Advances in Anionic Polymerization 6. Creation of Functional Nano-materials Via Self-organization of Block Copolymers

Kenji SUGIYAMA and Akira HIRAO (Polymeric and Organic Materials Department, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology H-127, 2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

In general, each segment of block copolymer may possibly be phase-separated at molecular level, followed by self-organizing to form various molecular assemblies in bulk as well as solution. These assemblies are nano-sized, specially shaped, and three-dimensional well-ordered supra-structured materials with many potential applications and expected to be utilized as organic nano-devices in the field of nanotechnology. This review describes recent advances on creation of nano-materials based on such molecular assemblies via self-organization of block copolymers. In order to practically use self-organized molecular assemblies, they are isolated as nano-materials by the fixation of objective domain, followed by removal of other domain in molecular assemblies. Furthermore, nano-materials are also created by utilizing other molecular assemblies as templates. For example, conductive poly(pyrrole) nano-wire could be obtained by the polymerization of pyrrole introduced into a nano-porous monolith template, followed by removal of this template with a selective solvent. Several designed nano-objects are also obtained by fixation of the micelles corresponding to molecular assemblies formed in selective solvents under selected conditions. All materials herein demonstrated are quite novel nano-sized materials with many characteristics mentioned above and are expected as essential candidates of organic nano-devices in the very near future.

Key Words : Self-organization, Micro-phase Separation, Template, Molecular Assembly, Nano-material, Block Copolymer, Star-branched Polymer, Micelle

1. は じ め に

前報で述べたように、非相溶な異種セグメントから構成される異相系高分子は、熱力学的に安定なバルク状態で多種多様なミクロ相分離構造を発現する。それらの形態は、重合度、体積分率、Flory-Hugginsの相互作用パラメータ、さらには分岐構造に依存することが明らかとなってきた¹⁻⁶⁾。そして、このようなミクロ相分離構造は通常、数

～数十ナノメートルスケールの周期構造をとっていることから、ナノテクノロジーと総称されるナノアーキテクチャ分野の発展において大いに注目を集めてきている。最近では、次世代型電子デバイスを指向した π 共役系セグメントを含む異相系高分子の会合体形成に関する研究も盛んに行われており、実用化へ向けた今後の発展が期待されている⁷⁾。さらに、異相系高分子はバルクのみならず、溶液中においてもナノメートルスケールでの会合体を形成するこ

^{*1}東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻(〒152-8552 目黒区大岡山2-12-1, H-127)助手。工博。平成8年3月、東京工業大学大学院博士課程修了。同年より現職。専門は高分子合成化学、高分子表面の構造解析。

^{*2}東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻(〒152-8552 目黒区大岡山2-12-1, H-127)教授。工博。昭和50年3月、東京工業大学大学院博士課程修了。東京工業大学助手、同助教授を経て平成9年より現職。専門は有機合成化学、高分子合成化学。

とから、特に両親媒性ブロック共重合体を用いた選択溶媒中での会合体形成に関する研究が盛んに行われている⁸⁻¹¹⁾。ここで、バルク、あるいは選択溶媒中で形成されるナノ構造体を固定化し、単離することができれば、新たな材料開発のブレイクスルーとなることが大いに期待される。実際、いくつかの研究グループによりナノ構造体の創製が行われるようになってきている^{7, 12-17)}。本稿では、異種セグメントからなるブロック共重合体のミクロ相分離構造の発現と、それに続く特定ドメインの単離に関する研究に焦点をあて概説する。また、選択溶媒中における両親媒性ブロック共重合体のミセル形成に関する最近の研究を紹介したい。なお、本連載で繰り返し述べているように、微細な構造形成を行うためには一次構造の明確な異相系高分子が必須であり、それらの大部分はリビングアニオン重合法を用いて合成されていることを付記しておく。

2. ミクロ相分離と選択的なドメイン除去によるナノマテリアルの創製

2.1 分解反応を用いたドメインの単離

1980年代後期より、ブロック共重合体のミクロ相分離構築の概念をさらに発展させたナノスケールの微細構造の固定化と単離によるナノ物質の創製が行われてきた。すなわち、アニオンリビング重合法によって一次構造の明確なブロック共重合体を合成し、ミクロ相分離構造を構築する。続いて、選択的に一方のドメインを固定化した後、他方を単離することによってナノオーダーの秩序構造を形成し、特異な形態を有するポリマー集合体の合成が可能であることが見出された。このような研究の最初の例は、1989年に中浜らによって報告された¹²⁾。まずリビングアニオン重合により、ジメチル-2-プロポキシ-(4-ビニルフェニル)シランとイソプレンの構造の明確なブロック共重合体を合成し、ラメラ構造を有するミクロ相分離構造を構築した。次いで、側鎖アルコキシシリル基($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)の加水分解-縮合により生成するシロキサン(Si-O-Si)結合によりポリマーを分子間で架橋させる。そして、ポリイソブレン主鎖の二重結合をオゾン分解することで選択的にポリイソブレンドメインを分解、取り除くことで、シロキサン部位で架橋したポリスチレンより構成されたナノオーダーの微細構造を単離した(図1)。IR測定、元素分析、およびTEM、SEM観察の結果、得られたミクロ相分離構造をほぼ保持したまま、均一サイズの多孔質膜が生成している

ことを確認した。空孔の大きさは分子量、組成により10~30 nmの範囲で制御できる。さらに応用として、微細構造中に酵素を導入し結合することで、多孔性酵素膜を合成し新規グルコースセンサーとしての高い能力を明らかにした¹³⁾。この方法は、一方のドメインに比較的温和な条件下で容易に分解除去が可能なポリマーを用いることによって、ごく一般的なブロックコポリマーに対して利用でき、汎用性の高い手法であると考えられる。したがって、ポリイソブレンセグメント以外にも、電子線や熱によって容易に分解するポリ(α -メチルスチレン)や^{18, 19)}、生分解性のポリエステル類を用いることでナノ構造体の単離が可能であると考えられる。

最近、Hillmyerらはアキラルなポリ(D,L-ラクチド)(PLA)を分解セグメントとして用いたナノ多孔質膜の合成と、それを利用したナノ構造体の構築に関する一連の研究成果を報告している¹⁴⁻¹⁷⁾。まず、リビングアニオン重合で合成した末端に水酸基を有する官能基化ポリスチレン(PS-OH)を用い、その末端水酸基よりラクチドを重合することでPSとPLAで構成されたブロック共重合体を合成する。そして、PSマトリックス、PLAシリンダーとなるミクロ相分離構造を構築した後、シリンダー構造を一方向へ配向させる。次いで、PLAドメインを塩基性条件下で分解、除去することで、ナノサイズの多孔性PS膜を得た¹⁴⁾。ナノ構造の確認はSAXS、TEMより行っている。また彼らは、PSセグメントを水添して得られるポリ(シクロヘキシルエチレン)(PCHE)を用いることで、化学的に安定なナノ多孔質膜を得ている¹⁵⁾。このようにして得られた多孔質膜は、いずれもナノスケールで均一なシリンダー状の空洞があることから、これをテンプレートとして用い、さらに新しいナノ構造体の構築を行うことができる。実際、ピロールの重合を行った後にPCHEドメインを除去することで導電性のポリピロール(PPY)ドメインが単離されており、シリンダー径に対応した19~48 nmのPPYナノワイヤーが得られた(図2)¹⁶⁾。また、PS多孔質膜を用い Cd^{2+} と Na_2S を反応させることで、シリンダー内部で無機半導体のCdSナノ粒子が生成していることをSAXS、WAXS、TEM観察より示している。Hoらは、キラルなポリ(L-ラクチド)(PLLA)とPSから構成されるブロック共重合体を合成し、相分離構造をTEM、SAXSより同定している。その結果、PLLAセグメントの体積分率が0.35の時にPLLAドメインが直径25.3 nm、ピッチ43.8

図1 選択的なドメイン分解反応を用いたナノ多孔質膜の合成

図2 PLAドメインの選択的除去を用いるナノ多孔質膜の合成とナノワイヤーの作製

nmのらせん状となり、ナノヘリックス構造が発現していることが示された。さらにPLLAドメインを塩基性条件下で加水分解，除去することでらせん状の空洞を持つPS多孔質膜が得られた²⁰⁾。

2.2 イオン相互作用を用いたナノ構造の構築

ブロック共重合体は，2種類の末端官能基化ポリマーに導入された各々の官能基を利用してイオン結合を形成することでも可能である。Russellらは，イオン結合によるブロック共重合体を合成し，SAXSによりそのマイクロ相分離構造の知見を得ている。例えば，両末端にジメチルアミノ基を有するポリイソプレンと，両末端にカルボキシ基を有するポリ(α -メチルスチレン)を用い，条件を選ぶことによってSAXSで観察可能なマイクロ相分離構造を構築することが報告されている²¹⁾。

中浜らは末端アミノ化ポリスチレン(PS-NH₂)と末端カルボキシ化ポリエチレンオキシド(PEO-COOH)の混合系，および末端アミノ化ポリエチレンオキシド(PEO-NH₂)と末端カルボキシ化ポリスチレン(PS-COOH)混合系のマイクロ相分離構造を検討した²²⁾。それらのポリマーはイオン相互作用を介して結合しており，SAXSおよびTEM観察により広範囲の組成比でラメラ構造が発現することを確認した。さらにアルカリ性条件下でカルボン酸をイオン解離させ，PSとPEOの溶解性の違いを利用したメタノールによる選択的なPEOドメインの溶解除去によって，PSドメインで構成されたラメラ構造を基とした多孔質膜の単離に成功している。このように，イオン結合を介したブロック共重合体を合成し，マイクロ相分離を構築したのち，特定のドメインのみを単離する方法は，新たなナノ構造体を作り出す有力な手法となる可能性を秘めている。

最近，上述のブロック共重合体に加え，イオン結合を利用したスターポリマーの合成が報告されるようになってきている。Hadjichristidisらは鎖末端に3個のジメチルアミノ基を導入したPSと，末端にスルホ基を導入したポリイ

ソプレン(PI)をアニオンリビング重合法により合成し，ジメチルアミノ基とスルホ基のイオン結合によるAB₃型非対称スターポリマーの合成，およびモルフォロジー観察を報告している²³⁾。SAXSおよびTEM観察の結果，得られたポリマーはマイクロ相分離を構築していたが，詳細な検討の結果，目的のAB₃型スターポリマーに加えAB₂型のポリマーの混在が示された。ただし，イオン結合の熱的安定性は高く，453 Kにおいても系は相分離形態を保持していた。この報告では，マイクロ相分離した特定ドメインの単離は試みられていないが，スターポリマーがイオン結合で合成されることが示唆され，今後の可能性が大いに期待される。イオン結合によるブロックおよびスターポリマーの合成の報告例は，現時点ではまだ限られているが，ポリマーのマイクロ相分離構造を固定したまま片方のドメインのみを選択的に単離する方法としては，pHを変えるだけで容易に解離して切断できることを考えると，極めて魅力のある方法と言える。

我々は最近，アニオンリビング重合法により得られた末端にジアルキルアミノ基，カルボキシ基を有するポリマーを用いてイオン相互作用を利用したブロックおよびスターポリマーの合成を行った^{24, 25)}。各セグメントには，熱処理することによって導電性ポリアセチレンへと変換可能なポリ(フェニル ビニル スルホキシド)(PPVS)，およびポリスチレンを用いた。このようなイオン結合を用いた分子設計にすることは，マイクロ相分離により生成する特異なナノ形態ドメインを単離するためである。さらに，一方のポリマーセグメントに導電性のポリアセチレンを用い，導電性のドメインの単離による特異形態を有する導電性ナノ物質の創製が期待される。詳細を以下に示す。

ジアルキルアミノ基を有する1,1-ジフェニルエチレン誘導体と*sec*-ブチルリチウムの1対1付加体を開始剤とし，大過剰の塩化リチウム存在下でフェニル ビニル スルホキシドのアニオン重合を行うことで，鎖末端にジアルキルア

ミノ基を有するポリマーを得る。また、末端カルボキシ化ポリスチレンに加え、2本鎖、3本鎖ポリマーアニオンと二酸化炭素の反応によって、鎖中央、および分岐点の中央にカルボキシ基を有する構造の明確なカルボキシ化ポリスチレンを合成する。これらの官能基化ポリマーを用いてブロックおよびスターポリマーの合成を試みた。予想通り、ジアルキルアミノ基とカルボキシ基のイオン結合によってAB型ジブロック共重合体が定量的に合成された。次に、AB₂型3本鎖スターポリマーの合成について検討した。まず、一方の鎖末端に2つのジメチルアミノ基を有するPPVSと2当量の末端カルボキシ化ポリスチレンを用いた場合、目的のポリマーは得られず、AB型ジブロック共重合体が定量的に生成した。一方、鎖中央にカルボキシ基を有するポリスチレンと、末端に1個のジエチルアミノプロピル基を有するPPVSとの反応を行ったところ、計算分子量と実測分子量がよく一致し、官能基同士が1:1にイオン結合したAB₂型3本鎖スターポリマーの合成に成功した。さらに3本鎖スターポリマーの中央部にカルボキシ基を導入したポリスチレンを用いることで、AB₃型4本鎖スターポリマーの合成に成功している(図3)。

得られたスターポリマーのTGA測定の結果、いずれのポリマーも2段階の重量減少が観察された。重量減少率、IR測定の結果と合わせ、PPVS主鎖の熱脱離によるポリアセチレンへの変換、ポリスチレンおよびポリアセチレンの熱分解が起きていることが分かった。さらに加熱処理によって得られたポリアセチレンセグメントを含むブロックおよびスターポリマーのキャストフィルムについてTEM観察を行った。AB型ジブロック共重合体ではスフェア構造、AB₂型スターポリマーでは直線状に規則正しく配列したラメラ構造が観察された。さらに、AFM観察においてもラメラ構造の構築を支持する結果を得た。今後、選択的なポリスチレンドメインの除去を行うことで、ポリアセチレン

ドメインの単離を試みたい。このように、多成分系ポリマーにおいては、そのマイクロ相分離構造の構築だけでなく、化学処理、熱処理などによって一方のドメインのみを単離することに興味を持たれる。さらに、単離可能なドメインに耐熱性、導電性、両親媒性などの高機能性を付与することができれば、ナノアーキテクチャ分野の新規デバイスの開発が可能になると期待される。

3. ミセル形成によるナノ構造体の構築

3.1 ブロック共重合体を用いた選択溶媒中でのミセル形成

数多いブロック共重合体の中でも、相反する溶解性のセグメントから構成される両親媒性ブロック共重合体は、選択溶媒中(一方のセグメントの良溶媒、かつ他方セグメントの貧・非溶媒)において分子集合体によるミセルを形成することがよく知られている。不溶セグメントは溶媒と接しないようミセルのコアとなり、可溶セグメントは溶媒中へ広がり、コアを包み込むシェル(あるいはコロナ)となる。そして、両者のセグメント比によって、可溶性セグメントが主の場合はスターミセル、不溶性セグメントが十分長い場合はクルーカットミセルが形成される(図4)。他にも臨

図4 (a)コア-シェル(コア-コロナ)型ミセル, (b)クルーカットミセル

図3 イオン結合によるポリアセチレンセグメントを含むブロック、スターポリマー合成

界ミセル濃度(CMC)や臨界ミセル温度(CMT)に代表される種々のパラメータに依存して、ベシクル、シリンダー等の様々な会合体が形成される⁸⁾。

水中でのミセル形成に関する研究で最もよく用いられているポリマーのひとつがポリエチレンオキシド(PEO)である。例えば、PEOとスチレンオリゴマーから構成されるブロック共重合体の水中での挙動は、非水溶性のスチレンオリゴマーの含有率が増すにつれて会合数が増加し、その形態はスフェア、ラメラ、ベシクルへと変化する^{26, 27)}。同様の挙動は、イソプレンオリゴマーを用いたABAトリブロック共重合体においても観察されている²⁸⁾。

ノニオン性のPEOに換え、アニオン性高分子電解質であるポリアクリル酸を導入したブロック共重合体を用いた一連の研究が行われている^{29, 30)}。ポリスチレンとのブロック共重合体を用い、水/DMF、または水/ジオキサン混合溶媒中での会合体形成について検討した結果、ポリアクリル酸の含有率の増加に伴ってスフェア、ロッド、ベシクル、さらには複雑な構造が発現することが示された。逆にポリスチレンの含有率を増すとクルーカットミセルが観察された。同様に、ポリスチレンをポリメタクリル酸メチルに換え、蛍光物質を導入したブロック共重合体の挙動も報告されている³¹⁾。次に、カチオン性の4級化ポリビニルピリジンを用いると、ポリスチレンとのブロック共重合体が水に可溶となり、ポリスチレンセグメントの含有率が高い場合にクルーカットミセルが観察された³²⁾。

最近では、性質の相異なるセグメントから構成されるABCトリブロック共重合体を用いた特殊形態ミセルの報告がなされている。Patrickiosらはグループ移動重合法によりポリ(メタクリル酸ジメチルアミノエチル)、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸からなるABCトリブロック共重合体を合成し水溶液中でのミセル形成におけるpH依存性について議論している³³⁾。さらに彼らは、ポリメタクリル酸に換えてポリ(メタクリル酸ヘキサエチレングリコール)を導入したトリブロック共重合体を用いシーケンスの影響を明らかとした³⁴⁾。一方、Hillmyerらはリビングアニオン重合によりPEO, PS, 1,2-ポリブタジエン(PB)から成るABCトリブロック共重合体(OSB)、およびPBセグメントをパーフルオロアルキル基化(PB-F)することで3成分の非相溶性を増加させたABCトリブロック共重合体(OSF)を合成し、水溶液中でのミセル形成について検討した。その結果、OSBはPS, PBをコア、PEOをコロナとするコア-コロナ型の球状ミセルが形成されていたのに対し、OSFからはコアが楕円体となり、さらにPS, PB-Fが相分離したコア-シェル-コロナ型の興味深い会合体が形成されていることを見出した(図5)³⁵⁾。

これまで述べてきた直鎖状ブロック共重合体と比較して、非対称スターポリマーの溶液挙動に関する研究は合成

図5 ABCトリブロック共重合体が形成するコア-シェル-コロナ型ミセル

図6 3本鎖ABCヘテロアームスターポリマーが形成するマルチコンパートメント型ミセル

の困難さから決して多くはないが、分岐構造による興味深いミセル形態が期待されることから、最近になり報告されるようになって来た。Hadjichristidisらは、ポリスチレン、ポリイソプレンから構成される非対称スターポリマーを合成し、デカン中での溶液挙動を検討している³⁶⁾。その結果、分岐数が増すことでミセルの排除体積と会合ポリマー数が減少することを明らかにした。Hillmyerらはポリ(エチルエチレン)(PEE), PEO, ポリ(パーフルオロプロピレンオキシド)(PFO)で構成されるABCヘテロアームスターポリマーを合成し、水溶液中でマルチコンパートメント型ミセルが形成されることを示した(図6)^{37, 38)}。彼らは、1-ナフチルパーフルオロヘプタニルケトン、ビレンが、それぞれPFO, PEEドメインに選択的に取り込まれることを利用し、TEM, UV吸収からミセル構造を同定している。

このように、異相系高分子の選択溶媒中でのミセル形成はCMCやCMTのみならず、各ブロックの溶解性、セグメント比、シーケンスや分岐構造といった複雑な要因が関与していることが明らかとなってきた。今後、系統だった研究が行われることでさらなる発展が期待される。

3.2 ミセル形成によるナノ構造体の創製

上述したように、異相系高分子は選択溶媒中で様々な形態のミセルを構築する。このようなミセル構造を固定化することができればナノサイズの微粒子が得られることとなる。Wuらは、ポリ(4-メチルスチレン)(PMS)とポリ(フェニルビニルスルホキシド)(PPVS)から成るブロック共重合体を合成し、THF中でPPVSをコアとするミセルを形成した後、PPVSセグメントをポリアセチレン(PA)セグメントへと変換することで、不溶な導電性を示すPAコ

アをPMSシェルで覆った可溶性のナノ微粒子を得ている³⁹⁾。Wooleyらは、ポリスチレン-*b*-ポリ(4-ビニルピリジン)を合成し、*p*-クロロメチルスチレンによってポリ(4-ビニルピリジン)の4級化を行った後、水中でポリスチレンセグメントをコアとするミセルを形成させた。続いて水銀ランプを用いてスチレン部分を重合させることで、シェルが固定化されたナノ微粒子を得ている⁴⁰⁾。さらに彼らは、ポリイソブレン-*b*-ポリアクリル酸を用い、水中でミセル形成後にジアミノ化合物によるポリアクリル酸の部分架橋を行った後、ポリイソブレンのオゾン分解をすることで中空のナノケージを得ている⁴¹⁾。Liuらは、ポリ(メタクリル酸2-シンナモイルエチル)を光架橋成分として導入したポリスチレンとのブロック共重合体を合成し、シェルが固定化されたナノスフェアを得ている⁴²⁾。また彼らは、ポリアクリル酸とのブロック共重合体を用い水中でコアが固定化されたミセル形成に成功している⁴³⁾。さらにまた、ポリイソブレン、ポリアクリル酸とのトリブロック共重合体を用い、シェルを光架橋化した後にコアのポリイソブレンをオゾン分解することで中空のナノスフェアの合成を行っている⁴⁴⁾。

Müller, Abetzらは、ポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリメタクリル酸メチル(PS-*b*-PB-*b*-PMMA)を合成し、トリブロック共重合体に特徴的なマイクロ相分離構造であるPSとPMMAラメラの界面にPBスフェアが存在するsphere-at-the-wallを構築した後、PBを架橋固定化したポリマーを得た⁴⁵⁾。このポリマーはジオキサン中で非対称性のヤスス型ミセルを形成する⁴⁶⁾。さらにPMMAを加水分解しポリメタクリル酸とすることで水中でPS部分が会合したスーパーミセル構造を形成することに成功している(図7)⁴⁷⁾。

Armesらは、ポリ(メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル)-*b*-ポリ(メタクリル酸2-テトラヒドロピラニル)(PDMAEMA-PTHPMA)、およびこれを加水分解したポリ(メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル)-*b*-ポリメタクリル酸を合成し、温度、pHを調整し、シェルを固定化することで双生イオン型のナノ微粒子を得ている⁴⁸⁾。まず、加水分解前のポリマーは水中でミセルを形成する。ここで

1,2-ビス(2-ヨウ化エトキシ)エタン(BIEE)を加えPDMAEMAを4級化により固定化する。続いてPTHPMAを加水分解することで、コアがアニオン性、シェルがカチオン性のナノ微粒子が得られる。次に加水分解後のポリマーを用い、アルカリ性条件下でミセルを形成すると、PDMAEMAがコア、PTHPMAがシェルとなる。エステル化反応によってシェルを固定化し、酸性条件とすることで先のポリマーとは逆の双生イオン型のナノ微粒子が得られる。以上のように、異相系高分子を用い、選択溶媒中でミセルを形成した後にシェルを固定化する方法はナノスケールの微粒子を合成する手法として確立されつつある。今後、導電性や感応性等の様々な機能性の付与が期待される。

4. ま と め

本連載では、リビングアニオン重合の定義、特徴について述べた後、合成可能なポリマーの種類、さらには高次構造形成まで概観し、基本を踏まえつつ最近の研究トピックスを紹介してきた。歴史的観点からもエラストマーとアニオン重合は密接な関係を保ちつつ発展してきた。そして、SBSやSISで代表される熱可塑性エラストマーが工業規模でアニオンリビング重合法によって合成されていることは注目に値する。一方、学術研究においても、本連載で取り上げた末端官能基化ポリマー、ブロック共重合体、グラフト共重合体、スターポリマー、デンドリマー型スターポリマーは、いずれもポリイソブレンやポリブタジエンセグメントを含むものが合成されており、新たな高機能性エラストマーとして今後の応用が期待されている。

Szwarcによるリビングアニオン重合の発見以来、この重合法による合成が可能なポリマーの種類は、保護基を用いた研究に端を発し飛躍的に拡大してきた。実際、リビングアニオン重合が可能なモノマー群はビニルモノマーに加え、環状モノマー、さらに種々の官能基を考えると、リビングラジカルやカチオン重合よりはるかに多いことは意外と知られていない。そして、分子量や分子量分布、立体構造(タクチシチー、マイクロ構造)、末端基構造、分岐構造等の一次構造が厳密に制御されたポリマーの合成が実現されてきた。さらには、共重合体や分岐ポリマーを中心に異相

図7 ヤスス型ミセルから誘導されるスーパーミセル構造

構造を導入することによって、ナノメートルスケールでの機能発現や構造構築が可能となってきた。今後もリビングアニオン重合の新たな展開、改良が続くことにより、様々な機能、形態を有するポリマーの分子設計、精密合成とともに、新たな高機能、高性能材料の開発、応用が実現されるだろう。

最終回にあたり、これまでお力添えいただいた皆様にあらためてお礼申し上げます。

References

- 1) Matsen, M. W.; Bates, F. S.: *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996)
- 2) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.: *Phys. Today*, **52**, 32 (1999)
- 3) Lodge, T. P.: *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 265 (2003)
- 4) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Avgeropoulos, A.: *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 725 (2005)
- 5) Matsushita, Y.: *Macromolecules*, **40**, 771 (2007)
- 6) Sugiyama, K.; Hirao, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **80**, 266 (2007)
- 7) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J.: *Chem. Rev.*, **105**, 1491 (2005)
- 8) Chu, B.: *Langmuir*, **11**, 414 (1995)
- 9) Klok, H.-A.; Lecommandoux, S.: *Adv. Mater.*, **13**, 1217 (2001)
- 10) Riess, G.: *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1107 (2003)
- 11) Harada, A.; Kataoka, K.: *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 949 (2006)
- 12) Lee, J. S.; Hirao, A.; Nakahama, S.: *Macromolecules*, **22**, 2602 (1989)
- 13) Lee, J. S.; Hirao, A.; Nakahama, S.: *Sensors and Actuators*, **3**, 215 (1990)
- 14) Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12761 (2002)
- 15) Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A.: *Langmuir*, **19**, 6553 (2003)
- 16) Johnson, B. J. S.; Wolf, J. H.; Zalusky, A. S.; Hillmyer, M. A.: *Chem. Mater.*, **16**, 2909 (2004)
- 17) Rzaev, J.; Hillmyer, M. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13373 (2005)
- 18) Sterling, W. J.; Kim, Y. C.; McCoy, B. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1811 (2001)
- 19) Madras, G.; Smith, J. M.; McCoy, B. J.: *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, 349 (1996)
- 20) Ho, R. M.; Chiang, Y. W.; Tsai, C. C.; Lin, C. C.; Ko, B. T.; Huang B. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2704 (2004)
- 21) Russell, T. P.; Jerome, R.; Charlier, P.; Foucart, M.: *Macromolecules*, **21**, 1709 (1988)
- 22) Iwasaki, K.; Hirao, A.; Nakahama, S.: *Macromolecules*, **26**, 2126 (1993)
- 23) Pispas, S.; Floudas, G.; Pakula, T.; Lieser, G.; Sakellariou, S.; Hadjichristidis, N.: *Macromolecules*, **36**, 759 (2003)
- 24) Hirao, A.; Karasawa, Y.; Higashihara, T.; Zhao, Y.; Sugiyama, K.: *Designed Monomers and Polymers*, **7**, 647 (2004)
- 25) Sugiyama, K.; Karasawa, Y.; Higashihara, T.; Zhao, Y.; Hirao, A.: *Chemical Monthly*, **137**, 869 (2006)
- 26) Yu, K.; Eisenberg, A.: *Macromolecules*, **29**, 6359 (1996)
- 27) Hurtrez, G.; Dumas, Ph.; Riess, G.: *Polym. Bull.*, **40**, 203 (1998)
- 28) Rolland, A.; O'Mullane, J. E.; Goddard, P.; Brookman, L.; Petrak, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1195 (1992)
- 29) Tuzar, Z.: In "Solvents and self-organization of polymers", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1996)
- 30) Zhang, L.; Khougaz, K.; Moffitt, M.; Eisenberg, A.: In "Amphiphilic block copolymers", Elsevier, Amsterdam (2000)
- 31) Rager, T.; Meyer, W. H.; Wegner, G.: *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1672 (1999)
- 32) Gao, Z.; Varshney, S. K.; Wong, S.; Eisenberg, A.: *Macromolecules*, **27**, 7923 (1994)
- 33) Patrickios, C. S.; Hertler, W. R.; Abbott, N. L.; Hatton, T. A.: *Macromolecules*, **32**, 8024 (1999)
- 34) Patrickios, C. S.; Lowe, A. B.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 617 (1998)
- 35) Zhou, Z.; Li, Z.; Ren, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10182 (2003)
- 36) Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Potemkin, I.; Khokhlov, A.: *Macromolecules*, **33**, 1741 (2000)
- 37) Li, Z.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.: *Science*, **306**, 98 (2004)
- 38) Lodge, T. P.; Rasdal, A.; Li, Z.; Hillmyer, M. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17608 (2005)
- 39) Wu, C.; Niu, A.; Leung, L. M.; Lam, T. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1954 (1999)
- 40) Thurmond, H. K. B.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7329 (1996)
- 41) Huang, H.; Remsen, E. E.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3805 (1999)
- 42) Ding, J.; Liu, G.: *Macromolecules*, **31**, 6554 (1998)
- 43) Henselwood, F.; Liu, G.: *Macromolecules*, **30**, 488 (1997)
- 44) Stewart, S.; Liu, G.: *Chem. Mater.*, **11**, 1048 (1999)
- 45) Xu, H.; Erhardt, R.; Abetz, V.; Muller, A. H. E.: *Langmuir*, **17**, 6787 (2001)
- 46) Erhardt, R.; Boker, A.; Zettl, H.; Kaya, H.; Pyckhout Hintzen, W.; Krausch, G.: *Macromolecules*, **34**, 1069 (2001)
- 47) Erhardt, R.; Zhang, M.; Boker, A.; Zettl, H.; Abetz, C.; Frederik, P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3260 (2003)
- 48) Bütün, V.; Lowe, A. B.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4288 (1999)

日本語表記参考文献

- 6) 杉山賢次, 平尾明: 日本ゴム協会誌, **80**, 266 (2007)

*

*

*

*

*