

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02454

研究課題名(和文)世界最長ボトルブラシポリマーの基礎物性解明と革新的材料開発への応用

研究課題名(英文)Elucidation of Fundamental Properties of the Longest Bottlebrush Polymer and Its Application to Innovative Materials

研究代表者

山内 祥弘 (Yamauchi, Yoshihiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・独立研究者

研究者番号：60709343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：2つの2-ブロモイソブチル基を持つノルボルネン誘導体(NB)から、史上最長のボトルブラシポリマー(長さ：7 $\mu$ m)を合成した。この成果は、開環メタセシス重合におけるNBの高い反応性と優れたリビング重合性に起因しており、モノマーと開始剤の比が30から10,000の範囲において、NBを定量的に、分子量分布の制御されたポリマーへと変換した。得られたポリマーは、原子移動ラジカル重合によりNB中の2-ブロモイソブチル基からビニルモノマーを重合することにより、多様なボトルブラシポリマーに容易に転化することができた。この史上最長のボトルブラシポリマーの構造を原子間力顕微鏡で直接観察することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ボトルブラシポリマーは、『長さ』と『直径』の制御可能な1次元材料と見なすことができる。1次元材料は、その普遍的な重要性を反映し、様々な長さや直径を持つ1次元材料が長年にわたり研究されており、ある種の1次元材料は高分子材料と組み合わせることで、軽量かつ強度の高い複合材料としても利用される。ボトルブラシポリマーの合成の適用範囲を拡大することは、高分子化学の発展、及び1次元材料に関連する材料科学の発展に繋がることが期待される。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of the longest bottlebrush polymers reported so far, reaching up to 7  $\mu$ m in length, was achieved through a two-step process using a norbornene derivative containing two 2-bromoisobutylate functional groups (NB). The excellent reactivity of NB in ring-opening metathesis polymerization played a crucial role in this achievement, allowing for well-controlled polymerization with near-complete conversion of NB even at monomer-initiator ratios as high as 10,000. The resulting polymer obtained from NB was subsequently transformed into various bottlebrush polymers through a divergent synthetic pathway by grafting vinyl monomers onto the 2-bromoisobutylate units using atom transfer radical polymerization. The structure of these ultra-long bottlebrush polymers was directly visualized using atomic force microscopy.

研究分野：高分子化学

キーワード：ボトルブラシポリマー リビング重合 開環オレフィンメタセシス重合 原子移動ラジカル重合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

ボトルブラシポリマーは、1本の主鎖と複数の側鎖から構成される高分子である(図1a)。側鎖の排除体積効果によって、主鎖が伸長したシリンダー型構造の形態をとる。直鎖状高分子が『長さ』という1つの構造情報のみを制御可能であるのに対し、ボトルブラシポリマーは『長さ』と『直径』という2つの構造情報を制御できる。我々は、他の物質では達成し難い、ボトルブラシポリマーの1次元ナノマテリアルとしての高い構造制御性に着眼し研究を継続してきた。研究開始当初に、原子移動ラジカル重合開始点を有するノルボルネンモノマー(NB, 図1)が、開環オレフィンメタセシス重合において優れたリビング重合性を示し、極めて長いボトルブラシポリマーの主鎖を構築する上で有用であることを見出していた。

### 2. 研究の目的

ボトルブラシポリマーは、その「主鎖」と「側鎖」の制御により、『長さ』と『直径』の2つの構造情報を独立に制御可能である。加えて、側鎖の種類によって、『化学的性質』も制御できる。ボトルブラシポリマーを上位概念に翻訳すると、これらの情報を独立に制御可能な1次元ナノマテリアルと捉えることができる。このため、ボトルブラシポリマーの合成適用可能な範囲を拡大することは、高分子化学・材料化学に関連する分野の発展に繋がる。本研究では、ノルボルネンモノマー(NB)を基軸とし、『長さ』と『直径』、さらに『化学的性質』の制御された史上最長のボトルブラシポリマーの合成と基礎物性の追求を目指した。

### 3. 研究の方法

ボトルブラシポリマーは、その「主鎖」と「側鎖」を2種類のオルソゴナルなリビング重合を用いて精密合成した。「主鎖」は第3世代 Grubbs ルテニウムカルベン錯体(G3)を開始剤とする開環オレフィンメタセシス重合法で構築した。この方法では、chain-transfer 機構や back-biting 機構に基づく反応停止や分子量分布の増加を極力減らすことが鍵になる。また、超高分子量ポリマーを合成する場合、モノマー/開始剤の比率を高くする必要があるが、この時モノマーの純度を高めることが、上記の問題を解決することに繋がる。これまでの研究を通じて、ノルボルネン骨格に CH<sub>2</sub>O スーパーを介して原子移動重合開始点を有するモノマー(NB)が優れた反応性を示すことを見出していた。そこで、NB の単結晶性に着眼した。NB は酢酸エチル溶液から濃縮する過程でロッド状の結晶が生成する。この単結晶の X 線構造解析を行ったところ、溶媒分子が全く共晶化することなく、NB のみが密に充填した構造をとっていることが明らかになった。すなわち、この単結晶を重合に使用すれば、開環オレフィンメタセシス重合にとって高純度な条件を実現できると考えた。「側鎖」は銅錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法で合成した。ここで、側鎖の種類を変えることによって、親疎水性、ガラス転移温度が様々な制御されたボトルブラシポリマーを合成できる。

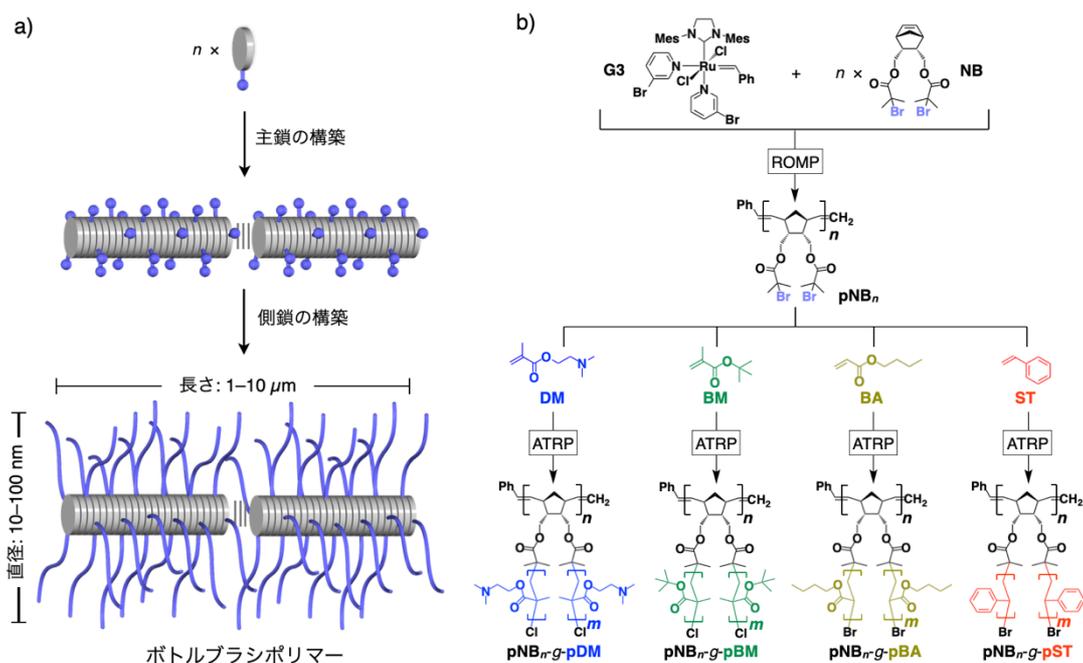


図 1. (a) ボトルブラシポリマー合成の概略図, (b)ノルボルネンモノマー(NB)を出発原料とした、開環オレフィンメタセシス重合(ROMP)と原子移動ラジカル重合(ATRP)によるボトルブラシポリマーの合成スキーム。

#### 4. 研究成果

上記の方法に基づき合成したボトルブラシポリマーの主鎖 (pNB)は、NB と G3 の混合比 (NB/G3)の調整により、分子量及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ )を精密に制御することができた。NB/G3 = 30 ~ 10,000 までの範囲において、 $^1\text{H NMR}$  によって算出したモノマー転化率は 99%以上であり、NB の高い反応性を示した (図 2)。NB/G3 = 30 ~ 1,000 の場合、得られた pNB の  $M_w/M_n$  は 1.06 以下であった。NB/G3 = 1,500 ~ 5,000 の場合、 $M_w/M_n$  は 1.14 とわずかに増加した。さらに NB/G3 = 10,000 まで増加させても、NB は pNB へと定量的に重合され、超高分子量であるにも関わらず、得られた pNB の  $M_w/M_n$  は 1.17 であった。最近報告された、フォトイニフーター重合のような合成法を除き、モノマー/開始剤比が大きいリビング重合を進行させるには、通常、高圧力下での ATRP の場合に代表されるように、過酷な反応条件が必要である。これに対して、重合度 10,000 の NB のリビング ROMP は常温条件で 15 分間以内に定量的に進行した。

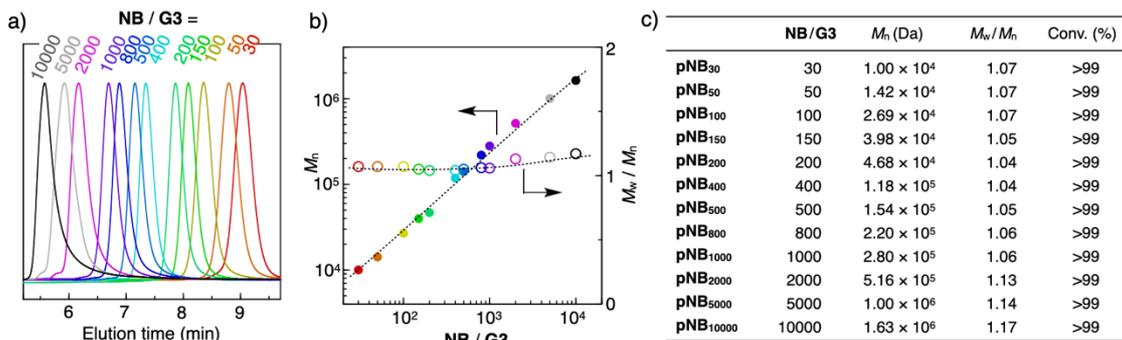


図 2. NB は高い反応性と優れたリビング重合性を示す. サイズ除去クロマトグラフィー(SEC)による pNB<sub>30</sub>~pNB<sub>10000</sub> の(a) 溶出曲線, (b)  $M_n$  と  $M_w/M_n$  プロット, (c) 数値データをまとめた表.

総じて、ROMP において、NB は優れたリビング重合性を示し、これは NB/G3 比が 10,000 と高い場合でも維持された。多くの *endo* 体のノルボルネンモノマーは、*exo* 体よりも ROMP の進行が遅いことが知られているが、NB は *endo* 体であるにも関わらず、高い反応性と優れたリビング重合性を示した。

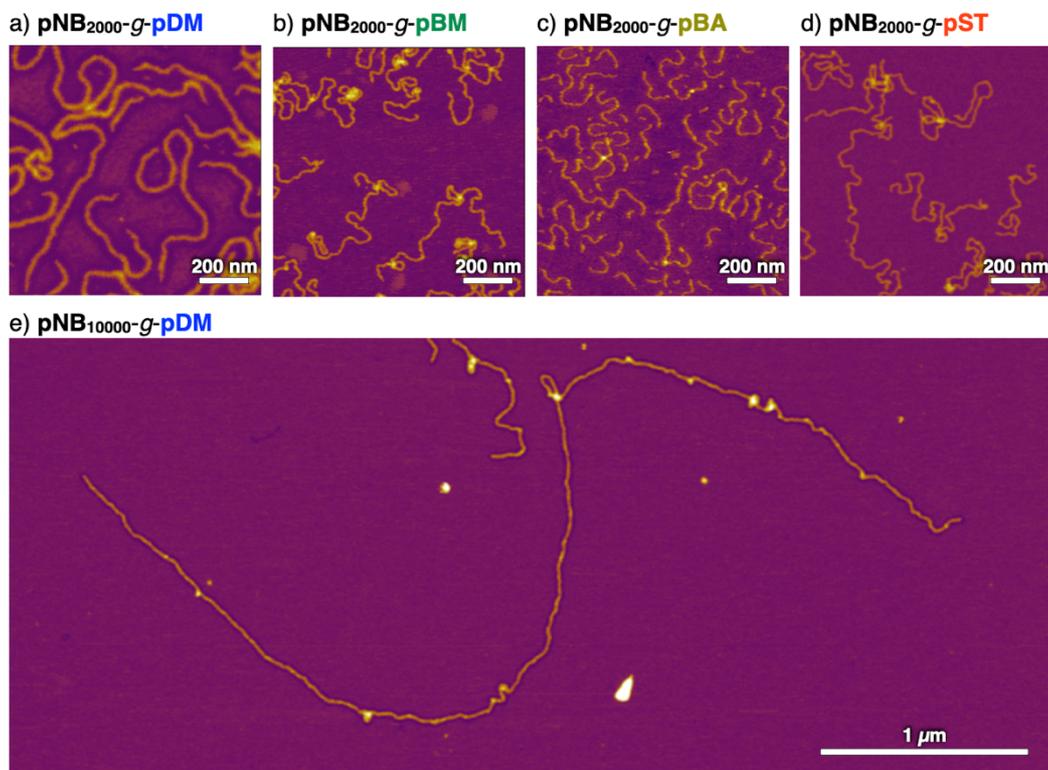


図 3. 原子力顕微鏡によるボトルブラシポリマーの観察像. (a) pNB<sub>2000</sub>-g-pDM, (b) pNB<sub>2000</sub>-g-pBM, (c) pNB<sub>2000</sub>-g-pBA, (d) pNB<sub>2000</sub>-g-pST, (e) pNB<sub>10000</sub>-g-pDM.

合成したマイクロメートル長のボトルブラシポリマー主鎖(**pNB<sub>2000</sub>** 及び **pNB<sub>10000</sub>**)へ、様々な性質を有する側鎖を導入して、ボトルブラシポリマーを構築した(図 1b)。得られたボトルブラシポリマーを原子力顕微鏡によって観察した結果を図 3 に示した。側鎖を導入したことにより、主鎖が伸びた形態を取るため、ほとんど絡み合いのない状態であることが示唆された。実際に、バルク状態においても、例えば pBA 側鎖を有するボトルブラシポリマーは、鎖状高分子である pBA と同分子量もしくは同主骨格長と比較して、より低いガラス転移温度と粘性を示した。

ここで合成した **pNB<sub>10000</sub>-g-pDM** は史上最長のボトルブラシポリマーであり、その長さは約 7  $\mu\text{m}$  に到達した。本手法は、ボトルブラシポリマーを通じて、1次元ナノマテリアルの合成可能な範囲を広げ、当該分野の発展を促すことが期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamauchi Yoshihiro, Samitsu Sadaki, Goto Kenta, Takeuchi Masayuki	4. 巻 56
2. 論文標題 Bottlebrush polymer-reinforced transparent multiphase plastics with enhanced thermal stability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14641 ~ 14644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc06769e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamauchi Yoshihiro, Horimoto Noriko Nishizawa, Yamada Kuniyo, Matsushita Yoshitaka, Takeuchi Masayuki, Ishida Yasuhiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Two Step Divergent Synthesis of Monodisperse and Ultra Long Bottlebrush Polymers from an Easily Purifiable ROMP Monomer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1528 ~ 1534
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202009759	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐光 貞樹・山内 祥弘
2. 発表標題 インデンテーション試験を用いた高分子ガラスの力学特性評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山内祥弘
2. 発表標題 超巨大高分子ボトルブラシポリマーの精密合成・機能化・材料応用
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会(神戸) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内祥弘
2. 発表標題 ボトルブラシポリマーの精密合成と透明強靱な多相プラスチックへの利用
3. 学会等名 第70回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村 安理・山内 祥弘・佐光 貞樹・藤井 義久・鳥飼 直也
2. 発表標題 (ボトルブラシ状ポリスチレン/線状ポリスチレン)ブレンド膜の 表面偏析挙動と機能特性評価
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村 安理・山内 祥弘・佐光 貞樹・藤井 義久・鳥飼 直也
2. 発表標題 (ボトルブラシ状ポリスチレン/線状ポリスチレン)ブレンド膜の表面形態観察
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

史上最長のボトルブラシポリマーの合成に成功 -柔軟性と低摩擦性を兼ね備えた高分子材料への応用に期待-  
<https://www.nims.go.jp/news/press/2020/12/202012090.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------