

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05598

研究課題名(和文) 先端RAFT重合技術への環状モルフォロジーの導入

研究課題名(英文) Introduction of cyclic morphology into advanced RAFT polymerization technology

研究代表者

鳴海 敦 (Narumi, Atsushi)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：60443975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新奇な高機能素材の創製に繋がる技術として「可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合」に「モルフォロジー制御因子」を併せた重合法(環拡大RAFT重合)の開発を目的として研究を実施した。環拡大RAFT重合が与える生成物の構造に関して、これまで不明とされてきた事項を、原子間力顕微鏡(AFM)観察により明確に示した。また、昨今の最先端合成技術である「光誘起電子移動-RAFT(PET-RAFT)重合」への環状モルフォロジーの導入についても実施し、それに関する新たな知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機ガラスの主成分でもあるポリメチルメタクリレートなどの「汎用のビニルポリマー」に高付加価値を付与する手段として「精密重合」に「モルフォロジー制御因子」を相乗した「環拡大ビニル重合」の開発について研究を実施した。顕微鏡観察を含めた重合生成物の構造解析などから、学術および科学の進歩に貢献する新たな知見を得た。新奇な高機能素材をもたらす活用範囲の広い技術の創出に繋がる成果が得られたと考えている。

研究成果の概要(英文)：We conducted research to develop a polymerization method that combines reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) polymerization with a morphology control factor (ring-expansion RAFT polymerization) as a technology that leads to the creation of highly functional materials. The structure of the product produced by the ring-expansion RAFT polymerization was clearly shown for the first time by atomic force microscopy (AFM) observation. The introduction of cyclic morphology into the recent advanced synthesis technique, "photo-induced electron transfer-RAFT (PET-RAFT) polymerization," was also carried out, and new knowledge about the polymerization system was obtained from the structural analysis of the products.

研究分野：高分子化学

キーワード：環状ポリマー 環拡大重合 ビニル重合 可逆的付加開裂連鎖移動重合 PET-RAFT モルフォロジー制御 原子間力顕微鏡 (AFM)

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

「環状」は独特のモルフォロジーであり、それを画期的に活用した分子の開発が進められている。特に、高分子・超分子化学分野では、合成ポリマーを環状分子でネットワーク化した「環動高分子材料」が開発され、従来の限界を超える強靱化と薄膜化を備えた「しなやかなタフポリマー」として注目されている。一方、合成ポリマーそのものに環状モルフォロジーを導入する研究、すなわち大環状ポリマーの合成に関する研究も進められている。その合成法は「閉環法」と「環拡大重合法」に大別される。特に「環拡大重合法」は、分子の輪にモノマーを挿入する特殊な重合法であり注目を集めている。しかし、汎用モノマーである「ビニルモノマーの環拡大重合法」は、開発が著しく遅れている。

2. 研究の目的

新奇な高機能素材の創製に繋がる重合技術を開発することが目的である。可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合にモルフォロジー制御を併せた重合系は、それを達成する可能性を秘めている。環拡大 RAFT 重合が与える生成物の構造に関して、これまで不明とされてきた反応機構を可視化により明示する。また、昨今の最先端合成技術への環状モルフォロジーの導入を実施し、科学の進歩に貢献するとともに、社会が必要とする新奇な素材をもたらす活用範囲の広い技術を創出する。

3. 研究の方法

(1) 環状連鎖移動剤 (cyclic CTA, 図 1) を合成した。

(2) cyclic CTA を用いた RAFT 重合を実施した (図 1)。具体的には、モノマーにメチルメタクリレート (MMA)、連鎖移動剤に cyclic CTA、ラジカル開始剤に 2,2-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)、以上を用いた RAFT 重合を実施した。生成物の分子量プロファイルおよびモルフォロジーについて知見を得るために、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定および原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を実施した。熱重量分析 (TGA) および示差走査熱量 (DSC) 測定も実施した。

(3) 上記の RAFT 重合のみならず、目的の項で「昨今の最先端合成技術」と記した近年開発の新しい光誘起電子移動-RAFT (PET-RAFT) 重合への cyclic CTA の適用を行った (図 1)。具体的には、モノマーに MMA、連鎖移動剤に cyclic CTA、光触媒にフェオホルバイド *a* (Phe *a*)、以上を用いて PET-RAFT 重合を実施した。(2)と同様の測定、分析、および観察を実施した。

(4) 非環状の連鎖移動剤 (linear CTA) を用いた系について上記 (2) および (3) の実験を行い、環状モルフォロジーを導入した系の特徴を明らかとした。

4. 研究成果

(1) cyclic CTA を用いた RAFT 重合および PET-RAFT 重合を実施し、生成物の分子量プロファイルおよびモルフォロジーについて詳細なデータを得た。それらについて、linear CTA を用いた場合との比較を行った。一般に、linear CTA を用いた系では生成物の分子量は理論値に近い値であ

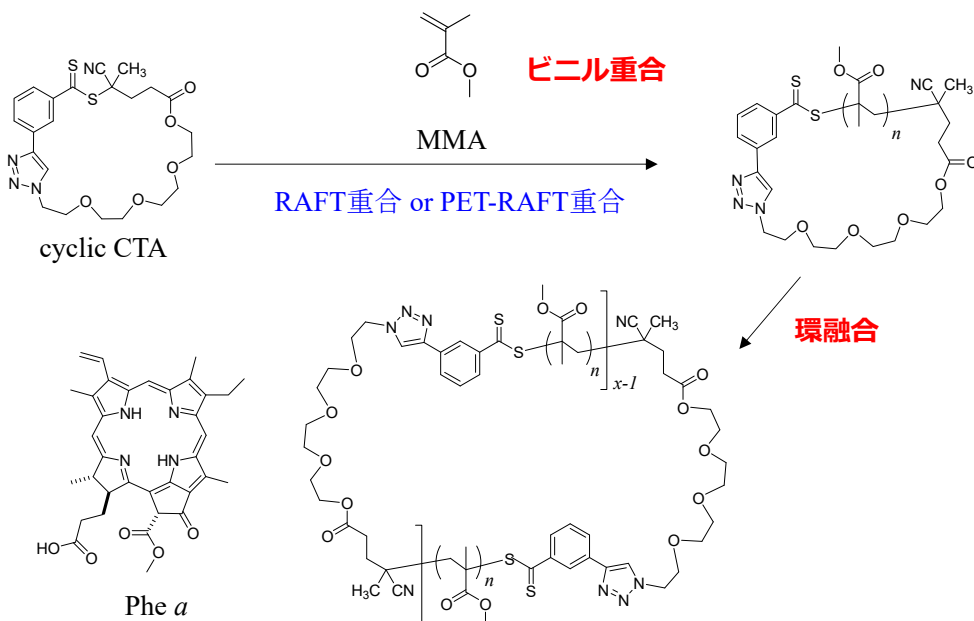


図 1. cyclic CTA を用いた RAFT 重合および PET-RAFT 重合

った。それに対し、**cyclic CTA** を用いた系では、分子量が非常に大きなポリマーが生成することを示した。これは「ビニル重合」の他にもラジカル交差反応による「環融合 (多量体化)」が進行した結果である (図 1)。また、示差走査熱量 (DSC) 測定、熱量分析 (TGA) を行い、生成物のガラス転移温度 (T_g) および 5%重量減少温度 (T_{d5}) を求めた。**cyclic CTA** および **linear CTA** を用いた系の生成物の T_g は $77^\circ\text{C}\sim 79^\circ\text{C}$ であり、前者が若干高い値であった。それに対し、両者の T_{d5} はそれぞれ 171°C および 149°C であり、明らかな差異が認められた。一般的なポリメチルメタクリレート (PMMA) では、末端二重結合から開始する解重合が進行し、その T_{d5} は約 150°C であることが知られている。**cyclic CTA** の系では、**linear CTA** の系に比べ、生成物中の末端が極端に少ないことが期待される。このことが耐熱性の向上に繋がったのではないかと考えている。

(2) モルフォロジーについて知見を得るために、生成物の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行った。過去の研究では、生成物をさらにポリマーブラシに変換する必要があった [1]。それに対し、本研究では生成物が PMMA であることに着目し、未修飾のまま AFM 観察を実施する方針とした。その結果、生成物のモルフォロジーおよびサイズについてはこの方針で評価できると判断した。モルフォロジーに関しては、ほとんどが鎖状であったが、環状体も存在した。一例として、図 2 に **cyclic CTA** を用いて PET-RAFT 重合を 48 h 行って得られた環状孤立鎖の AFM 画像を示す。この環状孤立鎖の輪郭長 (L_c) は 88.6 nm であった。また、鎖状の PMMA の AFM 観察で求めた実測値などから、ビニル重合で形成した鎖長 (L_v) を 12.1 nm と概算した。 L_c を L_v で割った値を多量体化度 (X) と定義する。以上より、この環状孤立鎖の X は 7 と決定した (図 2)。これは、PET-RAFT 重合によるビニル重合が 46 回、環融合反応が 7 回生じ、かつ、開裂などの副反応が発生せずに生成した環状ポリマー鎖であると考えている。また、 $500\text{ nm}\times 500\text{ nm}$ の画像では、186 の孤立鎖が観察され、そのうち環状体の数は 4 であった。この結果より、環状モルフォロジー率は 2% と算出された。本重合系では、多量体化に伴い複数のジチオエステル結合がポリマー主鎖中に形成され、そこでもビニル重合が進行すると考えている。重合と多量体化のいずれにおいても、何らかの副反応がたった 1 回でも生じた場合、ポリマーは環状のモルフォロジーを失う。以上を考えると、環状モルフォロジー率は低い値であるが、本重合系では当初から期待していた「環拡大ビニル重合に必要な反応」が高い確率で生じていると考えている。

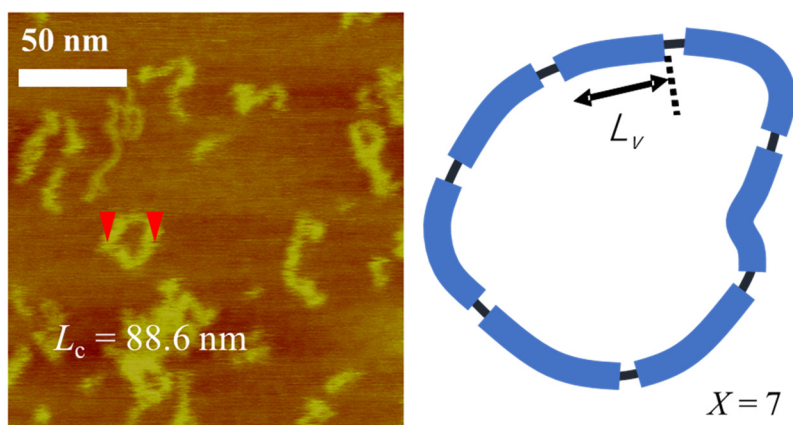


図 2. 環状ポリマーの AFM 像 ($200\text{ nm}\times 200\text{ nm}$) とその解析結果の一例

[参考文献]

[1] A. Narumi, M. Yamada, Y. Unno, J. Kumaki, W. H. Binder, K. Enomoto, M. Kikuchi, S. Kawaguchi. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 634-638.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 玉川 元太・熊木治郎・川口正剛・鳴海敦
2. 発表標題 クロロフィル分解産物を光触媒とする PET-RAFT 重合への環状モルフォロジーの導入
3. 学会等名 高分子学会東北支部 研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 祐史・玉川 元太・鳴海 敦
2. 発表標題 RAFT 重合系への環状モルフォロジーの導入
3. 学会等名 高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	川口 正剛 (Kawaguchi Seigou)		
研究協力者	菊地 守也 (Kukuchi Moriya)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	熊木 治郎 (Kumaki Jiro)		

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