

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間：2021～2025
課題番号：21H05027
研究課題名：構造が制御された超分岐高分子を基盤とする次世代高分子材料の開発
研究代表者氏名（ローマ字）：山子 茂 (YAMAGO Shigeru)
所属研究機関・部局・職：京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：30222368

研究の概要：

研究代表者が開発した、制御ラジカル重合による構造制御と実用性の両方を兼ね備えた超分岐高分子（HBP）合成法を基盤とし、この技術の合成面での深化による機能と構造の多様化に加え、最先端解析技術を用いたHBP凝縮構造と物性の解明、さらに実験結果のデータベース化とAIを用いた機械学習によるHBP反応・材料インフォマティクスの統合的な構築により、HBPを鍵物質とする次世代合成高分子材料創製を行う。

研究分野：高分子科学・材料科学

キーワード：超分岐高分子・ dendrimer・制御ラジカル重合・有機テルル化合物・高分子材料

1. 研究開始当初の背景

高分子は現在社会の QOL を支える重要な基盤材料であり、様々な分野でその機能の向上が求められている。その一方で、多量の人工高分子材料の使用と自然界への流出により、いわゆるプラスチック公害が顕在化している。従来、この二つの問題の解決はトレードオフの関係にあると考えられていた。しかし本研究では、構造の制御した HBP を用いることで、二つの問題を同時解決することを究極の目的とし、そのための高分子科学における基盤の確立を行う。

2. 研究の目的

HBP は絡み合いが限られると共に、末端基が多いことが知られている。そこで本研究では、研究代表者が開発した構造の制御された HBP 合成法に基づき、新しい高分子材料の創出の原理の証明を行う。すなわち、HBP では絡み合いが少ないと共に末端基の数が多いため。そこで、HBP の末端基に相互作用基を導入することで、その分子間相互作用を利用した高分子凝縮状態の形成が可能であると考えられる。従来の線状高分子における絡み合いの代わりに、多数存在する末端基間における分子間相互作用を利用した高分子凝縮状態形成に基づく、高分子材料創製の新たな方法を行う。

3. 研究の方法

以下の四つの項目について検討を行う。

1) 構造制御された HBP の合成の深化：本 HBP 合成法がリビング重合であることを利用して、ブロック共重合体の合成について検討する。それにより、まずは同じモノマー種を用いて、線状-HBP、HBP-線状、HBP-HBP といった異なるトポロジーを持つ、トポロジカルブロック重合体の合成を行う。さらに、異なるモノマーを用いることで、トポロジカルブロック共重合体の合成についても検討を行う。さらに、多価重合制御剤を用いた dendrimer や polydendron の合成を行う。加えて、成長末端に機能基・官能基の導入についても検討を行う。さらに、官能基化された分岐誘起モノマーを用いることで、HBP の内部の機能化についても検討する。加えて、より実用性の高い HBP 合成法として、従来行っていた均一系重合に代わり、水中でのエマルジョン重合についても検討を行う。

2) HBP の物性・機能の解明：1) で得られたホモ HBP とトポロジカルブロック（共）重合体を用い、その一次構造と凝集状態について、粘度、レオロジー、構造を中心として、レオロジー測定、放射光小角 X 線散乱、中性子散乱や光散乱測定を用いて検討を行う。これらを通じ、HBP 分子の空間分布のダイナミクスと、凝縮体の強靱性や粘弾性等の物性と構造-物性相関について、分岐構造の効果、特に HBP 分子の空間分布のダイナミクスと、最終的な凝縮体の強靱性や粘弾性等の物性への効果に関する、構造-物性相関の解明を行う。さらに、この成果を合成へフィードバックすることで、自己修復性とリサイクル性を含め、求める機能の向上と新しい機能の創出へとつなげる。

3) 機能開発・材料応用への展開：末端官能基の相互作用による HBP 高分子同士の凝縮・解離に基づく、自己修復性とリサイクル性を解明する。1) で合成された異なる官能基と末端置換基数を変数として系統的な検討を行うことで、凝縮状態における強度とその状態の修復性、およびリサイクル性の関連を解明する。修復性については機械刺激による局所的破壊とその回復について検討する一方、リサイクル性では機械刺激に加え、化学刺激や光刺激による凝集構造の解離について検討する。

4) HBP 反応・材料インフォマティクス：重合体の構造と物性・機能との相関のみならず、重合体生成に関する反応条件と生成効率を含めたデータベースの構築を行う。本 HBP 合成はラジカル共重合に基づいていることから、既存のデータを含めたデータベース構築とその機械学習により、効率的な材料創製について検討する。

4. これまでの成果

1) エマルジョン重合による HBP の実用的合成法の開発とトポロジカル重合体の創製：線状高分子の合成も含め、リビングラジカル重合では、完全に停止反応を無くすことができないこと、および、生成高分子の粘度の問題から、高分子量体の合成やブロック共重合体の合成において、重合制御やスケールアップが困難な実用的な問題があった。この問題の解決のため、水中でのエマルジョン重合に着目し、線状高分子を含め、問題解決を図った。なお、その際には、新規分岐誘起モノマーの合成と構造の最適化を含めた検討を行った。その結果、HBP 合成においては、分岐数が 255 に達する、第 8 世代の HBP の合成に初めて成功した。さらに、リビング重合の特徴を生かすことで、線状構造と分岐構造、あるいは異なる分岐構造からなるブロック重合体の合成に成功した。また、これらの異なるトポロジーからなるブロック重合体をトポロジカルブロック重合体と名付けた。

合成したホモ HB-ポリアクリル酸ブチル (HBPBA) およびトポロジカルブロック重合体の固有粘度測定により、同じ分子量を持つ高分子においても、分岐構造とトポロジーの制御により、系統的に粘度が変化することを明らかにした。また、Mark-Houwink-Sakurada 式のべき数 a の値はいずれも 0.2~0.3 であり、鎖状 PBA の値 0.75 よりも小さく、ここからも合成した HBP の分岐構造の制御が示唆された。

2) HB-ポリイソプロクルアクリルアミド(HBPNIPAM)の合成とその溶液物性：PNIPAM は代表的な熱官能性高分子であり、その水溶液が下限臨界溶液温度 (LCST) を持つことが知られている。これまで、LCST に及ぼす分子量や末端構造の効果に関する多くの実験的な研究がある。また、LCST 発現機構解明に関する多くの理論的研究があるが、まだ完全な解明には至っていない。そこで、鎖状及び世代 $G = 3, 4, 5$ の HB-PNIPAM について、分子量を変えて系統的に合成し、その LCST 挙動を調べた。その結果、線状高分子とは異なり、HB-PNIPAM では分子量が小さくなるにつれて LCST 温度が低下すると共に、その傾向は G が大きい方がより顕著であった。しかし、LCST を分岐点間平均モノマー数 n_c で規格化したところ、すべての HB-PNIPAM の LCST は同じ n_c 依存性を示した。これは今回 HB-PNIPAM の合成に用いた分岐誘起モノマーが疎水性であるため、PNIPAM 鎖と相互作用していた水分子同士で形成していた水素結合ネットワークが、分岐点で切断されてしまったためであると考えられ、共同研究者らが提案していた、LCST の起源が高分子側鎖のアミドに対する水の共同的な水和・脱水機構を支持する結果である。

3) HBP 反応・材料インフォマティクス：HBP 合成はラジカル共重合反応に依っているが、共重合反応の反応性を制御する因子は定性的にしか知られておらず、さらにその予測も困難であった。そこで、ラジカル共重合に関する文献データを網羅的な収集し、データベースの構築を行ない、その公開を行った (<https://copoldb.jp/>, <https://www.copoldb.jp/>)。さらに、このデータベースを用いた機械学習により、共重合性に及ぼす因子の定量化を行った。その結果、従来から経験的に知られていた、モノマーの極性や電子状態に関する因子と共に、立体的な因子も重要であることが示された。

5. 今後の計画

基本的には当初の計画に基づいて検討を行っていくが、一部、顕在化してきた問題については、適切に対処しながら、検討を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. "Stochastic Simulation of Controlled Radical Polymerization of Dendrimer-like Hyper-branched Polymers", M. Tosaka, H. Takeuchi, M. Kibune, T. Tong, N. Zhu, S. Yamago*, *ChemRxiv*, 査読無, (2023). 10.26434/chemrxiv-2023-l55nn
2. "Practical Synthesis of Dendritic Hyperbranched Polyacrylates and Their Topological Block Polymers by Organotellurium-Mediated Emulsion Polymerization in Water", S. Yamago*, Y. Jiang, M. Kibune, M. Tosaka, *ChemRxiv*, 査読無, (2023). 10.26434/chemrxiv-2023-63gsc
3. "Controlled Synthesis of High-Molecular-Weight Polystyrene and Its Block Copolymers by Emulsion Organotellurium-Mediated Radical Polymerization", Y. Jiang, W. Fan, M. Tosaka, S. Yamago*, *ACS Macro Letters*, 査読有, **11**, 1331–1335 (2022). 10.1021/acsmacrolett.2c00594
4. "Experimental and Theoretical Studies on the Phase Behavior of Aqueous Solutions of Structurally Controlled Hyperbranched Poly(*N*-isopropylacrylamide)s", H. Kojima, Y. Imamura, Y. Lu, S. Yamago*, T. Koga, *Macromolecules*, 査読有, **55**, 7932–7944 (2022). 10.1021/acs.macromol.2c01162
5. "Fabrication of Structurally Controlled Poly(*n*-butyl acrylate) Particles by Ab Initio Emulsion Organotellurium-Mediated Radical Polymerization. Synthesis of High Molecular Weight Homo and Block Copolymers", Y. Jiang, W. Fan, M. Tosaka, M. F. Cunningham, S. Yamago*, *Macromolecules*, 査読有, **54**, 10691–10699 (2021). 10.1021/acs.macromol.1c02037

7. ホームページ等

共重合に関するデータベース。

<https://copoldb.jp/>, <https://www.copoldb.jp/>