

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14277

研究課題名(和文)ハイパーブランチブラシブロック共重合体による新規フォトニック結晶の開発

研究課題名(英文)Development of novel photonic crystals by using brush hyperbranched block copolymers

研究代表者

太田 佳宏(Ohta, Yoshihiro)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：90625617

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):endo-ノルボルネン部位を有する制御されたハイパーブランチポリアミド(HBPA)マクロモノマーとポリスチレン(PSt)マクロモノマーとの開環メタセシス重合(ROMP)によって、それらを側鎖に有するブラシブロック共重合体が合成できました。得られたブラシブロック共重合体は、44nmの周期を持つラメラ構造であることが示唆されました。このことから、ブラシブロック共重合体の側鎖にHBPAを導入しても相分離構造を形成できることがわかりました。さらに、exo-ノルボルネン部位を有するHBPAマクロモノマーをROMPに使用することで、主鎖の重合度の高いブラシブロック共重合体が得られることがわかりました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトニック結晶は異なる屈折率を持つ交互層(ラメラ構造)で構成され、ブロック共重合体を自己組織化することで得られますが、長波長領域にいくほど反射光のピークはブロードになり、ピーク強度も弱くなります。これはブロック共重合体の分子量が高くなると、ポリマー鎖の絡み合いの影響でラメラ構造の秩序性が失われていくためと考えられます。そこで本研究では、ポリマー鎖の絡み合いを抑制して長波長領域の光を効率的に反射するフォトニック結晶をつくるために、側鎖にハイパーブランチポリアミドを導入したブラシブロック共重合体の合成法を確立しました。今後、このブラシブロック共重合体のフォトニック結晶への展開が期待されます。

研究成果の概要(英文):Brush block copolymers consisting of well-defined hyperbranched polyamide (HBPA) and polystyrene (PSt) side chains were synthesized by means of ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of endo-norbornene imide HBPA macromonomer, which was obtained by chain-growth condensation polymerization of AB2 monomer with initiator, followed by end-functionalization, and endo-norbornene imide PSt macromonomer, prepared by atom transfer radical polymerization of styrene with norbornene imide initiator. The small angle X-ray scattering (SAXS) profile indicated that the obtained brush block copolymer showed lamellar structure with d-spacing of 44 nm. Furthermore, ROMP of exo-norbornene imide HBPA macromonomer, which was higher reactivity than endo-norbornene imide one, afforded brush block copolymer with higher degree of polymerization in comparison with product obtained by ROMP of corresponding endo-norbornene imide macromonomer.

研究分野：高分子合成、多分岐高分子

キーワード：ハイパーブランチポリマー 連鎖縮合重合 開環メタセシス重合 ブラシブロック共重合体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光の効率的な反射、光のある特定方向への伝搬または光の閉じ込めなどによって選択的に光を制御できる材料は、光学素子や光学装置、日射エネルギーの約半分を占める近赤外領域の光を反射する新規高反射率塗料やフィルムなど様々な分野で応用が期待されています。フォトニック結晶は、フォトニックバンドギャップを有する誘電体の周期構造体であり、特定の周波数の光の伝搬を抑制し、光を反射します。最もシンプルな1次元フォトニック結晶は、異なる屈折率を持つ交互層(ラメラ構造)で構成され、ブロック共重合体を自己組織化することで得られます。反射する光の波長は、ラメラ構造のドメインサイズに依存し、ドメインサイズが大きいほど長波長の光を反射します。ブロック共重合体の分子量を高くするとドメインサイズは大きくなりますが、極度のポリマー鎖の絡み合いによって自己組織化の際に周期構造の形成が阻害されます。そのため、多くのブロック共重合体フォトニック結晶は、可視光の短い波長のみしか反射できません。一方、マクロモノマーの開環メタセシス重合(ROMP)によってブラシブロック共重合体を合成して、自己組織化することで、ブロック共重合体の主鎖の重合度に応じて反射する光の波長( $\lambda_{\text{max}}$ )を紫外から近赤外付近まで調整できることは知られておりますが、長波長領域にいくほど反射光のピークはブロードになり、ピーク強度も弱くなります。これはブロック共重合体の分子量が高くなると、ポリマー鎖の絡み合いの影響でラメラ構造の秩序性が失われていくためと考えられます。したがって、長波長領域の光を効率よく反射するためには、ドメインサイズが大きくなった際にもラメラ構造の秩序性を保つことが重要であり、そのためには、いかにしてポリマー鎖の絡み合いを抑制するかを考える必要があります。そこで、申請者は、ポリマー鎖の絡み合いが起きにくいハイパーブランチポリマーに着目し、ブラシブロック共重合体への導入を考えました。

### 2. 研究の目的

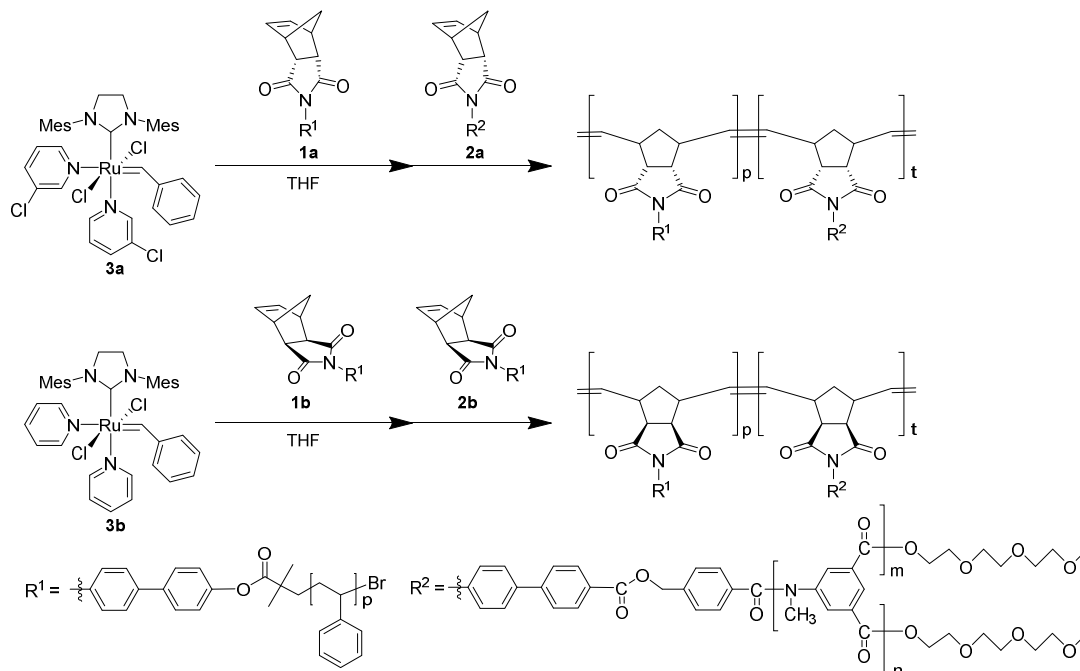
本研究では、側鎖にハイパーブランチポリアミド(HBPA)を有するブラシブロック共重合体を合成し、その自己組織化によって、短波長から長波長の任意の光を効率的に反射する新規フォトニック結晶の開発を目的としております。

### 3. 研究の方法

まず、ブラシブロック共重合体を合成するためのマクロモノマーの合成を行いました。ブラシブロック共重合体が相分離する必要がありますので、HBPAと相分離するポリマーが必要になります。申請者はこれまでにポリスチレン(PSt)とHBPAとのブロック共重合体(PSt-*b*-HBPA)が相分離することを明らかにしております。したがって、PStマクロモノマーとHBPAマクロモノマーを合成しました。次に、マクロモノマーのROMPによるブラシブロック共重合体の合成を検討しました。生成物は、必要に応じて沈殿操作や分取HPLCによって精製し、GPC、GPC-MALLS、<sup>1</sup>H NMR、MALDI-TOF質量分析、SAXSによって生成物の分子量、分子量分布、構造の解析を行いました。

### 4. 研究成果

*endo*-ノルボルネン部位を有する開始剤を合成し、そこからスチレンの原子移動ラジカル重合を行うことで、*endo*-ノルボルネン末端のポリスチレンマクロモノマー1a( $M_n$ (MALLS) = 4840,  $M_w/M_n$  = 1.08)を得ました。続いて、開始剤存在下、エステル部位にトリエチレングリコール鎖を



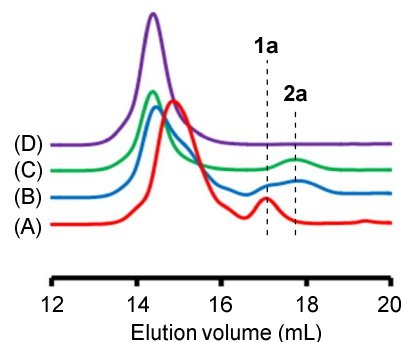
持つ AB<sub>2</sub> モノマーの連鎖縮合重合を行い、分子量分布の狭い HBPA を得た後に、開始剤部位の *tert*-ブチルジメチルシリル基を脱保護することで、フォーカルポイントにヒドロキシル基を持つ HBPA を合成しました。それとカルボキシル基を持つ *endo*-ノルボルネンとの脱水縮合により、*endo*-ノルボルネン部位を持つ HBPA マクロモノマー**2a** ( $M_n$ (MALLS) = 2500,  $M_w/M_n$  = 1.08) を得ました。

次に、触媒 **3a** 存在下、**1a** の ROMP を行い、そこに **2a** を加えてブラシブロック共重合体の合成を行いました ( $[1a]_0/[3a]_0 = 10$ ,  $[2a]_0/[3a]_0 = 10$ ) (Scheme 1)。その結果、生成物の GPC 溶出曲線は、1<sup>st</sup> ステージ (Figure 1A) よりも高分子量側に移動しました (Figure 1B)。得られた生成物をエーテルに沈殿させて (Figure 1C)、その不溶部をメタノールに沈殿させることで、ブラシブロック共重合体を得ました ( $M_n$ (MALLS) = 79000,  $M_w/M_n$  = 1.18) (Figure 1D)。<sup>1</sup>H NMR スペクトルより主鎖の重合度 (DP) を算出した結果、それぞれ 11 となり、仕込み比とほぼ一致しました。得られたブラシブロック共重合体の SAXS を測定した結果、44 nm の周期を持つラメラ構造を形成していることが示唆されました。このことから、HBPA を含むブラシブロック共重合体でも相分離構造を形成できることがわかりました。

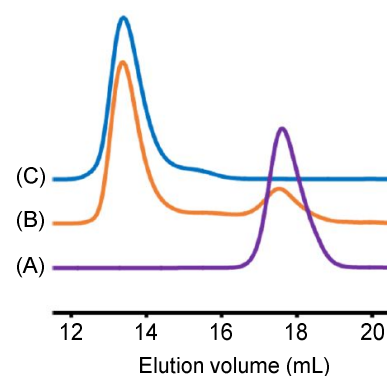
次に、主鎖の重合度をより高くするために、*endo* 体よりも ROMP の反応性が高い *exo*-ノルボルネン部位を有する HBPA マクロモノマー**2a** ( $M_n$ (MALLS) = 4230,  $M_w/M_n$  = 1.13) を合成しました。

まず、1 mol% の **3b** 存在下で **2a** 単独での ROMP を行った結果、主鎖の重合度が高く (DP = 84)、分子量分布の狭いブラシポリマーが得られました ( $M_n$ (MALLS) = 354000,  $M_w/M_n$  = 1.21) (Figure 2)。このことから、**2a** の ROMP が問題なく進行すること、および側鎖にハイパーランチポリマーを有していても主鎖の重合度の高いブラシポリマーが得られることがわかりました。

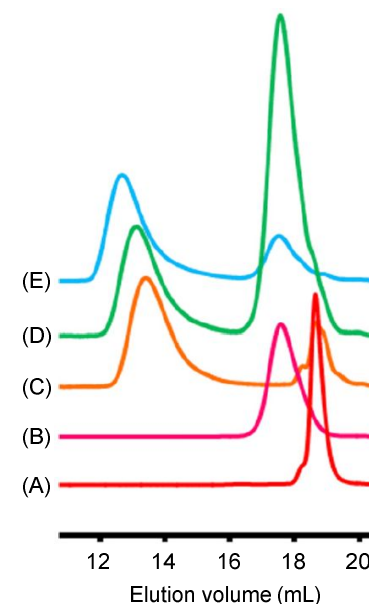
次に、*exo*-ノルボルネン部位を有する PSt マクロモノマー**1b** ( $M_n$ (MALLS) = 3080,  $M_w/M_n$  = 1.06) を合成しました。続いて、1 mol% の **3b** 存在下、1<sup>st</sup> ステージに **1b**、2<sup>nd</sup> ステージに **2b** を用いて ROMP を行ったところ (Scheme 1)、ブラシブロック共重合体 ( $M_n$ (MALLS) = 46700,  $M_w/M_n$  = 1.45) の生成が示唆されましたが、主鎖の重合度はいずれも低いものでした。PSt マクロモノマーの反応性を高くするために、*exo*-ノルボルネン部位の構造を変えた PSt マクロモノマーを合成し、その ROMP も検討しました。その結果、**1b** と **2b** との ROMP の場合よりも主鎖の重合度は高くなりましたが、分子量分布も広くなりました。前述の通り、HBPA マクロモノマーの ROMP は問題なく進行していることから、この重合がうまくいかないのは、PSt マクロモノマー側の問題であると考えました。そこで、PSt のように極性が低く、PSt よりもコンホメーションが固定されているポリシルセスキオキサン (POSS) を含むモノマーを合成し、1<sup>st</sup> ステージに POSS モノマー、2<sup>nd</sup> ステージに **2b** を用いて ROMP を行いました。その結果、得られたポリマーの GPC 溶出曲線は、1<sup>st</sup> ステージの比較的狭い分子量分布を維持したまま、高分子量側に移動しました (Figure 3)。得られた粗生成物を分取 HPLC (溶離液: クロロホルム) によって精製し、主鎖の重合度の高いブラシブロック共重合体 ( $M_n$ (MALLS) = 351000,  $M_w/M_n$  = 1.56; POSS 側の主鎖の DP = 105, HBPA 側の主鎖の DP = 53) を得ることができました。



**Figure 1.** GPC profiles of the products (A) obtained by ROMP of **1a** with 10 mol% of **3a** in the presence of 20 mol% of 3,5-dichloropyridine in THF at room temperature for 10 h, (B) followed by addition of **2a** and then stirring for 10 h and (C) purification by means of precipitation with Et<sub>2</sub>O, (D) followed by purification by means of precipitation with MeOH.



**Figure 2.** GPC profiles of (A) **2b** and (B) the products obtained by ROMP of **2b** with 1 mol% of **3b** in THF at room temperature for 10 h, (C) followed by purification with preparative HPLC (eluent: CHCl<sub>3</sub>).



**Figure 3.** GPC profiles of (A) POSS monomer, (B) **2b**, and (C) the products obtained by ROMP of POSS monomer with 1 mol% of **3b** in the presence of 20 mol% of 3,5-dichloropyridine in THF at room temperature for 0.5 h, followed by addition of **2b** and then stirring for (D) 1 h and (E) 2 h.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Ohta, K. Hoka, T. Komamura, T. Hayakawa, T. Yokozawa
2. 発表標題 Synthesis and phase separation of brush block copolymers consisting of aromatic hyperbranched polyamide and polystyrene side chains by means of ring-opening metathesis polymerization
3. 学会等名 6th Frontiers in Polymer Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 補伽健太, 太田佳宏, 駒村貴裕, 早川晃鏡, 横澤 勉
2. 発表標題 開環メタセシス重合による芳香族ハイパーブランチポリアミドとポリスチレンとのブラシブロック共重合体の合成と相分離
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤充記, 太田佳宏, 横澤 勉
2. 発表標題 開環メタセシス重合によるハイパーブランチポリアミドを含むブラシブロック共重合体の合成
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

当研究室の業績と論文

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/yokozawalab/frame.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
--	---------------------------	-----------------------	----