

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～

配布日時：2020年12月9日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

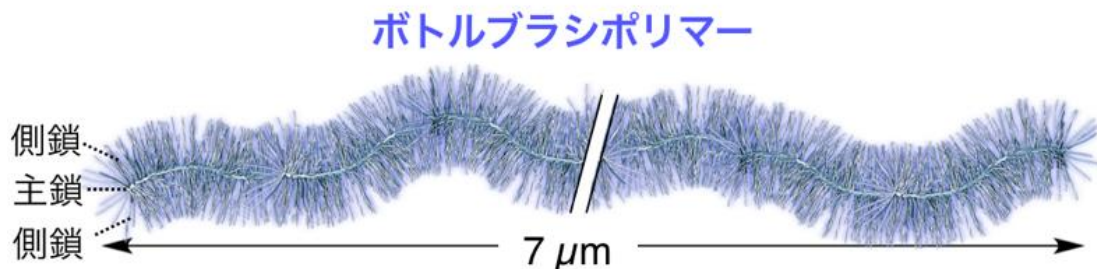
国立研究開発法人 理化学研究所

概要

1. NIMS は理化学研究所と共同で、史上最長のボトルブラシポリマーの合成に成功しました。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、エノコログサ（通称ネコジャラシ）に似た形の高分子で、今回長さに加えて化学的性質の異なるポリマーの作りわけにも成功しました。従来のボトルブラシポリマーの合成で致命的欠点であった長さや化学的性質の多様性の制約が大きく改善されたことで、柔軟性と低摩擦性を有する高分子材料などへの応用が期待されます。

2. 高分子材料の開発では、モノマーと呼ばれるパーツを望みの長さに合成しつつ、化学的な性質も修飾することが求められます。その中で、新たな高分子材料として注目されているのがボトルブラシポリマーです。1本の主鎖と複数の側鎖からなり、側鎖の選択によって様々な化学組成を持った高分子の設計が可能となります。一方で、従来の合成法ではモノマーの反応性や微量不純物の混入などの課題があったため伸長可能な長さはナノメートルオーダーで、長くとも $1\mu\text{m}$ 強が限界であり、数 μm 長の合成法が求められていました。

3. 今回、研究チームは、原料となるモノマーの分子設計の工夫と単結晶を用いて不純物の混入が極めて少ない重合環境をすることにより、史上最長のボトルブラシポリマーを合成することに成功しました。長さは $7\mu\text{m}$ まで到達し、これまでの最長値と比べて約3.8倍の長さに相当します。さらに2種類の重合法を組み合わせることで、主鎖の長さは維持しつつ4種類の側鎖を持つボトルブラシポリマーを作り分けることにも成功しました。



4. 今回開発したモノマーは、長さや直径サイズや化学的性質の制御された様々なボトルブラシポリマーの合成を可能にします。ボトルブラシポリマーは、表面にコーティングすることで低摩擦面を実現し、例えば機械可動部の摩擦によるエネルギー消費の削減に繋がると期待されています。今後、このボトルブラシポリマーの長さを生かして、柔軟性と低摩擦性を兼ね備えた材料の開発を目指します。

5. 本研究は、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の山内祥弘 独立研究者と理化学研究所 創発物性科学研究センターの石田康博 チームリーダーらの研究チームによって行われました。また、本研究は主に、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 B (20H02454)、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 B (20H02791)、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST (JPMJCR17N1)、公益財団法人 泉科学技術振興財団 (2018-J-115)、公益財団法人 池谷科学技術振興財団 (0321143-A)、公益財団法人 松籟科学技術振興財団の一環として行われました。

6. 本研究成果は、Angewandte Chemie International Edition 誌の2020年11月30日にオンライン掲載されました。また、本研究成果は、同誌の Hot paper として選出されました。

研究の背景

カーボンナノチューブ、無機ナノワイヤー、生体高分子ナノ結晶、糸状ウイルス、超分子集合体などに代表されるように、1次元ナノ材料は様々な分野で注目されています。しかしながら、これまで広範な研究が行われてきたにも関わらず、サイズ分布制御、化学的性質の調整性、合成コストの軽減、安定性の向上など1次元ナノ材料合成上の課題が残されています。一方で、ボトルブラシポリマーは、1本の主鎖と複数の側鎖からなる新しい高分子です。主鎖と側鎖をリビング重合で合成すれば、ボトルブラシポリマーの長さや直径は小さなサイズ分布で調整可能となります。さらに、ポリマーの化学組成も、側鎖モノマーの選択によって設計することが可能となり、上記の課題を解決する1次元ナノ材料となり得ます。しかしながら、これまでのボトルブラシポリマーの合成法では伸長可能な長さに限界があり、数 μm 長を実現することは極めて困難でした。

研究内容と成果

今回、本研究グループは側鎖構築用の原子移動ラジカル重合開始点と主鎖構築用の開環メタセシス重合の2種類の重合が可能なモノマーを利用して、史上最長(=7 μm , 過去比3.8倍)のボトルブラシポリマーを合成することに成功しました。上記の2種類の重合法は反応性が異なるため、主鎖と側鎖の長さをそれぞれ独立に制御することが可能です。我々は、最初に主鎖を構築し、続いて主鎖から側鎖を導入するGrafting-from法と呼ばれる方法でボトルブラシポリマーを合成しました。

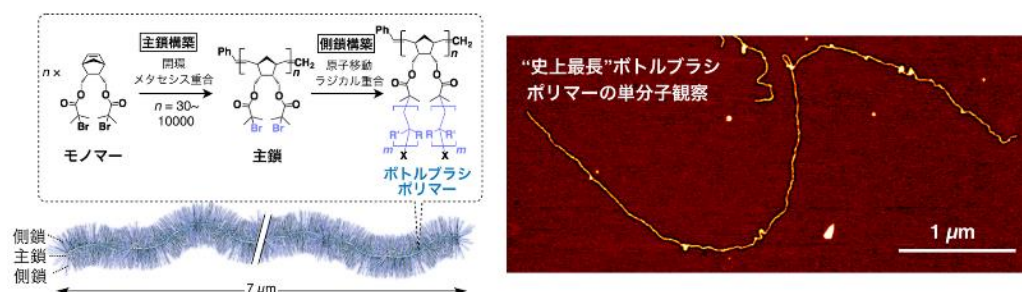


図1 ボトルブラシポリマーの合成法と史上最長ボトルブラシポリマーの原子間力顕微鏡像

合成の鍵となるのは、ノルボルネン誘導体であるモノマーが高い開環メタセシス重合活性を示すことにあります。主鎖の長さは、モノマーとルテニウム錯体(第3世代 Grubbs 触媒)の混合比によって決定されます。ノルボルネン骨格に直接連結されたカルボニル基は、開環メタセシス重合の開始錯体のルテニウムに配位し、反応速度を低下させることが知られていましたが、本系はその間にスペーサーを導入して原子移動ラジカル重合開始ユニットを導入するという工夫により、15分という短時間で主鎖となる高分子の鎖長がマイクロメートル長まで成長するポリノルボルネン誘導体の合成を可能にしました。

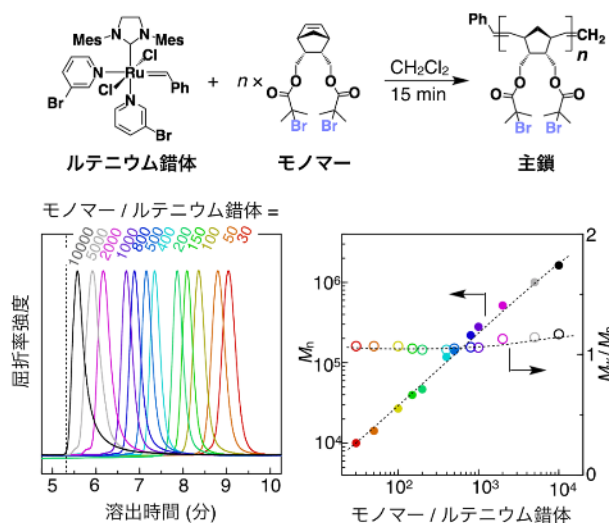


図2 ボトルブラシポリマー主鎖の合成とそのサイズ除去クロマトグラフィーの分析

また一般に、マイクロメートル長の高分子を合成することが困難な理由の一つとして、重合中に高分子鎖の成長末端が失活し、伸長反応が停止してしまうという問題があります。そこで、我々はこのモノマーの単結晶を利用するという工夫を行いました。この単結晶は、X線構造解析の結果、溶媒などを全く含まないモノマーのみが密に充填した構造を形成しています。これをそのまま反応系に適用し、不純物の混入が極めて少ない高純度重合環境を設定することで、サイズ分布の小さいマイクロメートル長の高分子を得ることができました。また、この結晶は、室温大気下で長期間ストックすることが可能であり、重合直前に特別な精製をする必要なく利用することができるという特徴もあります。

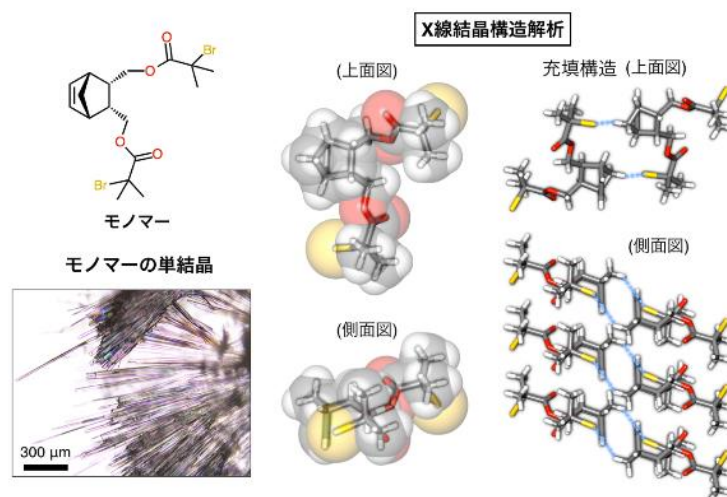


図3 モノマーの単結晶と X 線結晶構造解析

この高分子の原子移動ラジカル重合開始点から様々な側鎖を導入することで、長さ・直径の制御、化学的性質の調整性を兼備するボトルブラシポリマーを合成することが可能となります。本成果では、ポリスチレン、ポリ(アクリル酸 *n*-ブチル)、ポリ(メタクリル酸 *t*-ブチル)、ポリ(メタクリル酸ジメチルアミノエチル)が側鎖として伸長可能なことを示しました。得られたボトルブラシポリマーは、核磁気共鳴分光法、サイズ除去クロマトグラフィー、そして原子間力顕微鏡による直接観察によって構造の形成を確認しました。

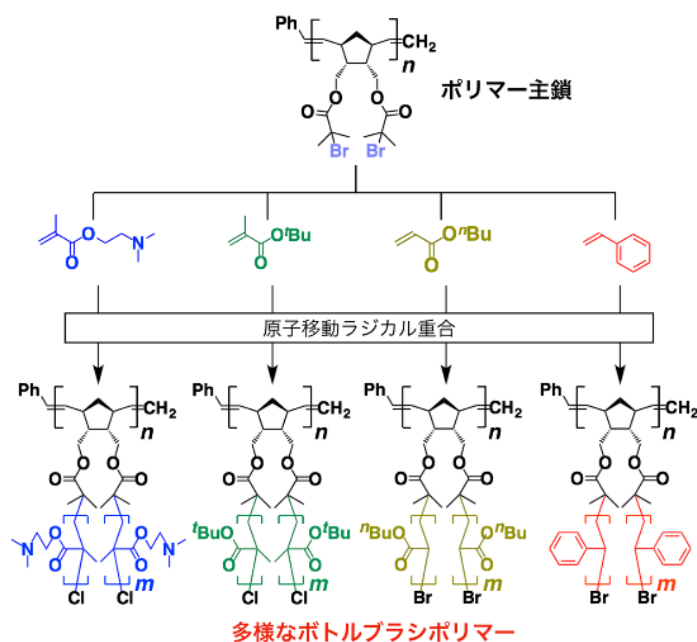


図4 ポリマー主鎖から様々なモノマーを原子移動ラジカル重合し、多様な化学的性質のボトルブラシポリマーの合成が可能

今後の展開

ボトルブラシポリマーを表面にコーティングすることができれば低摩擦性・高潤滑性を兼ね備えた表面を実現することが可能になり、機械可動部の摩擦によるエネルギー消費の削減に繋がることが期待されています。また、ボトルブラシポリマーを架橋して3次元網目構造にすれば、物理架橋密度の小さいポリマー材料が無溶媒で実現できるため、溶媒が染み出さない安定かつ柔軟な材料としてソフトコンタクトレンズや人工軟骨への応用が期待されます。

掲載論文

題目：Two-Step Divergent Synthesis of Monodisperse and Ultra-Long Bottlebrush Polymers from an Easily Purifiable ROMP Monomer

著者：山内祥弘 (物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点)
堀本訓子 (理化学研究所 創発物性科学研究センター)
山田邦代 (理化学研究所 創発物性科学研究センター)
松下能孝 (物質・材料研究機構 技術開発・共用部門)
竹内正之 (物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点)
石田康博 (理化学研究所 創発物性科学研究センター)

雑誌：Angewandte Chemie International Edition

掲載日時：2020年11月30日

用語解説

(1) リビング重合

移動・停止反応と呼ばれる副反応を極力抑えた、高分子の長さの分布を制御して合成する方法。

(2) 開環メタセシス重合

リビング重合法の一つであり、二重結合の組み替えを起こしながら進行する反応。環状オレフィンの環ひずみの解放が駆動力。

(3) 原子移動ラジカル重合

リビング重合法の一つであり、遷移金属錯体を触媒、有機ハロゲン化合物を開始剤とするラジカル重合法。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

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 山内祥弘 (やまうちよしひろ)

E-mail: YAMAUCHI.Yoshihiro@nims.go.jp

TEL: 029-859-2196

URL: <https://www.nims.go.jp/macromol/>

国立研究開発法人 理化学研究所 創発物性科学研究センター

チームリーダー 石田康博 (いしだやすひろ)

E-mail: y-ishida@riken.jp

TEL: 048-462-1111 (6351)

URL: <https://cems.riken.jp/jp/laboratory/ebsmrt>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

理化学研究所 広報室 報道担当
E-mail: ex-press@riken.jp