

Fri. Nov 13, 2020

Room E

Polymer, oligomer

[2E04-05] Polymer, oligomer 4

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan University), Toru Wada (Japan Advanced Institute of Science and Technology)
10:00 AM - 11:30 AM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E04] Self-organization considered by the feeling of molecules

- Higher-order structure and characteristic correlation in polymer nanomaterials -

<gdiv></gdiv>

○Masashi Kunitake¹ (1. Kumamoto University, Institute of Industrial Nanomaterials)

10:00 AM - 10:45 AM

[2E05] Possibility of high performance material made from cellulose nanofibers

○Hiroshi Okumura¹ (1. Risho Kogyo Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:30 AM

Room B

Polymer, oligomer

[2B11-13] Polymer, oligomer 3

Chair: Hideki Kurokawa (Saitama University)
1:15 PM - 2:00 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[2B11] Synthesis and properties of star polymers with norbornene- α -olefin gradient copolymer arms using *ansa*-fluorenylamidodimethyltitanium- $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ catalyst system

○Haobo Yuan¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

1:15 PM - 1:30 PM

[2B12] Synthesis and properties of poly(norbornene-co-polybutadiene macromonomer)

○Yui Kushima¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

1:30 PM - 1:45 PM

[2B13] Synthesis of bio-based long-chain polyesters by tandem acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization

○Mika Kojima², Permpoom Chaijaroen¹, Yuichi Matsumoto¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Dept. of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan

University, 2. Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University)

1:45 PM - 2:00 PM

Polymer, oligomer

[2E04-05] Polymer, oligomer 4

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan University), Toru Wada (Japan Advanced Institute of Science and Technology)

Fri. Nov 13, 2020 10:00 AM - 11:30 AM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E04] Self-organization considered by the feeling of molecules

- Higher-order structure and characteristic correlation in polymer nanomaterials -

○Masashi Kunitake¹ (1. Kumamoto University, Institute of Industrial Nanomaterials)

10:00 AM - 10:45 AM

[2E05] Possibility of high performance material made from cellulose nanofibers

○Hiroshi Okumura¹ (1. Risho Kogyo Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:30 AM

分子の気持ちで考える自己組織化 ―高分子ナノ材料における高次構造と特性相関―

熊本大学 産業ナノマテリアル研究所 教授 國武 雅司

kunitake@kumamoto-u.ac.jp

機能材料の開発において、その材料の構造をいかに制御して望む機能を発揮させるかが重要であることは言うまでもない。精緻な構造の形成を目指すためのアプローチとして、「自己組織化」というキーワードが注目を集めている。本講演では、高分子ナノ材料における高次構造の自己組織的制御に関する最近の高分子研究のトピックを紹介する。

1) 二次元的規則性を有する高分子

界面を重合や高分子反応の反応場として利用することで、一般的な高分子鎖のイメージから逸脱したユニークな構造を持った高分子材料を構築することが可能になってきた。空間的に高度な規則性を有する結晶性材料は、合成高分子の世界とはかけ離れた無機材料の領域として認識されていたが、グラフェンなどの二次元ナノシートや配位結合性金属-有機構造体(MOF、PCP)および共有結合性有機構造体(COF)など、結晶に近い二・三次元的規則構造を有する材料など、有機・無機の枠組みを超えた材料

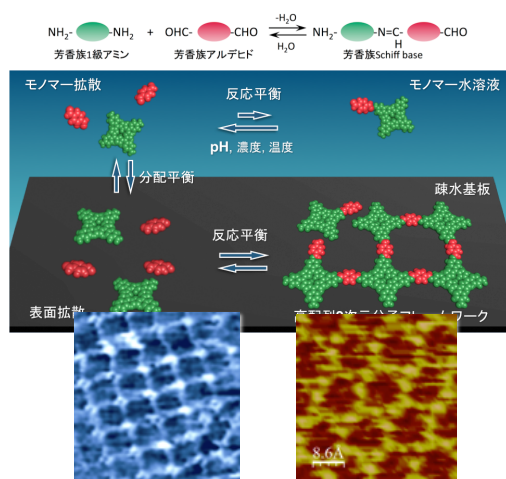


図1 界面選択的二次元分子カップリング反応

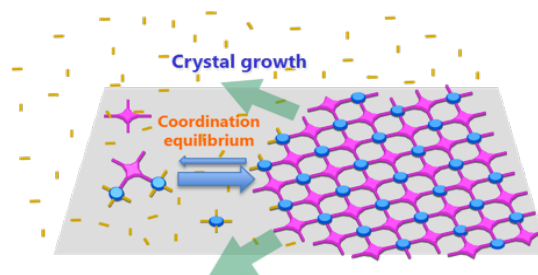


図2 界面再結晶化によるMOFナノシートの構築

が高分子材料分野でも注目され始めている。溶液中から分配されたビルディングブロック分子間のカップリング反応を界面で選択的に誘起することで、二次元的ないしは三次元的ナノ規則構造を持つ元素ブロックポリマーの自己組織的構築(図1)や、固体表面での配位子交換反応の促進による二次元MOFシートの構築(図2)に成功している。

2) 液液界面反応によるヤヌスナノフィルム

反応選択性が極めて高く、目的の部位どうしを効率よくつなげることが出来るクリック反応は、高分子合成においても構造の多様性・制御性を広げるツールとして幅広く利用されている。副生成物を産まず、穏やかな条件で確実に反応を起こさせることのできるクリック反応は、ブロックポリマーやグラフトポリマーの合成だけでなく、理想的な高分子間架橋反応としてハイドロゲル、オルガノゲルなどネットワークポリマーの作製にも利用されている。高分子合成に用いられるクリック反応の多くは均一系反応場で用いられることが多いが、液液(油水)界面を跨いだ高分子間のクリック反応も可能であることを見出した。液液界面でのみ選択的に起こるクリック反応を利用した高分

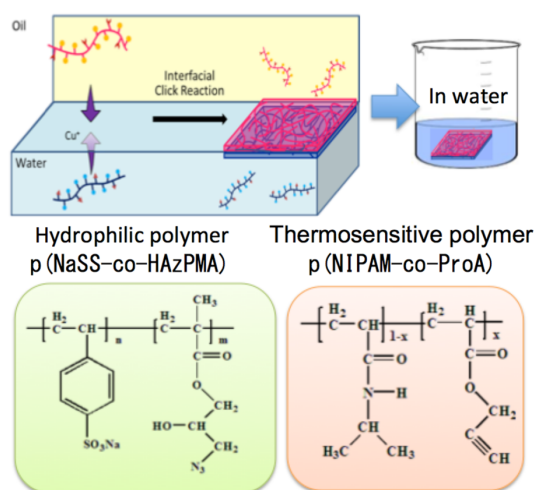


図3 液液界面クリック反応によるヤヌスナノシートの合成

子間架橋反応により、ユニークな高分子ナノフィルムを作成することができる。アジド基とアルキン基間の付加環化によるクリック反応は、銅触媒が存在しないと反応が著しく遅い。アルキン基、アジド基、銅触媒を、水相と油相に振り分けることで3要素が会う場所を界面に限定して高分子間架橋させることで、液液界面に架橋ナノフィルムを形成することができる。特に、水溶性ポリマーと油溶性ポリマーのように極端に性質の異なるポリマー同士を張り合わせたヤヌス（ヘテロ）型のナノ膜の作成も可能となった。静置した巨視的液液界面だけでなく、液滴状態の液液界面で界面クリック反応を行うことで、バルーンや複合ゲルなど巨視的な形態の制御も可能である。

3) ネックレス型無機ポリマー

かご型シルセスキオキサン(POSS)を有する主鎖型ポリマーとして、2官能性POSSを柔軟なジメチルシロキサン鎖(DMS)でつないだネックレス型POSS-DMS交互ポリマー(無機高分子)を系統的に開発している。階層的構造制御として、封止部位の化学構造、POSS間のシロキサン鎖の平均鎖長、鎖長アレンジメント、平均分子量・分子量分布など、ネックレス型ポリマーの一次構造を系統的に変化させた一群のポリマ

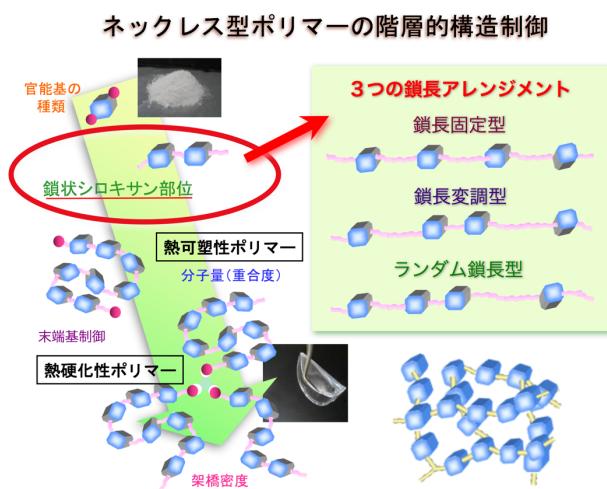


図4 ネックレス型 POSS-DMS ポリマーにおける階層的構造制御

ーを合成し、高分子の一次構造と高分子特性の相関性を明らかにしてきた。さらに末端を選択的に架橋することで、一次構造の特性を保持したまま、熱硬化型ポリマーとしてネットワークポリマー化することで架橋を含めた高次構造の精密制御も可能となる。

基本的に POSS かご間の DMS 鎖の長さを制御することで、ガラス転移温度などの特性を合成的に自由に調整する事が可能であり、ゴムとプラスチックの中間の性質を持った材料を設計できる。ネックレス構造に由来するユニークな特性として、このネックレス型ポリマーがファンデルワールス力に基づく強靱なホットメルト接着性を示すことなどを見出している。

自発的に生まれる構造を生み出す駆動力を熱力学的視点と速度論的視点の両面から自己組織化現象として理解し、構造と物性の相関性を解明することで、新しい高分子の世界が生まれることが期待される。

参考文献

1. M. Kunitake & S. Uemura, **Chem. Lett. Highlight review** 49, 565-573 (2020).
2. 國武雅司, ネックレス型ポリマーにおける高分子構造のデザイン「元素ブロック高分子-有機・無機ハイブリッド材料の新概念」、シーエムシー出版(2015)

セルロースナノファイバーのみで作る高機能材料の可能性

利昌工業株式会社 開発本部 先進材料開発室 奥村 浩史

1. はじめに

セルロースナノファイバー（CNF）は、日本初の革新的素材として近年注目を集めており、繊維単独での力学特性が極めて良好との研究結果に基づき、樹脂強化の充てん材への検討が広範に進められている。樹脂への添加以外にも CNF を添加した分散系の特異な粘性挙動を活かしたり、CNF の表面を化学的に修飾して機能を付与したりと、機能面での活用も盛んに検討されている。詳細は各機関の研究報告や報道が日々行われているので本稿では割愛する。

一方、木材を起源とした CNF のみの成形体が高い弾性率（16GPa）かつ高い強度（250MPa）を示すことを、京都大学の矢野先生が報告している¹⁾。これにより、CNF の新たな材料利用の可能性が示唆されることになった。弊社では、この CNF のみの成形体に着目し、CNF を主成分とした全く新しい材料の検討を 2015 年から始め、CNF のみからなる板材や 3 次元成形体の工業的な製法を開発することができた。

本報告では、CNF のみからなる成形体（以下、100%-CNF 成形体）の開発事例と、2016 年度から 2019 年度に実施された環境省の実証事業である「NCV プロジェクト²⁾」の一部の成果について紹介させていただく。

2. 100%-CNF 成形体について

木質由来の CNF は、パルプを原料として機械的に繊維をほぐして作ることができる。他に化学処理で解繊している CNF もあるが、材料への利用の観点から弊社は機械的に解繊した CNF を主に使用している（図 1）。これは、CNF の固形分は 10%で残りの 90%が水であり、いわゆるスラリー状態となっている。100%-CNF 成形体は、このスラリーから水を除去するだけで得られるが、乾固した CNF は可塑性を示さないため、所望の形状に成形することは

極めて困難である。したがって所望の形状に成形するためには、スラリーの状態で作成し、その形状を保持したまま脱水する必要がある。

100%-CNF 成形板は、スラリーを前処理し、特殊な条件下で加熱加圧して成形できる。この CNF 板の力学物性は、その組成のため湿度の影響こそ受けるが、11~17GPa のヤング率と 200~300MPa の曲げ強度を有する。また、密度は 1.4~1.5g/cm³であり、セルロースの真比重に近い。

さらに、ある程度の 3 次元形状の 100%-CNF 成形体を作製することもできる。この 3 次元で CNF を成形する技術を応用し、2016 年度から始まった環境省の NCV プロジェクトに参画して、CNF 素材の自動車部材への応用の可能性について 100%-CNF 成形体の実証・評価を行った。

3. NCV プロジェクトでの 100%-CNF 成形体

100%-CNF の 3 次元成形体は、あらかじめ成形した板を塑性加工して得ることはできず、所望する形状の型を用いて成形する必要がある。この技術を応用し、2018 年度にはトランクカバーを成形した。この成形体は鋼材と剛性を等価するように設計しても鋼材よりも軽量にすることができた。

しかし、材料の物性と要求特性を見直すことで、剛性と軽量化を両立することができるハニカムサンドイッチ構造に着目し、2019 年度には CNF を表裏スキン層に用いた CNF ハニカムサンドイッチ構造のボンネットを作製し、コンセプトカーに実装した。（図 2, 3）。この CNF 製ハニカムボンネットは、剛性も十分にあり、鋼材の場合と比べて約 80%もの軽量化を達成した。

¹⁾ *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 1635

²⁾ 環境省 CNF 性能評価モデル事業
「Nano Cellulose Vehicle Project」

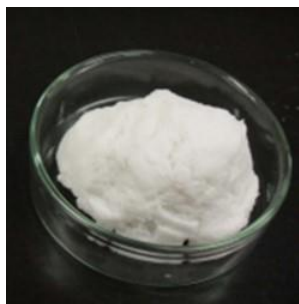


図 1 CNF スラリー

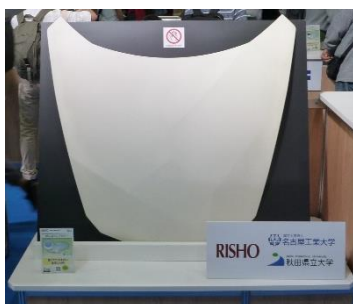


図 2 CNF ハニカムボンネット



図 3 NCV コンセプトカー

Polymer, oligomer

[2B11-13] Polymer, oligomer 3

Chair: Hideki Kurokawa (Saitama University)

Fri. Nov 13, 2020 1:15 PM - 2:00 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[2B11] Synthesis and properties of star polymers with norbornene- α -olefin gradient copolymer arms using *ansa*-fluorenylamidodimethyltitanium- $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ catalyst system

○Haobo Yuan¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

1:15 PM - 1:30 PM

[2B12] Synthesis and properties of poly(norbornene-*co*-polybutadiene macromonomer)

○Yui Kushima¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

1:30 PM - 1:45 PM

[2B13] Synthesis of bio-based long-chain polyesters by tandem acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization

○Mika Kojima², Permpoom Chaijaroen¹, Yuichi Matsumoto¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Dept. of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University)

1:45 PM - 2:00 PM

Synthesis and Properties of Star Polymers with Norbornene/ α -olefins Gradient Copolymer Arms Using *ansa*-Fluorenylamidodimethyltitanium- $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ Catalyst System

(Hiroshima University) ○Haobo Yuan, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama,
Takeshi Shiono

1. Introduction

We have achieved the rapid *pseudo*-living copolymerizations of norbornene (NB) and α -olefins by using *ansa*-fluorenylamidodimethyltitanium (**1**) activated by $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ with 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol (BHT)-treated tri-*n*-octylaluminum (Oct_3Al /BHT) as a scavenger¹. The strains at break of the obtained copolymers were improved by changing α -olefins and NB contents. We also conducted norbornadiene (NBD) polymerization by the same catalyst system and obtained soluble polymers in high conversions over 80 %. The GPC curves of the obtained PNBD showed a shoulder in the high molecular-weight region, indicating the polymerization of the incorporated NBD units.

In this report, taking the advantage of the rapid *pseudo*-living nature of **1**- $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{Oct}_3\text{Al}$ /BHT, star polymers with NB/O gradient copolymer arms were synthesized by an “arm-first strategy”, that is, the addition of NBD and ethylene (E) or dodecadiene (DoD) after the NB/O copolymerization had reached a full conversion.

2. Experimental

All operations were performed using the same techniques reported before. Oct_3Al was mixed with two equivalents of BHT to make Oct_3Al /BHT

toluene solution. The polymer films were made using a melt-pressing procedure at 210 °C.

3. Results and Discussion

When NBD or 1,7-octadiene (OD) was added after NB/O copolymerization, the GPC curves of the obtained copolymers almost unchanged, indicating that no star polymer was formed. (Fig.1) However, when NBD was added with E, polymers with molecular weights 5–6 times that of the prepolymer were obtained, which indicated the formation of star polymers. When DoD was added instead of NBD/E, the molecular weight of the star polymer further increased to 13–16 times of that of the prepolymer, indicating the number of the arms could be controlled by the kind of the monomer added after the NB/O copolymerization. However, the peaks corresponding to the prepolymer were still remained in the GPC curves in both cases although their intensities were smaller than those of the star polymers. (Fig. 2)

The thermal and mechanical properties of the star polymers will be discussed in the presentation.

(1)Yuan, H; Kita, T.; Kim, H.; Tanaka, R.; Cai, Z.; Nakayama, Y.; Shiono, T., *Macromolecules* **2020**, 53, 4323-4329.

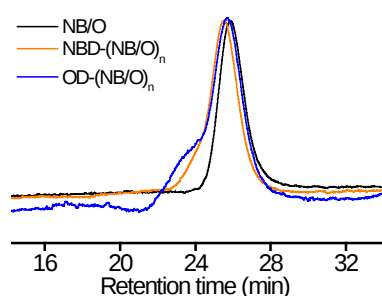


Fig. 1 GPC curves of NB/O prepolymer and polymers obtained by adding NBD or OD after NB/O copolymerization.

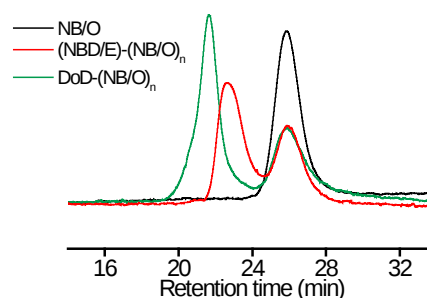


Fig.2 GPC curves of NB/O prepolymer and polymers obtained by adding NBD/E or DoD after NB/O copolymerization.

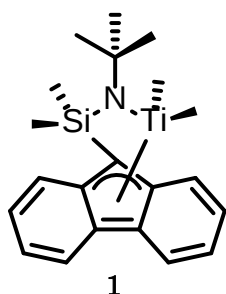
ポリ（ノルボルネン-*co*-ポリブタジエンマクロモノマー） の合成とその性質

（広大院工）○串間 由依・田中 亮・中山 祐正・塩野 毅

1. 緒言

環状オレフィンであるノルボルネン（NB）とエチレンとの共重合体（Cyclic Olefin Copolymer, COC）は、炭素と水素のみから構成される高ガラス転移温度（ T_g ）を有する非晶性ポリマーであり、吸湿性が低く、また高透明性、低複屈折であることから、新規光学材料として用いられている。しかし、脆いという問題点がある。

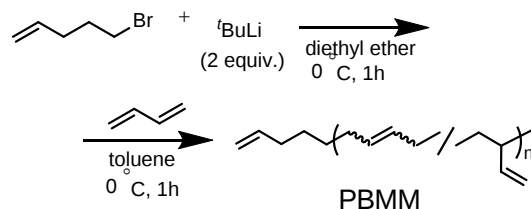
当研究室では[t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂ (**1**) をメチルアルミノキサン(MAO)や Ph₃CB(C₆F₅)₄ で活性化した系により NB と α -オレフィンから高分子量の新規 COC が合成できることを報告した¹⁾。また、ポリエチレンマクロモノ



マー (PEMM) をコモノマーに用いることによりポリノルボルネン-*graft*-ポリエチレンを合成し、熔融成形フィルムの物性を評価した²⁾。しかし未反応 PEMM や PEMM に混在する両末端がメチル基のポリエチレンが残存し、グラフトポリマーのみの物性の評価は困難であった。本研究では、ポリブタジエンマクロモノマー (PBMM) を合成し、本触媒系を用いて NB とのグラフトポリマーを合成し、グラフト鎖の構造が物性に与える影響を評価した。

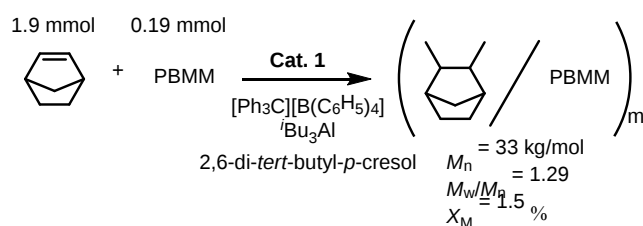
2. 結果および考察

まず、5-ブromo-1-ペンテンのリチオ化により開始剤を合成し、1,3-ブタジエンのアニオン重合を行うことにより PBMM を合成した (Scheme 1)。GPC 測定により求めたポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) は 1450 g/mol で分子量分布は 1.11 であった。¹H NMR により求めた PBMM の数平均分子量は 1030 g/mol, 1,4-付加と 1,2-付加の比は 38:62 であった。



Scheme 1. Synthesis of PBMM

錯体 **1** を用いて PBMM と NB を共重合することにより、ポリノルボルネン-*graft*-ポリブタジエンを合成した (Scheme 2)。



Scheme 2. Copolymerization of NB and PBMM

得られたポリマーと PBMM の GPC 曲線を Figure 1 に示す。生成物に由来する高分子量側のピークは単分散であることから共重合はリビング的に進行したことを示唆している。GPC 曲線より未反応の PBMM 混入が確認されたが、¹H NMR の積分強度比から共重合体中に導入された PBMM は 1.5 mol% と求められた。

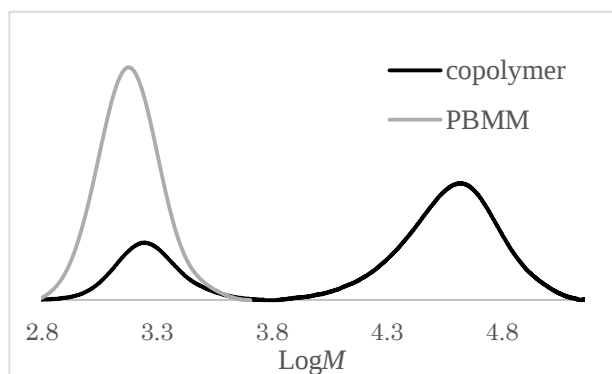


Figure 1. GPC curve of copolymer and PBMM

<参考文献>

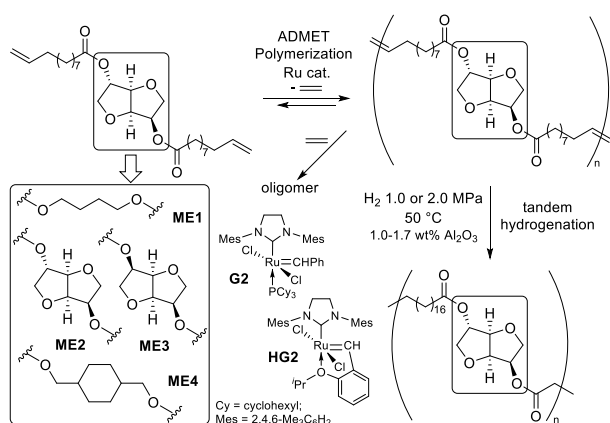
- 1) T. Shiono *et al.*, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8292
- 2) 串間由依 他, **2019**, *68*, 1Pc005

非環式ジエンメタセシス重合による バイオベースポリマーの合成と特性解析

(都立大院理) ○小嶋 美華・Chaijaroen Permpoom・松本 佑一・野村 琴広

1. 緒言

天然に豊富に存在する非可食の植物資源（植物油）からリサイクル可能な生分解性の高分子機能材料の創製は、従来の化石燃料から誘導される化学品合成の代替となる重要な基礎技術と認識されている。本発表では、植物油（不飽和脂肪酸）と糖化合物から誘導されるジエステル部位を中心に有する対称型の各種 α,ω -ジエンを合成し、Ru-カルベン触媒を用いる非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合^{1,2)}による高分子量ポリマーの合成とつづく one-pot (tandem) 水素化やエチレンとの解重合を検討したので、その結果を紹介する (Scheme 1)³⁾。



Scheme 1

2. 実験

実験操作は、窒素雰囲気下グローブボックス中あるいは真空ガス置換設備を用いて行った。得られたポリマーは NMR による同定及び GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

3. 結果および考察

Scheme 1 に示す中心部位の異なる 4 種類の α,ω -ジエン (ME1-ME4) を合成・同定し、Ru 触媒 (G2, HG2) を用いる ADMET 重合により、単峰性の分子量分布を有する比較的高分子量の各種ポリマー (PE1-PE4) を得た (Table 1)³⁾。得られたポリマーの ¹H, ¹³C-NMR スペクトルでは、反応前後で末端オレフィンに相当するシグナルが内部オレフィンに変化するのみで、重合のみが進行することを確認した。このポリマーを単離することなく、少量の Al₂O₃ を添加して 50 °C で水素化することで、内部オレフィンが水素化された各

種飽和ポリエステル (HPE1-HPE4) が得られた。この反応前後ではポリマーの構造や分子量・分子量分布に大きな変化は見られず、NMR スペクトルによるオレフィン部位の水素の消失とポリマーの融点の上昇が観察された。水素化は Al₂O₃ の非存在下では進行せず、one-pot で従来より温和な条件下での飽和ポリマーの合成が可能となった。また、重合後に得られたポリマーをエチレンと反応させることで、解重合が進行した³⁾。

この種のポリマーは酸との反応でエステル結合が解離可能で⁴⁾、温和な条件下での生分解性機能を有するバイオベースポリエステル (one-pot) 合成、回収・リサイクル、解重合・分解可能なプロセスを構築できる可能性が強く示唆された。

さらに、同様の条件下、 α,ω -ジエン (ME1, ME2) と 1,9-decadiene などとの共重合及び水素化を検討した。発表では、結果の詳細を報告予定である。

Table 1. Synthesis of PE1-PE4, HPE1-HPE4.^a

monomer (mmol)	cat.	PE (ADMET) M_n^b	M_w/M_n^b	HPE (after H ₂) ^c M_n^b	M_w/M_n^b
ME1 (0.71)	HG2	12800	1.41	13800	1.45
ME1 (2.36)	HG2	16400	1.51	16600	1.48
ME2 (0.65)	HG2	14000	1.42	15900	1.44
ME2 (0.65)	G2	11900	1.38	13100	1.28
ME2 (2.08)	HG2	13700	1.48	15800	1.53
ME3 (0.65)	HG2	10200	1.38	11100	1.39
ME3 (2.08)	HG2	10900	1.46	11000	1.53
ME4 (2.09)	HG2	8600	1.48	9200	1.51

^aConditions: Ru cat. 2.0 mol%, monomer 300 or 1000 mg in CHCl₃ 0.14 mL or 0.34 mL, 50 °C. polymerization 24 h, and hydrogenation (1.0 MPa) 3 h after addition of Al₂O₃. ^bGPC data in THF vs polystyrene standards. ^cAfter hydrogenation.

References

- 1) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Tetrahedron (report)*, **74**, 619-643 (2018).
- 2) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura, *RSC Adv.*, **9**, 10245-10252 (2019).
- 3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M. M. Abdellatif, *ACS Omega*, **5**, 18301-18312 (2020).
- 4) P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1664-1665 (2009).