

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－フランス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「配列制御高分子による革新材料の創出」
 2. 研究期間：2015年11月～2019年3月
 3. 主な参加研究者名：大内 誠，西森 加奈，亀谷 優樹，François Tournilhac, Baker Benjamin, Cazares-Cortes Esther, Bogdan Tarus
- 日本側チーム

| | 氏名 | 役職 | 所属 | 研究分担 |
|---------------|-------|------|------|-------------|
| 研究代表者 | 大内 誠 | 教授 | 京都大学 | 研究総括 |
| 研究参加者 | 西森 加奈 | D3学生 | 京都大学 | 交互配列ゲルの開発 |
| 研究参加者 | 亀谷 優樹 | D2学生 | 京都大学 | 交互配列共重合体の合成 |
| 研究期間中の全参加研究者数 | | | 3名 | |

相手側チーム

| | 氏名 | 役職 | 所属 | 研究分担 |
|---------------|-------------|--------|------------------|------------|
| 研究代表者 | フランソワターニック | ディレクター | パリ市立工業物理化学高等専門大学 | 研究総括 |
| 研究参加者 | ベーカーベンジャミン | ポスドク | パリ市立工業物理化学高等専門大学 | 交互配列機能の解明 |
| 研究参加者 | カザレスコルツエステル | ポスドク | パリ市立工業物理化学高等専門大学 | 交互配列機能の解明 |
| 研究参加者 | ボグダントラス | 研究員 | ESPCI, Paris | 交互配列高分子の計算 |
| 研究期間中の全参加研究者数 | | | 4名 | |

4. 共同研究の概要

メタクリル酸と 2-ヒドロキシエチルアクリレート of 交互共重合体が示す温度応答性挙動を調べた。また、フェノール基およびアルキル基が交互に配列されたポリマーが物理ゲルを与えることを見出し、その構造やメカニズムを解明した。さらに、アクリルアミドのみからなる交互配列ポリマーが配列特異的に液晶を形成することを見出した。

5. 共同研究の成果

5-1 共同研究の学術成果

物理ゲルをまとめた共著論文 1 報が論文として受理され、メタクリル酸の感温性挙動をまとめた論文が審査中である。その他、配列特異的な液晶挙動をまとめた論文は投稿準備が完了しており、感温性の機構を計算で調べた論文は原稿が概ね完成している。

5-2 国際連携による相乗効果

研究のみならず、両グループが人の交流を通して明らかに活性化された。高分子合成を専門とする京都グループは、ESPCI グループの物性を研究することができ、またその逆も可能であった。相手国の他の研究機関を訪問する機会も増え、国際的な研究ネットワークが拡大した。

5－3 共同研究成果から期待される波及効果

高分子合成研究が活発な日本と、高分子物性研究が活発なフランスの共同研究によって、配列が高分子の材料開発で重要であることを明らかにした。これにより両国の高分子共同研究がさらに活性化すると期待される。

以上

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – France Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project Title : 「Sequence Materials」
2. Project Period : November, 2015 ~ March, 2019
3. Main Participants : Makoto Ouchi, Kana Nishimori, Yuki Kametani, François Tournilhac, Baker Benjamin, Cazares-Cortes Esther, Bogdan Tarus

Japan-side

| | Name | Title | Affiliation | Role |
|---|----------------|-----------|------------------|-------------------------------------|
| PI | Makoto Ouchi | Professor | Kyoto University | Research Director |
| Collaborator | Kana Nishimori | Student | Kyoto University | Sequence Gel Materials |
| Collaborator | Yuki Kametani | Student | Kyoto University | Syntheses of Alternating Copolymers |
| Total number of participating researchers in the project: | | | | 3 |

France-side

| | Name | Title | Affiliation | Role |
|---|-----------------------|------------|--------------|--|
| PI | François Tournilhac | Directeur | ESPCI, Paris | Research Director |
| Collaborator | Baker Benjamin | Posdoc | ESPCI, Paris | Sequence-Oriented Properties |
| Collaborator | Cazares-Cortes Esther | Posdoc | ESPCI, Paris | Sequence-Oriented Properties |
| Collaborator | Bogdan Tarus | Researcher | ESPCI, Paris | Simulation of Sequence-Controlled Polymers |
| Total number of participating researchers in the project: | | | | 4 |

4. Scope of the joint project

The thermal responsive behavior of alternating copolymer consisting of methacrylic acid and 2-hydroxyethyl acrylate was investigated. We also found that polymers in which phenol pendant and long alkyl chain are alternately arranged gave physical gels, and revealed the structures and mechanisms. Furthermore, it has been found that an alternating arrangement polymer consisting only of acrylamide forms a liquid crystal in an arrangement specific manner.

5. Outcomes of the joint project

5 – 1 Intellectual Merit

One joint paper on the physical gel with sequence-controlled polymers written by the two PIs as the corresponding authors has been accepted. Another paper showing the thermal response behavior of poly(methacrylic acid) is now under review (almost accepted). In addition, we finished writing a manuscript on sequence-specific liquid crystal behavior and soon submit it. One more manuscript about the simulation of thermal responsive behaviors of sequence-controlled polymers was almost finished.

5 – 2 Synergy from the Collaboration

Members of the two groups as well as the research were activated through human exchange in this project. The Kyoto group specializing polymer synthesis can study physical properties from the ESPCI group and vice versa. The chance to visit other institutes in the partner country was increased, and thus the international network was expanded.

5 – 3 Potential Impacts on Society

We have showed an importance of the collaboration research between Japan active for polymer synthesis and France active for polymer physical property toward development of advanced polymer materials. It is expected that the collaboration between the two countries is further stimulated in future.

共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文（相手側研究チームとの共著論文）

*査読有り

1. Kana Nishimori, Esther Cazares-Cortes, Jean-Michel Guigner, Francois Tournilhac, and Makoto Ouchi, Physical Gelation of AB-Alternating Copolymers Made of Vinyl Phenol and Maleimide Units: Cooperation between Precisely Incorporated Phenol and Long Alkyl Pendant Groups. *Polymer Chemistry*, 2019, 10, 2327 - 2336.

*原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）

1. Kana Nishimori, Makoto Ouchi, and Mitsuo Sawamoto, Sequence Analysis for Alternating Copolymers by MALDI-TOF-MS: Importance of Initiator Selectivity for Comonomer Pair, *Macromolecular Rapid Communications* 37, 17, 1414-1420, 2016
2. Dongyoung Oh, Makoto Ouchi, Tomoya Nakanishi, Hiroto Ono, and Mitsuo Sawamoto, Iterative Radical Addition with a Special Monomer Carrying Bulky and Convertible Pendant: A New Concept toward Controlling the Sequence for Vinyl Polymers, *ACS Macro Letters*, 5, 6, 745-749 2016.
3. Makoto Ouchi, Marina Nakano, Tomoya Nakanishi, Mitsuo Sawamoto, Alternating Sequence Control for Carboxylic Acid and Hydroxy Pendant Groups by Controlled Radical Cyclopolymerization of a Divinyl Monomer Carrying a Cleavable Spacer. *Angew Chem Int Edit.* 2016, 55 (47), 14584-14589.
4. Yuki Kametani, Marina Nakano, Taizo Yamamoto, Makoto Ouchi, and Mitsuo Sawamoto, Cyclopolymerization of Cleavable Acrylate-Vinyl Ether Divinyl Monomer via Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Copolymer beyond Reactivity Ratio, *ACS Macro Lett.* 2017, 6, 754-757.
5. Yuki Kametani, Mitsuo Sawamoto, and Makoto Ouchi, Control of the Alternating Sequence for N-Isopropylacrylamide (NIPAM) and Methacrylic Acid Units in a Copolymer by Cyclopolymerization and Transformation of the Cyclopendant Group. *Angew Chem Int Edit* 2018, 57, 10905-10909.
6. Kana Nishimori, Mitsuo Sawamoto, and Makoto Ouchi, Design of maleimide monomer for higher level of alternating sequence in radical copolymerization with styrene. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2019, 57, 367-375.

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著のみ）（総説、書籍など）

無し

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）

無し

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：1 件（招待講演：0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：24 件（招待講演：15 件）

＊ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：1 件

＊ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：16 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. 高分子セミナー，主催者：大内誠（京大），京都大学桂キャンパス、京都、日本，2016 年 1 月 28 日，参加人数 25 名程
2. Polymer Seminar，主催者：Francois Tournilhac（ESPCI），ESPCI、パリ、フランス，2017 年 1 月 27 日，参加人数 20 名程
3. 高分子セミナー，主催者：大内誠（京大），京都大学桂キャンパス、京都、日本，2017 年 10 月 30 日，参加人数 25 名程
4. Polymer Seminar，主催者：Francois Tournilhac（ESPCI），ESPCI、パリ、フランス，2018 年 9 月 28 日，参加人数 25 名程

4. 研究交流の実績

【合同ミーティング】

- ・2015 年 12 月 25 日：キックオフミーティングの準備、京都大学、京都、日本
- ・2016 年 1 月 28 日：定例ミーティング①、京都大学、京都、日本
- ・2016 年 1 月 30 日：キックオフミーティング、JST、東京、日本
- ・2016 年 10 月 8 日：定例ミーティング②、サンプルやりとり、京都大学、京都、日本
- ・2017 年 1 月 27 日：定例ミーティング③、サンプルやりとり、ESPCI、パリ、フランス
- ・2017 年 10 月 30 日：定例ミーティング④、サンプルやりとり、京都大学、京都、日本
- ・2017 年 12 月 4 日：定例ミーティング⑤、ESPCI、パリ、フランス
- ・2018 年 4 月 15 日：中間報告会（Skype），定例ミーティング⑥、フロアノポリス、ブラジル
- ・2018 年 9 月 28 日：定例ミーティング⑥、ESPCI、パリ、フランス
- ・2019 年 1 月 18 日：定例ミーティング⑦、サンプルやりとり、ESPCI、パリ、フランス
- ・2019 年 3 月 18 日：最終報告会（3/21）打ち合わせ，定例ミーティング⑧、ESPCI、パリ、フランス

その他，両国のチームメンバーを交えて skype ミーティングを月 1 回開催した。

【学生・研究者の派遣、受入】

- ・2017 年 9 月～12 月：日本から学生 1 名が、3 ヶ月間 ESPCI に留学した。
- ・2018 年 9 月：大内が客員教授として ESPCI に 2 週間滞在
- ・2017 年 1 月：日本から学生 1 名が、2 週間 ESPCI に滞在し，実験を行った。
- ・2019 年 6 月～8 月（予定）：フランスからポスドク 1 名が，2 ヶ月間京大に滞在予定。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

無し

以上