

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350083

研究課題名（和文）可逆反応を利用した多彩な環境性能を持つ高分子材料の創成

研究課題名（英文）Construction of polymers with high environmental performance by using dynamic bonds

研究代表者

吉江 尚子（NAOKO YOSHIE）

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20224678

研究成果の概要（和文）：プレポリマーとリンカーを可逆反応によって結合（重合・架橋）して得られる高分子において、可逆反応により達成される特徴ある機能の発現機構を探求し、高い環境性能を持つ高分子材料を開発した。具体的には、自発的に、あるいは、熱・光の刺激によりクラック修復する材料、ならびに、結晶化と架橋の順序選択により、同一原料（プレポリマーとリンカー）から力学特性（硬質/軟質）の全く異なる材料を与える加工法を開発した。

研究成果の概要（英文）：Polymers with novel environmental functions are developed by using dynamic bonds such as reversible covalent bonds and hydrogen bonds. By coordinating phase transition behavior (crystallization/melt) with reversibility of the dynamic bond, we have developed self-mendable, thermo-mendable, and photo-mendable polymers and polymers with soft-hard conversion properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：リサイクル化学、長寿命材料、可逆反応

1. 研究開始当初の背景

高分子材料による環境負荷低減のために、原料のバイオベース化、リサイクル、環境分解性付与などが幅広く検討されている。しかし、リサイクルに関しては、汎用高分子材料の熔融や解重合がしばしば無秩序な分子鎖切断を伴うために、再生樹脂化が困難であるという現状がある。吉江（本研究の代表者）らは、本研究の開始以前に、分子設計段階からリサイクル性を考慮して新たに材料を開発することにより、この問題を解決できると

考え、易リサイクル性高分子システムを開発した。この高分子は、テレケリックプレポリマーとリンカーを、結合/解離の制御が容易な可逆反応により結合して得たものであった。吉江らはさらに、上記の分子設計を準結晶性プレポリマーに適用した場合に、同一の試料に異なった熱処理を施すことにより、硬質材料/軟質材料の造り分けが可能であることも見出した。

2. 研究の目的

本研究では、上記の成果を発展させ、プレポリマーとリンカーを可逆反応によって結合(重合・架橋)して得られる高分子材料において、可逆反応に特有の多彩な機能(易リサイクル性、硬/軟間の物性変換性、自己修復性など)の発現機構を探求し、高い環境性能を持つ高分子材料を開発した。具体的には次の3点を目的とした。

(1) 硬/軟物性変換性に対するプレポリマー分子量の効果の検討

上記の可逆反応による高分子では、プレポリマーの分子量は架橋点間距離に対応するため、重合生成物の物性に大きく寄与する。そこで、プレポリマー分子量と物性間の関係を系統的に解析し、硬/軟の物性間変換メカニズムを解明すると同時に、同一モノマーから作成できる材料物性の範囲を拡張する。

(2) 自己修復性の検討

上記高分子系において、材料内部の劣化や微小クラックを、自発的に、または加熱により修復する高分子材料を開発すると同時に、その修復メカニズムを明らかにする。

(3) フランとマレイミドのDiels-Alder反応に替わる可逆反応の探索

従前の研究では可逆反応としてフラン/マレイミド間のDiels-Alder反応を利用してきたが、より高い耐熱性を持つ材料を得るために、結合から解離への平衡の逆転がフラン/マレイミド系より高温で起こる可逆反応を探索する。また、光により平衡制御できる可逆反応を検討する。これらにより、重合/解重合、硬/軟間の変換、自己修復を誘引する外部刺激を多様化する。

3. 研究の方法

(以下の項目は、それぞれ目的欄の(1)～(3)に対応する。)

(1) 同一モノマーから合成する分子量が数百～1万程度の末端フラン化プレポリマーとトリスマレイミドリンカーを用いて架橋高分子を調整する。この際、物性を作り分けるために、融点以上の温度で架橋形成後、低温で結晶化した試料と、結晶化に対して架橋反応が遅い温度で調整した試料を用意する。これらの試料の可逆反応性、重合物生成物の物性、及び、物性変換性を評価し、物性造り分けの可能範囲を見極めると共に、硬/軟の物性間変換メカニズムを解明する。

(2) 末端フラン化プレポリマーとトリスマレイミドリンカーから調整する架橋高分子系において、加熱条件下の修復と自発修復の後の力学特性を、破損前の特性と比較するこ

とにより、修復性を定量的に評価し、修復の完全性を高めるための方策を検討する。また、可逆反応部位の直接あるいは間接的な観測を通じて、修復に対する可逆反応の関与を実験的に明らかにし、自己修復現象を科学的に解明する。

(3) 紫外線など特殊光または高温条件で解重合方向に、より自然光に近い条件下で重合方向に進行する光可逆反応を用いて高分子系を合成し、その特性(可逆反応性と重合生成物物性、リサイクル性、物性変換性、及び自己修復性)を解析する。

また、結合から解離への平衡の逆転がフラン/マレイミドより高温で起こる可逆反応などを用いた高分子系を合成し、その特性(可逆反応性と重合生成物物性、リサイクル性、物性変換性、及び自己修復性)を解析する。

4. 研究成果

(以下の項目は、それぞれ目的欄の(1)～(3)に対応する。)

(1) 硬軟物性変換する材料に関連して、当初計画による下記①の成果を得た。加えて、この成果から派生した課題を解決にすることにより、②、③の成果を得た。これらの成果は、プレポリマー分子量や末端修飾様式、及び、結晶化と架橋の順序を調整するだけで、同一のモノマーから非常に多彩な架橋体を得られることを明らかにした。これは同時に、用途に応じた機械特性を有する材料を得るための、新たな架橋高分子加工の方法論を確立したことを意味する。

① 硬/軟物性変換性の架橋点間距離依存性

分子量 2500-8800 の末端フラン化ポリ(ε-カプロラクトン)[PCL]とトリスマレイミドをDiels-Alder反応して、硬軟物性変換性を有する架橋高分子を得た。PCLプレポリマーの分子量、すなわち、架橋点間距離を調節することにより、硬質、軟質の両性質ともに系統的に制御可能であることを明らかにした。

② 硬/軟物性変換性に対する可逆反応部位周辺の分子環境の影響

フラン基をプレポリマーに修飾する際の結合様式が、Diels-Alder反応の平衡や材料特性に与える影響を明らかにした。フラン基とプレポリマーをアミド結合やウレタン結合で繋いだ場合、エステル結合でつないだ場合と比較して、生成された架橋高分子の強度が向上した。フラン基の近傍にアミド結合やウレタン結合が存在する場合、これらの結合とマレイミドとの間に水素結合が形成され、フランとマレイミドが凝集しやすくなるために、Diels-Alder反応度が高められたこと

による効果と考えられる。

③ 結晶化と架橋の同時進行と材料特性

上記①および以前の研究では、架橋に対して結晶化を先行させると剛性に富む材料が、逆に架橋を先行させると延性に富む材料が得られることを明らかにしたが、ここでは結晶化と架橋を同時進行させたときの効果を調べた。その結果、剛性と延性のバランスのとれたタフな材料を得るための加工方法を明らかにすることができた。

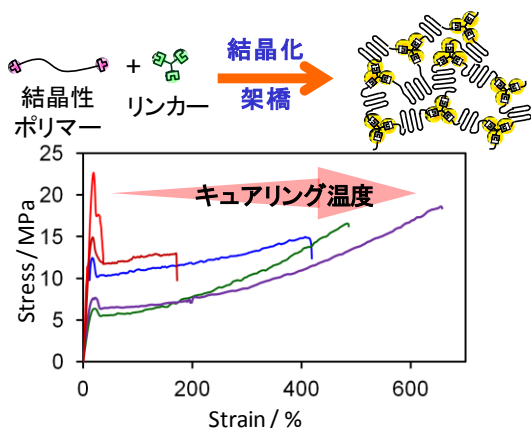


図1 処理温度による硬軟物性変換。

高温ほど結晶化に対して架橋が速まり、結晶サイズが低下するため延性に富む材料となる。

(2) 可逆反応を利用した修復性高分子材料開発の手始めとして、フランとマレイミドの Diels-Alder 反応により架橋した高分子の修復性を検討した。この際、官能基密度、架橋密度、結晶性の3つのキーワードに注目して、2種類の架橋高分子を合成し、解析した。一つは末端をフラン化した結晶性プレポリマーとトリスマレイミドの架橋体、もう一つは低分子のビスフラン、ビスマレイミド、トリスマレイミドの架橋体である。前者と比較して後者は、官能基密度が圧倒的に高い点は修復に有利であるが、架橋密度が高いために分子運動性が低下する点では修復に不利である。これらの研究を通じて、修復のための動的結合の再生のためには、官能基密度の向上よりむしろ、分子運動性の設計が重要であることを明らかにした。また、過冷却状態にある結晶性高分子が修復性を示すことも明らかにした。この成果により、(3)③に記載する新規概念に基づく結晶性自己修復高分子を着想した。

① プレポリマーとリンカーからなる修復性材料

末端をフラン化した結晶性ポリエチレンアジペート[PEA]とトリスマレイミドから調整した架橋高分子は室温では修復しないが、

融点以上の温度で高い修復性を示すと同時に、短時間の加熱により一旦融解すると、その後、室温に放置しても修復するヒートショック修復性を有することを明らかにした。末端フラン化 PEA の結晶化速度は非常に遅く、過冷却状態が1週間程度持続する。この間に十分な分子運動性を得て、Diels-Alder 付加体を再生し、修復したと考えられる。

② 高い架橋密度を有する高分子の修復性

低分子のビスフラン、ビスマレイミド、トリスマレイミドの架橋体の修復性を検討した。トリスマレイミド/ビスマレイミドの混合비가低い場合には非常に柔らかい材料しか得られなかったが、トリスマレイミドの混合比が高まると、強度が増すと同時に修復性を有するようになった。興味深いことに、フラン基近傍にウレタン基を挿入したビスフランを用いて、高トリスマレイミド混合比の架橋体を合成したところ、強度は更に向上したが、修復性は失われた。ウレタン結合間の水素結合が物理架橋点となり、強度を高めると同時に、分子運動性を低下させ、修復性を失わせたと考えられる。

(3) フランとマレイミドの Diels-Alder 反応に替わる可逆反応の探索においては、当初計画した下記①、②に加え、発展研究により③の成果を得た。(2)および(3)①②の研究成果から、通常のガラス状態や結晶性の高分子は、室温における自発的な修復性(=自己修復性)を持ち得ないことが明らかとなった。しかし、実用的な観点から、ガラス状態や結晶性を保ったまま自己修復する材料の開発が強く望まれる。(3)の成果は、この相反する要求を両立させ、高分子材料に結晶性を保ったまま自己修復を付与する新規原理を開発したものである。

① 光修復性材料の開発

光可逆性反応について、種々検討した結果、桂皮酸末端を有するプレポリマーと4官能性桂皮酸を光架橋することにより、光修復性を有する材料を得ることに成功した。

② 高い架橋密度を有する高分子の修復性

(2)で開発した修復性材料利用しているフランとマレイミドのDA反応は100°C程度で平衡が解離反応に移動するため、得られる架橋高分子の耐熱性も100°Cまでとなる。そこで、解離反応がフラン/マレイミドより高温で起こるアントラセンとマレイミドのDA反応を用いて高分子系を合成し、破断強度が約25MPa、破断長約1100%という良好な力学特性と高耐熱性を兼ね備えた修復材料を開発した。アントラセンとマレイミドの付加体は嵩高いため、主鎖であるPEAの結晶化を抑制

する効果も持ち合わせていた。このため、室温において十分な分子運動性が確保され、室温でも自発的に修復する自己修復性を付与することにも成功した。

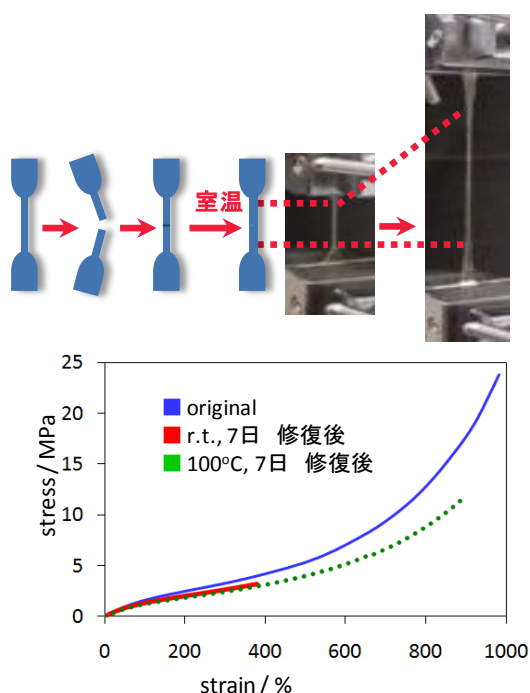


図 2 耐熱性と強度に富む自己修復性エラストマーの修復特性。

破壊前の破断長(≈1100%)に対し、100°Cで保持すると 78%の高い修復性を示した。室温での自己修復でも 35%回復した。

③ 結晶性を有する自己修復性材料の開発

可逆反応として多重水素結合を利用し、さらに、水素結合性官能基の周りを嵩高い官能基により修飾することにより、結晶性を保ったまま修復する、結晶性の自己修復高分子材料の開発に成功した。この材料では破壊時に発生する摩擦熱により、破損部位近傍の結晶相が融解する。分子鎖末端に存在する嵩高い官能基の効果により、この高分子の結晶化速度は極度に低く抑えられているため、破損面近傍の低結晶化状態は長時間にわたって保持される。この過冷却状態下、破壊面間で水素結合が再生し、修復されるのである。破壊から修復までの一連の過程において、破壊面近傍以外のバルク結晶化度は保たれており、破壊による直接的な損傷以外、材料特性は保たれている。しかも、直接的な損傷も修復により回復する。

分子運動性を低下させる結晶相の存在は、通常、修復性の妨げとなるため、これまで結晶性高分子の修復は、融点以上の高温または溶媒存在下、すなわち、結晶相の非存在下でのみ実現されていた。今回、開発した修復性

材料は、全く新しい発想により、結晶性高分子に(結晶相を保持したままの)自己修復性を付与したものであり、非晶性高分子では得られない、高剛性高分子材料に、可逆反応に依る自己修復性を付与する途を開くものである。

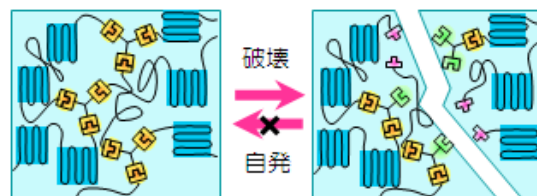


図 3 結晶性高分子の自己修復のメカニズム。材料破壊時の摩擦熱等により破壊面近傍の結晶が融解した後、遅い結晶化に助けられて過冷却状態で修復が進行する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- (1) Nobuhiro Oya, Petty Sukarsaatmadja, Kazuki Ishida, Naoko Yoshie, Photoinduced mendable network polymer from poly(butylene adipate) end-functionalized with cinnamoyl groups, *Polym. J.* in press, 2012, DOI: 10.1038/pj.2012.18, 査読有。
- (2) Nobuhiro Oya, Shunsuke Saitoh, Yukiko Furuhashi and Naoko Yoshie, Mechanical Property Tuning of Semicrystalline Network Polymers by Controlling Rates of Crystallization and Crosslinking, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, 2012, **50**, 1926-1932, DOI: 10.1002/pola.25966, 査読有。
- (3) 吉江尚子, 動的結合を利用した修復性高分子材料 —自己修復性のための分子運動性制御, *化学と工業*, 2012, **65**(4), 311-313, 投稿依頼, 査読有。
- (4) 吉江尚子, 反応速度論から見た動的結合による修復性高分子材料, *高分子*, 2012, **61**(4), 207-210, 投稿依頼, 査読有。
- (5) Naoko Yoshie, Shunsuke Saito, Nobuhiro Oya, A thermally-stable self-mending polymer networked by Diels-Alder cycloaddition, *Polymer*, 2011, **52**, 6074-6079, DOI: 10.1016/j.polymer.2011.11.007, 査読有。
- (6) Kazuki Ishida, Violaine Weibel, Naoko Yoshie, Substituent effect on structure

and physical properties of semicrystalline Diels-Alder network polymers, *Polymer*, 2011, **52**, 2877-2882, DOI: 10.1016/j.polymer.2011.04.038, 査読有.

- (7) Naoko Yoshie, Mariko Watanabe, Hitomi Araki, Kazuki Ishida, Thermo-responsive mending of polymers crosslinked by thermally reversible covalent bond: Polymers from bisfuranic terminated poly(ethylene adipate) and tris-maleimide, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 826-829, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.032, 査読有.
- (8) Kazuki Ishida, Yoshitake Nishiyama, Yuta Michimura, Nobuhiro Oya and Naoko Yoshie, Hard-Soft Conversion in Network Polymers: Effect of Molecular Weight of Crystallizable Prepolymer, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1011-1015, DOI: 10.1021/ma901994v, 査読有.

[学会発表] (計 34 件)

- (1) 吉江尚子, 動的結合で架橋した結晶性ポリマーの修復性, 11-6 ポリマーフロンティア 21, 2012.3.2, 東京 (招待講演).
- (2) N. Oya, S. Saito, N. Yoshie, A self-mending network polymer cross-linked by thermally stable Diels-Alder adducts, BAEKELAND 2011, 2011.9.12, 豊橋.
- (3) N. Yoshie, Crystalline Polymers With Mendability, 3rd International conference on self healing materials, 2011.6.27, Bath(英国).
- (4) 吉江尚子, 動的結合を利用した修復性ポリマー材料の設計, 第 60 回高分子学会, 2011.5.25, 大阪 (招待講演).
- (5) Naoko Yoshie, Aliphatic polyesters cross-linked by reversible bonds: remendability and thermo-responsibility, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.18, Honolulu(USA) (招待講演)
- (6) 吉江尚子, 可逆反応を利用したネットワークポリマーの機能化, 第 60 回ネットワークポリマー講演討論会, 2010.10.15, 東京 (受賞講演).
- (7) Naoko Yoshie, Remending of Polymers Crosslinked by Reversible Bond, IUPAC 6th International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis (NMS-VI) & 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XX), 2010.10.12, Wuhan (China)

(招待講演).

- (8) Naoko Yoshie, Functions of Bio-based Polymers with Dynamic Bonds, 2010 RIKEN Conference; Soft Materials and Interface, 2010.1.12, 播磨 (招待講演).
- (9) 吉江尚子, 可逆反応性ネットワークポリマーの機能化, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2009.12.8, 横浜 (招待講演).
- (10) 吉江尚子, 可逆反応を利用したバイオベースポリマーの高機能化, 高分子学会 09-2 エコマテリアル研究会, 2009.10.2, 九州工業大学 (招待講演).

[図書] (計 2 件)

- (1) 吉江尚子, シーエムシー出版, 高分子の架橋と分解 III, 第 7 章 2. 動的架橋を利用したネットワークポリマーの機能化 — 硬軟物性変換性と修復性, 2012, 159-166
- (2) 大矢延弘, 吉江尚子, 技術情報協会, 自己修復(キズ復元)材料の最新技術, メーカー採用のトレンド(技術情報協会編) 第 2 章 2 節 高分子の主鎖結合に可逆反応を導入した自己修復ポリマー, 2011, 27-30.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

- (1) ホームページ
<http://yoshielab.iis.u-tokyo.ac.jp/>
- (2) 自己修復できる樹脂 硬軟自在、ゴムの代替に, 日経産業新聞, 2012 年 2 月 24 日
- (3) Naoko Yoshie, Molecular Design for Repairing Polymer by Using Dynamic Bonds, 高分子, Hot Topics 欄, 2012, 61(5), 323.

. 研究組織

- (1) 研究代表者
吉江 尚子 (YOSHIE NAKO)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 20224678