

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14672

研究課題名（和文）光脱保護反応を基盤とした高分子修飾法開発と接脱着への応用

研究課題名（英文）Development of polymer modification based on photo-induced deprotection reaction and its application to debondable adhesion

研究代表者

赤江 要祐（Akae, Yosuke）

信州大学・繊維学部・日本学術振興会特別研究員

研究者番号：40837415

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：必要に応じて剥離が可能な接着実現のためには、刺激に応じた接着材料の大幅な物性変化が要求される。そのためには、高分子構造中における高効率な反応の進行が必要である。本研究では当該プロセスとして活性エステルとアミノ基の反応に注目した。すなわち、接着材料中にこれらの官能基を導入し、刺激に応じて反応を誘起することで材料が剥離する、というシステムの構築を検討した。その結果、当初計画した活性エステルの代わりに、イソシアナートを用いた高分子反応が有用であることが明らかとなった。また、本プロセスは市販のカルボン酸化合物から簡便な合成ステップを経て実施出来ることから、低コストで実用的な手法であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重合反応によって一度合成されたプラスチック材料は通常安定であり、更なる機能化は困難である。本研究では、重合反応の後でも反応出来るような材料をデザインし、一度合成したプラスチック材料の機能化・物性変換を実現した。上記の分子設計に基づいて開発した、アルコール基およびアシルアジド基を有するオルソゴナル反応剤は、重合開始剤、モノマー、反応点導入剤として働き、ポリエステルおよびポリウレタンの重合後の反応と機能化・複合化に有用であることが分かった。本研究の成果は、簡便な手法によるプラスチック材料の機能化・多用途化を可能にすることから、環境負荷低減・生産コスト低減に繋がると期待される。

研究成果の概要（英文）：To implement on demand debondable adhesion, it is necessary to induce the huge change of the adhesive material property triggered by a certain stimuli. For that, a high efficiency of the reaction on the polymer structure is required. In this regards, the reaction between active ester and amino group were focused in this study. Namely, the construction of a novel system was investigated, where these reactive groups are introduced in the adhesive material and the debonding of the material could be induced according to the reaction triggered by a certain stimuli. As a result, it was clarified that the polymer reaction via isocyanate was useful instead of the initially planned active ester based system. Moreover, since this process could be implemented by a facile synthetic step from commercially available carboxylic acid compounds, it was suggested to be a low cost and suitable for practical use.

研究分野：高分子化学、超分子化学

キーワード：高分子反応 イソシアナート 刺激応答性材料 オルソゴナル反応剤 アシルアジド

## 1. 研究開始当初の背景

接着分野の研究において、必要に応じて剥離が可能な(**debonding on demand**、以下略して**DoD**)接着が近年注目を集めている。リサイクルや廃棄、電子材料製造における一時的な接着や保護といった現代産業に不可欠な用途において、特に**DoD**接着が求められる。接着材料が十分な接着強度を有する状態で、剥離を促すには外部刺激が必要であり、技術開発初期には熱による接着材料の強度低下を利用した**DoD**接着が使われてきた。一方で、より微細化、複雑化した接着用途への要請から、より精密に刺激制御が可能な光を利用した系が近年注目されている。この光分解性**DoD**接着の中でも実用性を考えると、特殊構造を用いた高コストな系よりも、速やかに廃棄可能となる低コストな系が望ましい。これらの要請を満たす**DoD**接着は大きく2つのアプローチから研究されている。(a)接着材料の架橋に伴う接着性の低下を利用した系、(b)接着材料中の結合切断に伴う接着材料自体の分解を利用した系、である。後者は接着材料の分解物の残留が実用上の問題となるため、前者のアプローチが望ましい。

しかしながら、分子設計の困難さのためか、(a)のアプローチによる研究例は少なく、(b)のアプローチを取った研究が多い。こうした状況を鑑みた研究代表者は、(a)のアプローチの効率的な実現には、新たな分子設計に基づく接着材料の開発が求められていると考えた。この要請を満たす分子設計として、研究代表者は「光照射によるアミノ基の脱保護反応」、および「活性エステルとアミノ基の高分子反応」に注目した。両者を組み合わせることで光照射による架橋が可能のため、これらの分子設計を接着性の高分子構造に導入することで、新たな**DoD**接着システムの構築が可能であると考えた。上記の反応は通常容易でない高分子間の反応においても適用可能であるため、効率的な架橋反応の進行が期待出来る。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では「光脱保護反応に基づく高分子修飾法の開発、およびそれを利用した**DoD**接着の実現性解明」を研究目的とした。**DoD**接着を志向した分子設計での高分子合成を検討した後、材料物性について調査し、新たなメカニズムによる**DoD**接着の実現を目指した。

## 3. 研究の方法

上記の目的達成のため、具体的には以下の3項目の検討を通じて研究を進めた。

- (1) 刺激に応じて架橋反応を生じる接着性高分子の合成
- (2) 刺激に応じたイソシアナート基の発生に基づく高分子修飾法の開発
- (3) ロタキサシ架橋を用いた高分子材料の開発と物性評価

## 4. 研究成果

### (1) 刺激に応じて架橋反応を生じる接着性高分子の合成

接着性ポリマー構造中に、活性エステルおよび光照射によりアミノ基を発生する置換基を有するポリマーの合成を検討した。各繰り返し単位の割合に応じて、接着性を含む生成ポリマーの物性は大きく変化するため、種々の割合で合成を実施した。その結果、接着性ユニットを多量に含むポリマーは、一度固体として析出すると再度溶液にすることが困難となり、溶液状態での分析には適さないことが分かった。ポリマー構造と高分子反応性、接着性の関係についての調査には溶液状態での分析も必要であったことから、この点を解決する必要があったが難航した。一方で、高分子構造中にアシルアジド基を有するポリマーにおいて、刺激に応じたイソシアナート基の発生と続く高分子反応の効率的な進行が確認されたことから、これらの官能基を用いた高分子修飾法および高分子材料の開発を検討することとした。

### (2) 刺激に応じたイソシアナート基の発生に基づく高分子修飾法の開発

高分子反応における高反応性置換基として一般的な活性エステルの代替として、イソシアナートを用いた高分子反応について検討した。イソシアナート基は熱刺激によるアシルアジド基のCurtius転位反応によりポリマー構造中に効率的に導入可能である。本検討では、Curtius転位反応が高分子構造中において定量的に進行し、また高分子構造中のイソシアナート基が高効率でアミンと反応することを実験的に明らかにした。また、アシルアジド基はカルボキシル基から容易に変換可能であるため、本合成プロセスは市販のカルボン酸化合物から簡便な合成ステップを経て実施出来ることも分かった。さらに、アルコールとイソシアナートの付加反応を用いることで、重付加によるポリウレタンの合成や、ポリエステルとポリウレタンから成るブロックポリマーの合成にも当該プロセスが有用であることを明らかにした。上記のプロセスは、アシル

アジド基とアルコール基を両方含むオルソゴナル反応剤を新たに設計・利用することで、低コストな合成過程を維持したまま、多様な高分子合成への展開が可能であることも明らかとなった。また、アルコールとイソシアナートの付加反応において、室温程度の穏和な条件で実施するためには触媒の添加が不可欠であったが、オルソゴナル反応剤に本触媒機能を有するピリジン部位を導入することで、触媒添加不要なシステムの構築にも成功した。同様にして、本オルソゴナル反応剤は更なる機能化、多用途化が期待出来る。また、当該オルソゴナル反応剤に適切な増感剤を加えて光照射することで、光刺激によるイソシアナート基の発生も可能であることが示唆された。より詳細を検討することにより、本反応を用いて光刺激に応じた DoD 接着の実現が期待される。

### (3) ロタキサン架橋を用いた高分子材料の開発と物性評価

ロタキサン架橋高分子は、可動性のある架橋点に由来したユニークな分解性・高靱性・刺激応答性を示すことが知られている。これらの特徴を利用し、DoD 接着を志向した新たな高分子材料の開発を検討した。汎用ポリマー構造中に、精密にデザインされたロタキサン架橋構造を導入することで、材料物性における架橋構造の影響を評価し、DoD 接着への応用可能性を検討した。その結果、ロタキサン架橋による応力分散効果は一般的に輪成分の軸成分上における大きな並進運動に由来すると考えられてきたが、この並進運動のみならず輪成分の回転やフリッピング運動も大きな役割を果たしていることが分かった。そのため、強靱化のためには必ずしも軸成分上に輪成分が並進運動可能なスペースが必要ではないこと、および軸末端構造によって高分子材料の物性が大きく制御可能であることが分かった。ロタキサン架橋剤の合成には多段階の複雑なステップを経るケースが多いため、上記の知見に基づいて軸成分上の不要なスペーサー導入を省き、簡便に合成可能な架橋剤の開発が有用だと研究代表者は考えた。そこで、これらの要件を満たす、簡便に大量合成可能なシクロデキストリン含有ロタキサン架橋剤を新たに開発した。これを用いて得られる架橋高分子は軸末端構造に応じた刺激応答性・分解性を示したことから、簡便な合成プロセスのみを要する実用的な分子デザインにおいても、ロタキサン架橋の効果は十分に発現すると考えられる。従って、特に軸末端構造に焦点を当ててより詳細を検討することにより、本架橋構造を用いた DoD 接着の実現が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akae Yosuke, Takata Toshikazu	4. 巻 26
2. 論文標題 0 Acylative Vinylation of Cyclodextrin Based [3]Rotaxane Towards Rotaxane Crosslinkers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202300009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202300009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akae Yosuke, Takata Toshikazu	4. 巻 26
2. 論文標題 Cover Feature: 0 Acylative Vinylation of Cyclodextrin Based [3]Rotaxane Towards Rotaxane Crosslinkers (Eur. J. Org. Chem. 12/2023)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202300171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yosuke Akae, Jun Sawada, Ken Nakajima, and Toshikazu Takata	4. 巻 62
2. 論文標題 Effect of the Axle End Structure and Number of Through- Space Bonds on the Properties of Rotaxane Crosslinked Polymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202303341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akae Yosuke, Sakurai Masayoshi, Takata Toshikazu	4. 巻 54
2. 論文標題 Alcohol Moiety-Tethering Acylazides as Versatile Isocyanate Precursors for Polymerization Initiators and Monomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8488 ~ 8494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akae Yosuke, Sawada Jun, Nakajima Ken, Takata Toshikazu	4. 巻 -
2. 論文標題 The Effect of the Axle End Structure and Number of Through Space Bonds on the Properties of Rotaxane Crosslinked Polymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202303341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Yosuke Akae, Toshikazu Takata, Patrick Theato
2. 発表標題 Development of Cyclodextrin-Based [3]Rotaxane-Crosslinked Fluorescent Polymer and Investigation of Its Thermolysis Behavior
3. 学会等名 Biennial Meeting of the GDCh Division of Macromolecular Chemistry 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Theato Reseach group website  <a href="https://www.itcp.kit.edu/theato/">https://www.itcp.kit.edu/theato/</a></p> <p>信州大学 高坂研究室 HP  <a href="http://fiber.shinshu-u.ac.jp/kohsaka/index.html">http://fiber.shinshu-u.ac.jp/kohsaka/index.html</a></p> <p>信州大学繊維学部 HP; 赤江 要祐さん (CPD) が日本化学会東海支部奨励賞を受賞 <a href="https://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/textiles/news/2022/11/170320.html">https://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/textiles/news/2022/11/170320.html</a></p> <p>日本化学会東海支部奨励賞受賞、2022年9月</p>
---

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	カールスルーエ工科大学			
ドイツ	カールスルーエ工科大学			