

機関番号：17102  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20350057  
 研究課題名（和文） 動的共有結合ポリマーの多様な反応場におけるラジカル構造変換反応  
 研究課題名（英文） Radical Structural Transformation of Dynamic Covalent Polymers in Various Reaction Fields  
 研究代表者  
 大塚 英幸（OTSUKA HIDEYUKI）  
 九州大学・先導物質化学研究所・准教授  
 研究者番号：00293051

## 研究成果の概要（和文）：

可逆的な切断と形成が可能な「動的共有結合」と呼ばれる特殊な化学結合を含む高分子は、熱や光などの刺激を与えると構造変換を起こす。本研究では、このような特性を示す「動的共有結合ポリマー」の構造変換反応を様々な環境中（反応場）で検討した。その結果、目標として設定した3つの反応場（極性溶媒系、無溶媒系、無機材料表面系）の全てにおいて構造変換反応が進行することを明らかにした。得られた成果は、環境低負荷高分子、リサイクル性高分子、自己修復性高分子など様々な応用展開が期待される。

## 研究成果の概要（英文）：

Radical structural transformation of dynamic covalent polymers in various reaction fields was accomplished. Reversible cross-linking of alkoxyamine-containing dynamic covalent polymers in aqueous media was successfully carried out. Also, the present study demonstrated the synthesis of the first photo-responsive dynamic covalent polymer by incorporating disulfide functionality into the main chain. This novel class of dynamic covalent polymers activated by photoirradiation exhibit the potential to control molecular weight after polymerization and to reorganize in bulk film. Furthermore, radical structural transformation of dynamic covalent polymers immobilized onto silicon wafers was performed.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2009年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2011年度	0	0	0
2012年度	0	0	0
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子反応、高分子合成、ナノ材料、高分子構造・物性、超薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料化学の分野においては、静的な機能発現が習熟しつつあることに呼応して、環境応答性のスマートマテリアル、リサイクル性材料、自己修復材料などを指向した動的な特性が要求される材料開発が行われ始めて

いる。そのような高分子の一つとして、水素結合や配位結合などの非共有結合によりモノマーユニットが連結された「超分子ポリマー」が脚光を浴びている。一方、別のアプローチとして、共有結合に可逆性を持たせることで、動的な特性を持つ高分子材料を構築す

ることができる。共有結合でありながら可逆的な解離-結合を実現できる結合は、最近「動的共有結合」として注目されており、それに基づく構造体は、温度、光、触媒や鋳型の有無等の特定の外部刺激によりその構造を変化させ、熱力学的に安定な構造を選択的に形成する。このようなユニットを高分子骨格中に導入することができれば、非共有結合を利用した超分子ポリマーと同様に、合成後も高分子構造の再編成を行うことができるというものである。研究代表者はこれまでに、このような動的共有結合を骨格中に組み込んだ動的共有結合ポリマーという概念を提案し、精力的に研究を展開してきた。安定ニトロキシドラジカルより誘導されるアルコキシアミン骨格が、加熱によりラジカル的な結合組み換えを起こすことを見出し、この骨格を高分子の様々な位置に導入することで、多彩な構造変換反応を達成した。しかしながら、全ての反応は有機溶媒を用いた均一反応溶液系で行っており、それ以外の反応場における動的共有結合ポリマーの構造変換反応に関しては、ほとんど知見が得られていなかった。

研究代表者が開発した動的共有結合ポリマーは、ラジカルプロセスに基づいて構造変換反応が進行する。有機溶媒を用いた均一反応溶液系では、極めて速やかに反応が進行することを明らかとしてきたが、他の反応条件に関しては完全に未知数である。最も代表的な水素結合系の超分子ポリマーとの差別化を明確にするために、極性溶媒中での実験を着想した。また、結合の組み換え反応が分子間反応であることを考慮し、究極の高濃度条件である無溶媒系の実験を計画した。さらに、ポリマー鎖末端が束縛された状態での反応挙動を観察できる可能性がある無機材料表面における実験に関して着想した。

## 2. 研究の目的

本研究は、これまでの研究成果に基づくものであるが、解決しなければならない課題が数多く存在し実験条件等も全く異なる。場合によっては溶解性を変化させるために、最初の分子設計から行う必要がある。これまでに得られた知見を最大限に活用し、効率的なアプローチによりそれぞれの反応場における反応性を解明し、各反応場に適応可能な動的共有結合ポリマーの設計指針を与えるべく研究を推進する。

本研究では3つの反応場（極性溶媒系、無溶媒系、無機材料表面系）に着目し研究を行うことを目的とした。

(1)極性溶媒系: これまで動的共有結合ポリマーの構造変換は全てアニソール溶液中で行ってきた。一般にラジカル反応は、溶媒の影響を受けにくいとされており、アルコール

中や水中での反応を行うこと可能である。本研究では、極性溶媒中（究極的には水中）における可逆的な架橋反応系を構築することを目的とした。

(2)無溶媒系: 結合組み換え反応に基づく動的共有結合ポリマーの構造変換は、顕著な濃度依存性を示すことをこれまでに明らかとした。本研究では、無溶媒系すなわちバルク状態における構造変換系の確立を目指した。

(3)無機材料表面系: 本研究では、シリコンウエハーに代表される無機材料表面に、動的共有結合を持つポリマーを固定化し、高分子反応に基づく構造変換を行うことを目指した。また、表面物性の変化などに注目してメカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1)極性溶媒中における動的共有結合ポリマーの構造変換反応: アルコキシアミン骨格を有するモノマーと親水性モノマーとの共重合を行い、極性溶媒中で可逆的な架橋反応の進行を検証した。親水性のモノマーと架橋ユニットであるアルコキシアミン骨格を有するモノマーの共重合組成比を変えて重合した。得られたランダム共重合体に対して、共重合組成比、反応濃度、などの条件を変えて加熱を行い、極性溶媒中における結合組み換え反応について検討した。さらに、得られたヒドロゲルを生成条件とは異なる条件下で結合組み換え反応を行い、脱架橋反応を行った。

(2)バルクフィルム中における動的共有結合ポリマーの構造変換反応: 動的共有結合ポリマーに関してフィルム状態における構造変換反応を検討した。加熱による反応および光照射反応について検討した。様々な動的共有結合ポリマーを、フィルム状のサンプルで反応を行い、ガラス転移温度と反応性の関係などを系統的に解明する。反応の確認は、GPC測定、NMR測定、DSC測定、光透過率測定、などにより行った。

(3)無機材料表面における動的共有結合ポリマーの構造変換反応: シリコンウエハーや無機ナノ粒子表面を、原子移動ラジカル重合系の重合開始骨格を有する表面開始剤で処理し、固定化された表面開始剤を起点として側鎖にアルコキシアミン骨格を有するポリメタクリレートグラフトをグラフト化させた。表面開始重合法は京大の福田・辻井らが開発した方法に準じ、適宜、反応条件等を設定した。今回の実験においては、有機溶媒系で反応進行を確認しているメタクリル酸メチルとの共重合体を用いて検討した。また、グラフト化に伴う膜厚や表面物性を調査した。

## 4. 研究成果

(1)極性溶媒系: アルコキシアミン骨格を側

鎖に有する親水性の直鎖状高分子を合成し、ラジカル交換反応を用いた架橋反応および脱架橋反応を検討した。ジメチルアミノエチルメタクリレートと相補的な反応性を有する二種類のアロキシアミン骨格を有するメタクリレートモノマーを、40°Cでラジカル共重合を行い、対応する前駆体ポリマーを得た。得られたポリマーを塩酸で処理することで、対応する水溶性高分子(1)へと変換した(図1)。水溶性高分子(1)の架橋反応は、重合容器を密封して水中、100°Cで行った。

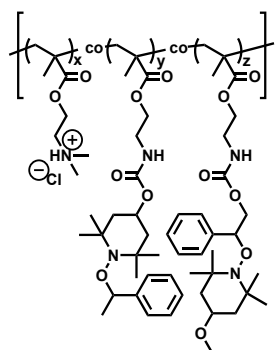


図1 側鎖にアロキシアミン骨格を有する水溶性動的共有結合ポリマー(1)の化学構造

具体的には、アゾ系の低温重合開始剤である V-70 を用いることで、ジメチルアミノエチルメタクリレートと二種類のアロキシアミン骨格を有するメタクリレートモノマーから、アロキシアミン部分の分解反応等が起きることなく対応する前駆体ポリマーを収率良く得た。この前駆体を塩酸で処理することで、アミン部分を四級化し、定量的に水溶性高分子(1)へ変換した。得られた水溶性高分子(1, x:y:z = 18:1:1)の10 wt%水溶液を、100°Cで24時間加熱すると、無色透明なゲルが生成することを確認した(図2)。また、このゲル化反応は、濃度に大きく依存し濃度が5 wt%以上でゲル化を起こすことがわかった。

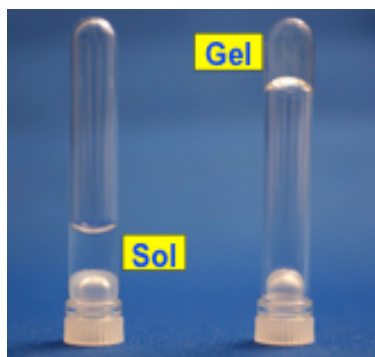


図2 側鎖にアロキシアミン骨格を有する水溶性動的共有結合ポリマー(1, x:y:z=18:1:1)の10wt%水溶液(左)および同水溶液を24時間加熱したサンプル(右)の写真

さらに、得られたヒドロゲルを、過剰量の水溶性アロキシアミン存在下、100°Cで加熱すると、ラジカル交換反応に基づいて添加したアロキシアミンによる脱架橋反応が進行することを明らかにした。

(2) バルクフィルム中における動的共有結合ポリマーの構造変換反応：主鎖に動的共有結合を有するポリマーのフィルム状態における構造変換反応を検討した。バルクフィルム中の反応に関しては、光反応系に焦点を絞り検討を行った。光反応骨格であるジスルフィド結合を有する動的共有結合ポリマーのフィルム状態での反応を行った結果、速やかに結合組み換え反応が進行することを見いだした。具体的には、図3に示すようなジスルフィド結合を有する脂肪族ポリエステルを合成し、フィルム状態で高圧水銀灯による光照射による主鎖交換を検討した。

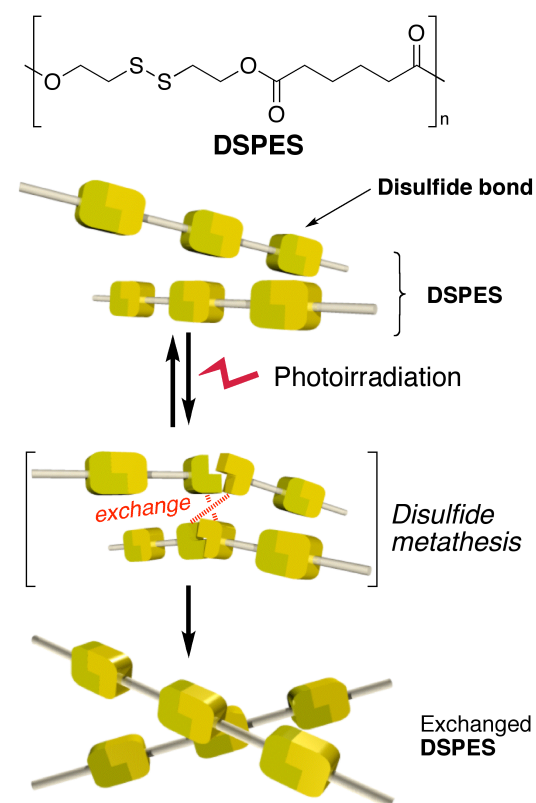


図3 主鎖にジスルフィド結合を有する脂肪族ポリエステル(DSPES)の化学構造と光交換反応の模式図

その結果、ラジカル構造交換反応による主鎖交換反応の進行を確認し、さらに異種ポリマーの複合化反応も進行することを、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定、核磁気共鳴分光(NMR)測定、示差走査熱量(DSC)測定、偏光顕微鏡(POM)観察などにより多角的に検証することができた。

(3)無機材料表面における動的共有結合ポリマーの構造変換反応：ポリマーブラシは、接着性、濡れ性、吸着特性、摩擦特性、生体適合性などの特性を材料表面に付与できる手法として近年注目を集めている。本研究では、無機材料表面上に固定化したポリマーブラシの側鎖に動的共有結合を導入することで物性を可逆的に変換できる新規な表面の構築を検討した。具体的には、基板となるシリコンウエハー上に、動的共有結合を含むアルコキシアミン骨格を側鎖に有するポリマーブラシを調製し、ラジカルプロセスによる機能性ポリマーの導入（グラフト化）および脱離（脱グラフト化）を行うことで表面構造の変換を検討した。

代表的な精密重合法である表面開始原子移動ラジカル重合法を用いて、側鎖にアルコキシアミン骨格を有するメタクリレート系のポリマーブラシをシリコン基板上に調製した。別途合成した鎖片末端にアルコキシアミン骨格を有するフッ素系ポリマー、ポリ（ペンタフルオロスチレン）（PPFS,  $M_n = 3700$ ,  $M_w/M_n = 1.21$ ）と、このポリマーブラシを溶液中 100 °C で加熱することで側鎖のグラフト化を行い、低分子量のアルコキシアミン存在下で加熱することで脱グラフト化を行った（図4）。

反応の進行を X 線光電子分光法（XPS）と静的接触角測定により評価した。加熱後の XPS スペクトルより、685 eV 付近に PPFS 由来の  $F_{1s}$  ピークが確認された。さらに静的接触角測定を行ったところ反応前後で表面自由エネルギーが低下する様子が観察された（ $37.9 \rightarrow 30.6 \text{ mJ/m}^2$ ）。これはポリマーブラシの側鎖に低表面自由エネルギーの PPFS が導入されたためと考えられる。さらに、PPFS 修飾後のポリマーブラシを低分子量のアルコキシアミン存在下で加熱した後の XPS スペクトルにおいて  $F_{1s}$  ピークが完全に消失し、表面自由エネルギーの増加（ $30.6 \text{ mJ/m}^2 \rightarrow 38.3 \text{ mJ/m}^2$ ）が確認された。以上の結果は、基板上の反応性ポリマーブラシへの PPFS のグラフト化ならびに脱グラフト化が進行し、可逆的な表面特性の変換が可能であることを示している。

上記に示したフッ素系の疎水性ポリマー以外にも、動的共有結合（アルコキシアミン骨格）を末端に有するポリビニルピリジンとの結合組み換え反応を行い、その後にピリジン部位を四級化することでピリジニウム骨格へと変換し、無機材料表面を疎水性から親水性へと変換できることも明らかにした。このように、無機材料表面という反応場においても、動的共有結合ポリマーのラジカル交換反応が進行することが明らかにし、表面物性変換を実現した。

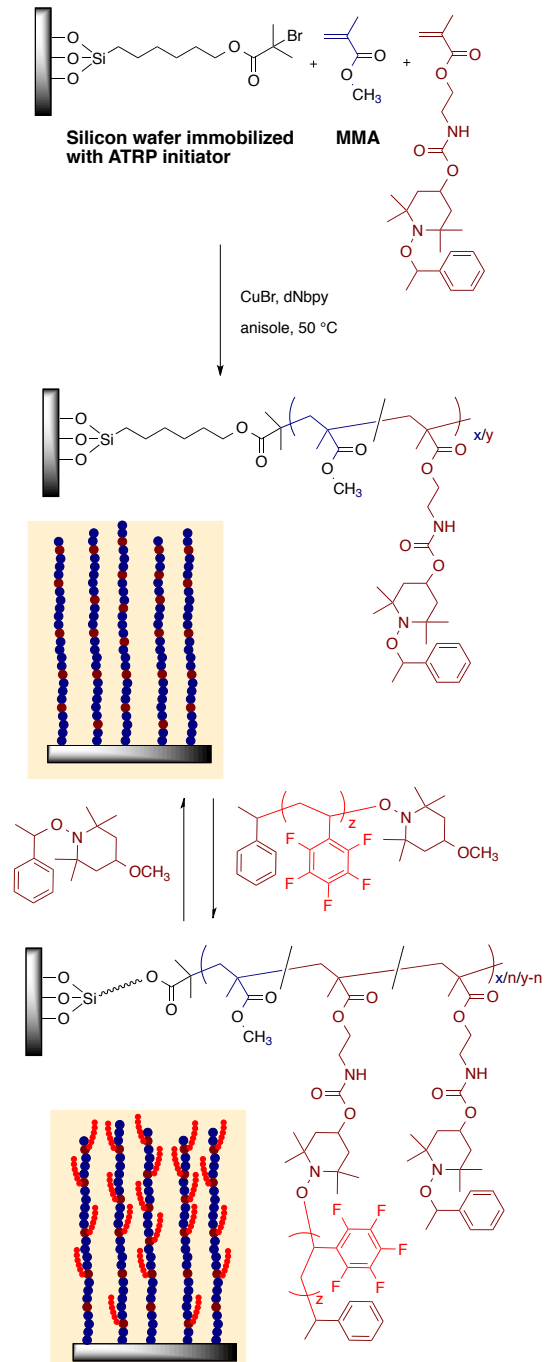


図4 無機材料表面での動的共有結合ポリマーのラジカル交換反応

以上まとめると、本研究では目標としていた3つの反応場（極性溶媒系、無溶媒系、無機材料表面系）の全てにおいて、動的共有結合ポリマーのラジカル交換反応が進行することを明らかにすることができた。本研究で得られた成果はいずれも基礎的な知見であるが、今後、環境低負荷高分子、リサイクル性高分子、自己修復性高分子など様々な応用展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① 天本義史、大塚英幸、構造再編成可能な動的共有結合ポリマー, *高分子*, **60**, 324-328 (2011).
- ② Yoshifumi Amamoto, Moriya Kikuchi, Hiroyasu Masunaga, Hiroki Ogawa, Sono Sasaki, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Mesh -Size Control and Functionalization of Reorganizable Chemical Gels by Monomer Insertion into Their Cross-Linking Points, *Polym. Chem.*, **2**, 2011, 957 - 962.
- ③ Tomoya Sato, Yoshifumi Amamoto, Hiroki Yamaguchi, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, "Substitutable" Polymer Brushes: Reactive Poly(methacrylate) Brushes with Exchangeable Alkoxyamine Units in the Side Chain, *Chem. Lett.*, **39**, 1209-1211 (2010).
- ④ Yoshifumi Amamoto, Moriya Kikuchi, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Arm-replaceable Star-like Nanogels: Arm Detachment and Arm Exchange Reactions by Dynamic Covalent Exchanges of Alkoxyamine Units, *Polym. J.*, **42**, 1209-1211 (2010).
- ⑤ Yoshifumi Amamoto, Moriya Kikuchi, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Solvent-Controlled Formation of Star-like Nanogels via Dynamic Covalent Exchange of PSt -b-PMMA Diblock Copolymers with Alkoxyamine Units in the Side Chain, *Macromolecules*, **43**, 5470-5473 (2010).
- ⑥ 大塚英幸、高分子主鎖のスクランプリング反応, *ファインケミカル*, **39**, No. 9, 5-13 (2010).
- ⑦ 大塚英幸、動的共有結合に基づく構造変換可能な高分子材料、*日本接着学会誌*, **46**, 122-128 (2010).
- ⑧ Yoshifumi Amamoto, Moriya Kikuchi, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Intelligent Build-Up of Complementarily Reactive Diblock Copolymers via Dynamic Covalent Exchange toward Symmetrical and Miktoarm Star-like Nanogels, *Macromolecules*, **43**, 1785-1791 (2010).
- ⑨ Hideyuki Otsuka, Shinsuke Nagano, Yasuharu Kobashi, Takeshi Maeda, Atsushi Takahara, A Dynamic Covalent Polymer Driven by Disulfide Metathesis under Photoirradiation, *Chem. Commun.*, **46**, 1150-1152 (2010).
- ⑩ Yoshifumi Amamoto, Moriya Kikuchi, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Reorganizable Chemical Polymer Gels Based on Dynamic Covalent Exchange and Controlled Monomer Insertion, *Macromolecules*, **42**, 8733-8738 (2009).
- ⑪ Yoshifumi Amamoto, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Formation of Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Heteroarm Star-Like Nanogels from Complementarily Reactive Well-Defined Diblock Copolymers, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **184**, 012019 (2009).
- ⑫ 大塚英幸、動的共有結合化学を用いた精密高分子合成と高分子複合化 -自在に構造再編成可能な高分子の創製を目指して-, *化学と工業*, **62**, 626-630 (2009).
- ⑬ Takeshi Maeda, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Dynamic Covalent Polymers: Reorganizable Polymers with Dynamic Covalent Bonds, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 581-604 (2009).
- ⑭ 大塚英幸、高機能化を指向した異種高分子の主鎖交換反応、*ファインケミカル*, **38**, 43-52 (2009).
- ⑮ Hideyuki Otsuka, Takatoshi Muta, Masahide Sakada, Takeshi Maeda, Atsushi Takahara, Scrambling Reaction between Polymers Prepared by Step-growth and Chain-growth Polymerizations: Macromolecular Cross-metathesis between 1,4-Polybutadiene and Olefin-containing Polyester, *Chem. Commun.*, 1073-1076 (2009).
- ⑯ Yoshifumi Amamoto, Takeshi Maeda, Moriya Kikuchi, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Rational Approach to Star-like Nanogels with Different Arm Lengths: Formation by Dynamic Covalent Exchange and Their Imaging *Chem. Commun.*, 689-691 (2009).

[学会発表] (計 50 件)

- ① 大塚 英幸、動的共有結合を利用する高分子材料デザイン、高分子学会九州支部フォーラム ポリウレタンフォーラム「ポリウレタンを考える XII」、2011年2月4日、長崎大学、長崎市
- ② Hideyuki Otsuka et al., Dynamic covalent polymers driven by stimuli-responsive metathesis reactions, Pachifichem 2010, 2010年12月16日, Honolulu, Hawaii
- ③ 大塚 英幸、組み換え可能な共有結合を利用するマクロおよびナノサイズ高分子集

合体の構築、第4回物質科学フロンティアセミナー ― 分子の集合が拓く科学の最前線：高分子、超分子のサイエンス―、2010年11月20日、名古屋大学、名古屋市

- ④ Hideyuki Otsuka et al., Chemically Reversible Polymer Networks based on Radically Exchangeable Dynamic Covalent Bonds, Polymer Network Group 20<sup>th</sup> Conference, 2010年8月31日, Goslar, Germany
  - ⑤ 大塚 英幸, 動的共有結合化学が拓く多彩な高分子反応、第74回高分子若手研究会 [関西]、2010年7月25日、神戸セミナーハウス、神戸市
  - ⑥ 大塚 英幸, 動的共有結合化学的なアプローチによる高分子反応、高分子学会講演会、2010年7月9日、九州大学西新プラザ、福岡市
  - ⑦ Hideyuki Otsuka, Transformation of Polymer Structures Based on Exchangeable Dynamic Covalent bonds, The 4<sup>th</sup> International Symposium on Polymer Chemistry (PC2010), 2010年6月4日, Suzhou, China
  - ⑧ 大塚 英幸, 動的共有結合化学的なアプローチによる反応性高分子デザイン、第59回高分子学会年次大会、2010年5月26日、パシフィコ横浜、横浜市
  - ⑨ Hideyuki Otsuka, Transformation of Polymer Structures by Stimuli-responsive Metathesis Reactions, The 11th International Workshop on Future Molecular Systems - Recent Development of Polymer Materials-, 2010年3月9日, Fukuoka, Japan
  - ⑩ Hideyuki Otsuka, Reorganizable Polymers Based on Exchangeable Dynamic Covalent Bonds, The 5th LSW Symposium on Soft & Wet Matter, 2010年1月8日, Hokkaido, Japan
  - ⑪ Hideyuki Otsuka, Polymer Reactions Based on Exchangeable Dynamic Covalent Bonds, 11th Pacific Polymer Conference, 2009年12月8日, Cairns, Australia
  - ⑫ 大塚 英幸, 結合組み換え反応に基づく構造再編成可能な高分子の設計、次世代ポリエステル材料設計研究会、2009年11月26日、名古屋工業大学、名古屋市
  - ⑬ Hideyuki Otsuka, Reorganization of Polymers by Dynamic Covalent Chemistry, The 2nd Yonsei University BK21/Kyushu University Global-COE Joint Symposium, 2009年8月24日, Yonsei University, Korea
- 他、37件

〔図書〕 (計4件)

- ① Yoshifumi Amamoto, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Synthesis and Characterization of Polymeric Nanogels, Challa S. S. R. Kumar Ed., Polymeric Nanomaterials, 544 pages, Wiley, p27-57 (2011)
- ② Takeshi Maeda, Hideyuki Otsuka, A. Takahara, Dynamic Combinatorial Chemistry in Materials Science, *Dynamic Combinatorial Chemistry in Drug Delivery, Bioorganic Chemistry and Materials Science*, Wiley & Sons, p229-260 (2009).
- ③ Hideyuki Otsuka, Yoshifumi Amamoto, Yasuhiro Matsuda, Takeshi Maeda, Atsushi Takahara, Synthesis and Reaction of Well-defined Copolymers with Thermally Exchangeable Dynamic Covalent Bonds in the Side Chains, *ACS symposium Series Book: 1024(Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP)*, American Chemical Society, p319-329 (2009).
- ④ 大塚英幸、高原 淳、第7章 第1節 高機能化を指向したポリウレタンのナノレベル複合化、ポリウレタン最新開発動向-分子設計・配合処方から物理・化学的性質の制御まで、情報機構、p203-214 (2009).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ

<http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp>

アウトリーチ活動 (分担)

2008年8月 ひらめき☆ときめきサイエンス小学生から高校生までを対象として高分子材料に関する講演・展示・実験を行った。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大塚英幸 (OTSUKA HIDEYUKI)

研究者番号：00293051

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし