

令和 5 年 5 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21219

研究課題名(和文) 固相で実現する「進化的」高分子主鎖変換反応の開発と自己修復材料への応用

研究課題名(英文) 'Advanced' Polymer Main-Chain Exchange Reaction Applicable in Solid-State and Self-Healing Materials

研究代表者

高坂 泰弘 (Kohsaka, Yasuhiro)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：90609695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ビス[2-(ブロモメチル)アクリレート]とジカルボン酸のメカノケミカル重合は、3級アミン触媒で加速し、特に直線的な構造をもつ固体モノマーで高重合度ポリマーが得られた。この手法は、難溶性モノマーの重合で特に効力を発揮した。得られたポリ共役エステルとジエチルアミンをミキサーミルで混合したところ、共役置換反応を生じて主鎖切断した。ポリマーはガラス状態でも分解するが、ポリマー鎖の相互作用が強いほど分解しにくかった。最後に、アクリル酸とアクリル酸エチルの共重合体をビス[2-(ブロモメチル)アクリレート]で架橋して、3級アミン触媒存在下で架橋点が組換わり、プレス成形や応力緩和が可能なビトリマーを得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

室温、常圧、短時間、無溶媒で重合する、低環境負荷なポリエステル製造法を提供した。また、従来合成困難であった、難溶性モノマーの重合も実現した。さらに、同じ反応機構・プロセスでの高分子分解も実現した。研究では反応解析を容易にするため、合成と分解が不可逆的に進行する系を採用したが、その成果は、メカノケミカルな共役置換反応を酢酸等によるカルボン酸交換反応に応用した、ケミカルリサイクルへの可能性を示した。研究の終盤では、プレス成形や応力緩和が可能なビトリマー材料を創成した。この材料は自己修復性等も期待されることから、さらなる研究に繋がっている。

研究成果の概要(英文)：The mechanochemical polymerization of bis[2-(bromomethyl)acrylate] and dicarboxylic acid was catalyzed by a tertiary amine. This technique was particularly effective in the polymerization of insoluble monomers. The obtained poly(conjugated ester)s were decomposed by mechanically mixing with diethylamine by the conjugate substitution reaction. The polymers were decomposed even in the glassy state, although the strong interaction between polymer chains, particularly in crystalline phase, suppressed decomposition. The conjugate substitution reaction in solid state was also applied to prepare vitrimers using a copolymer of acrylic acid and ethyl acrylate and bis[2-(bromomethyl)acrylate]. The obtained network polymers behaved of typical crosslinked structure in dynamic mechanical analysis, whereas they exhibited plasticity in the presence of a tertiary amine catalyst and stress-relaxation, which are characteristic performances as a vitrimer.

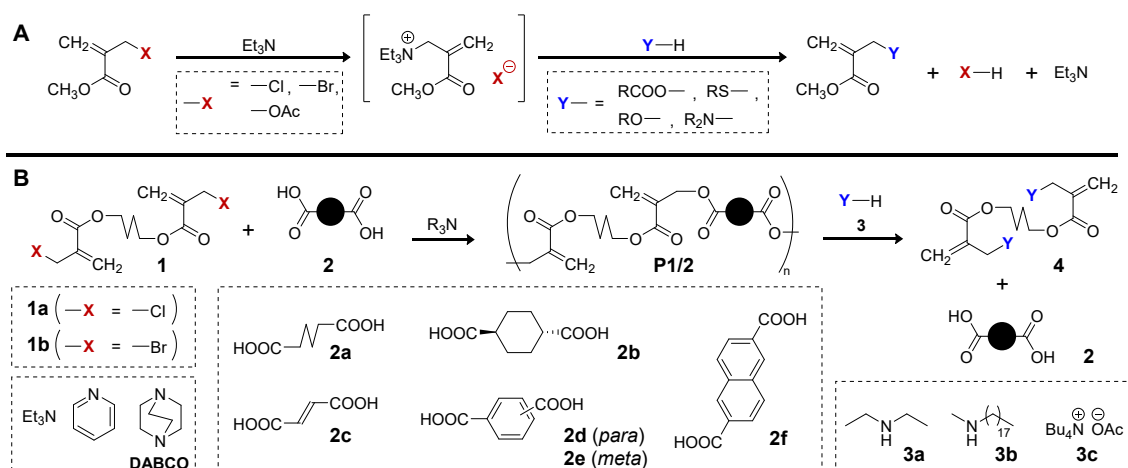
研究分野：高分子化学

キーワード：共役置換反応 メカノケミカル重合 メカノケミカル分解 主鎖切断 不飽和ポリエステル ビトリマ

1. 研究開始当初の背景

メカノケミカル反応 | メカノケミストリーは、力学エネルギーから化学エネルギーへの変換を扱う学問である¹。例えばメカノケミカル反応は、力学的な刺激をきっかけに生じる化学反応の総称で、メカノケミストリーの中心となる存在である。メカノケミカル反応は、操作が簡単で低環境負荷なグリーンケミストリーとして、近年特に注目を集めている^{2,3}。

共役置換反応 | 共役置換反応は、アリル位にハロゲン原子やアシルオキシ基などの脱離基を有するメタクリル酸エステルに特徴的な反応で、アミン、チオール、カルボン酸といった求核剤の付加-脱離機構に基づいている (**Scheme A**)。共役置換反応は室温・大気雰囲気でも実施可能で、脱離成分と求核剤の酸性度に十分な差がある場合は、不可逆的かつ定量的に進行する性質がある。研究代表者は、共役置換反応が持つこれらの特徴が、高分子の合成・分解に好適であることを示してきた⁴。例えば、ジメタクリレート **1a** とジカルボン酸 **2a** をトリエチルアミンの存在下、*N,N*-ジメチルホルムアミド中、室温で反応させると、不飽和ポリエステル **P1/2a** が高重合度で得られる⁵ (**Scheme B**)。また、これらの不飽和ポリエステルをチオール溶液やアンモニア水で処理すると、定量的に共役置換反応が生じて、ジカルボン酸モノマーが再生した。後者は、共役置換反応が不均一系でも進行することを示している。



Scheme A: Conjugate substitution reaction of allyl-substituted methacrylates. **B:** Polycondensation and main chain scission by conjugate substitution reaction.

ビトリマー | ビトリマーは、可逆的な結合交換によって組み換わる架橋点を持つネットワークポリマーである⁶。結合交換は、結合を一度切断してから再結合するのではなく、付加-脱離機構で進行することが肝要になる。これにより架橋を解かずに架橋点を移動させることができ、優れた応力緩和性や自己修復性が発現する。付加-脱離機構で進む結合交換反応として、これまで主にカルボン酸エステル交換、ボロン酸エステル交換、ジスルフィド交換が使用されてきた⁷。しかしながら、ボロン酸エステルは水に弱く、ジスルフィドは酸素やラジカルに弱い欠点があった。また、いずれの結合交換も反応速度が遅い。安定さと速い結合交換を同時に実現できれば、短時間の加熱による自己修復など、材料としての新しい展開が見えてくる。以上のような背景から、従来の交換反応とは異なる、新しい結合交換反応を採用したビトリマーの開発が望まれる。

2. 研究の目的

- ① 共役置換反応を利用したメカノケミカル重合の開発 | 室温で実施可能な無溶媒重合により、低環境負荷なポリエステル合成法を提供する。
- ② ポリ共役エステルのメカノケミカル分解法の開発 | ①の重合法で得られるポリ共役エス

テルの無溶媒分解を実現し、将来的なケミカルリサイクル性／環境分解性ポリマーの開発に繋げる。

- ③ 共置換反応を利用したビトリマーの開発 | メカノケミカル反応を利用し、高速で結合交換を実現するビトリマーを開発、自己修復材料等への応用可能性を示す。

3. 研究の方法

メカノケミカル反応は、必要な試薬をステンレスボールとともに反応容器に封入し、ミキサーミル (Retsch 製 MM200) で所定の周波数、時間で混合粉碎することにより実施した (Fig. 1)。反応混合物にトリフルオロ酢酸を加えて触媒を不活性化してから、 ^1H NMR スペクトルおよびサイズ排除クロマトグラフィーで生成物の構造を解析した。また、結論に影響する重要な実験では、反応混合物の 3 箇所から試料を採取して構造解析することで、不均一系反応ゆえのばらつきを考慮した上で考察した。その他の実験については、一般的な有機化学反応の手法に則って実施した。



Fig. 1. Pictures of stainless balls and reaction jars (left) and a mixer mill MM200 (right)..

4. 研究成果

(1) メカノケミカル重縮合

メカノケミカル反応に基づく重縮合は、反応の定量性や選択性に関する要求が厳しく、分解反応と比べて技術的に難しいことが予想される。実際、メカノケミカル重縮合に関する報告は限られているが³, 単にグリーンケミストリーであるというだけではなく、難溶性／高融点モノマーに適用できる重合方法という意義

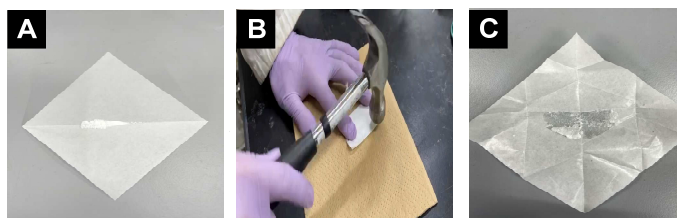


Fig. 2. Photographs of polycondensation induced by hammer shock. (A) A monomer mixture, (B) hammering, and (C) the obtained polymer.

がある、そこで、ジメタクリレート **1b** とテレフタル酸 **2d** の等モル混合物に 2.0 モル量のトリエチルアミンを加え、ミキサーミル (Retsch 製 MM400) を用いて振動数 20 Hz で 60 分間混合粉碎し、メカノケミカル重縮合を検討したところ、 $M_n=5200$ のポリマーが得られた (Scheme B)。振動数を 30 Hz とすると、30 分以上の混合粉碎で、数平均分子量が低下した。そこで、ポリマーのみを粉碎したところ、機械的刺激による主鎖開裂が確認された。すなわち、振動数 30 Hz では重合と主鎖開裂が競争する。したがって、過剰な振動数は高重合度を狙う上で好ましくない。

以上の重合では、反応度とサイズ排除クロマトグラムのピークトップ分子量 M_p が直線関係を示し、Flory-Carothers 理論が予測する挙動とは大きく逸脱していた。**1b** と安息香酸によるモデル実験から、律速段階は **1b** とトリエチルアミンの共置換反応であることがわかった。これらの結果から、今回のメカノケミカル重縮合では、モノマーと 3 級アミンの接触機会を増やすことが鍵となることが示唆された。そこで、**1a** と **2a**, DABCO の混合物を金槌で 200 回叩く操作を行ったところ、高重合度のポリマーが得られた **P1/2a** (Fig. 2, $M_n=16100$, $M_p=29530$, $D=3.51$)。また、難溶性モノマー **2f** をからも **P1/2f** ($M_n=4000$, $D=2.50$, Conv. = 82.1%) が得られた。

(2) メカノケミカル分解

混合粉砕により分解するポリエステルは、環境分解性高分子としての応用が期待される。そこで、Scheme A で合成したポリ共役エステルについて、ジエチルアミン (3a) による分解を調査した。P1/2e ($M_n = 8000$, $D = 3.60$, $T_m = 101$ °C, $\Delta H = 244$ kJ/mol) に 3a を添加し粉砕した。反応開始から 5 分後にはメタクリル骨格の 75% が共役置換反応を起こし、180 分後にはほぼ完全にモノマー単位まで分解した (Fig. 3)。一方、P1/2d/2e (2d/2e = 50/50, $M_n = 10000$, $D = 2.26$, $T_m = 120$ °C, $\Delta H = 371$ kJ/mol) では 3a を添加し粉砕すると 5 分後で 60% が主鎖切断し、その後ゆっくり分解した後に 270 分でほぼ完全にモノマー単位まで分解した。P1/2d ($M_n = 10100$, $D = 3.76$, $T_m = 157$ °C, $\Delta H = 576$ kJ/mol) では共役置換反応は 50% で頭打ちとなった。これらの結果から、共役置換反応による主鎖切断の起こりやすさはポリマーの結晶性に依存し、その挙動は融解エンタルピーからある程度予測できると考えられる。そこで、結晶化エンタルピーが同程度の値を示す、P1/2b ($M_n = 10100$, $D = 3.76$, $\Delta H = 380$ kJ/mol), P1/2c ($M_n = 9000$, $D = 2.26$, $\Delta H = 360$ kJ/mol), P1/2d/2e の分解挙動を比較したところ、予想通り非常によく似た反応経過を示した。

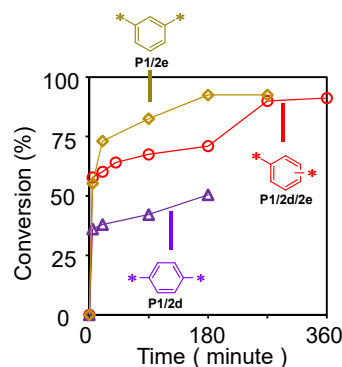
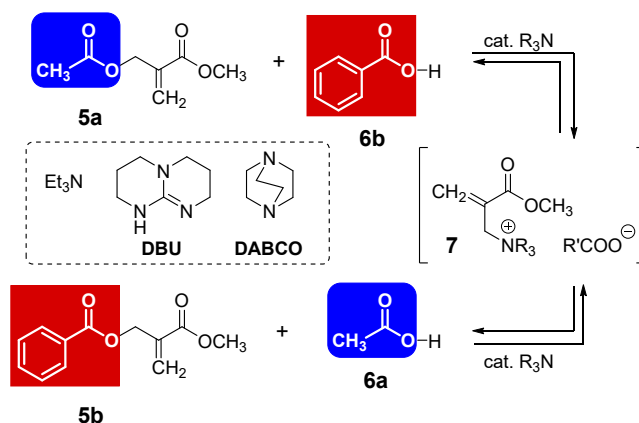


Fig. 3. Proceeding of main chain scission

(3) ビトリマーの創成

共役置換反応によるカルボン交換：クロロホルム中、3級アミン触媒の存在下で、メタクリレート 5a と安息香酸 6b を反応させた (Scheme 1)。Et₃N や TBD を触媒に用いても反応は進行しなかったが、DABCO 存在下では 3 時間後に平衡に達した。ジメチルスルホキシド (DMSO) 中では反応は加速し、特に DABCO 存在下では 5 分後にほぼ平衡に到達した (Fig. 4)。このとき、加えた DABCO はすべてアンモニウム中間体 3 に変換されて存在することも確認された。以上から、溶媒の極性が結合交換の速度と平衡に影響すること、DABCO が優れた触媒で、カルボン酸交換を室温でも誘起することがわかった。



Scheme C. Carboxylic acid exchange by reversible conjugate substitution reaction.

可逆的結合交換を利用した架橋： 8 ($M_n = 32000$, $D = 2.9$, $[EA]/[rBA] = 71/29$) をトリフルオロ酢酸で処理し、カルボン酸担持ポリマー 9 を得た。9 とジメタクリレート 1b ($[Br]/[COOH] = 1$) を、テトラヒドロフラン (THF) 中、Et₃N の存在下で反応させ、ゲル成分を回収、洗浄、乾燥して架橋ポリマー 10 を得た (Scheme D, 収率 88%)。10 のアクリル骨格に対して 1 mol% の DABCO を THF 溶液として添加し、膨潤後に乾燥して複合体を得た。これを 140 °C、2 分間でプレス成形すると、無色透明なフィルムが得られた。一方、10 のみを同条件でプレス成形しても、フィルムは得られなかった。この結果は、DABCO 存在下でカルボン酸交換に基づく架橋点組換えが誘起され、10 に成形加工性が現れたことを示唆する。また DABCO 複合体の動的粘弾性試験を行うと、ゴム状平坦領域が観測された。この結果と再成形可能という結果を踏まえると、結合組み換え可能な架橋構造が形成されていると言える。実際に応力緩和測定をすると、結合交換を示唆する挙動が観測され、10 がビトリマーとして振る舞うことがわかった。

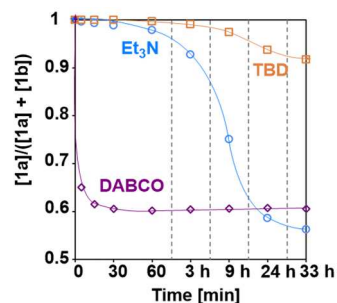
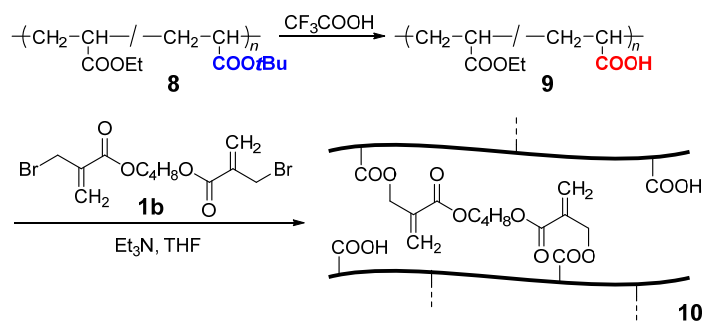


Fig 4. Progress of carboxylic acid exchange in DMSO.



Scheme D. Synthesis of vitrimer **10**.

参考文献

- 1) V.Strukil, *Chem. Sus. Chem.* **2021**, 14, 330-338 2) K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3, 1025–1074. 3) J. B. Ravnsbæk, T. M. Swager, *ACS Macro Lett.* **2014**, 3, 305–309. 4) Y. Kohsaka, *Polym. J.* **2020**, 52, 1175–1183. 5) Y. Kohsaka, T. Miyazaki, K. Hagiwara, *Polym. Chem.* **2018**, 9, 1610. 6) D. Montarnal, M. Capelot; F. Tournilhac, L. Leibler, *Science*, **2011**, 334 (6058), 965. 7) J. Zheng, Z. M. Png, S. H. Ng, G. X. Tham, E. Ye, S. S. Goh, X. J. Loh, Z. Li, *Materials Today*, **2021**, 51, 586-625.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 木村 陸人, 高坂 泰弘
2. 発表標題 共置換反応による不飽和ポリエステルは無溶媒分解：主鎖構造・物性が分解性に与える効果
3. 学会等名 日本化学会, 第102春季年会,
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村陸人, 高坂泰弘
2. 発表標題 共置換反応を用いたポリ共役エステルの主鎖切断：機械的粉碎による無溶媒反応
3. 学会等名 第70回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村 陸人, 高坂 泰弘, 川谷 諒
2. 発表標題 共置換反応を用いたポリ共役エステルの無溶媒分解： 求核剤と反応条件の効果
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村陸人, 高坂泰弘
2. 発表標題 共置換反応によるポリエステルの無溶媒分解：分子構造が分解性に与える効果
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高坂泰弘
2. 発表標題 共役置換反応を利用した高分子の合成・分解・変換：擬クリック反応ならびに動的共有結合としての性質
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会(神戸) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高坂泰弘
2. 発表標題 分子レベルで分解や再生が可能なプラスチックの開発
3. 学会等名 AREC 第12回産学交流ラウンジ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高坂泰弘
2. 発表標題 モノマー設計に立脚した化学分解性高分子の開発
3. 学会等名 高分子学会, 第93回武蔵野地区高分子懇話会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高坂泰弘
2. 発表標題 易分解性を有する不飽和ポリエステルおよびビニルポリマーの開発
3. 学会等名 日本接着学会、第20回 関東支部若手交流会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村 陸人, 高坂 泰弘
2. 発表標題 共役置換反応を利用したポリ共役エステルの無溶媒分解
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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