

熱や光を外部刺激とするラジカルの機構(注1)による結合組み換え反応により、構造変化を自由に制御できる高分子の合成技術を開発。

ポリエステルとポリウレタン等、異種高分子の複合により、多様な性質を有する高分子開発が可能に。

熱(注2)や光(注3)を外部刺激として、均一水溶液中で、ラジカル反応プロセスで解離(分解)と結合を繰り返す短い分子骨格(例:アルコキシアミン)をポリエステルやポリウレタンのような高分子主鎖中に導入。高分子主鎖が組み換え反応を起こすことにより、希望する構造に自在に制御可能で、なおかつ反応性に優れた「ラジカル反応性高分子」(注4)を開発。さらにこの結合組み換え反応を利用し、異種高分子のナノレベルでの複合化を実現しました。

- ポリエステル、ポリウレタンなどの逐次重合系の(反応点がモノマーに存在する)高分子に、ラジカル反応性と、外部環境に応じて分子構造が変化する特性を付与することができます。
- 単純なブレンドのみでは相分離してしまう異種高分子を、ナノレベルで自在に複合化することができます(高分子の分子量、成分比、ブロック化率などを自在に複合化可能)。
- 異種高分子の結合を組み換えることで、合成された異種高分子双方の親和性を同時に有する高分子を容易に作製できます。
- 高分子主鎖の結合組み換えにより、接着剤を使用せずに、同種または異種高分子材料を接着できます。
- 異種高分子薄膜を貼り合わせて高分子主鎖の結合組み換えを行うことで、不均一組成を持つ薄膜を構築できます。

競合技術への強み

	主鎖(鎖状化合物の幹になる鎖)	官能基(化学的な性質を化合物に与える原子群)	コスト
従来の反応性高分子(市販品)	× 変化しない	△ 導入できる官能基の種類に制限がある	○ 高分子の種類により価格率は異なる
本研究で開発した反応性高分子(研究試作品)	◎ 外部刺激により大きく変化する	◎ 多くの種類の官能基を導入できる	△ 従来技術よりは高い

▲反応性高分子に関する従来技術(市販品)と本研究技術(試作品)との比較

従来の技術では、硬化、レジスト(選択的保護)、接着などに用いられている反応性高分子の多くが、ラジカル重合に代表される連鎖重合(反応点が重合体の末端に存在する重合法)により主鎖を構築し、高分子側鎖がイオニックに反応するというプロセスをとっています。しかしながら、酸や塩基(注5)などで駆動される反応は、反応性高分子に導入できる官能基の種類と使用条件に制約を与え、近年、多様化する材料ニーズへの対応が難しくなってきました。

本研究では、主鎖を重縮合・重付加といった逐次重合法(注6)により構築し、重合反応後、ラジカルの反応が進行する「ラジカル反応性高分子」の開発を行いました。さらに、従来型反応性高分子では不可能な主鎖の組み換え反応によって、異種高分子のナノレベルでの複合化を実現しました。

ここがポイント

一般に高分子は共有結合という強固な結合により構成されているため、いったん構造が規定されてしまうと、特殊な条件を除いては分子構造を変化させることは困難です。しかし、通常の条件では安定でも、外部刺激によって反応が活性化されるラジカル反応性の共有結合を予め高分子主鎖に導入しておけば、構造変化を自在に制御できる高分子を構築することが可能になります。本研究では、外部刺激によりラジカル反応機構で主鎖の組み換え反応を起こすことができる「ラジカル反応性高分子」の開発を推進。結果として、外部刺激に熱を用いる熱駆動型と、光を用いる光駆動型の2つのラジカル反応性高分子の開発に成功しました。エステル結合、ウレタン結合は酸塩基に対しては不安定ですが、ラジカル反応に対しては安定であり、ダイナミックな結合組み換えが可能です。

また本プロジェクトで開発した熱駆動型および光駆動型ラジカル反応性高分子は、市販のモノマー(ポリマーの基質。単量体)から容易かつ大量に合成することが可能です。また、分子設計を変えることで、多様な性質を有する高分子を開発できるという特徴を有しています。

ナノレベルでの高分子複合化については、熱駆動型では反応温度100℃で6時間以内、光駆動型につい

ては反応温度30℃以下で30分以内に複合化反応が完了することを明らかにしました。また、熱駆動型ラジカル反応性高分子の複合化反応を用いてポリウレタンとポリエステルを合成したフィルムを調製。ポリウレタンとポリエステルは無色透明なフィルムとして得られますが、両者を混合しただけのブレンドフィルムでは相分離とよばれる現象のために透過率が著しく落ちてしまいます。一方で複合化フィルムは、それぞれ単独のフィルムに対し、透過率95%以上を維持していることがわかりました。

ブレイクスルーへの道のり

2002年: ナノテクノロジーの進展にともない、従来よりも多様な環境下で精密かつ安定した反応性を示す高分子の開発ニーズが高まる。しかし高分子の反応はイオニックな反応が主流で、反応性高分子に導入できる官能基の種類と使用環境には制限があった。そこで、多くの官能基に対して不活性なラジカル機構にもつづく反応性高分子を開発し、高分子反応の精密性、汎用性を向上できなかと考える。熱によって可逆的に反応する分子骨格のモデル反応に成功。

2003年: 初期的な研究成果を論文や学会で積極的に報告し、さまざまな反響を得る。

2004年: A社より共同研究のオファーがあり、研究をスタートできる環境が整う。新材料や具体的な用途などに関して打ち合わせを重ねる。

2005年: 本研究助成に応募し採択。「高分子化学分野における精密高分子反応の開発」で科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞(注7)(この年は63名が受賞)。正式にA社との共同研究を開始し、熱駆動型のラジカル反応性高分子の開発に成功。

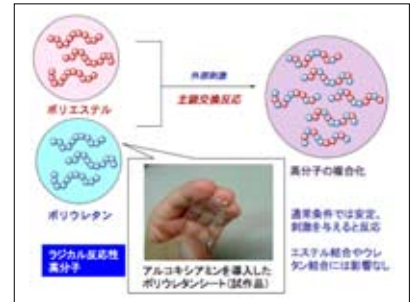
2006年: A社と共同で進めていた特許申請手続きが、A社の組織改編によってストップ。しかし研究は順調に進み、熱駆動型に続いて光駆動型のラジカル反応性高分子の開発に成功。熱駆動型のラジカル反応性高分子の物性変化などに関する詳細なデータ収集を行う。

2007年: 光駆動型のラジカル反応性高分子の物性変化などに関する詳細なデータ収集を行う。もっともチャレンジングな課題と考えていたバルクフィルム状態でも、主鎖交換反応が進行することを確認。新たな用途などに関してB社の研究者との情報交換を開始。

2008年: バルクフィルムでの反応を中心に研究が進展中。C社より数キログラムの原料供給を受け、研究をスケールアップして継続中。

■サクセス・キー

産業技術研究助成により、光反応の測定を行う大型装置を導入できたことが、効果的な研究推進に役立ちました。また、評価を専門とする同一講座の研究者から、きわめて有用な助言を数多くいただいたこ



▲ラジカル反応性高分子のナノ複合化

とで研究・論文のレベルを高めることができました。ノーベル賞受賞者を含め、海外や国内の第一線研究者と積極的にディスカッションの機会を持ち、展開の方向性を確認できたことも大きな財産です。

■ネクスト・ストーリー

これら反応性高分子の代表的な産業用途としては、接着、レジスト、架橋反応(ポリマー同士を連結し、物理的、化学的性質を変化させる反応)による硬化などがあげられますが、熱・光などの外部刺激を用いてラジカル反応により局所的あるいは精密に制御することができる可能性があり、産業への大きな波及効果が期待されます。

さらに多くのイオニックな反応は水中では進行しませんが、今回開発したラジカル反応性高分子の基本となるラジカル反応は、水の中でも進行するという特徴を持っています。近年、環境低負荷を意識して有機溶媒中(例:トルエンやアニソール)ではなく水中で進行する反応系が望まれています。本システムはその一つの候補であると位置づけられます。水環境も含めて、反応の使用範囲を飛躍的に拡大することができると期待しています。

現在は入手のしやすさを基準に材料を選定していますが、今後の課題としては、さまざまな材料を使用することによって、反応速度や安定性を高めていきたいと思えます。

- (注1) ラジカルの機構とは共有結合が均一開裂する際に発生する不対電子を持つ分子種に基づく反応機構のこと。
- (注2) 必要な熱としては、例えば100℃で6時間以内等で可能である。
- (注3) 例えば、反応温度30℃以下で30分程度の紫外線照射が可能である。
- (注4) 主鎖または側鎖にラジカルの機構で反応する官能基を含む、化学反応性に富んだ高分子。
- (注5) 酸とは電子対を受け取る化学種、塩基とは電子対を与える化学種のこと。
- (注6) モノマーどうしで反応が起きて逐次的な反応により分子量が増加する重合法。
- (注7) 萌芽的な研究、独自の視点に立った研究等、高度な研究開発能力を示す顕著な研究業績をあげた40歳未満の若手研究者を対象とし、毎年度、60~70名前後が表彰されるもの。



プロジェクトID・研究テーマ名・年度

05A25032d 「ラジカル反応性高分子の開発とナノ複合化技術への展開」(平成17年度第1回公募)

代表研究者・所属機関・所属部署名・役職名

大塚 英幸 九州大学先端物質化学研究所 准教授