

# 反応を加えるたびに機能が追加される スマートポリマー

## —機能を精密に制御できる新規分解性ポリマーの合成

松本章一

大阪公立大学大学院工学研究科

**易** 解体性接着材料の設計で、使用中の安定した接着性能と使用後の迅速解体の両立という従来からの難題を、分解反応を精密に制御する新しい方法でようやく解決することができた。本稿では、筆者がこれまで取り組んできた易解体性接着材料の開発経緯の一部始終を紹介する。

### パートナーの見つけ方

「なんだ、手垢がついた言葉を並べただけのこの記事のタイトルは？ どうせろくな研究ではないだろう」——そんな印象を受けた読者が大半かと思う。ところが、このキャッチフレーズを掲げてプレスリリースすると、新聞記事に取り上げてくれる、化学専門誌から原稿依頼(本稿)がある、企業から材料提供の問合せが入るなどのリアクションがあり、確かな手ごたえを感じた。どうやら、相手を振り向かせるという初動作戦は成功したようである。本気になってもらえるか、愛想をつかさされるかは次のステップで勝負が決まる。易解体性接着のテーマとの出会いからプレスリリースに至るまでの経緯を順に説明する。

### 易解体性接着との出会い

筆者は、学生時代からずっとラジカル重合による高分子合成の研究に取り組んできた。それらは現在も進行中であり、燃料切れも間近だというのに、いまだにゴールは見えてこな

い。若いころから接着の分野と接点はある、「接着に関する本格的な研究にも取り組みたい」と思いながら、しばらくのあいだは機会を逃していた。

1993年秋、ジエンモノマーのトポケミカル重合反応に偶然遭遇し(図1a)、その後の10年は有機結晶に光照射してポリマーを合成する固相重合の研究に没頭した<sup>1)</sup>。研究を進めるなかで、ジエンモノマーの一種であるソルビン酸エステルが酸素と反応(ラジカル交互共重合)してポリペルオキシドが簡単に合成できることを、これまた偶然によって見つけた(図1a)。これはフラスコ内の結晶を実験台の上に放置していたら、ソルビン酸エステルが空気中の酸素と反応(交互共重合)してポリマーが勝手に生成していたことが発端である。ジエン系ポリペルオキシドは、熱、光、塩基、酵素によって分解できるポリマーであり、酸素存在下のラジカル重合で合成できる点が、通常ラジカル重合と違っていた。

新しい分解性ポリマーを手に入れたことをきっかけに、易解体性接着材料の研究に着手した(図1b)。ちょうど佐藤絵理子博士(現大阪公立大学教授、当時は大阪市立大学特任講師)と一緒に研究を始めた時期であり、新しいテーマを立ち上げて二人三脚で進めていった<sup>2)</sup>。それ以前にも「解体性接着」技術は知られており、機械系の研究者や企業主導で応用研究が行われていた。従来技術と差別化し、いとも簡単に解体できる点を強調して、容易の「易」の一文字を加えた「易解体性<sup>いんたいせい</sup>」の用語を使用することにした。ところが、「えきかいたいせい」と読む人が少なくないことがのちに判明し、ネーミングの難しさを実感した。確かに「い」が多くて舌を噛みそうなネーミングであったが、途中で改名はできない。

本研究はポリペルオキシドという材料ありきの研究開発であり、シーズだけに頼った凡庸な研究開発がすぐ限界に突き

まつもと・あきかず ● 大阪公立大学大学院工学研究科教授、1984年大阪市立大学大学院工学研究科前期博士課程修了、工学博士(1991年)、<研究テーマ>ラジカル重合、高分子合成、高分子材料、<趣味>音楽鑑賞(すべてのジャンル)

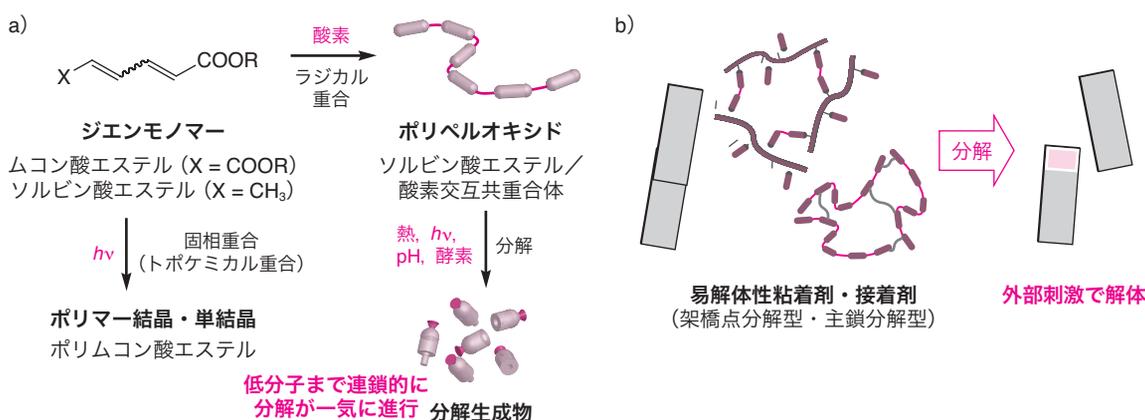


図1 ポリペルオキシドの生成・分解反応と易解体性接着への応用

- a) ジエンモノマーと酸素の共重合によるポリオキシドの生成と外部刺激による分解。  
 b) ポリペルオキシドの易解体性接着への応用。

当たることは、当時接着のことを何も知らなかった筆者の目にも明らかだった。分解性が高いことはすなわち安定性に欠けることを意味するため、応用研究への妨げとなった。またポリペルオキシドは過酸化物質であり、材料に対する信頼性や安心感が欠如していることも問題だった。このまま開発を続けても、大量合成、貯蔵、輸送、利用、後処理の過程のどこかでいつかトラブルを引き起こすのでは？ という不安が常にあった。事実、突出した分解性をもつポリマーを設計するため、主鎖の繰り返し構造がポリペルオキシドで側鎖にアジド基(分解して窒素を放出する)を導入したポリマーを合成したところ、固体状のポリマーをスパチュラで触っているだけで爆発的に分解する兆しを見せたため、アジド基を含むポリペルオキシドをさらに応用展開することは断念した。とはいっても、主鎖中に過酸化物質結合(-O-O-)を含む構造は、分解性ポリマー材料として捨てがたく、塩基によって瞬時にレドックス分解できることを利用しない手はない。最近、熱潜在性塩基(熱塩基発生剤)と組み合わせて使用することで、安定化と迅速分解の両立が実現している<sup>3)</sup>。

### シーズ指向からニーズ指向への転換

上記のように研究を進めながらも、シーズ頼りの開発から脱却して、ニーズをしっかりと把握する必要性を感じていたところ、最初の転機はすぐに訪れた。2004年に日本接着剤工業会の後押しで「解体性接着技術研究会」が設立された<sup>4)</sup>。当時の研究会HPには、「解体性接着技術とは、必要なときに“剥がせる”接着剤、ならびにそれに関する周辺技術を含めた技術集合体の総称です。」という説明があり、解体性接着が一般にはまだ浸透していなかった状況が窺い知れる。初代会長の

富田英雄教授(東京電機大学、専門は電気工学)を筆頭とする大学所属メンバーと、接着剤メーカーやユーザー側企業に所属するメンバーとが一体となって研究会運営に携わった。個人会員約30人、法人会員約50社の体制で、産学官間、企業間、異業種間での交流を図り、研究会や見学会の開催などの活動を10年あまり継続した。

さらに、化学技術戦略推進機構(JCII, 現 JACI) の調査研究に協力して2008年に「易解体材料技術研究会」を期間限定で発足させ、産学官のメンバー(約30社の企業を含む)で情報交換のための研究会を毎月開催した。調査専門会社による技術・市場分析も実施されたが、このときは解体性接着のテーマで大型プロジェクトを立ち上げるには時期尚早であるとの結論に終わった。用途が多様多様でニーズの絞り込みが難しいことや、共通基盤技術が確立できていないことがおもな理由だった。一方、界面科学の基礎研究をもっと推進すべきだという意見もあげられた。事実、その後の界面科学に関連する研究分野の進展には目覚ましいものがある<sup>5)</sup>。さらに、2020年ごろから「接着」がキーワードとして再び重要視される傾向が強まり、「接着・界面」や「分解・解体」に関連するいくつかの大型プロジェクトがスタートしている<sup>6)</sup>。未来の高分子の新しいかたちをつくりだすための研究体制が機能し、着々と動きはじめているといえよう。

### ニーズに合わせた材料開発へ

研究会活動を通してニーズの重要性を実感すると同時に、自分の頭のなかで思い描く次の「易解体性接着材料」構想はどんどん鮮明になっていった。焦る気持ちを抑えながら1年ほどアイデアをじっくり熟成させて、具体的な実験計画をま

とめたのち、翌年度(2009年)の卒論課題の一つとして実験を開始した。

「安定した接着能」と「迅速な解体性」という二つの相反する特性を同時に両立させるための取組みとして、二重保護型の刺激応答材料を開発することにした。具体的には外部刺激として加熱あるいは光照射のいずれかを単独で用いた場合にはなんの変化も起こらないが、光照射を行ったあとで加熱すると簡単に剥離できる接着剤(実際には粘着剤)を設計した(図2)。開発を進めるうえで心がけたのは、既存のポリマー(市販モノマー)と合成手法(重合方法、ポリマー構造制御法)だけを用いるということである。どれだけ材料性能が素晴らしくても、どんなに凄いオンリーワンの技術であっても、いつでもどこでも手に入る材料と技術でカバーできる製品でなければ一般社会には広がらないことを、以前の固相重合の研究で実感していたためである。既存の材料や技術の組合せであっても、そこに+αのスパイス(秘薬?)があれば、ユニークな材料開発はできるはずと信じて、新しいテーマに取り組んだ。

実験に取り組むにあたり、明確な目標(具体的な数値目標を含むゴール)を先に決め、それに必要な要素(材料、合成法、使用条件など)を具体的に絞り込んでいった。この開発スタイルはシナリオを書き終えてからデータ収集するものであり、NEDOなどの実践的プロジェクト

研究では珍しくないものの、大学で研究を行うケースでは少数派である。天才肌の研究者の頭のなかでは完璧な結論が先にでき上がっているらしいが、凡庸な研究者は想定外のデータを手にしてからその意味を考えることが少なくない。

筆者らは研究対象を粘着剤に絞り込み、リビングラジカル重合を利用して高い粘着強度をもつポリアクリル酸エステルのブロック共重合体を合成し、PETフィルムに粘着剤を塗布して粘着テープを作製した。当初は原子移動ラジカル重合(ATRP)を利用していたのだが<sup>7)</sup>、高分子量体が必要になったため途中から有機テル化合物を用いる重合(TERP)に切り替えた<sup>8)</sup>。ランダム共重合体でも似た材料は合成できるが、リビングラジカル重合で合成したブロック共重合体は刺激応

答性が明らかに優れていた。リビングラジカル重合で作製した粘着剤を塗布したPETフィルムをステンレス鋼板に貼り付け、180°引き剥がし試験を行い、光照射、加熱による強度低下の効果を調べ、その結果をポリマーの構造や粘着剤組成にフィードバックする。この作業を繰り返し、外部刺激を与える前には高い接着力を示し、紫外線照射して加熱すると簡単に剥がれる粘着材料の完成までたどり着いた。

当時、大学単独で積極的に特許出願する土壌はまだ育っていなかったため、筆者は研究会活動で交流のあった企業と相談しながら出願準備を始めた。その後も産学間の連携や共同研究を進め、企業側の知財専門家も議論に加わって戦略を練りつつ、さらに材料開発を進めていった。学会発表や論文投稿を後回しにはできないので(それだけは絶対に避けたかった)、企業の知財担当者からの要請(権利確保のための大量のデータ収集)と研究室現場の制約(時間、人員、設備など)の狭間で悩みながら、ギリギリの線で折り合いをつけていった。30代のころから企業との共同研究を通じて出願経験はあったものの、以前はデータの丸投げにすぎなかった。最初から知財を意識して研究を進めるのははじめてのことで、このときに学んだノウハウはのちの実践的な研究開発に役立っている。

より高性能の材料開発を目指して、刺激応答処理の短時間化にも取り組

み、1分間の照射、1分間の加熱だけで解体可能であることを実証した。熱水に浸すだけ、光照射するだけで、粘着剤が基材に残ることなくきれいに解体できる材料も開発し、「易」解体に関しては目的をほぼ達成した<sup>9)</sup>。それでもこの新しい粘着材料の実用化には壁が待ち構えていた。長期安定性がクリアできないという。半年ほどかけて実施した劣化試験の結果は、想像していたよりはるかに安定性を重視した材料設計が必要である、という厳しい現実を筆者らに突きつけた。

## 一歩踏み込んだ材料開発へ

大学の材料開発はこんなものである。半ばあきらめながらも、「もう少しだけなんとかできないか」そんな気持ちが強

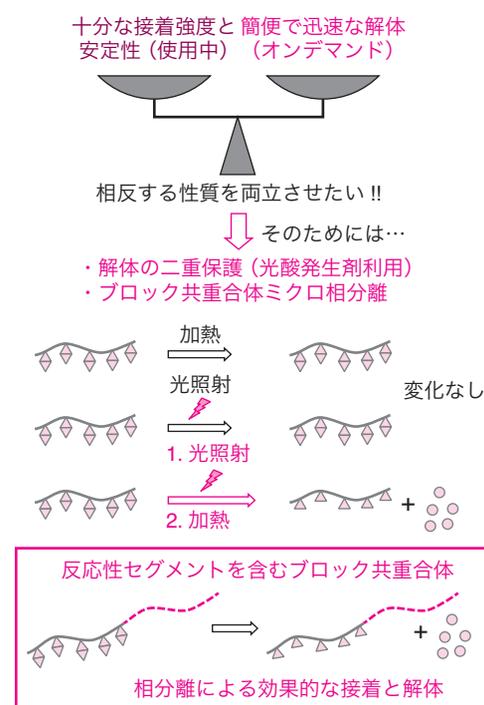


図2 二重保護型の易解体性接着材料の分子設計

かった。これまで高分子合成の研究に携わってきた「証し」として、論文だけでなく、モノとして形に示せるものを残したい、その実現のためにも易解体性接着材料の研究を継続することにした。しばらく考えた末に、有機合成化学や生体材料化学で用いられる保護基の BOC 基 (tert-ブトキシカルボニル基) を活用することに決めた (右図)。ポリスチレンの側鎖に導入したヒドロキシ基を BOC 基で保護したポリマーは、光酸発生剤の作用によって脱保護 (イソブテンと CO<sub>2</sub> を脱離) してアルカリ現像液に可溶化され、化学増幅型レジストとして利用されている。故伊藤 洋博士・C. G. Willson 博士 (当時 IBM アルマデン研究センター)、J. M. J. Fréchet 教授 (当時オタワ大学) らの大発明 (1982 年) である<sup>10)</sup>。予備検討を進めるうち、BOC 保護したアクリルモノマーやポリマーがこれまで機能性材料として例がないことが判明した。電子線レジストに関する数件の特許は数例存在したが、論文報告の例は皆無であり、易解体性接着材料として検討する余地が十分にあった。

アクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA) やメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) は工業的に重要なモノマーである。前者は粘着剤設計に欠かせない成分の一つとして、後者はソフトコンタクトレンズの原材料として用いられている。筆者らは、それぞれ HEA と HEMA のヒドロキシ基を BOC 基で保護した BHEMA や BHEMA の脱保護を積極的に利用する材料の開発を進めた (図 3a)。前者は従来から進めてきた易解体性接着材料の進化系として<sup>11)</sup> (図 3b)、後者は解重合型の分解特性を生かした残渣フリーバインダーとして応用展開した<sup>12)</sup> (図 3c)。

## スマートポリマーを目指して

前置きが長くなったが、表題のスマートポリマーの話題にもどろう。2022 年 1 月、BHEMA の論文がポリマー専門誌の表紙に採用された機会を利用して、以下の内容で大学からプレスリリースした<sup>13)</sup>。

- ▶ 分子内に含まれる官能基を BOC 基で保護した新規モノマー (BHEMA) を合成
- ▶ リビングラジカル重合法を用いて、分子量や分子量分布、末端基、シーケンス構造などが精密に制御されたポリマー (PBHEMA) を合成することに成功
- ▶ 易解体性接着技術開発に不可欠な接着材料や、電子部品材料製造に欠かせないバインダーポリマーの新規開発により、省資源・省エネルギーの問題解決への貢献を期待

プレスリリース用の資料では、材料開発全体を表す概念図にも化学構造は絶対外せないと考え、反応によって構造が次つぎと変化していく様子を直感的にわかるように工夫して、まわりにキーワードを散りばめた (図 3)。また、応用に関する具体例はできるだけ二次利用しやすい図にした。これらモノマーやポリマーは、何か反応を経るたびに付加価値が増していくスマート材料であり、これらの材料開発プロセスはボードゲームに例えることができる (図 4)<sup>14)</sup>。出発段階はモノマー合成であり、単離精製と構造確認のための分析を行ったあとにポリマー化する。モノマー合成のときと同様、ポリマーの単離精製と分析を行い、問題があればモノマー合成プロセスや純度確認へフィードバックする。生成ポリマーの溶解性などの物理的性質を調べ、ブロックコポリマーの合成や

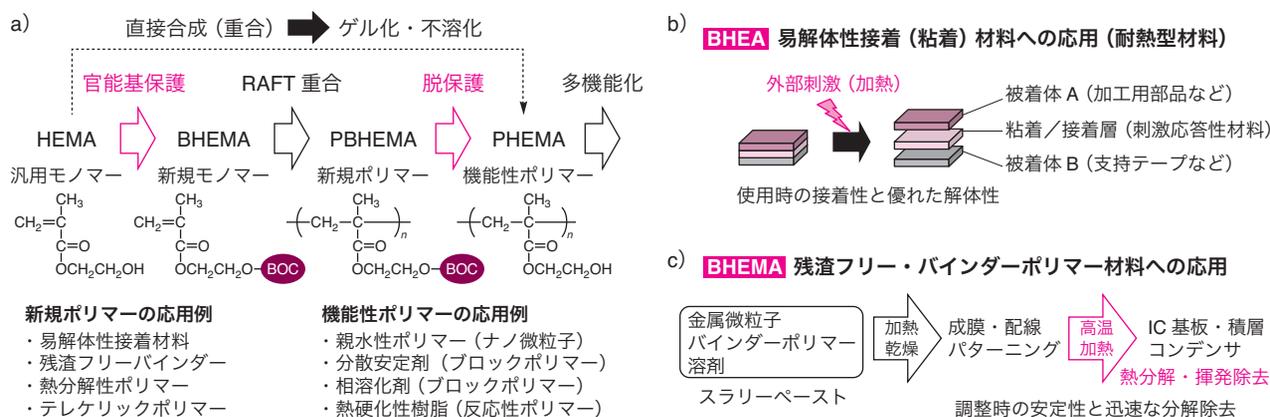
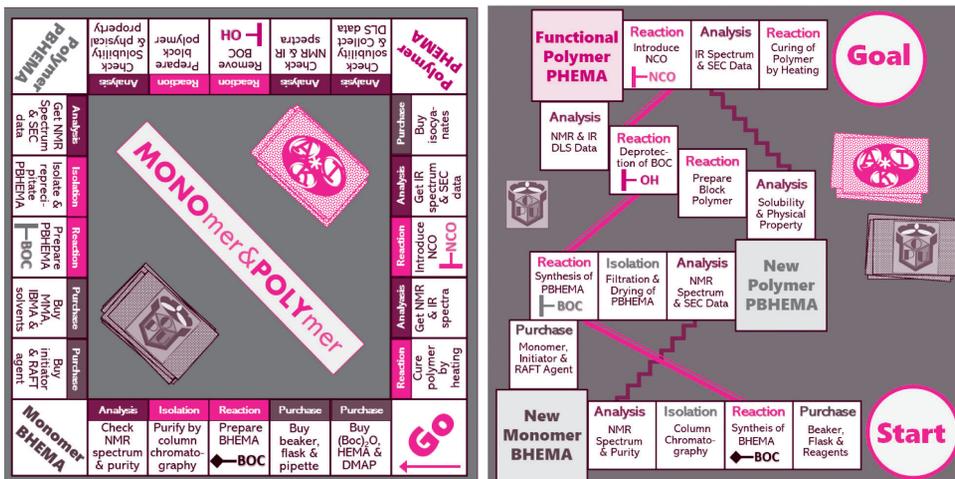


図 3 BOC 基を利用した機能性ポリマーの開発

a) PBHEMA の合成経路と応用例, b) 易解体性接着材料への応用, c) 残渣フリー熱分解性ポリマーへの応用。

図4 ポリマー専門誌の表紙掲載用に準備したモチーフ案

本文で説明した研究開発の過程をボード上で表現するため、左の図案をパワーポイントで作製し、プロのデザイナーの手を借りて立体化して表紙案を外国の論文出版社に提案したが、著作権侵害の恐れがあり不採択となった。意図的にパロディ風に仕上げたので似ていて当然である。カラー図はQRコードから見られる。代わりに、右の双六タイプの図案を再作製し、それをデザイン化したものが実際のジャーナル表紙として採用された。表紙の図案は、出版社HPでご覧いただきたい<sup>14)</sup>。



側鎖 BOC 基の脱保護を行い、直接合成では難しい精密構造が制御されたポリマーへと誘導する。さらに、ポリマー反応によって側鎖に反応性基を導入し、熱硬化性ポリマーとして利用する。図4の2枚のボードに記載した図柄と図3中のキーワードを見比べていただきたい。これら機能性ポリマーの合成・設計では、市販のモノマーと試薬を出発物質として用いて、さまざまな反応を繰り返すたびに生成物の付加価値が高まっていく点に特徴がある。材料開発は一直線ではなく、行ったり来たりしたり、スタート時点にもどったりしながら進んでいくものである。また、研究開発にはどこまで行っても真のゴールはない。ここは、ゲームと大きく違う点である。

### さらに切れ味鋭く

光と熱を利用した二重保護型のアクリル酸エステルポリマーの開発で説明した安定性と反応性の両立は、熱応答性材料にも求められる。温度だけによる反応速度制御では、Arrhenius 式から永遠に逃れることができないし、反応速度の温度依存性を大きくすることは活性化エネルギーを高くすることを意味し、反応速度の低下を招いてしまう。そのため、高速で反応し、かつ微妙な温度差によるオンとオフを明確に示す温度応答性ポリマーを設計する必要があった。

筆者らは、熱酸発生剤（潜在性酸発生剤）と BOC 基を組み合わせる方法を選択した。BHEMA の脱保護のためのトリガーにもさらに保護基を導入するかたちである。熱酸発生剤は低温では酸が保護された状態にあり、そのままでは酸として機能しないが、ある温度まで加熱すると反応（脱保護）して強酸に変換される。たとえば、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルエステルは、室温付近ではエステルとして安定に存在する（酸を発生しない）が、100℃近くまで加熱すると脱

保護（シクロヘキセンの脱離）が進行し、*p*-トルエンスルホン酸を生成する。しかも、自己触媒作用による加速効果によって狭い温度範囲で一気に脱保護が進行する。片方の脱保護反応のスイッチが入ると、これがトリガーとなり、ただちにもう一方の脱保護反応のスイッチも入る仕掛けである。

熱酸発生剤を PBHEMA に数%添加すると、100℃以下では PBHEMA の脱保護はほとんど進行しないが、100℃以上に加熱すると発生したスルホン酸によって酸触媒機構による PBHEMA の脱保護が高速で進行する。すなわち、図5に示すように無触媒機構から酸触媒機構への変換（いわば2種類の Arrhenius 式間の渡り歩き）によって、反応速度の急激な（不連続な）変化を実現できる。このように、熱酸発生剤の併用によって、PBHEMA の熱応答に対しても安定性と反応性を両立した系を実現でき、鋭い切れ味の温度応答性材料を設計することに成功した<sup>15,16)</sup>。並行して開発を進めているモノリスを利用した異種材料接合技術<sup>17,18)</sup>や共連続ネットワーク

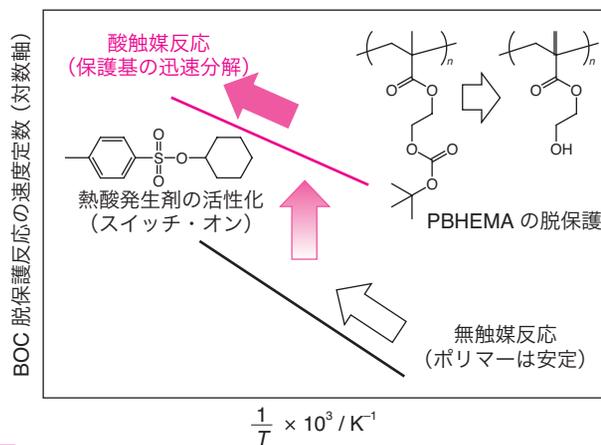


図5 PBHEMA と熱酸発生剤の組合せによる反応のオン・オフ制御

ポリマー材料<sup>19,20)</sup>に対して本システムを応用すると、マルチマテリアル化した複合材料を使用後に素材ごとに解体してリサイクルできることがさらに期待される。



研究者の価値観は人それぞれである。大学発の応用技術開発にどのような価値があるのか？ 企業の研究開発との違いはどこにあるのか？ 大学研究者が実用化研究に踏み込むことの意味は何なのか？ 研究費獲得は手段であって目的ではないことは明らかだが、これらの問いに満足できる回答はすぐには見つからない。ただ、燃料切れになって立ち往生する前に、わが手で育てたポリマー材料がこの世に巣立っていく姿だけは、しっかり見届けようと心に固く誓っている。

#### 参考文献

- 1) 松本章一, 化学, **55** (12), 22 (2000).
- 2) E. Sato, A. Matsumoto, *Chem. Rec.*, **9**, 247 (2009).
- 3) E. Sato, M. Yuri, A. Matsumoto, H. Horibe, *Polym. Degrad. Stab.*, **162**, 47 (2019); E. Sato, C. Omori, M. Yuri, H. Horibe, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 2140 (2019).
- 4) 日本接着工業会 解体性接着技術研究会設立趣意書 ([https://www.jaia.gr.jp/press2\\_file/20050525.pdf](https://www.jaia.gr.jp/press2_file/20050525.pdf)).
- 5) 日本化学会 編, 『〈CSJ カレントレビュー 04〉新しい局面を迎えた界面の分子科学』, 化学同人 (2011).
- 6) たとえば, 科学技術振興機構の未来社会創造事業「Society5.0の実現をもたらす接着技術の開発」(<https://crea.kyushu-u.ac.jp/>); CREST [分解と安定化] 分解・劣化・安定化の精密材料科学 ([https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research\\_area/ongoing/bunya2021-1.html](https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research_area/ongoing/bunya2021-1.html)); ムーンショット型研究開発事業「2050年までに、地球環境再生に向けた持続可能な資源循環」([https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP\\_100161.html](https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100161.html)); 日本化学会 編, 『〈CSJ カレントレビュー 34〉持続可能社会をつくるバイオプラスチック』, 化学同人 (2020) など.
- 7) T. Inui, E. Sato, A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2124 (2012).
- 8) T. Inui, K. Yamanishi, E. Sato, A. Matsumoto, *Macromolecules*, **46**, 8111 (2013).
- 9) E. Sato, K. Yamanishi, T. Inui, H. Horibe, A. Matsumoto, *Polymer*, **64**, 260 (2015).
- 10) H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology*, 86 (1982); H. Ito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3863 (2003); 2013 Japan Prize 受賞者 (物質, 材料, 生産分野) ([https://www.japanprize.jp/prize\\_past\\_2013\\_prize01.html](https://www.japanprize.jp/prize_past_2013_prize01.html)).
- 11) 特許第 7133201 号.
- 12) 特許第 7121981 号.
- 13) 筆者が所属する大阪府立大学 (当時) で公開されたプレスリリース (<https://www.osakafu-u.ac.jp/press-release/pr20220124/>).
- 14) *Macromol. Chem. Phys.* 誌の Cover Picture (<https://onlinelibrary.wiley.com/toc/15213935/2022/223/1>).
- 15) K. Osada, R. Akahori, Y. Suzuki, A. Matsumoto, *Polym. Degrad. Stab.*, in press.
- 16) T. Sakamoto, Y. Suzuki, A. Matsumoto, *Polymer*, submitted.
- 17) 松本章一, 高分子, **69**, 53 (2020).
- 18) N. Sakata, Y. Takeda, M. Kotera, Y. Suzuki, A. Matsumoto, *Langmuir*, **36**, 10923 (2020).
- 19) R. Tominaga, Y. Nishimura, Y. Suzuki, Y. Takeda, M. Kotera, A. Matsumoto, *Sci. Rep.*, **11**, 1431 (2021).
- 20) R. Tominaga, Y. Takeda, M. Kotera, Y. Suzuki, A. Matsumoto, *Polymer*, submitted.