

大阪科学・大学記者クラブ 御中

(同時資料提供先：文部科学記者会、科学記者会)

2022 年 1 月 24 日 14 時

大阪府立大学

反応を繰り返すたびに付加価値が高まる

ポリマーの構造を精密に制御 化学変換で様々な機能をもつスマートポリマー材料の開発に成功！

＜本研究成果のポイント＞

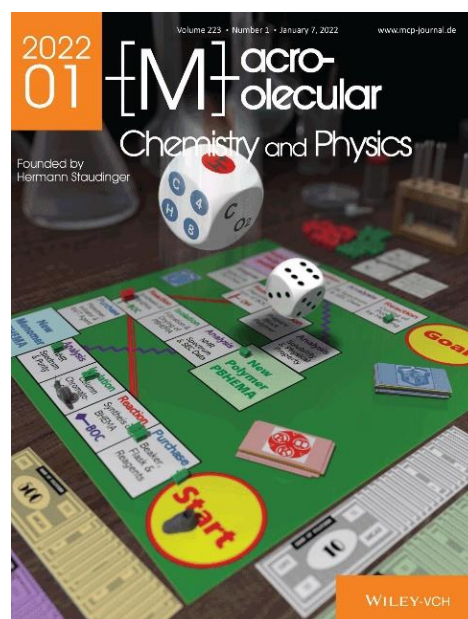
▷分子内に含まれる官能基を BOC 基で保護した新規モノマー（BHEMA）を合成。

▷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が期待される。

大阪府立大学（学長：辰巳砂 昌弘）大学院 工学研究科 松本 章一教授、博士前期課程 2 回生 大佐田開斗さんらの研究グループは、分子内に含まれる官能基を予め *tert*-ブトキシカルボニル (BOC) 基で保護した新規モノマー（BHEMA）を合成し、さらに、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しました。側鎖反応性ポリマーである PBHEMA は、異解体性接着用のポリマー材料や炭素残渣を生じない熱分解性ポリマーとして注目され、積層コンデンサ製造プロセスをはじめとする様々な分野での利用が検討されています。今回精密に分子構造制御したポリマーを高分子反応によって化学変換することによって、様々な機能を組み込んだ新規な分解性ポリマーを提供することが可能となりました。これら付加価値を高めた新規分解性ポリマーを利用して、異解体性接着材料や残渣フリーバインダーポリマーの実用化に向けた研究が進められています。

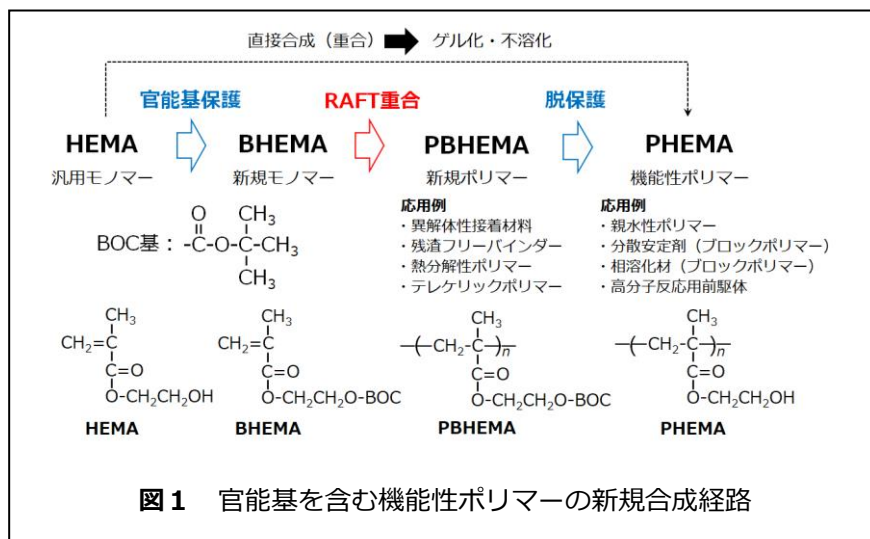
本研究成果は、Wiley 社が刊行する高分子化学と高分子物性の専門誌である「Macromolecular Chemistry & Physics」に 2021 年 11 月 10 日付でオンライン版として先行公開され、同誌 Vol.223, No.1 (2022 年 1 月 7 日発行)に掲載、表紙に選出されました。



＜研究概要＞

上記研究グループは、側鎖分解と主鎖分解をそれぞれコントロールするための分子構造制御を行い、ポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル（PHEMA）の側鎖のヒドロキシ基を BOC 基で一時的に保護（注 1）することに

よって、分子構造だけでなく、溶解性や相溶性、熱分解反応温度や分解残渣量を精密に制御できることを初めて見出し、新規分解性ポリマーの合成に成功しました。新規反応性ポリマーPBHEMAは、積層セラミックコンデンサ（注2）製造用の残渣フリーバインダーポリマーとして重要な役割を果たすだけでなく、易解体性接着接合用反応性ポリマー材料、構造制御した可溶性 PHEMA の新規合成、ポリマー側鎖への反応性基導入による熱硬化性ポリマー提供なども可能にし、今後様々な分野での利用が期待されています（図1）。



<発表雑誌>

本研究成果は、Wiley 社が刊行する高分子化学と高分子物性の専門誌である「Macromolecular Chemistry & Physics」に 2021 年 11 月 10 日付でオンライン版として先行公開され、同誌 Vol.223, No.1 (2022 年 1 月 7 日発行)に掲載、表紙に選出されました。

<雑誌名>

Macromolecular Chemistry & Physics

<論文タイトル>

RAFT Polymerization of 2-(*tert*-Butoxycarbonyloxy)ethyl Methacrylate and Transformation to Functional Polymers via Deprotection and the Subsequent Polymer Reactions

<著者>

Chu Jing, Kaito Osada, Chie Kojima, Yasuhito Suzuki, and Akikazu Matsumoto

<DOI 番号>

DOI:10.1002/macp.202100336

<SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs17 の目標への貢献および地球全体の持続可能な発展に貢献しています。

本研究は SDGs17 の目標のうち、「3:すべての人に健康と福祉を」、「9:産業と技術革新の基盤をつくろう」に貢献しています。



<研究背景>

最近の携帯電話、デジタルカメラ、パソコン、テレビ、DVD レコーダーなどの通信機器や電子機器等の急速な小型化・高機能化・高速化に伴い、電子部品や電子デバイスの微少化・高密度化・高集積化が求められています。例えば、電子回路をスクリーン印刷でできるだけ精密で微細に印刷するためには、適度な粘性を持ち、焼結工程で熱分解して完全に揮発性成分にまで分解され、炭素を含む残渣を生じないペーストが必要とされます。また、大容量積層セラミックコンデンサの製造工程で用いられる焼結バインダーにも同様の特性が要求されます。セラミックや粉末状金属に対するバインダー（結合剤）の特性として、適度な粘性や極性を有して

おり種々ポリマーや添加剤を配合可能であることだけでなく、加熱処理によって容易に熱分解し、焼成後に炭素を含む残渣を生じないことが求められます。現在までに上市されているスクリーン印刷工程や積層セラミックコンデンサ製造に用いられる焼結バインダー樹脂の性能では限界が見え始め、次世代型の高密度化・高集積化した電子デバイスの製造には対応できないことが指摘されており、短時間での高温焼結時に残渣が全く生じない新規バインダー樹脂の開発が強く要望されています。しかしながら、短時間での高温焼結時に残渣が全く生じず、かつ電子デバイス部品製造工程に含まれる必要条件、例えば、適正な粘性、特定の有機溶剤に対する分散溶解性、溶解濃縮ならびに乾燥工程におけるポリマーの安定性、長期保存・取り扱い・安全性など、熱分解特性以外の幾つかの性能要求を同時に満たす必要があります。一般に、熱分解性ポリマーは安定性や取り扱いに難点があり、高温における諸操作を可能にしつつ、必要時に瞬時に低分子物質にまで容易に分解する焼結バインダー樹脂の設計には、従来と異なる新たな取り組みが必要でした。

＜研究内容＞

私たちは、側鎖官能基をBOC基で保護したアクリル系ポリマー（アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルポリマーなど）を新規に合成し、側鎖BOC基の脱保護反応を利用した種々高機能性ポリマー材料の開発に取り組んでいます。これらポリマーを易解体性接着に利用すると、外部刺激によって物性（接着特性）を制御することが可能になり、保存中あるいは使用中の熱安定性に優れるため十分な強度を保持できると同時に、解体時に外部刺激の付与に伴って急激に強度

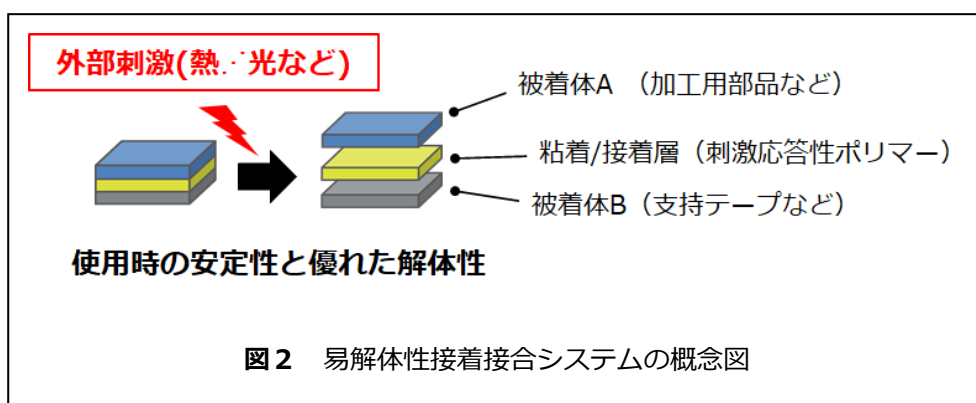


図2 易解体性接着接合システム概念図

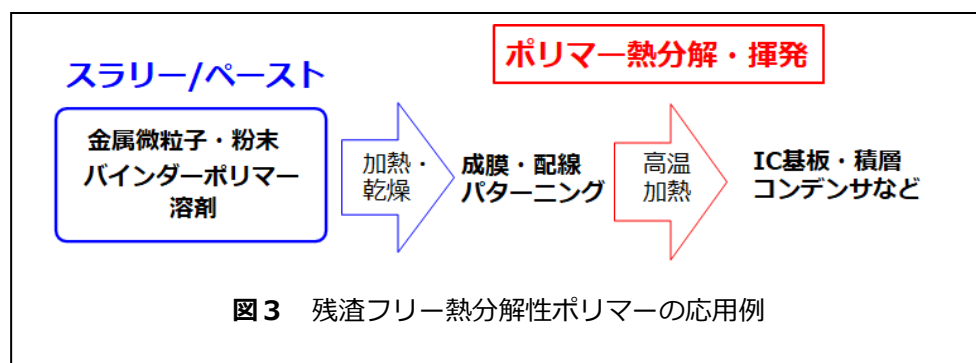


図3 残渣フリー熱分解性ポリマーの応用例

度低下による迅速な解体が実現できます。半導体等の電子部品製造プロセス用のフィルムやシート、傷や汚れ防止用の一時的な保護フィルム、工業製品のリワーク用部品固定剤など、多くの用途が期待されています（図2）。また、ポリメタクリル酸エステルを熱分解すると、主鎖の炭素—炭素間結合のラジカル解離に続いて解重合（重合反応の逆反応）が進行し、モノマーにまで容易に分解するというメタクリルポリマーに特有の性質を利用して、熱分解後に残渣を生じない新しいタイプの熱分解性ポリマーとして利用することができます。例えば、積層セラミックコンデンサ製造プロセスや電子回路作製で用いられる印刷用金属微粒子ペーストなどのバインダーポリマーとして、これら熱分解性ポリマーの利用が検討されています（図3）。

さらに、BOC基で保護していないヒドロキシを含むアクリル系ポリマーは、親水性の高機能性材料として有用であり、例えば、ポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル（PHEMA）はソフトコンタクトレンズの材料として広く用いられています。しかしながら、官能基を含むモノマーの精密重合は容易ではなく、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルをラジカル重合するとゲル化が生じやすく、分子量、分子量分布、末端基構造、モノマーシーケンス構造などを精密に制御したポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの合成は難しいと考えられてきました。

本研究では、官能基を保護したモノマーであるメタクリル酸 2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル (BHEMA) を用い、代表的なリビングラジカル重合法のひとつである RAFT 重合（可逆的付加開裂型連鎖移動重合）（注3）を利用して可溶性で、よく構造制御された PHEMA の合成に成功しました。モノマーとして BHEMA を用いた RAFT 重合によるポリマー合成経路を選択することによってポリマー構造を精密に制御することができ、さらに相溶化剤や分散安定剤として利用できる両親媒性ブロックポリマーの合成が可能になりました。また、ポリマー側鎖のヒドロキシ基をさらに化学修飾することによって、熱応答性の反応性ポリマー（熱硬化性ポリマー）に容易に誘導することができ、熱硬化系の前駆体樹脂材料として利用できることを明らかにしました。

このように BOC 基で側鎖官能基を修飾したモノマーを新規合成し、リビングラジカル重合などの精密重合によって両親媒性ブロックポリマーなどの構造制御されたポリマーを設計、さらに側鎖ヒドロキシ基を化学修飾することによって、熱硬化性ポリマーへの変換など、様々な分野で利用できる機能性ポリマーを供給できることを見出しました。

本研究で提案した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えていくスマートポリマー材料であり、これらの材料開発はボードゲーム（双六）に例えることができます（図4）。この方法では、まずモノマーの合成の準備と反応、単離精製と構造確認のための各種分析を行った後に、高分子化（重合）を行います。高分子化には、通常のラジカル重合や RAFT 重合を用います。また、他の汎用メタクリル酸エステルモノマーとの共重合も実施します。モノマー合成の時と同様に、生成ポリマーの単離精製と分析を行い、問題が生じればモノマー合成プロセスやモノマーの純度の確認にまでフィードバックします。生成ポリマーの溶解性などの物理的性質を調べ、さらにブロックポリマーの合成や側鎖 BOC 基の脱保護を行い、直接合成では難しいと考えられるポリマー（側鎖にヒドロキシ基を含み、精密に構造制御されたポリマー）へと誘導します。さらにイソシアネート化合物などとの反応によって側鎖に反応性基を容易に導入することができ、側鎖反応性ポリマーは熱硬化性ポリマーとして、様々な

熱硬化系で用いられる前駆体ポリマーとして利用できます。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、様々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きます。新規熱分解性 PBHEMA は、優れた熱応答性ポリマー材料であるだけでなく、ポリマー反応によって様々な機能を追加できる新規高性能スマートポリマー材料として、今後の応用展開が期待されています。

<社会的意義、今後の予定>

易解体性接着技術の開発に不可欠な接着材料や今後の電子部品材料製造に欠かせないバインダーポリマーを新規開発することで、省資源や省エネルギーの問題解決への貢献が期待できます。さらに、本研究グループ

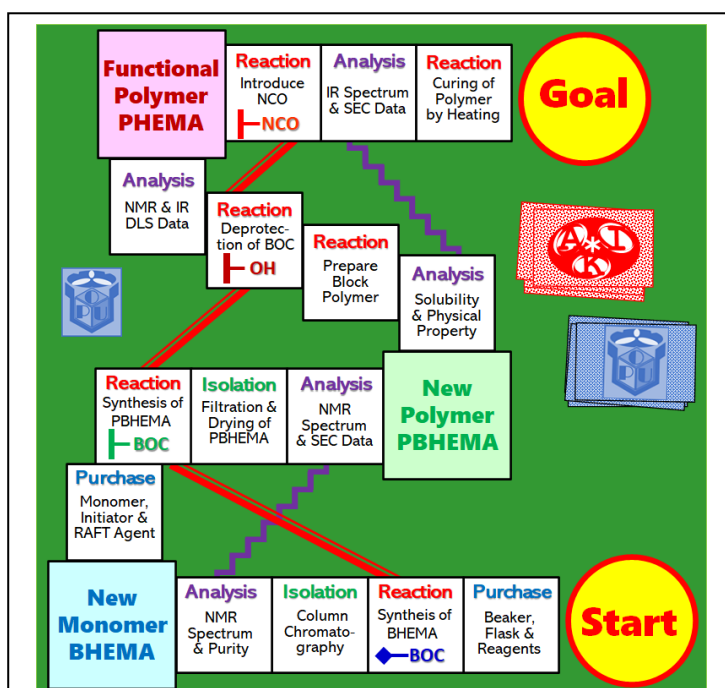


図4 BOC 保護型機能性ポリマーの開発のプロセスは、双六などのボードゲームに置き換えて表すことができる。さまざまな反応を繰り返すたび、材料の付加価値が高くなっていく。ただし、実際の材料開発は一直線に進むものではなく、行ったり来たりしたり、スタート時点に戻ったりしながら、スパイラル状に発展していくものである。また、研究開発にはどこまでいっても真のゴールはない。

が研究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を本接着システムに導入することによって、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することが可能になることも期待されています。熱応答性ポリマーを用いた易解体性接着技術とモノリスを用いた異種材料接着技術とを融合した新システムを構築するための研究が現在進められています。

<用語解説>

注 1)BOC 基 有機化合物の官能基の一時的保護の代表的手法であり、有機合成化学、天然物化学、ペプチド化学、機能性高分子材料の分野でよく用いられる。BOC はブトキシカルボニル基の略号で、アミン、アミド、チオール、フェノールなどの活性水素の保護に使用される。多くの場合、*tert*-ブチル基を含む BOC が用いられ、酸触媒や加熱によってイソブテンガスと二酸化炭素ガスを放出、保護前の活性な官能基構造を復元することができる。

注 2)積層セラミックコンデンサ 酸化チタンやチタン酸バリウムなどの誘電体と電極を、多数積み重ねたコンデンサであり、セラミックが持つ優れた高周波特性などのメリットを活かして小型で大容量を実現できる。そのため、最近電子回路で頻繁に使われ、特に大容量積層セラミックコンデンサの用途が拡がり、従来型のコンデンサからの代替が進んでいる。

注 3)RAFT 重合 1998 年に開発されたリビングラジカル重合法のひとつで、設計どおりの分子量と分子量分布をもつポリマーを合成することや、様々な反応条件で多種のモノマーに対して適用が可能であり広く利用されている。RAFT 剤として、ジチオエステル、ジチオカルバメート、トリチオカルボナート、ザンテートなどのチオカルボニルチオ化合物が用いられる。

<参考 URL 等>

工学研究科物質・化学系専攻 応用化学分野 合成高分子化学研究グループ（松本章一研究室）Web サイト
<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka7/>

【研究内容に関するお問合せ】

大阪府立大学大学院 工学研究科
教授 松本 章一（まつもと あきかず）
TEL：072-254-9292
E-mail: matsumoto[at]chem.osakafu-u.ac.jp
[at] の部分を@と変えてください。

【ご取材に関するお問合せ】

大阪府立大学 広報課
担当：荒岸 奈緒子
TEL：072-254-9103
E-mail: opu-koho[at]ao.osakafu-u.ac.jp
[at] の部分を@と変えてください。
