

# Radical Exchange Reactions of Polymers with Dynamic Covalent Linkages under Various Conditions

蘇, ?

<https://doi.org/10.15017/1470574>

---

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 蘇 セイ

論文題名 : Radical Exchange Reactions of Polymers with Dynamic Covalent Linkages under Various Conditions  
(動的共有結合を有する高分子の様々な条件におけるラジカル交換反応)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

共有結合でありながら可逆的な開裂と再結合を実現できる特殊な結合を利用する化学システムは、「動的共有結合化学」と呼ばれている。平衡系の共有結合に基づく分子構造体は熱力学的に安定な構造を有するが、環境変化（温度変化、濃度変化、化学種の添加など）によって、その構造が変化するという特徴を有している。このような平衡系の共有結合を高分子骨格中に導入すると、合成後にも高分子構造の再編成を自由に行うことができ、外部刺激と組み合わせることで安定性や反応性の制御も期待できる。こうした高分子の構造変換系は、既存の合成法では得ることが難しい高分子の画期的な合成法として有用であること、さらにはそれ自身が周囲の環境に応じて構造や物性が変わる高分子であることなど、様々な機能性材料の開発手段となる潜在的な可能性を秘めている。様々な動的共有結合骨格のうち、安定ニトロキシラジカル由来のアルコキシアミン骨格は、加熱条件下でラジカル交換に基づいて、多彩な高分子反応が進行することが明らかにされてきた。しかしながら、アルコキシアミン骨格を有する動的共有結合ポリマーのラジカル交換反応は、有機溶媒中での反応しか報告されていなかった。

本論文では、動的共有結合を有する高分子の様々な条件におけるラジカル交換反応を目的としている。ラジカル反応が様々な官能基や溶媒に対して許容性を有していることを利用して、有機溶媒系ではなく水系におけるアルコキシアミン骨格を有する動的共有結合ポリマーのラジカル交換反応について検討した。また、主骨格の高分子を変えることで、無溶媒条件（バルク条件）における動的共有結合ポリマーのラジカル交換反応に関して検討を行った、さらに、バルク条件では架橋反応が進行しない動的共有結合ポリマーに関しては、可塑剤の添加効果について評価した。それぞれの章の内容は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景、目的、本論文の構成について述べた。

第2章では、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。酸処理により親水性部位へと変換できるアミン部位を有するメタクリル酸エステル誘導体とアルコキシアミン骨格を有する2種類のメタクリル酸エステル誘導体とのラジカル共重合を行い、ランダム共重合体を合成した。得られたランダム共重合体を酸処理により親水化した後、共重合組成比、反応濃度などの条件を変えて水中で加熱によりラジカル交換反応を行った。反応は濃度に大きく依存して、高濃度条件では分子間のラジカル交換反応により系がゲル化することを明らかにした。さらに、得られた無色透明なヒドロゲルを過剰量の親水性アルコキシアミン存在下で加熱すると、ラジカル交換反応による脱架橋反応が進行した。一連の可逆的な架橋反応はレオメータを利用した物性評価からも明らかにした。

第3章では、アルコキシアミン骨格を側鎖に有する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バルク条件で検討した。バルク条件で駆動する動的共有結合ポリマーを分子設計するにあたり、主鎖骨格としてガラス転移温度が低い高分子を用い、分子鎖の自由度を向上させるアプローチを利用した。低いガラス転移温度を有する高分子としてポリ（アクリル酸 2-エチルヘキシル）に着目し、アルコキシアミン骨格を有する2種類のアクリル酸エステル誘導体を新たに合成し、アクリル酸 2-エチルヘキシルとラジカル共重合を行うことで、ランダム共重合体を合成した。得られた共重合体を、無溶媒条件下で加熱した結果、流動性が完全に消失することを確認した。反応後の高分子は有機溶媒に溶解せず、膨潤してゲルを形成することを明らかにした。さらに、レオメータを利用した測定の結果、24時間後には貯蔵弾性率が角周波数依存性を示さなくなり、架橋反応が進行したことが示された。また、架橋後の高分子を低分子のアルコキシアミンで処理することで、流動性が回復することも明らかにした。

第4章では、バルク条件で駆動する動的共有結合ポリマーの汎用性を拡大することを目的として、主鎖骨格としてガラス転移温度が反応温度である 100°C よりも高い高分子に可塑剤を添加してバルク条件での架橋反応を検討した。アルコキシアミン骨格を有する2種類のメタクリル酸誘導体と、メタクリル酸メチルとのラジカル共重合により得られたランダム共重合体は、100°C 以上のガラス転移温度を有するため、バルク条件で 100°C での架橋反応は進行しなかった。しかしながら、可塑剤としてフタル酸ジブチルを添加して反応を行うと、ガラス転移温度が 100°C 以下に低下するため、100°C で 24 時間加熱すると、フィルムの形状を保ったまま架橋反応が進行することを明らかにした。

第5章では、本論文を総括した。