

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 5月 4日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 大阪大学

職 名 准教授

氏 名 高橋倫太郎



【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書（本紙）
添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書
添付書類：助成金を充当した経費の領収書
領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

高分子集合体の分解挙動の制御

(2) 本研究の期間

(西暦) 2025年4月 ~ 2026年3月

(3) 本研究の目的

【背景】

近年、プラスチックによる海洋汚染が世界的に大きな問題となっている。SDGsのGoal 14「海の豊かさを守ろう」において、プラスチックによる海洋汚染は主な課題として挙げられたり、欧州では2030年までに使い捨てプラスチックの使用制限が法制化されたりするなど、世界中でこの問題に対する取り組みが始まっている。一方、学術分野においては、分解しにくく安定で強靱な高分子材料をつくるための研究が行われてきた。そのような研究と比べると、高分子の分解についての研究例ははるかに少ないが、2019年、2020年にIUPACは「解重合」をTop Ten Emerging Technologies in Chemistryに選んでおり、解重合に関する研究が注目され始めている。しかしながら、現在の技術では汎用的な高分子を温和な条件で転化率100%まで解重合することができず、プラスチックを分子スケールまで崩壊させることができない場合がほとんどである。

【申請者のこれまでの研究】

申請者は最近、重合誘起自己組織化(PISA)についての研究に着手した。PISAとは、図1の左から右への過程のように、ブロック共重合体の合成に伴う自己組織化を指す。申請者は図1のように3元ブロック共重合体の合成に伴うPISAにおいてゲル化が起こることを実証するとともに、その分子論的メカニズムを明らかにした。さらに、PISAを用いてゲル化させると、ワンポットで簡便に強靱なゲルを作成することができることを示した。このような研究を行う中で、

PISAの逆過程が実現できれば、効率的にゲルを崩壊させ分子分散状態にできると考えた。

【本研究の目的・目標】

本研究では、このようなゲルの崩壊を起こすことを大きな目標とし、そのためにまずは解重合反応のメカニズム、解重合の進行と自己組織化構造の関係性明らかにすることを目指した。

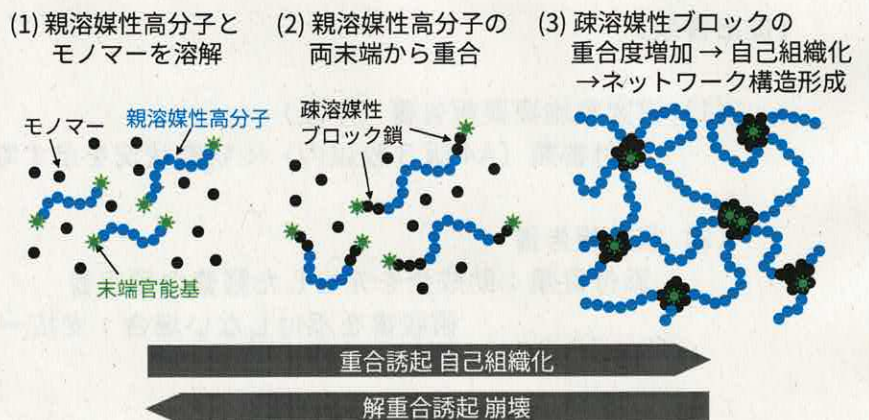


図1. 重合誘起自己組織化(PISA) (左から右への過程)。本研究では、この逆の過程(解重合誘起崩壊)により、ネットワーク構造(ゲル)を崩壊させ、さらに再度重合して繰り返し利用できるシステムの構築を目指す。

(4) 本研究の概要

以下のようにまずは高分子一本鎖の分解（解重合）のメカニズムを調べた。その後、二元ブロック共重合体に展開した。つまり、ミセル構造を形成している高分子を解重合し、それによりミセル構造が崩壊する現象を調べた。当初の予定では、ここからさらに、三元ブロック共重合体に展開し、自己組織化構造（ゲル）の崩壊を調べる予定であった。しかし、種々の反応条件の最適化に時間を要したことと、2元ブロック共重合体の研究において興味深い現象を見出したため、その現象も深く調べることにした。

項目1：高分子一本鎖の分解

種々のモノマー・組成・重合度で解重合を行い、適切かつ効率的に解重合が進行するかを検証した。特に、高分子をどのような重合方法で合成するか（末端に付加した官能基の種類）が重要であることが知られており[Jones *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 9898–9915.], 可逆不可解列型連鎖移動（RAFT）重合（図2）や原子移動ラジカル重合（ATRP）を中心に探索してした。また、連鎖移動剤を添加する

など、様々な条件を試す。これと並行して、この分解過程の時間分解小角 X 線散乱（SAXS）測定を行い、各条件によって、どのようなメカニズムで分解が進行するかを調べた。また、NMR、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）等の手法を用いて解重合前後における、より小さいスケールでの構造・物性も調べた。例えば、末端から順にモノマーが解離してゆくようなメカニズムであれば、末端の官能基（連鎖移動剤）が鍵となっていると言えるし、高分子鎖に沿ってランダムに分裂が起きていれば、末端の官能基がうまく機能していない、あるいは重要ではないと考えられる。このようなメカニズムを明らかにするために、実験データを説明し得るモデル計算も行った。このようにして、より穏和な条件で、広範なモノマーを、高い転化率で解重合するにはどのような条件にするべきかを探索する。そのメカニズムに関する知見をもとに効率的に分解する条件を探った。

項目2：PISAの逆過程による自己組織化構造の崩壊

項目1の解重合反応を用いて、ブロック共重合体を解重合してゆき、それに伴う自己組織化構造の崩壊が起こる（図1）ことを確かめた。しかしながら、この研究は難航し、比較高濃度で解重合が進む高分子を合成することに時間を要した。本研究終了が近づいた時期にようやく高濃度でも解重合が進行する高分子を合成することができた。また、それを用いてミセルを形成させることができた。その高分子の解重合について調べたところ、自己組織化している状態の方が、分子分散状態の場合よりも解重合反応が早く進行する現象を見出した。本研究成果を基に今後、ゲルの崩壊挙動や、繰り返し重合・解重合を起こすことへ展開してゆく予定である。

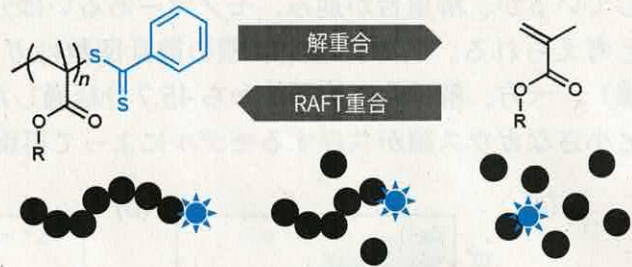


図2. 本研究で対象とする解重合反応：RAFT重合によって合成したポリメタクリレート（星印の箇所）の解重合。当反応は末端（星印の箇所）の種類に大きく影響される。

(5) 本研究の内容及び成果

1. 高分子一本鎖の分解

RAFT 重合により、ベンジルメタクリレートを合成することにより、末端に連載移動剤 (CTA) が付加したポリベンジルメタクリレートを作成した。この高分子を p-キシレンに溶解し、120°C に加熱することにより解重合することを確認した。この解除重合の過程を時間分解小角 X 線散乱により観察した。図 3a に SAXS 測定結果を示すように、時間経過に伴い、散乱ベクトルが小さい領域の散乱強度が減少した。これは分子量が減少していることを意味する。この SAXS 測定結果を Kratky プロットの形にすると、散乱関数の形状が、 q が大きい領域で時間経過に伴い変化することがわかった (図 3b)。これは、初期は屈曲性高分子のみが溶液中に散乱体として存在しているが、解重合が進み、モノマーあるいは分子量の小さい成分が生じたことを反映していると考えられる。実際、初期状態の散乱関数はガウス鎖のモデルでよく再現された (図 3c の実線)。一方、解重合反応開始から 45.7 分経過した時点の散乱関数は、回転半径の大きなガウス鎖と小さなガウス鎖が共存するモデルによって再現された (図 3c の波線)。

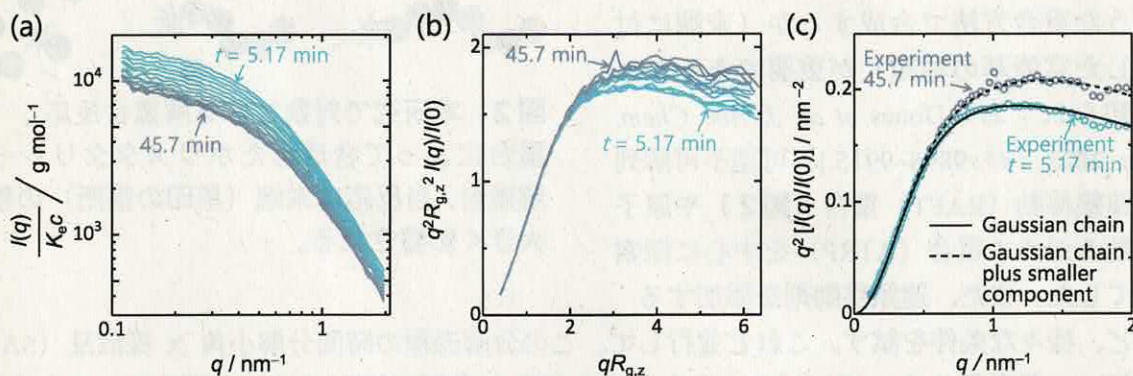


図 3. (a)解重合過程の時間分解 SAXS 測定データ、(b) Kratky プロット、および(c)モデルとの比較

2. PISA の逆過程による自己組織化構造の崩壊

上記のように末端に CTA を有する高分子は、高分子濃度が高くなると解重合反応が進行しなかった。そのため、自己組織化構造の崩壊を起こすためにこの種の末端をもつ高分子を用いることは適切ではないと判断した。自己組織化している場合、官能機を有する末端の周囲の局所的な濃度が高くなり、解重合反応が進行しないと考えられるためである。そこで、CTA ではなく、末端に臭素を持つ高分子を用いることにした。末端にハロゲンをもつ高分子は比較的高濃度でも解重合が進行することが知られている。本研究では特に、ポリエチレングリコール (PEG) とポリヒドロキシエチルメタクリレート (PHEMA) からなるブロック共重合体を合成し、解重合の調査に用いた。結果として、解重合反応は進行することがわかった (図 4)。さらに、他のグループによって報告されている末端にハロゲンをもつポリベンジルメタクリレートの解重合反応よりも反応が急速に進行することがわかった。

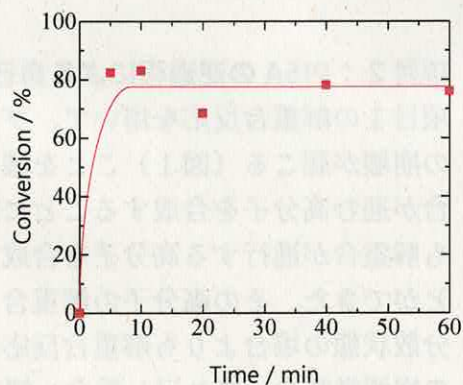


図 4. 転化率の時間変化

(6) 本研究の考察

1. 高分子一本鎖の分解

図5a,bに SAXS 測定から見積もった重量平均分子量、 z 平均回転半径を示す。予期しないことに、回転半径はほとんど変化しないまま、分子量が減少した。この現象を説明するため、さまざまなモデルを計算した。結果として、高分子の末端から1モノマーユニットずつ切り離されてゆくモデルでうまく実験値を再現することができた。図の実線がそのモデルによるフィッティングカーブを示す。ランダムな箇所での分裂が起こるモデルでは実験値を再現することはできなかった(図5cのように z 平均回転半径を重量平均分子量に対してプロットすると、この差が顕著になる)。このことから、末端に CTA が付加したポリメタクリレートは、末端から1モノマー単位ずつ切り離されるメカニズムで進行すると言える。

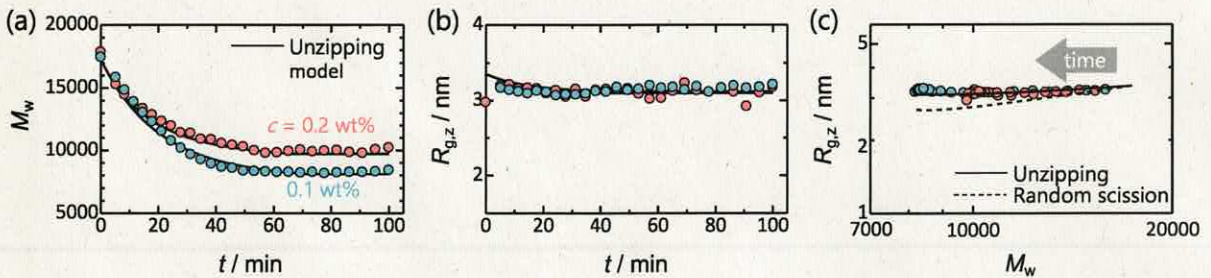


図5. 解重合過程における(a)重量平均分子量 M_w と(b) z -平均回転半径 $R_{g,z}$ の時間変化。(c) $R_{g,z}$ vs M_w プロット。

図6には、上記のモデルを用いて計算した重合度(x)の分布の時間変化を示す。時間経過によって重合度が減少することがわかる。しかし、反応がある程度進行してもなお重合度が大きい成分が残っている。 z 平均回転半径が、一定の値を保ったままであるのは、このためであると考えられる。さらに、このモデルから平均した転化率の時間変化は、NMR より見積もった転化率の時間依存性のデータをよく再現した。

2. PISA の逆過程による自己組織化構造の崩壊

解重合の添加率の減少が、単独重合体において報告されている値よりも早く進んだ要因は、解重合が関与する末端が、ミセル内部にあるという特異的な環境が生み出していると考えられる。

今後、再現性や繰り返しの重合・解重合が可能であるかを確認するとともに、解重合の進行に伴い、どのようにミセル構造が崩壊するかを調べる。また、本研究では片末端に会合性ブロック (PHEMA) と臭素をもつ高分子を用いたが、今後両末端に会合性ブロックと臭素を付加した高分子 (BAB 三元ブロック共重合体) を合成し、ゲルの崩壊を調べる予定である。

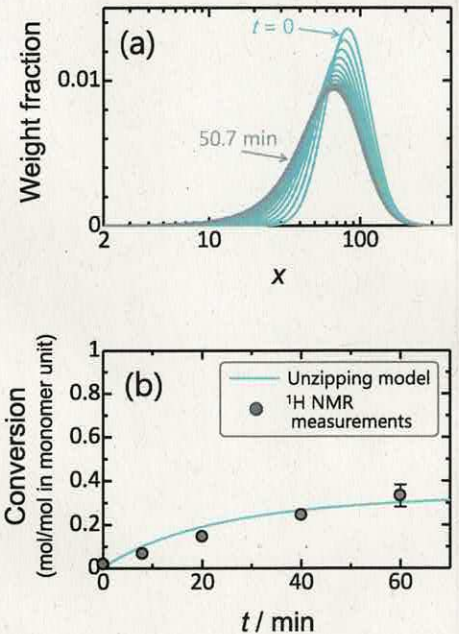


図6. (a) 解除重合過程の重合度分布の時間変化、(b) 転化率の時間変化

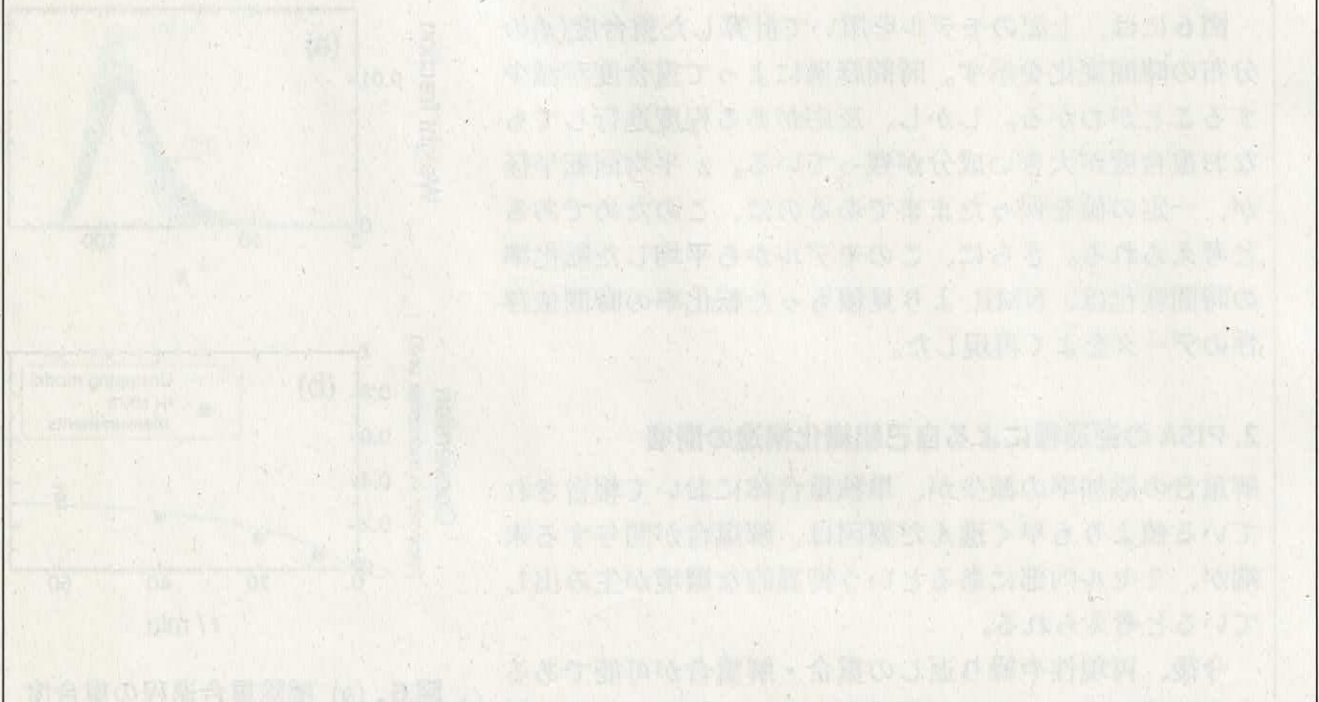
(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

なし



(8) 本研究の成果の公表先

渡佑輔、寺尾憲、高橋倫太郎、「重合誘起自己組織化の可逆性の検討」、高分子研究発表会（関西）、2026年7月14日発表予定



[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。