

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 実施状況報告書(平成23年度)

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	動的共有結合化学的アプローチによる完全自己修復性高分子材料の創製
研究機関・ 部局・職名	九州大学・先導物質化学研究所・准教授
氏名	大塚 英幸

1. 当該年度の研究目的

平成 23 年度は、前年度のモデル実験等から得られるジアリールビベンゾフラン(DABBF)骨格の基礎的な反応性を考慮し、DABBF 骨格を有する架橋高分子を設計・合成することを目的とする。いくつかの重合手法を用いて、架橋高分子を合成することを計画する。得られる架橋高分子のキャラクタリゼーションを種々の測定方法を駆使して行う。架橋高分子を有機溶媒で膨潤させてゲル化させ、膨潤度測定やX線散乱測定により、構造解析を行う。架橋高分子の合成とキャラクタリゼーションが完了したサンプルから、自己修復性の基礎的な機能評価にも着手する。また、上記と並行して、平成 22 年度に合成した直鎖状高分子を利用して DABBF 骨格組み換えによる構造変換を十分に解析することで、組み換え反応に関する知見を得ることで、架橋高分子では得られない情報の収集を行う。

2. 研究の実施状況

前年度に行ったモデル実験等から得られた DABBF 骨格の基礎的な反応性を考慮して、実際に DABBF 骨格を有する架橋高分子を設計・合成することに成功した。具体的には、4つの水酸基を有する DABBF 誘導体と二官能のイソシアネート誘導体との重付加反応をスズ触媒存在下、室温で行うことで、対応する架橋高分子の合成を行った。得られた架橋高分子のキャラクタリゼーションは、赤外吸収測定、膨潤度測定などにより行った。また、得られた架橋高分子に有機溶媒を加えてゲル化させ、得られたゲル状のサンプルに関して、自己修復性の基礎的な機能評価に着手した。DABBF 骨格で架橋された化学ゲルの自己修復挙動を観察するために、化学ゲルを二片に切断後、熱や力を加えることなく、切断面どうしを合わせて室温、暗所にて静置したところ、二片が融合する現象が観察された。さらに、この自己修復挙動を定量的に評価するために引張試験により力学物性の回復を評価した結果、接触から数時間かけて徐々に修復し、接触させてから 24 時間後には元の力学物性に対して 95%以上という高い回復率を示すことが明らかとなった。同様の自己修復性は、通常の共有結合で架橋された参照ゲルでは発現されなかったため、DABBF の組み換え反応に基づくものと考えられる。さらに、直鎖状高分子を利用した系においても、DABBF 骨格の組み換え反応に基づく分子量変化や物性変化が確認されており、完全自己修復性高分子材料の創製に向けて極めて重要な知見が得られた。

様式19 別紙1

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 4 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 4 件 1) Y. Amamoto, M. Kikuchi, H. Masunaga, H. Ogawa, S. Sasaki, H. Otsuka, A. Takahara, Mesh-Size Control and Functionalization of Reorganizable Chemical Gels by Monomer Insertion into Their Cross-Linking Points, <i>Polym. Chem.</i>, 2, 957-962 (2011). 2) 天本義史、大塚英幸、構造再編成可能な動的共有結合ポリマー, 高分子, 60, 324-328 (2011), 3) S. Jing, Y. Amamoto, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Reversible Cross-linking of Hydrophilic Dynamic Covalent Polymers with Radically Exchangeable Alkoxyamines in Aqueous Media, <i>Polymer Chemistry</i>, 2, 2021-2026 (2011). 4) K. Imato, M. Nishihara, T. Kanehara, Y. Amamoto, A. Takahara, H. Otsuka, Self-healing of Chemical Gels Cross-linked by Diarylbibenzofuranone-based Trigger-free Dynamic Covalent Bonds at Room Temperature, <i>Angewandte Chemie International Edition</i>, 51, 1138-1142 (2012). (掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 33 件</p>	<p>専門家向け 計 32 件 1) J. Su, Y. Amamoto, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Reversible Cross-linking Reactions of Polymers with Dynamic Covalent Bonds under Aqueous System, The 2nd FAPS Polymer Congress, Beijing, China, 2011 年 5 月 9 日 2) K. Imato, T. Kanehara, Y. Amamoto, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Synthesis and Self-healing Behavior of Cross-linked Polymers with Diarylbibenzofuranone-based Dynamic Covalent Bond, The 2nd FAPS Polymer Congress, Beijing, China, 2011 年 5 月 9 日 3) H. Otsuka, Y. Amamoto, A. Takahara, Arm Exchange Reactions of Star Polymers by Dynamic Covalent Exchange, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場、大阪市, 2011 年 5 月 27 日 4) 今任景一, 金原武志, 天本義史, 西原正通, 大塚英幸, 高原 淳, 室温で駆動する動的共有結合を利用した架橋高分子の合成と自己修復, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場、大阪市, 2011 年 5 月 27 日 5) 金原武志, 今任景一, 入江惇史, 西原正通, 大塚英幸, 高原 淳, 室温で駆動する動的共有結合を利用した自発的な高分子複合化反応, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場、大阪市, 2011 年 5 月 27 日 6) 佐藤知哉, 大塚英幸, 高原 淳, 反応性ポリマーブラシと親水性ポリマーとのラジカル交換反応, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場、大阪市, 2011 年 5 月 27 日 7) 蘇 せい, 天本義史, 西原正通, 大塚英幸, 高原 淳, 水溶性動的共有結合ポリマーの可逆的架橋反応, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場、大阪市, 2011 年 5 月 27 日 8) 高原 淳、大塚英幸, 動的共有結合化学的アプローチによる自己修復性化学ゲルの開発, 創造機能化学第116委員会, 学士会館、東京都千代田区, 2011 年 6 月 7 日 9) 金原武志、今任景一、入江惇史、西原正通、高原 淳、大塚英幸、室温で自発的に組み換わる動的共有結合を利用した高分子複合化反応、第 48 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2011 年 7 月 10 日 10) H. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, S. Kamimura, T. Maeda, A. Takahara, Polymer Scrambling Reactions by Olefin Cross-Metathesis, International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, Rennes, France, 2011 年 7 月 12 日 11) H. Otsuka, K. Suyama, S. Kamimura, M. Sakada, T. Muta, A. Takahara, Main Chain Exchange Reactions of Olefin-Containing Polymers by Cross-Metathesis Method, ESCANBER Kick-off Symposium, Hanoi, Vietnam, 2011 年 8 月 4 日 12) H. Otsuka, "Dynamic Covalent Polymers Based on Stimuli-responsive Exchange Reactions" 14th Asian Chemical Congress, Bangkok, Thailand, 2011 年 9 月 6 日 13) 陶山 薫、上村茂久、今任景一、高原 淳、大塚英幸, オレフィンメタセシスによるポリウレタンとポリブタジエン/ポリイソプレンとの複合化反応, 繊維学会秋季報告会, 徳島文理大学 香川キャンパス, 2011 年 9 月 9 日 14) T. Kanehara, A. Irie, K. Imato, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Autonomous Main Chain Exchange Reactions of Dynamic Covalent Polymers at Room Temperature, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Kyushu university, Fukuoka, 2011 年 9 月 20 日 15) K. Imato, T. Kanehara, Y. Amamoto, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Self-healing Properties of Cross-linked Polymers with Radically Exchangeable Dynamic Covalent Bond</p>

	<p>Units, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Kyushu University, Fukuoka, 2011年9月20日</p> <p>16) J. Su, Y. Amamoto, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Reversible Formation of Hydrophilic Chemical Gels Cross-linked by Radically Exchangeable Dynamic Covalent Bonds, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Kyushu University, Fukuoka, 2011年9月20日</p> <p>17) T. Sato, Y. Amamoto, H. Yamaguchi, A. Takahara, H. Otsuka, Surface Property Control by Radically Exchangeable Reactive Polymer Brushes, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Kyushu University, Fukuoka, 2011年9月20日</p> <p>18) K. Suyama, S. Kamimura, K. Imato, A. Takahara, H. Otsuka, Various Combinations of Polymer Scrambling Reactions by Olefin Cross-Metathesis, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Kyushu University, Fukuoka, 2011年9月20日</p> <p>19) 大塚英幸、Jing Su、天本義史、西原正通、高原 淳、アルコキシアミン骨格を分子特異点とする架橋高分子材料設計、第60回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011年9月28日</p> <p>20) 金原武志、入江惇史、今任景一、西原正通、高原 淳、大塚英幸、自発的に組換わる動的共有結合を主鎖に有する高分子の合成と交換反応による物性制御、第60回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011年9月28日</p> <p>21) 大塚英幸、平衡系の共有結合を基盤とする高分子反応 -架橋高分子の高分子反応を中心に-、電気化学工業講演会、電気化学工業渋川工場、群馬県渋川市、2011年11月8日</p> <p>22) 大塚英幸、動的共有結合化学が拓く高分子の様々な構造変換、高分子学会関東支部第45回茨城地区活動講演会、日立電線株式会社日高工場、茨城県日立市、2011年11月8日</p> <p>23) K. Imato, T. Kanehara, Y. Amamoto, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Preparation and Characterization of Self-healable Cross-linked Polymers with Diarylbibenzofuranone-based Dynamic Covalent Bonds, The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12), Jeju Island, Korea, 2011年11月14日</p> <p>24) T. Kanehara, A. Irie, K. Imato, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, Autonomous Polymer Scrambling Reactions at Room Temperature, The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12), Jeju Island, Korea, 2011年11月14日</p> <p>25) T. Sato, Y. Amamoto, H. Yamaguchi, A. Takahara, H. Otsuka, Radical Crossover Reactions Between Reactive Polymer Brushes and Functional Polymers, The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12), Jeju Island, Korea, 2011年11月14日</p> <p>26) K. Suyama, S. Kamimura, K. Imato, A. Takahara, H. Otsuka, Polymer Scrambling Reactions between Polybutadiene/Polyisoprene and Olefin-containing Polyurethane by Olefin Cross-Methathesis, The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12), Jeju Island, Korea, 2011年11月14日</p> <p>27) 大塚英幸、可逆的な共有結合を有する架橋高分子の合成と反応、ナノ・マクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス、平成23年度G4分科会、九州八重洲ビル、2011年11月29日</p> <p>28) 大塚英幸、動的共有結合化学を利用する新しい機能材料の設計、先端化学・材料技術部会新素材分科会 講演会、公益社団法人新化学技術推進協会会議室、2011年11月30日</p> <p>29) 金原武志、入江惇史、今任景一、西原正通、高原 淳、大塚英幸、室温で駆動する動的共有結合を利用した高分子複合化反応による物性制御、第23回エラストマー討論会、北九州国際会議場、福岡県北九州市、2011年12月2日</p> <p>30) 陶山 薫、上村茂久、今任景一、高原 淳、大塚英幸、主鎖中に二重結合を有する炭化水素系高分子とポリウレタンとの高分子メタセシス反応、帝人フォーラム、帝人富士研修所、2012年1月28日</p> <p>31) 大塚英幸、動的共有結合化学を駆使した精密高分子反応、東海シンポジウム、名古屋国際会議場、2012年1月13日</p> <p>32) 今任景一、金原武志、天本義史、高原 淳、大塚英幸、自発的に組み換わる動的共有結合を利用した架橋ポリマーの特性、日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2012年3月25日</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>1) 大塚英幸、環境調和を目指した高分子材料、ひらめき☆ときめきサイエンス、九州大学、福岡市、2011年10月22日</p>
--	--

様式19 別紙1

図書 計1件	大塚英幸、ラジカルプロセスに基づく架橋高分子の合成と反応、角岡正弘、白井正充 監修、高分子の架橋と分解 III、シーエムシー出版（2012）、ISBN978-4-7813-0535-6 C3043
産業財産権 出願・取得状況 計0件	（取得済み）計0件 （出願中）計0件
Webページ （URL）	http://www.kyushu-u.ac.jp/research/topic/front.php http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/sentan/ http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp/otsuka-group
国民との科学・技術対話の実施状況	1) 大学のホームページで、本プログラムの内容を公開し、研究目的・研究内容の情報発信を行った。 2) 2011年10月22日、日本学術振興会と九州大学の主催で行われた、中高生を対象とした「ひらめき☆ときめきサイエンス」（世話人：九州大学 先導物質化学研究所 高原 淳 教授）で、参加者に対して高分子に関する基礎講座を行い、「環境調和を目指した高分子材料」に関する最先端研究の説明を行った。 3) 2012年2月28日、一般を対象とした「最先端・次世代研究開発支援プログラム研究発表会」で、会場にポスター展示を行い、研究目標や将来に期待される効果や応用分野等の研究概要に関する展示を行った。
新聞・一般雑誌等掲載 計2件	1) 日経産業新聞(2011年5月24日)「自ら傷口なおす新素材 九大開発」 2) 朝日新聞(2011年6月3日夕刊)「ゼリー状の高分子材料 刺激なくとも亀裂自己修復 九大が開発」
その他	1) 自己修復の論文が英国王立化学会(RSC)のホームページで紹介された: Chemistry World, “Radical approach to self-healing materials” 2) 自己修復の論文が Nature Chemistry で紹介された: Nature Chemistry (news & views), “Dynamic Materials: The chemistry of self-healing”

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	128,000,000	47,100,000	0	80,900,000	0
間接経費	38,400,000	14,130,000	0	24,270,000	0
合計	166,400,000	61,230,000	0	105,170,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	46,551,655	0	0	46,551,655	25,878,728	20,672,927	0
間接経費	13,485,000	0	0	13,485,000	11,985,000	1,500,000	0
合計	60,036,655	0	0	60,036,655	37,863,728	22,172,927	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	18,226,781	高速GPCシステム、島津小型試験機 Ez Test等
旅費	3,360,293	研究成果発表及び情報収集等旅費
謝金・人件費等	3,834,316	有期契約職員人件費、日々雇用賃金、労働者派遣
その他	457,338	学会参加費等
直接経費計	25,878,728	
間接経費計	11,985,000	
合計	37,863,728	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
研究用保冷库 MPR-1411		1	772,800	772,800	H24/ 1/19	九州大学
高速GPCシステム	東ソー株式会社製	1	6,682,200	6,682,200	H24/ 1/19	九州大学
島津小型試験機 Ez Test		1	1,492,344	1,492,344	H24/ 3/29	九州大学
TRAPEZIUM2シング ルPCセット(ノート)	オペレーションソフトウ ェア	1	559,125	559,125	H24/ 3/29	九州大学