

# モノマー・重合の トータルデザインが導く 機能高分子材料

信州大学先鋭領域融合研究群  
先鋭材料研究所

准教授 高坂泰弘

令和2年8月20日

# 発表者紹介

## 高坂 泰弘 (こうさか やすひろ)



1984年生 35歳, 千葉県出身  
2011年 東京工業大学 大学院理工学研究科 博士課程修了  
博士(工学)取得  
2011年 大阪大学 大学院基礎工学研究科 助教  
2015年 信州大学 繊維学部 助教(TT)・研究室設立  
2018年 信州大学 繊維学部 准教授



専門分野：高分子化学（重合・分解・機能）

所属学会：高分子学会，日本化学会，  
日本接着学会，繊維学会，日本ゴム協会

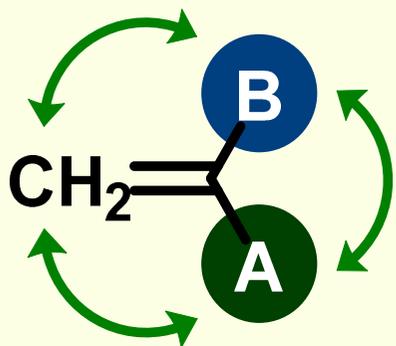
研究室：博士研究員1名，博士課程2名  
修士課程8名，学部生4名

# 産学連携の実績

- **共同研究契約** 契約8社，交渉中1社（2020年6月現在）
  - ✓ 形式（1）：成果物の**工業化検討** 2社
  - ✓ 形式（2）：成果物を活用した**製品開発** 3社
  - ✓ 形式（3）：専門知識，技術の**提供** 3社
  
- **技術指導契約** 契約4社（2020年6月現在）
  - ✓ 形式：専門知識の提供
  
- **特許出願実績** （直近3年間）
  - ✓ 単独出願：3件
  - ✓ 共同出願：8件，出願準備中：1件

# 研究内容

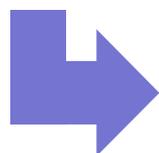
機能材料, 38(9), 45-53 (2018)



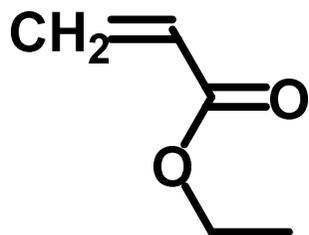
ビニリデンモノマー

## 官能基間の相互作用 (官能基シナジー)

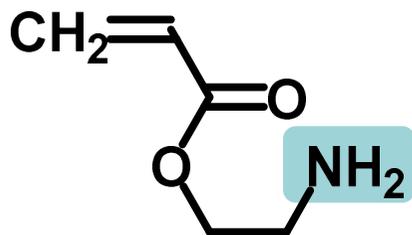
- 水素結合, 超共役効果, キレート効果...
- 従来型モノマーにはない特殊な性質



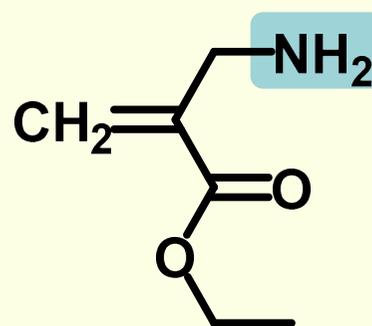
新反応 >>> 新骨格の導入, 分解性の賦与  
高機能 >>> pH-温度応答性, リサイクル性



アクリル酸  
エチル



不安定  
自己分解



安定  
長期保存可

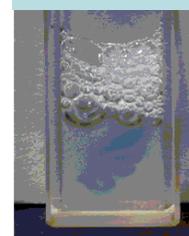


pH&温度応答性  
ポリマー

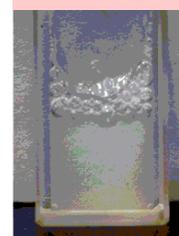
5 °C



25 °C

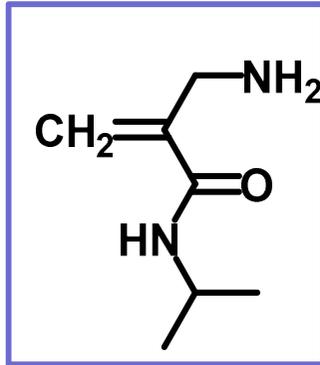
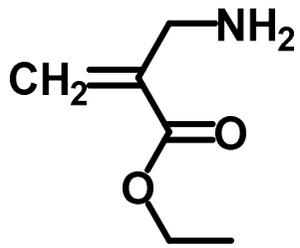


40 °C

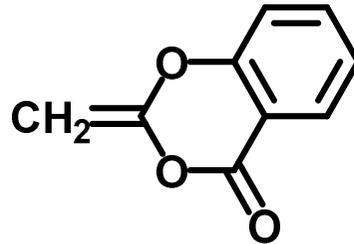


pH 1.5

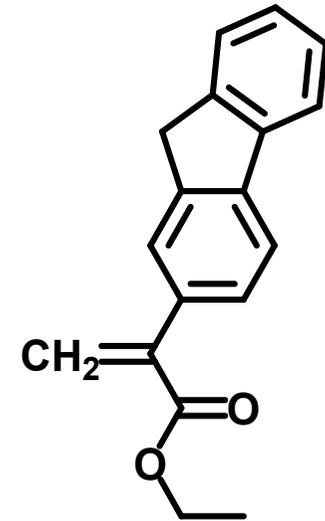
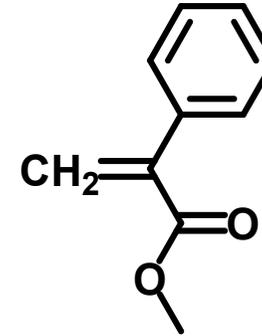
# 開発モノマー例（提供可）



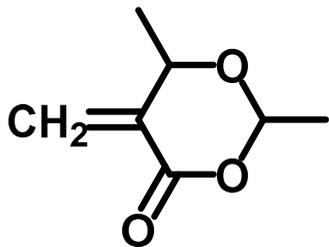
pH / 温度応答性



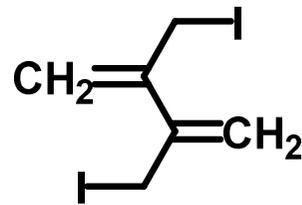
主鎖分解性



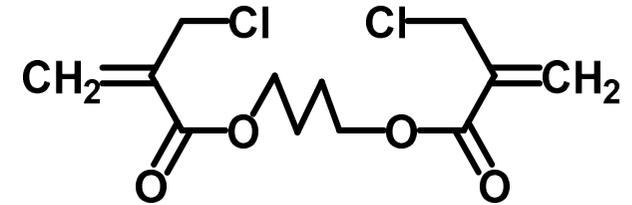
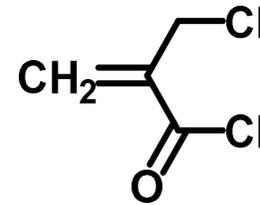
高  $T_g$



脂溶性 → 水溶性  
変換



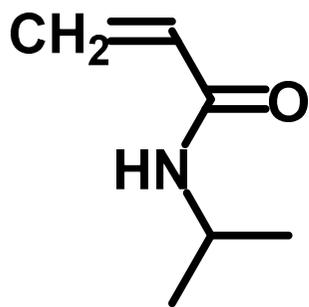
硬化樹脂  
原料



硬化樹脂原料  
分解性樹脂原料

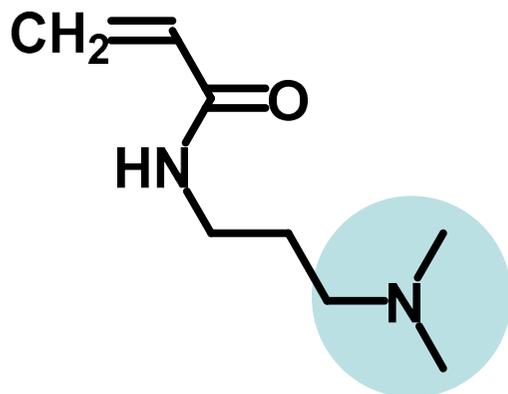
# 1 アリル位機能化メタクリルアミド

# 従来技術とその問題点



NIPAm

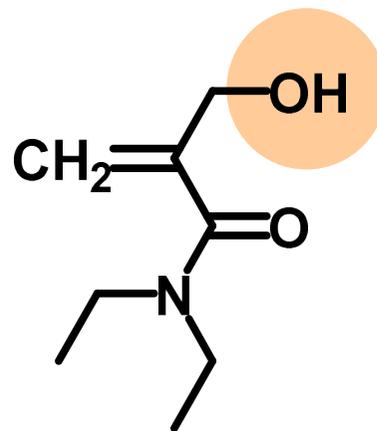
温度応答性  
(両親媒性)



3級アミノ基  
塩基性

## アミド置換基の修飾

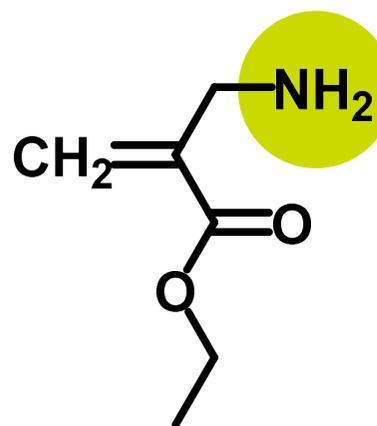
導入可能な官能基に制限  
多官能化は困難



ヒドロキシ基  
親水性

窒素置換基2つ  
↳ 低重合性

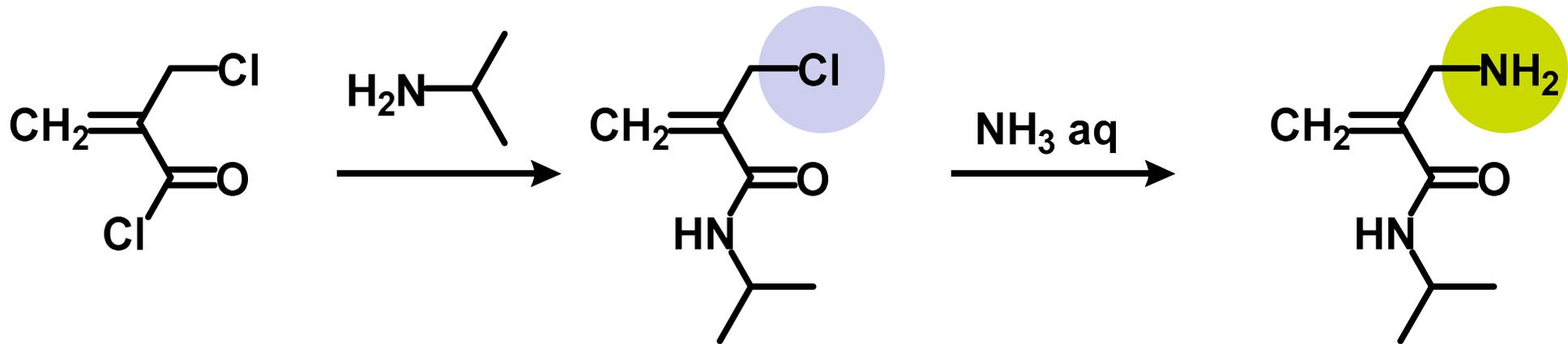
*Polymers* 8, 374 (2016)



1級アミノ基  
pH-温度応答性

重合条件に制約  
(副反応, アミド化)

# 新技術：アリル位機能化メタクリルアミド

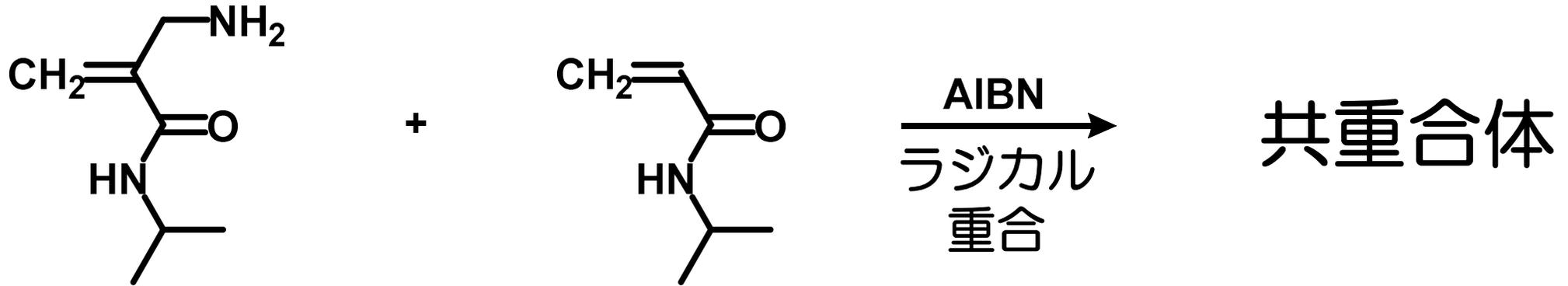


## 新原料による多様なモノマー合成

- アクリルアミド全般に適用可能
- アリル位を多様な官能基で修飾

## 1級アミノ基を導入したNIPAm

- 単独重合は困難？
- NIPAmと共重合
- pH-温度応答性ポリマー



#	アミノモノマー	NIPAm	収率 [%]	重量平均分子量 $M_w$	分子量分布 $M_w/M_n$	曇点 [°C]	
						純水中	1 M塩酸中
1	100	0	0				
2	20	80	100	56,700	2.53	79	25
3	15	85	94	244,900	5.29	72	25
4	10	90	68	41,400	1.74	32	29
5	5	95	38	50,800	1.89	29	28
6	0	100	30	53,300	1.49	32	30

## 応用可能分野 / 企業への要望

- 機能性塗料，表面機能化
- 化粧品，医薬品
- 化学センサー

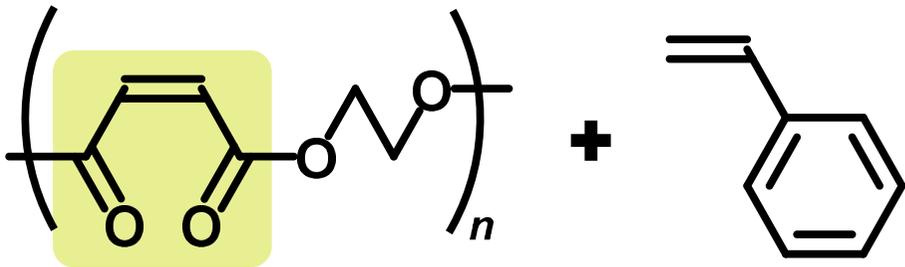
### 〔要望〕

- 基礎段階なので，製品開発・用途開拓のいずれの場面でも提携可能です
- 他の誘導体への展開も可能です

## 2 アクリル基含有ポリエステル硬化・分解

# 従来技術とその問題点

## 不飽和ポリエステル



マレイン酸型  
低硬化性

ビニルモノマー  
高反応性・硬化促進

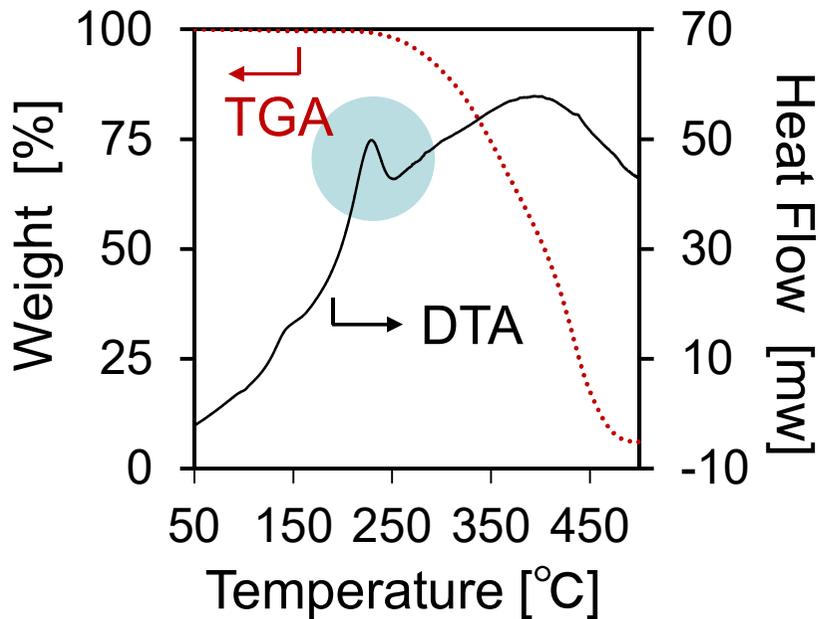
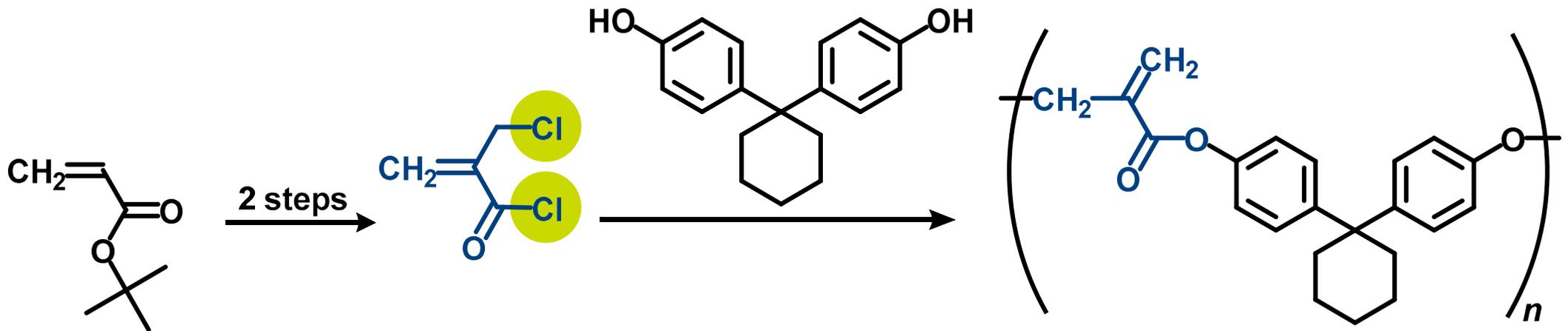
用途：

- 合板・化粧板
- 繊維強化プラスチック (FRP)
- 塗料

課題：

- 架橋点間距離の調整  
→ 柔軟性, 強度
- 硬化収縮
- 2成分系  
→ 相溶性, 硬化速度
- 物性のチューニング

# 新技術：アクリル基含有ポリエステル Ver. 1



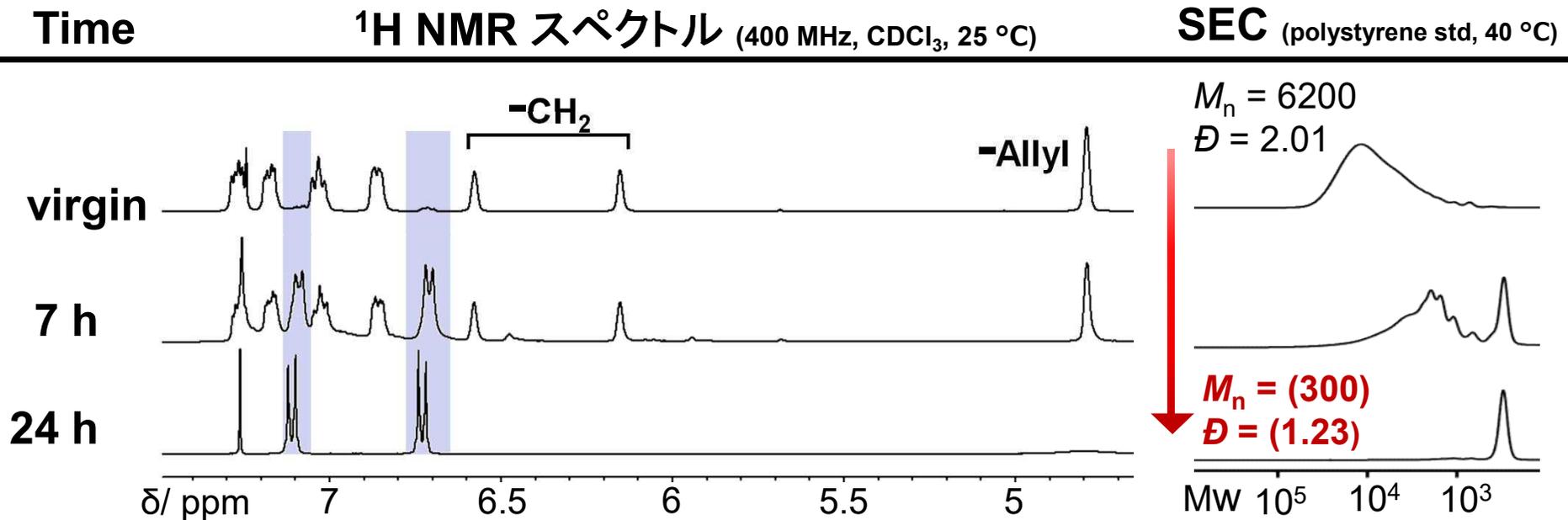
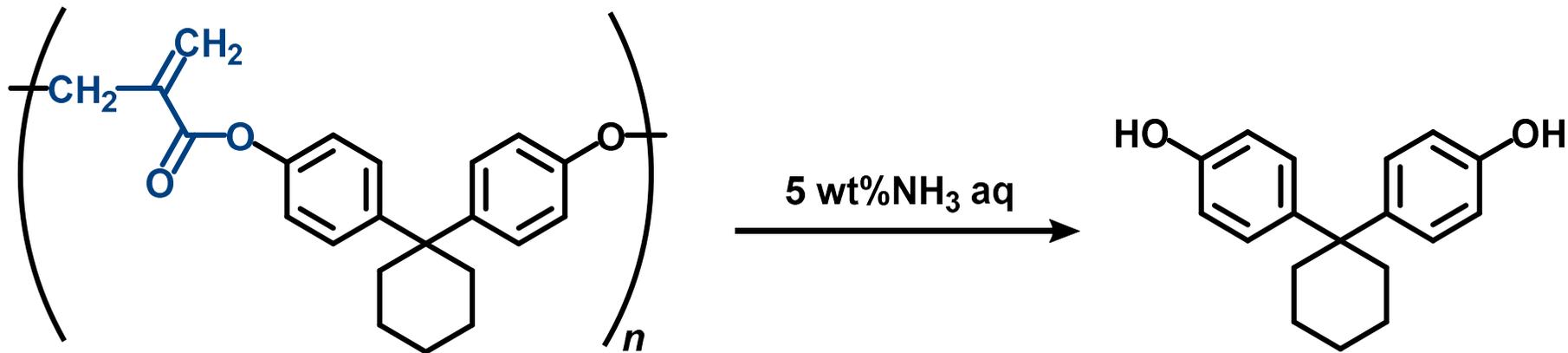
熱硬化温度  $T_{\text{cure}} = 302 \text{ } ^\circ\text{C}$   
 10%重量減少温度  $T_{\text{d}10} = 302 \text{ } ^\circ\text{C}$



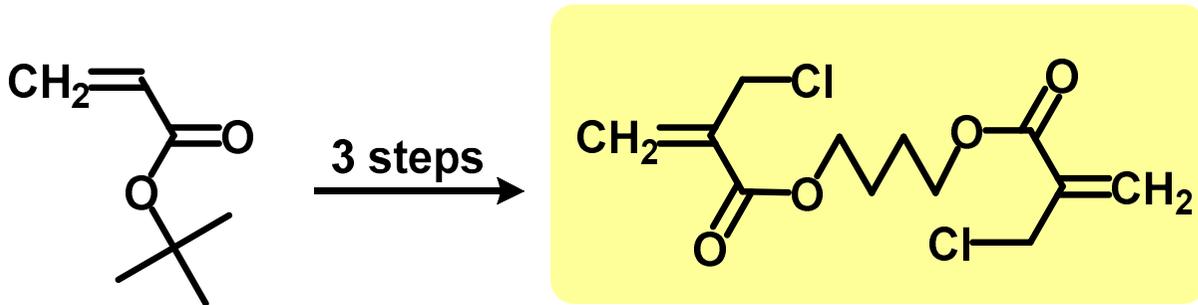
170 °C  
2時間加熱



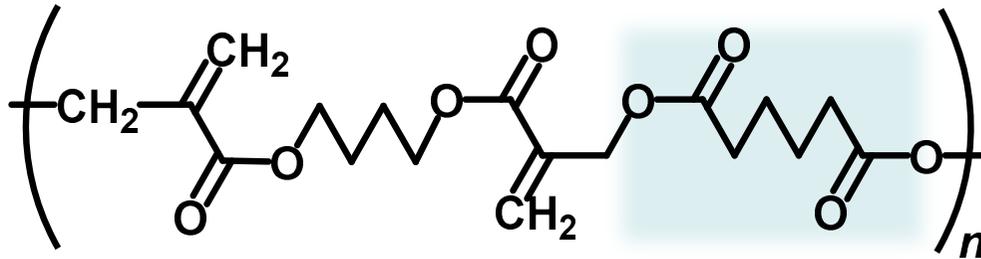
# 新技術：アクリル基含有ポリエステル Ver. 1



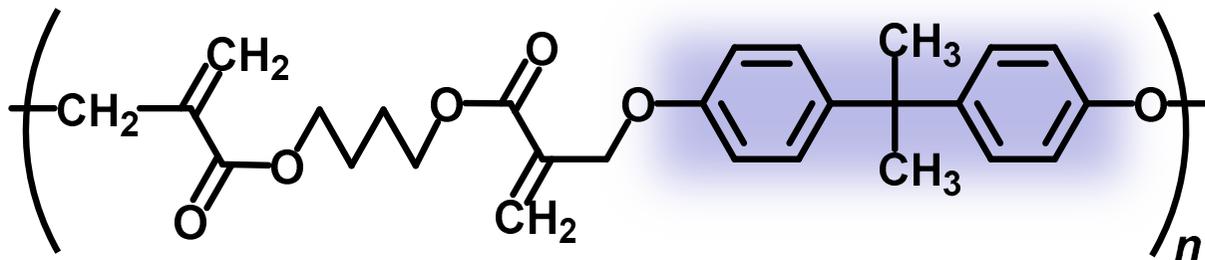
# 新技術：アクリル基含有ポリエステル Ver. 2



- 室温・空気下で重合可
- 様々な求核種と重合
- 分解性, 硬化性

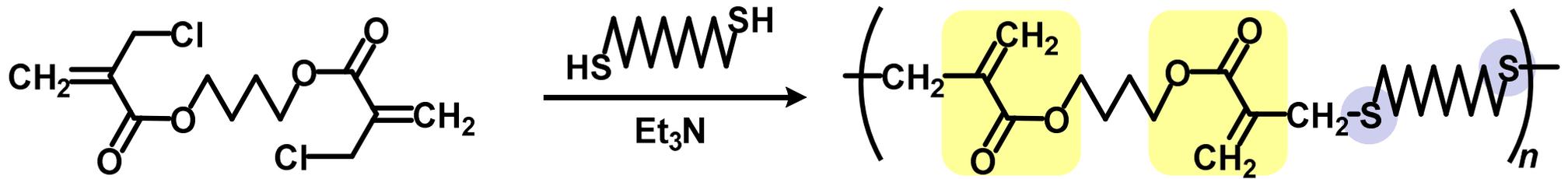


$M_w = 58000, M_w/M_n = 1.76$   
 $T_{d5} = 331\text{ }^\circ\text{C}, T_m = 54\text{ }^\circ\text{C}$

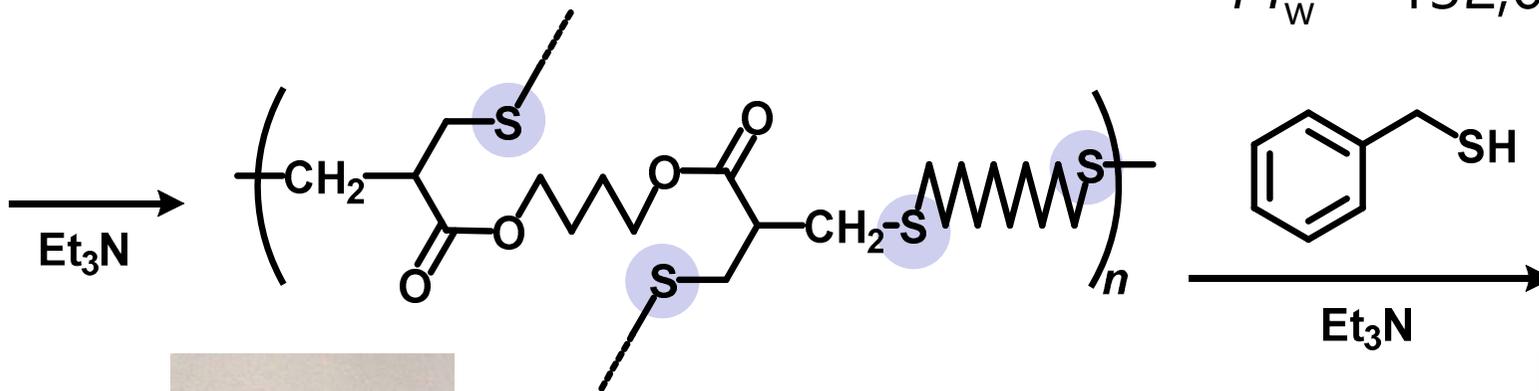


$M_w = 64000, D = 1.98$   
 $T_{d5} = 260\text{ }^\circ\text{C}$

# 新技術：アクリル基含有ポリエステル Ver. 2



線状ポリマー (溶媒:  $\text{CHCl}_3$ )  
 $M_w = 132,000, M_w/M_n = 2.28$



分解生成物  
(低分子)



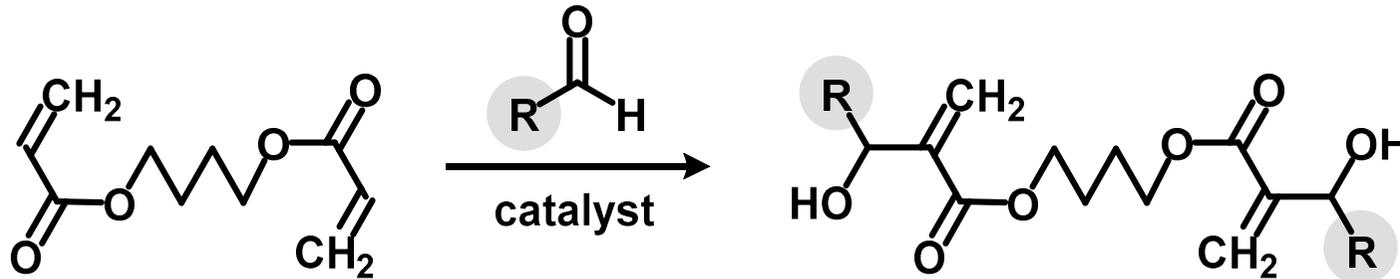
in  $\text{CHCl}_3$

架橋ポリマー  
(溶媒:  $\text{CH}_3\text{CN}, \text{DMF}$ )

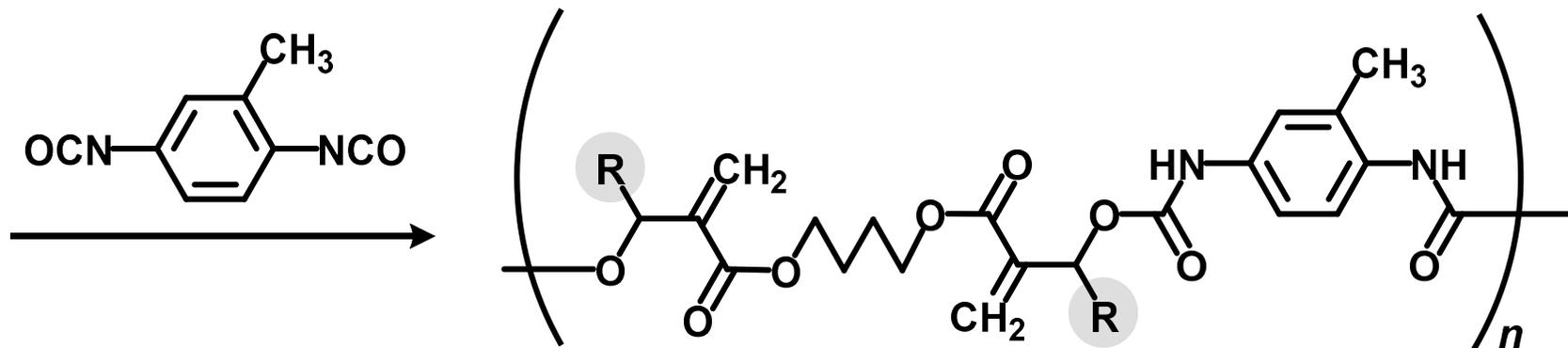


in  $\text{CHCl}_3$

# 新技術：アクリル基含有ポリエステル Ver. 3



- 工業製品から  
1段階で製造
- 物性棟の検討は  
これから



## 従来品との比較 / 企業への要望

- アクリル型で，硬化性に優れています
- 室温，空気下で合成が可能です
- ジカルボン酸クロリドと共重合できます
- 置換基の導入や共重合により，  
分解性の調整が可能です
- 本技術が活躍できる場面，  
用途をご指南下さい

# 本技術に関する知的財産権

- ① 特願2017-034134, 特開2018-140941  
「 $\alpha$ -(ハロメチル)アクリル化合物、重合体、重合体の製造方法、硬化物の製造方法及び硬化物」
- ② 特願 2020-078802  
「 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル化合物およびその製造方法、ならびにその重合体」
- ③ 特願 2020-078803  
「 $\alpha$ -(置換メチル)アクリルアミド類及びその製造方法」

上記はいずれも、

出願人: 信州大学      発明者: 高坂泰弘

# お問い合わせ先

株式会社信州TLO



**T E L 0268-25-5181**

**F A X 0268-25-5188**

**e-mail [info@shinshu-tlo.co.jp](mailto:info@shinshu-tlo.co.jp)**