

研究助成 研究成果報告書

平成 26 年 8 月 29 日

公益財団法人 江野科学振興財団
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

打田 聖

印

記

1. 研究課題名

和 文

可動な結合点を利用した構造変換型ブロック共重合体の合成とエラストマーへの展開

英 文

Synthesis of transformable block copolymers using movable linking point and its application for elastomers

2. 申請者名(代表研究者)

氏 名 打田 聖	ローマ字表記 Uchida, Satoshi
所属大学・機関名 東京工業大学	英訳表記 Tokyo Institute of Technology
学部・部課名 有機・高分子物質専攻	英訳表記 Department of Organic and Polymeric Materials
役職名 助教	英訳表記 Assistant Professor

3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4. 英文抄録 (300 語以内)

Transformable triblock copolymers, whose backbone structure was able to change from A_2B branched to ABA linear skeletons, were synthesized to develop the stimuli-responsive material to switch the mechanical properties from fluid to elastic character. In order to transform the polymer skeletons, ammonium/crown ether type rotaxane was used as the sliding connecting point.

Rotaxane-linked block/graft copolymers, which consist of poly(δ -valerolactone) and polystyrene as a main chain and a side chain polymers respectively, were first synthesized to confirm the introduction of a side chain on the wheel component of the rotaxane with a functional crown ether.

The transformation of the polymer skeleton was also investigated. A trifunctional rotaxane initiator was synthesized to start the polymerization of δ -valerolactone from the both ends of the axle component and a wheel component. Then, the wheel component was moved from the middle of the main chain polymer to the end of the main chain polymer, indicating the polymer skeleton was changed from the 3-armed to linear structure. The transformation of the polymer structure was confirmed by GPC, NMR, and viscometric measurement.

Based on the above results, A_2B branched polymer was synthesized to transform ABA linear polymer using poly(1,4-dioxepan-2-one) and polystyrene as A and B blocks, respectively. The glass transition temperature of poly(1,4-dioxepan-2-one) was lower than r.t., while polystyrene higher. Therefore, the transformation of the polymer structure affected the mechanical properties from fluid to elastic properties, which were observed by the rheological measurement.

5. 研究目的

高分子鎖のトポロジーに注目した研究が高分子材料の開発手段の1つとして注目を集めている。例えば分岐高分子や環状高分子は絡み合いの減少により低粘性となることが知られており、ハイソリッド材料として塗料等のコーティング分野で応用されている。また、高分子鎖末端の存在しない環状高分子や末端が多数存在する分岐高分子は、一般的な直鎖状高分子と比べてガラス転移点や結晶化度などの熱的・機械的物性が異なる事も知られている。この高分子鎖のトポロジー効果は一成分系から多成分系へと視点を移すと更に顕著に効果が現れる。例えばトリブロック共重合体において、直鎖状と分岐状の違いによってそれぞれが発現するミクロ相分離構造は三層ラメラ構造と六方シリンダー構造と全く違う構造になることが報告されている。

本研究ではロタキサン部位を連結点とした構造変換可能な新規ブロック共重合体の合成とそのエラストマーへの応用を行う。ロタキサンは環状分子の輪の中に線状分子が貫通した構造であり、輪成分が軸成分に沿って運動できるため、動的な結合点として機能する。そのため2本の高分子鎖をロタキサン構造で結合した単純な高分子は輪成分の位置によって直鎖状高分子からグラフト高分子へと変換できる高分子となる。このように高分子鎖のトポロジーを変換できる高分子はこれまで報告されておらず、非常に興味深い。

そこでエラストマーへの応用展開として直鎖状から分岐状へと変化する共重合体の合成し、その物性変化を観察する。具体的には熱可塑性エラストマーの構造であるABA型構造と A_2B 構造とに構造変換するような共重合体を合成する。このように高分子鎖のトポロジーにより物性が簡便にを変換できる材料(構造変換材料)はこれまでにない発想であり、従来にない新しい素材となりうると期待される。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に 6000 字程度で作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

7.今後の研究の見通し

本研究課題ではロタキサンという空間的に連結した構造を分岐点とした高分子の合成、およびエラストマーへの応用を行った。高分子鎖の一次構造が 3 本鎖分岐状から直鎖状へと変換することによる物性の変化が観察されたが、アンモニウムをアセチル化するという化学的な反応によるものであった。

今後は化学的な刺激ではなく、光や熱、さらには機械的な刺激により高分子鎖の一次構造が変化するような系を開発していきたいと思っている。そうすることで、例えば紫外線照射化で流動的な高分子がエラストマーへ変化したり、機械的な刺激、例えば張り応力下でエラストマー化するような材料の開発が可能となる。今後は高分子の一次構造の変換を利用した新しいシステム・原理に基づく材料の開発を行う。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata
Synthesis and characterization of mechanically linked transformable polymer
Polym. J. in printing. DOI: 10.1038/pj.2014.22

Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata
Mechanically Linked Block/Graft Copolymers: Effective Synthesis via Functional Macromolecular [2]Rotaxanes
ACS Macro Lett., 3(4), 324-328, 2014 .

[注 1] 本報告書は、研究終了後 3 ヶ月以内に必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団の事業報告書及び当財団のホームページに掲載することがありますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

採択して頂きまして、ありがとうございました。
これからもゴムの科学に貢献していけたらと思っております。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上