

研究助成研究成果報告書

平成 30 年 9 月 28 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野真一郎 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

青木 大輔

印



記

1. 研究課題名

和文

超分子架橋エラストマーの物性発現機構の解明

英文

The study for the understanding of the origin of physical properties of supramolecular cross-linked polymers

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 青木 大輔	ローマ字表記 Aoki Daisuke
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 物質理工学院	英訳表記 Department of Chemical Science and Engineering
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)

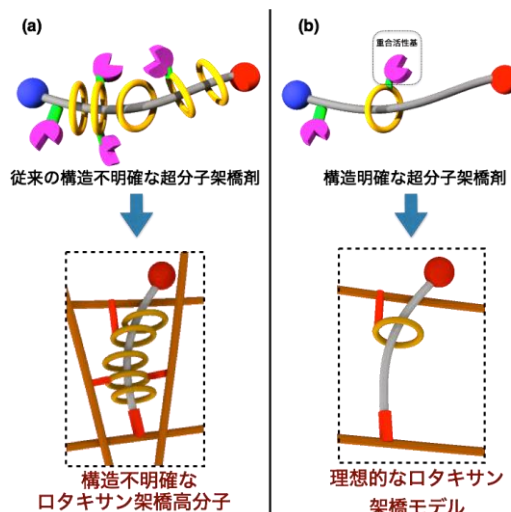
4.英文抄録（300 語以内）

In this work, rotaxane cross-linkers (RCs) with definite structure were prepared as the ideal models for rotaxane cross-linked polymers (RCPs) showing attractive properties such as stress relaxation and high tensile, to reveal how the chemical structure of cross-linked points affects the mechanical properties of RCP. [2]Rotaxane and macromolecular [2]rotaxane (M2R) were synthesized as the structure-definite RCs and applied to radical polymerizations of vinyl monomers, resulting in the successful syntheses of RCPs. It was demonstrated that the mechanical properties of obtained RCPs with definite structure at cross-linked points are determined by the mobility of the components, which is derived from bulkiness of axle chain in the rotaxane structure. To further develop M2R-based RCPs, metal template synthesis for M2R was also studied, which is expected to be effective tool for the novel RCP whose mechanical properties can be controlled by changing interaction between axle and wheel at cross-linked points.

5.研究目的

古くから知られるように高分子が示す物性は架橋することで大きく変化する。安価な材料である汎用高分子（本申請書では安価で容易に入手可能な高分子を指す）の物性を少量の架橋剤で飛躍的に改変できれば材料開発における革新的技術となる。しかし、化学的に架橋された高分子材料では、架橋に伴う不均一性のために外部からの張力が最も短い高分子鎖に集中し、高分子の潜在強度を十分に活かすことなく破断する。このような架橋された高分子材料に関する本質的な問題を根本的に解決するために、伊藤らは架橋点に空間的に連結されたロタキサン構造を導入し、架橋点が自由に動くことで張力を均一に分散させるロタキサン架橋高分子を創製することに成功した。このロタキサン架橋高分子は応力緩和や高伸張性といった特異な機能・特性を発現することから既に一部工業化まで至っているが、ロタキサン架橋剤の構造が不明確なことからロタキサン架橋のどの因子がどのようにロタキサン架橋高分子の物性に影響を与えるのかについての詳細な物性発現メカニズムについては明らかになっておらず、そのため物性のチューニングや、用いることができるポリマーには制限があった（図 a）。

そこで本研究ではロタキサン架橋高分子における「理想的なモデル」を提供する。すなわち「構造明確な超分子架橋剤」を用いて（図 b）、どの因子がどのようにロタキサン架橋高分子の物性に影響を与えるのかをつきつめることでロタキサン架橋の本質を明らかにすると共に、汎用高分子を化学的に架橋させた従来の高分子材料の 10 倍以上の強靱性や 10 倍以上の高伸張性を有する機能材料へと改変する。



6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究では、構造明確な超分子架橋剤を合成し、汎用モノマーと共重合することでロタキサン架橋高分子を簡便に合成できる手法を確立した。さらに、得られたロタキサン架橋高分子の物性を評価することで、輪成分の運動性が大きくロタキサン架橋高分子の物性に影響を与えることを明らかにした。これらの結果から、軸成分と輪成分の相互作用や、立体的な障害を持つ置換基を構成成分中に導入することで、さらなる物性のチューニングやその物性変換が期待出来る。今回用いたロタキサン構造は、主に2級アンモニウム/クラウンエーテル相互作用を利用していたが、種々の輪成分や軸成分に適応できる金属テンプレートを用いた系においても同様な検討を進めることで、より詳細にロタキサン架橋高分子の物性発現メカニズムに迫れると期待出来る。特に、成果発表の(3)に記載したパラジウム-ピリジン間の配位結合からなる錯体を架橋点にもつ架橋高分子の物性は興味深い。汎用高分子を化学的に架橋させた従来の高分子材料の100倍以上の強靱性や100倍以上の高伸張性を有する機能材料の開発を目指し、今後も空間連結型高分子の特性や機能について追求する。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

- ① H. Sato, D. Aoki, T. Takata, The 3,5-Dimethylphenyl or the 2,6-Dimethylphenyl Group? Development of Size-Complementary Molecular and Macromolecular [2]Rotaxanes, *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 785–789.
- ② D. Aoki, G. Aibara, S. Uchida, T. Takata, A Rational Entry to Cyclic Polymers via Selective Cyclization by Self-Assembly and Topology Transformation of Linear Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 6791–6794.
- ③ J. Sawada, D. Aoki, T. Takata, Vinylic Rotaxane Cross-Linker Comprising Different Axle Length for the Characterization of Rotaxane Cross-linked Polymers, *Macromol. Symp.* **2017**, 372, 115–119.
- ④ S. Hiroshige, T. Kureha, D. Aoki, J. Sawada, D. Aoki, T. Takata, D. Suzuki, Formation of Tough Films by Evaporation of Water from Dispersions of Elastomer Microspheres Crosslinked with Rotaxane Supramolecules, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 8405–8408
- ⑤ D. Aoki, T. Takata, Mechanically linked supramolecular polymer architectures derived from macromolecular [2]rotaxanes: Synthesis and topology transformation, *Polymer*, **2017**, 128, 276–296.
- ⑥ J. Sawada, D. Aoki, M. Kuzume, K. Nakazono, S. Uchida, H. Otsuka, and T. Takata, Vinylic Rotaxane Cross-linker for Toughened Network Polymer via Radical Polymerization of Vinyl Monomers, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 1878–1881.

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末まで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ホームページに掲載させていただきますので、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。

本研究助成を受けることで多くの成果や、今後の発展研究や成果報告に向けた有用な機器や書物等を購入することができました。改めまして御礼申し上げます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上