

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17910

研究課題名(和文) 超分子架橋エラストマーの機能発現機構の解明と物性制御

研究課題名(英文) Mechanism of functional expression and properties control of the supramolecular cross-linked elastomers

研究代表者

青木 大輔 (Aoki, Daisuke)

東京工業大学・物質理工学院・特任助教

研究者番号：80736950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、応力緩和や高伸張性といった特異な機能・特性を発現しているロタキサン架橋高分子における「理想的なモデル」を提供するために、構造明確な超分子架橋剤を合成し、架橋構造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検討した。構造明確な[2]ロタキサン架橋剤、高分子[2]ロタキサン架橋剤を合成し、種々のビニルモノマーと共重合させることでロタキサン架橋高分子を得ることに成功した。得られたロタキサン架橋高分子は、「柔軟性」と「強靭性」を示し、軸成分の高さに由来する輪成分の運動性の違いが、大きな力学物性の違いを生み出すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, rotaxane cross-linkers (RCs) with definite structure were provided as the ideal models for rotaxane cross-linked polymers (RCPs) showing prominent properties such as stress relaxation and high tensile, to reveal how the chemical structure of rotaxane linkage affects the mechanical properties of RCP. [2]Rotaxane and macromolecular [2]rotaxane were synthesized as the structure-definite RCs and applied to radical polymerizations of vinyl monomers, resulting in the successful syntheses of RCPs. It was revealed that the mechanical properties of resulting RCPs with definite structure at cross-linked points, showing both flexibility and toughness, are determined by the mobility of the components, which is derived from bulkiness of axle chain, in the rotaxane structure.

研究分野：高分子化学

キーワード：ロタキサン ロタキサン架橋高分子 高分子[2]ロタキサン 超分子 クラウンエーテル 分子摩擦

1. 研究開始当初の背景

ロタキサンは環状分子の輪の中に線状分子が貫通した超分子で、構成成分が比較的自由に運動できることから、分子スイッチや触媒、ゲルなどへの応用が進んでいる。特に、伊藤らによって報告されているロタキサン構造をゲルの動的架橋点として用いたロタキサン架橋高分子 (図1 右) は、従来のゲルと比較して高い膨潤率、応力緩和特性を示すなど今までにない新規な材料として注目されている¹⁾。ロタキサン架橋高分子の原料であるポリロタキサンは輪成分としてシクロデキストリン (CD)、軸成分としてポリエチレングリコール (PEG) を用い、CDの包接作用によって形成されることが一般的に知られているが、1本のPEG鎖に多数のCDが存在するため、CDの軸成分に沿った並進運動や回転運動が材料としてのマクロな物性に与える影響を正確に評価することが困難である (図1 左)。²⁾

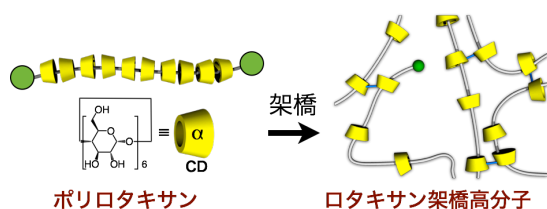


図 1. ポリロタキサンとロタキサン架橋高分子

これらの運動は、軸成分と輪成分の親和性やサイズによって異なり、材料としてロタキサン架橋高分子を設計する際に極めて重要な因子となるがその詳細は明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

研究代表者は、図2に示すようにロタキサン型重合開始剤から環状モノマーをリビング開環重合し、その重合末端を嵩高い置換基で封鎖することにより、高分子鎖中にたった1つの環状分子が貫通した高分子[2]ロタキサンの合成を高効率、高純度で達成していた (Rotaxane-from method)。³⁾

この合成法の優れた点は、輪成分の数、軸の長さや種類を任意に調節できる点にある。ロタキサン架橋高分子において、1つの輪成分の並進運動や回転運動が物性に及ぼす影響の詳細は明らかになっておらず、高分子[2]ロタキサンはそれらを実評価するにあたり最適な構造である。そこで本研究では、構造不明確であるが応力緩和や高伸張性といった機能・特性を発現しているロタキサン架橋

高分子における「理想的なモデル」を提供することを目的とした (図3)。すなわち構造明確な超分子架橋剤を用いて、架橋構造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を明らかにするために研究を行った。

Rotaxane-from method

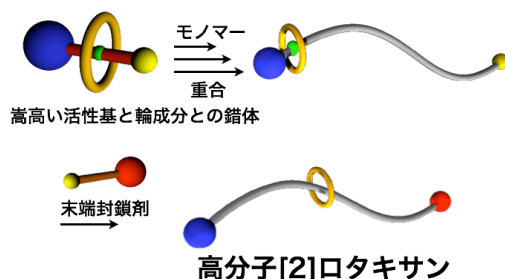


図 2. 高分子[2]ロタキサンの合成

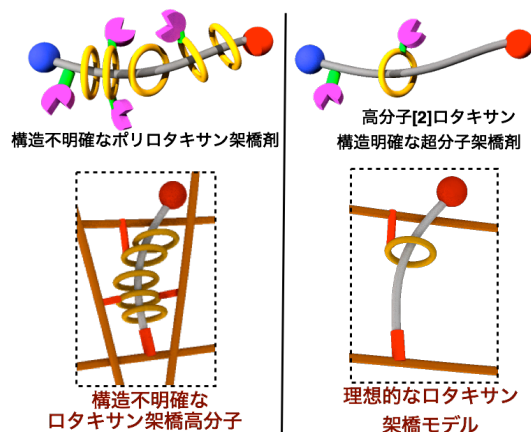


図 3. ロタキサン架橋高分子

3. 研究の方法

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合成する。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、架橋剤の化学構造との相関関係を明らかにするとともに、ロタキサン構造の運動性についても評価を行う。以下に示す研究課題に焦点を絞って研究を行った。

(1) [2]ロタキサン架橋剤の合成と得られる架橋体の物性評価

重合活性基としてメタクリレート基を軸成分、輪成分にそれぞれ1つずつ有する構造明確な[2]ロタキサン架橋剤を種々のビニルモノマーと共重合させることでロタキサン架橋高分子を合成し、架橋剤の化学構造が物性に与える影響について検討した。

(2) 軸成分の嵩高さの異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤の合成

軸成分の嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤を合成し、架橋剤の化学構造がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響について検討した。

(3) 高分子[2]ロタキサンの軸の長さや末端構造が輪成分の運動性に与える影響

軸成分の長さや末端構造が異なる種々の高分子[2]ロタキサンを合成し、軸成分の長さや末端構造が輪成分の運動性に与える影響について検討した。

(4) 金属テンプレートを用いた高分子[2]ロタキサンの合成

輪成分の大きさが架橋体の物性に与える影響を評価するために、パラジウム/ピリジン相互作用を利用した高分子[2]ロタキサンの合成法を検討した。

4. 研究成果

(1) [2]ロタキサン架橋剤の合成と得られる架橋体の物性評価

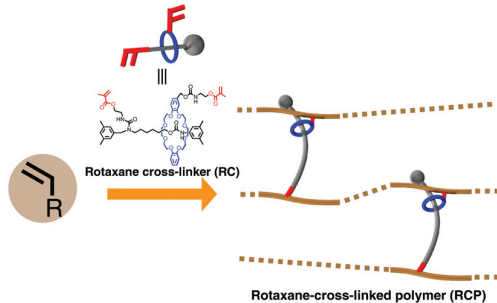


図 4. [2]ロタキサン架橋剤と得られるロタキサン架橋高分子

2級アンモニウム塩とクラウンエーテルからなる貫通錯体を用いて、軸成分と輪成分の両方に重合活性な置換基をもつ構造明確な[2]ロタキサン架橋剤(RC)を合成した。得られたRCを汎用性の高いビニルモノマーの重合系へと添加することで、ロタキサン架橋高分子(RCP)を比較的高い収率で得た(図4)。通常「柔軟性」と「力学強度」はトレードオフの関係があるが、得られた架橋体は、共有結合で架橋された従来の架橋高分子に比べ2倍以上伸び、約7倍程度の破断応力を示すことがわかった。用いた架橋剤は、モノマーに対してたった0.5 mol%にもかかわらず、汎用高分子の物性を大きく変化させることがで

きた。[2]ロタキサンにおける輪成分の可動領域は、狭いにもかかわらず強靭性を付与できたことは驚きの結果であり、その物性発現メカニズムについてはより詳細に検討する予定である。

(2) 軸成分の嵩高さの異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤の合成

軸成分の嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤を合成し、架橋剤の構造がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響について検討した。

軸成分の嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサンを合成するために、5位の置換基の嵩高さの異なる六員環環状カーボネートを合成した。Rotaxane-from法をこれらの環状カーボネートへと応用することで、軸成分上に嵩高さが異なる置換基を有する高分子[2]ロタキサン架橋剤(RC-H, Me, Et)を合成した。またロタキサン架橋剤の比較となる、主鎖が同じ種類・重合度のポリカーボネート(PC)からなる共有結合型の架橋剤(CC-H, Me, Et)も同様に合成した。得られたそれぞれの架橋剤をブチルアクリレートの重合系へと添加することで、ロタキサン架橋高分子(RCP_H, Me, Et)及び共有結合型の架橋高分子(CCP_H, Me, Et)をそれぞれ得た(図5)。

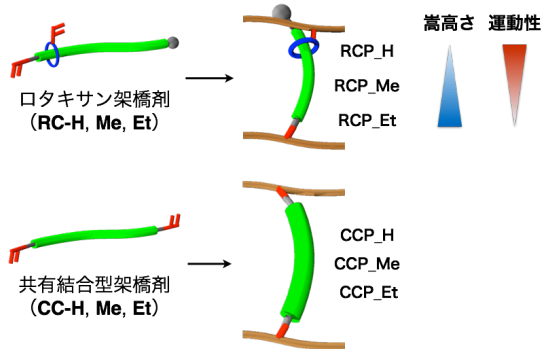


図 5. 架橋点の運動性が異なるロタキサン架橋高分子

比較対象として合成した共有結合で連結した3種の架橋高分子(CCP_H, Me, Et)では、破断ひずみ・破断強度・破断エネルギーはいずれもほぼ同程度であったことから、架橋体の力学物性は架橋剤の種類、すなわちPCの構造に依存しないことが分かった。一方ロタキサン架橋高分子(RCP_H, Me, Et)では架橋体の力学物性は架橋剤の種類に依存することが明らかとなった。すなわち、ロタキサン架橋高分子においては、輪成分の運動性が

力学物性の違いを生み出すという重要な知見が得られた。

(3) 高分子[2]ロタキサンの軸の長さや末端構造が輪成分の運動性に与える影響

輪成分の内孔と末端の大きさが同程度のロタキサン化合物は、サイズ相補性ロタキサンと呼ばれ、通常は安定に単離できる一方で、加熱などの特定条件下で、共有結合の切断を伴うことなくデスリップを引き起こすことができる。ここでは、輪成分のデスリップ挙動を調査することで、高分子[2]ロタキサンにおける輪成分の運動性の評価を行った。幾つかの異なる末端を有するロタキサンにおいてそのデスリップ挙動を検証することで、ジベンゾ-24-クラウン 8-エーテルの内孔に対して、3,5-ジメチルフェニル基が十分な末端封鎖剤として働くのに対して、位置異性体である 2,6-ジメチルフェニル基ではサイズ相補性末端として働く事を見出した(図 6)。具体的には、軸の長さや末端構造が異なる種々のロタキサンを合成し、そのデスリップ速度の定量的評価を行った。その結果、1) デスリップの律速段階は輪成分が末端を乗り越える段階であり、軸の長さはデスリップに影響しないことを明らかにした。今回得られた知見は溶液中でのものであり、バルク中でのより詳細な検討が必要ではあるが、ロタキサン架橋高分子中の輪成分の運動性的一端を、高分子[2]ロタキサンという理想的なモデルを用いて明らかにした。

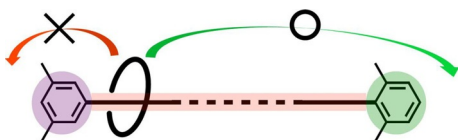


図 6. 末端構造がデスリップ挙動に及ぼす影響

(4) 金属テンプレートを用いた高分子[2]ロタキサンの合成

ありとあらゆる汎用高分子に対して簡便に空間結合を導入できる構造明確な超分子架橋剤のライブラリーを構築するために、2級アンモニウム/クラウンエーテル相互作用に比べて、種々の輪成分や軸成分を適応できる金属テンプレートを用いた高分子[2]ロタキサン合成を行った。パラジウム-ピリジン間の配位結合からなる錯体からリビング重合でポリマー鎖を成長させ、その末端を高高い置換基で封鎖することで高分子鎖中にたった 1 つだけ輪成分を有する高分子[2]ロタ

キサンとした。リビング重合には、1) ジフェニルリン酸を触媒として用いた δ -パレロラクトンのリビング開環重合と、2) メチルアクリレートモノマーとした単電子移動リビングラジカル重合 (SET-LRP) を用いた。いずれの系においても重合はリビング的に進行し、高分子[2]ロタキサンを合成することに成功した(図 7)。得られた高分子[2]ロタキサンにおいて、パラジウム-ピリジン間の配位結合を切断すると、輪成分の運動性が変化し、ガラス転移点や融点といった軸成分の物性に影響を与えることを明らかとした。軸成分と輪成分のそれぞれに重合活性基を導入することでロタキサン架橋高分子の合成への展開が期待出来る。

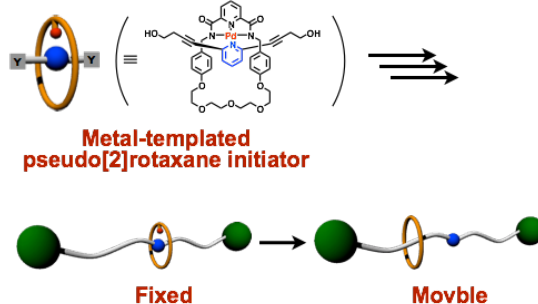


図 7. 金属テンプレートを用いた高分子[2]ロタキサン合成

<引用文献>

- 1) K. Ito *et al.*, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 485-487.
- 2) A. Harada *et al.*, *Nature*, **1992**, 356, 325-327.
- 3) D. Aoki *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2013**, 3, 461-465.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件) 全て査読あり

- 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. DOI:10.1002/asia.201800170
- 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. DOI:10.1021/jacs.7b01151

- 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. DOI:10.1002/masy.201600160
- 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. DOI:10.1002/chem.201702077
- ⑤ T. Kureha, D. Aoki, S. Hiroshige, K. Iijima, D. Aoki, T. Takata, D. Suzuki, Decoupled Thermo- and pH-responsive Hydrogel Microspheres Cross-linked by Rotaxane Networks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, 56, 15393–15396. DOI: 10.1002/anie.201709633
- ⑥ D. Aoki, T. Takata, Mechanically linked supramolecular polymer architectures derived from macromolecular [2]rotaxanes: Synthesis and topology transformation, *Polymer*, **2017**, 128, 276–296. DOI:10.1016/j.polymer.2017.08.020
- ⑦ K. Iijima, D. Aoki, H. Otsuka, T. Takata, Synthesis of Rotaxane Cross-Linked Polymers With Supramolecular Cross-Linkers Based on γ -CD and PTHF Macromonomers: The Effect of The Macromonomer Structure on The Polymer Properties, *Polymer*, **2017**, 128, 392–396. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.024
- ⑧ 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. DOI:10.1039/C7PY00193B
- ⑨ H. Sato, D. Aoki, T. Takata, Synthesis and Star/Linear Topology Transformation of a Mechanically Linked ABC Terpolymer, *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5, 699–703. DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00320
- ⑩ Jun Sawada · Daisuke Aoki · Hiromitsu Sogawa · Toshikazu Takata, Toughening and functionalization of vinyl polymer-based rotaxane-cross-linked polymers, 日本化学会第98回春季年会、2018年
- ⑪ Hiroki Sato, Daisuke Aoki, Toshikazu Takata, Topology Transformation of Rotaxane-Linked ABC Star/Linear Terpolymer: Synthesis and Characterization. 253rd ACS National Meeting, 2017年
- ⑫ 佐藤弘樹 · 青木大輔 · 高田十志和、柔軟なロタキサン結合を活用したブロック共重合体の動的トポロジー変換、第66回高分子討論会、2017年
- ⑬ 相原豪太 · 塚本匡 · 青木大輔 · 高田十志和、ロタキサン二量体を用いた可逆的な線状-環状ポリマーのトポロジー変換、日本化学会第98回春季年会、2017年
- ⑭ 廣飯美耶 · 曾川洋光 · 青木大輔 · 高田十志和、超分子開始剤を用いた高分子[2]ロタキサンの合成と特性評価、第66回高分子討論会、2017年
- ⑮ Jun Sawada · Daisuke Aoki · Toshikazu Takata, Synthesis of vinylic macromolecular rotaxane cross-linkers endowing network polymers with toughness, ACS 253rd National Meeting, 2017年
- ⑯ 青木大輔 · 高田十志和、高分子の星型-線状トポロジー変換とその物性変化、第66回高分子学会年次大会、2017年
- ⑰ Hiroki SATO · Daisuke AOKI · Toshikazu TAKATA, Synthesis of Rotaxane-Linked ABC Terpolymer and Its Star/Linear Topology Transformation Controlled by Supramolecular Interaction, IUPAC 17th International Symposium on MacroMolecular Complexes (MMC-17) 2017年
- ⑱ 佐藤弘樹 · 青木大輔 · 高田十志和、ロタキサン構造で連結されたABCトリブロック共重合体の合成と星形/線状トポロジー変換およびそれに伴う物性変化、第66回高分子学会年次大会、2017年

〔学会発表〕（計 33 件）

- ① 廣飯美耶 · 曾川洋光 · 青木大輔 · 高田十志和、不飽和ポリステルと環状パラジウム錯体からなる高分子[2]ロタキサンの合成、日本化学会第98回春季年会、2018年

- ⑫ 佐藤弘樹・青木大輔・高田十志和、空間連結を活用したブロック共重合体の動的トポロジー変換およびそれに伴うナノ構造変化、第7回CSJ化学フェスタ、2017年
- ⑬ 相原豪太・塚本匡・青木大輔・高田十志和、高分子[2]ロタキサン二量体を利用した環状ポリマーの高収率合成と環状構造の固定化、第66回高分子学会年次大会、2017年
- ⑭ 相原豪太・塚本匡・青木大輔・高田十志和、相互貫通型ロタキサン二量体を利用した環状ブロック共重合体の合成、第66回高分子討論会、2017年
- ⑮ 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、ビニルポリマーを軸成分とする環状パラジウム錯体型高分子[2]ロタキサンの合成、第66回高分子学会年次大会、2017年
- ⑯ 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、超分子開始剤を用いたポリアクリル酸エステル由来の高分子[2]ロタキサン合成、第17回リングチューブ超分子研究会、2017年
- ⑰ Miya Hiroi・Daisuke Aoki・Hiromitsu Sogawa・Toshikazu Takata, Synthesis of macromolecular [2]rotaxane bearing Pd-containing macrocycle and component mobility effect, IUPAC 17th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17) 2017年
- ⑱ 廣飯美耶・曾川洋光・青木大輔・高田十志和、ビニルポリマーからなる高分子[2]ロタキサンの合成と特性評価、第17回CSJ化学フェスタ、2017年
- ⑲ 澤田隼・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、架橋ポリマーの力学物性に及ぼすロタキサン架橋剤の構造効果、第26回エラストマー討論会、2017年
- ⑳ Daisuke Aoki・Daisuke Suzuki・Toshikazu Takata, Synthesis of Rotaxane-Cross-Linked Polymers Using Macromolecular[2]rotaxane Having Hydrophilic Axle Component as a Vinylic cross-linker, PNG2016, 2016年
- 21 青木大輔、陳震、高田十志和、高分子ロタキサンの軸高分子の性質に及ぼす輪成分の運動性効果、第65回高分子年次会、2016年
- 22 澤田隼、青木大輔、高田十志和、異なる軸末端構造を有する高分子[2]ロタキ

サンの合成と性質、第65回高分子年次会、2016年

- 23 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、環状パラジウム錯体含有高分子[2]ロタキサンの合成と輪成分の運動性評価、第65回高分子年次会、2016年
- 24 青木大輔・高田十志和、有機分子触媒を用いたリビング開環重合による高分子[2]ロタキサンの合成と物性、第65回高分子討論会、2016年
- 25 飯島圭祐・青木大輔・高田十志和、シクロデキストリン含有ロタキサン型架橋剤を用いるビニル系架橋高分子の合成と特性、第65回高分子討論会、2016年

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等
<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/takata/japanese/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 大輔 (AOKI, Daisuke)
 東京工業大学・物質理工学院・特任助教
 研究者番号：80736950

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

高田 十志和 (TAKATA, Toshikazu)
 東京工業大学・物質理工学院・教授
 研究者番号：40179445

(4) 研究協力者

なし