

令和元年5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17955

研究課題名(和文)高反応性超分子架橋剤を用いたロタキサン架橋高分子の高効率合成と機能創出

研究課題名(英文) Design and Efficient synthesis of functional rotaxane cross-linked polymers using supramolecular crosslinker

研究代表者

曾川 洋光 (Hiromitsu, Sogawa)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・研究員

研究者番号：90709297

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)：本研究では汎用高分子に可動型架橋点構造を簡便且つ効率的に組み込むこと手法を確立し、既存高分子に強靱性・伸張性を付与した新素材を創出することを目指した。高反応性官能基としてビニル基やニトリル-N-オキシド基を組み込んだロタキサン型架橋剤を設計し、これを共重合および後架橋反応に用いることで、強靱性が増した汎用高分子を効率的に得た。また物理架橋点を形成するセグメント化ポリウレタン中においても、高い可動性を有するロタキサン構造を導入することで強靱化が達成できることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は従来まではマトリックスポリマーに制限のあったロタキサン架橋高分子のデザイン性を大きく広げるものである。またロタキサンの特徴的な動的特性を活用した分解性架橋高分子の合成や触媒や溶媒を用いない架橋体合成にも成功していることから、サステイナブルな高強度スマートマテリアルの創成に繋がるものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, movable cross-linking points were introduced to common polymers to fabricate rotaxane cross-linked polymers (RCPs) using rotaxane-based crosslinkers containing vinyl and nitrile N-oxide groups. In addition, it was revealed that highly movable rotaxane structure were effective when it was introduced in segmented polyurethane network structures.

研究分野：高分子化学

キーワード：ロタキサン 架橋高分子 ニトリル-N-オキシド ビニルポリマー セグメント化ポリウレタン シクロ
デキストリン 解架橋

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、合成技術の進歩とともに、特殊な架橋構造を形成させることで、強靭性を付与した架橋高分子が報告されている。超分子構造の一種であるロタキサンを応用して得られる環動高分子材料もこの一つであり、線上高分子が架橋点を自由に通り抜けることができることから、応力の不均一性を分散することが可能である。可動な架橋点を有する架橋高分子は、高分子鎖本来が有する性質を最大限引き出す可能性を秘めているが、これまでの系ではその主鎖骨格は限定的なものであり、その汎用性や使用用途には課題が残っていた。そこで本申請研究では、“高反応性ロタキサン型反応剤”を鍵分子として、汎用高分子(エラストマー)に可動型架橋点構造を簡便且つ効率的に組み込む手法を確立することで、既存高分子に強靭性・伸張性を付与した新素材を創出することを目的とする。

2. 研究の目的

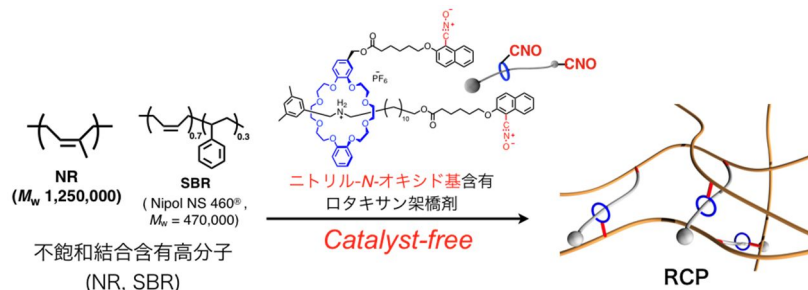
汎用高分子(エラストマー)に可動型架橋点構造を簡便且つ効率的に組み込むこと手法を確立し、既存高分子に強靭性・伸張性を付与した新素材を創出することを目的とする。また、マイクロなロタキサン架橋点構造と得られる架橋高分子のマクロな性質についての相関を精査する。

3. 研究の方法

モノ置換クラウンエーテル-アンモニウム塩構造を有する[2]ロタキサン分子にビニル基および安定ニトリル-N-オキシドを導入した架橋剤を合成し、汎用高分子をマトリックスとするロタキサン架橋高分子を作製する。得られた架橋体の各種物性を膨潤度測定、引張試験、DSC 測定により評価する。また[2]ロタキサンジオールをモノマーに用いてセグメント化ポリウレタンを合成し、物理架橋ネットワーク中に導入したロタキサン構造が物性に与える影響を評価する。加えて、刺激応答性エラストマー材料への応用を目指し、シクロデキストリン含有[3]ロタキサン型架橋剤を合成し、ロタキサン架橋高分子を得るとともに、その解架橋挙動を評価した。

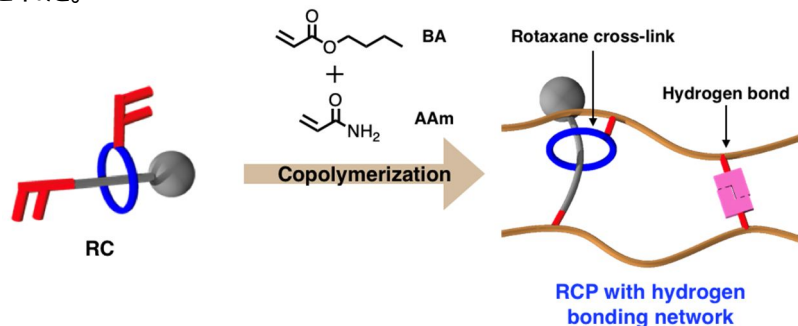
4. 研究成果

まず、クラウンエーテル及び二級アンモニウム塩構造を有するロタキサンの各構成成分にニトリル-N-オキシド基を導入したロタキサン型架橋剤の合成と安定性評価、不飽和結合を有する高分子であるスチレン-ブタジエンゴム



(SBR)や天然ゴム(NR)の無触媒架橋反応を行った。ロタキサン型架橋剤はニトリル-N-オキシドの前駆体となるアルデヒド基を有するロタキサンを先立って合成し、その構造を維持したままニトリル-N-オキシドへと変換することにより合成した。また合成した架橋剤は低温下で比較的長い時間安定にその構造を維持できることを明らかとした。SBRの無触媒架橋反応では、架橋剤を0.5 mol%以上添加した場合に各種溶媒に不溶な架橋体を得られた。NRはより多置換の二重結合を主鎖中に有していることから、SBRと比較してその収率は低下したものの、中程度の収率で架橋体を得られた。SBRを用いて得られた架橋体の引張試験を行った結果、架橋前と比較してその破断応力が格段に向上していたことが分かり、可動なロタキサン架橋点構造が効率的に導入されたことが示唆された。

次いで、ビニル基含有クラウンエーテル及び二級アンモニウム塩構造からなるロタキサン架橋剤を合成し、マトリックスポリマーとして水素結合形成能を有するアクリルアミド(AAm)を少量添加した際に、得られる架橋体に与える効果を考察した。

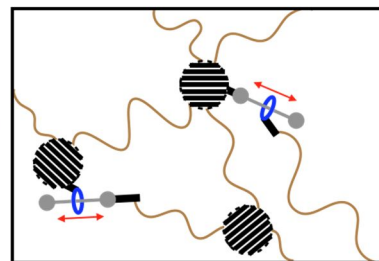
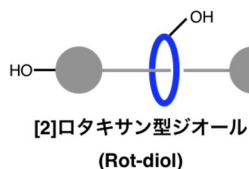


BA/AAmの仕込み比を

100/0、95/5、90/10、80/20 (wt/wt%)とし、既報と同様の手法にて重合を行なったところ、いずれの場合も良好な収率で架橋体を得られた。そのMeOHおよびH₂Oに対する膨潤度を測定した結果、重合時に添加したアクリルアミドの量が増加するのに応じてその値が大きくなったことから、仕込み比に応じてAAmが導入された架橋体を得られたことが示唆された。またDSC

測定を行なった結果、いずれの架橋体も単一のガラス転移点を示した。続いて引張試験を行なった結果、BAのみから得られた架橋体に対して、仕込み比を95/5、90/10として得られた架橋体は破断ひずみ、応力ともに大きく上昇することが分かった。これは架橋体内部で水素結合部位が物理架橋点として振る舞い、これがロタキサン構造由来の可動な架橋点構造と競争して作用することで、その靱性が向上したためと考えられる。AAm 部位が架橋体中で水素結合ネットワークを形成していることは、FT-IRの結果よりも示唆された。

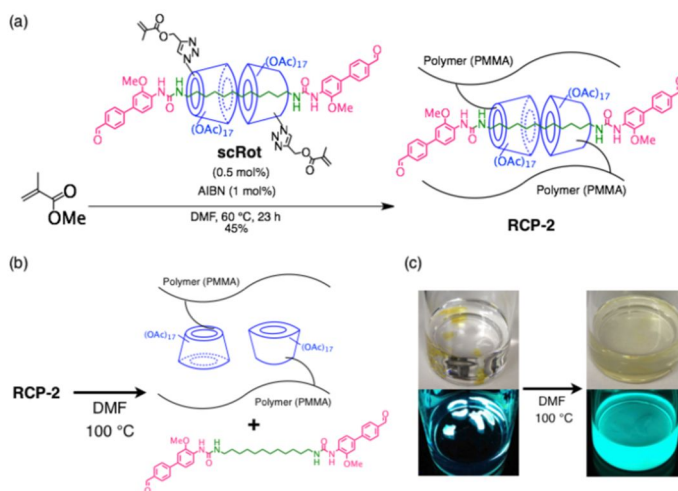
また、2級アンモニウムとクラウンエーテルからなる[2]ロタキサンジオール(Rot-diol)をモノマーに用いてセグメント化ポリウレタン(SPU)を合成し、可動性の大きいロタキサン構造が物理架橋ネットワークポリマー中で与える影響を評価した。SPUの合成は2段階反応であるプレポリマー法により



セグメント化ポリウレタン(SPU)への[2]ロタキサン構造の導入

行い、ジオールポリマーとして poly(tetramethylene glycol) (Mn: 1,400)、鎖延長剤として 1,4-butanediol、ジイソシアネートとして hexamethylene diisocyanate を用いた。Rot-diol はプレポリマー合成時、鎖延長反応時に加える 2 通りの手法を検討した。続いて、得られたポリマーを THF に溶解し、溶剤キャスト法により厚さ数百マイクロメートルの SPU エラストマーフィルムを得た。SPU エラストマーフィルムの力学物性を引張試験によって評価した結果、2.5 mol% の Rot-diol を添加した際、添加前と比べて破断ひずみが大きく、強靱化することがわかった。また合成手法として Rot-diol を鎖延長反応時に添加した場合、より破断ひずみが大きくなった。これはハードセグメントとソフトセグメントの界面付近に応力分散部位であるロタキサン構造が位置しているため、その効果がより効率的に発現したと推測される。またサイクル試験の結果より、ロタキサン構造を導入することでヒステリシスロスを大幅に抑制できることも確認した。引張試験後のフィルムを THF に再溶解することでエラストマーフィルムを再生し、各種測定を行った結果、分子量や力学物性の明らかな低下が見られなかった。このことより、本ロタキサン含有 SPU は強靱性と良好な成形性、リサイクル性を有していることが明らかとなった。

最後に刺激応答性エラストマー材料への展開を目指し、シクロデキストリン由来の[3]ロタキサン型架橋剤を用いたビニルポリマー由来の架橋高分子を得るとともに、その解架橋挙動について評価した。ウレアエンドキャップ法を利用して蛍光性ユニットを含むサイズ相補性[3]ロタキサン型架橋剤を得た。サイズ相補性ロタキサンとは輪成分の空孔と末端封鎖基のサイズが同程度であるロタキサンの総称であり、これは通常安定に単離可能であるものの、特定の刺激により輪成分の脱離が進行し、各構成成分に分解する。これを MMA と共重合することで、PMMA 由来のネットワークポリマーを得た。これを架橋剤が分解する DMF 溶媒中、100 °C 下で静置した結果、膨潤していた架橋体が徐々に溶解する挙動が観測された。また反応の進行に伴い、溶液が架橋剤分子の構成成分に由来する緑色蛍光を示すようになった。この蛍光スペクトルを測定した結果、反応はおよそ 100 時間後には完了し、ほぼ定量的に架橋点のロタキサン構造が分解していることがわかった。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件、全て査読有)

1. “Direct introduction of movable crosslinking points to double-bond-containing polymers using nitrile *N*-oxide-based rotaxane cross-linker” H. Sogawa, M. Tani, J. Sawada, T. Takata, *RUBBERCON 2019*, 415–420.
2. “Effective Synthesis and Modification of α -Cyclodextrin-Based [3]Rotaxanes Enabling Versatile Molecular Design” Y. Akae, H. Sogawa, T. Takata, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, accepted, DOI: 10.1002/ejoc.201900362.
3. “Cyclodextrin-Based [3]Rotaxane-Crosslinked Fluorescent Polymer: Synthesis and De-

- Crosslinking Using Size-Complementarity” Y. Akae, H. Sogawa, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 14832–14836, DOI: 10.1002/anie.201809171.
4. “New Synthetic Entry to OH-Functionalized Nitrile *N*-Oxide and Polyfunctional Nitrile *N*-Oxides For Click Crosslinking and Decrosslinking of Natural Rubber” H. Sogawa, S. Monjiyama, C.-G. Wang, T. Tsutsuba, T. Takata, *Polym. Chem.* **2018**, 9, 4382–4385, DOI: 10.1039/C8PY00904J.
 5. “Synthesis of a Structure-Definite α -Cyclodextrin-Based Macromolecular [3]Rotaxane Using a Size-Complementary Protocol” Y. Akae, H. Sogawa, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 11742–11746, DOI: 10.1002/anie.201807261.
 6. Kinetically Stabilized Aliphatic Nitrile *N*-Oxides as Click Agents: Synthesis, Structure, and Reactivity” T. Tsutsuba, H. Sogawa, S. Kuwata, T. Takata, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 315–318, DOI: 10.1246/cl.161098.
 7. “Preparation of a highly reactive polymer click reagent, PEG nitrile *N*-oxide, and its application in block and star polymer synthesis” T. Tsutsuba, H. Sogawa, T. Takata, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 1445–1448, DOI: 10.1039/C7PY00100B.

〔学会発表〕(計 25件)

1. “蛍光性ロタキサン架橋高分子の合成と可動型架橋点の動的特性評価“ 曽川 洋光, 赤江 要祐, 飯島 圭祐, 高田十志和, 第 67 回高分子討論会, 2018 年 9 月, 北海道大学
2. “Toughening and functionalization of vinyl polymer-based rotaxane-cross-linked polymers, Jun Sawada, Daisuke Aoki, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, 日本化学会第 98 春季年会 2018, 2018 年 03 月, 日本大学理工学部 船橋キャンパス
3. “二官能性安定脂肪族ニトリル *N*-オキシドによる高効率無触媒架橋” 池田 立人, 筒場 豊和, 曽川 洋光, 高田 十志和, 日本化学会第 98 春季年会 2018, 2018 年 03 月, 日本大学理工学部 船橋キャンパス
4. “機械的結合とクリック反応を活用する新しい架橋方法“ 曽川 洋光, 高田 十志和, 超分子研究会・精密ネットワークポリマー研究会 合同講座(招待講演), 2017 年 12 月, 早稲田大学
5. “ロタキサン型超分子架橋剤を用いた架橋点可動型エラストマーの高効率合成“ 曽川 洋光, 澤田 隼, 谷 美紗子, 高田 十志和, 第 28 回エラストマー討論会, 2017 年 11 月, 京都大学 宇治キャンパス
6. “ニトリル-*N*-オキシド反応剤を用いる高分子の無触媒架橋“ 池田 立人, 筒場 豊和, 曽川 洋光, 高田 十志和, 第 28 回エラストマー討論会, 2017 年 11 月, 京都大学 宇治キャンパス
7. “シクロデキストリン含有ロタキサン架橋高分子のセルロースナノファイバーを用いた強靱化“ 飯島 圭祐, 青木 大輔, 曽川 洋光, 高田 十志和, 第 28 回エラストマー討論会, 2017 年 11 月, 京都大学 宇治キャンパス
8. “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“ 澤田 隼, 青木 大輔, 曽川 洋光, 高田 十志和, 第 28 回エラストマー討論会, 2017 年 11 月, 京都大学 宇治キャンパス
9. “ロタキサン型超分子架橋剤を用いた架橋高分子の高効率合成と特性“ 曽川 洋光, 澤田 隼, 谷 美紗子, 高田 十志和, 第 66 回高分子討論会, 2017 年 09 月, 愛媛大学 城北キャンパス
10. “ニトリルオキシドを用いた高分子の合成・修飾・架橋“ 曽川 洋光, 関東高分子若手研究会 サマーキャンプ 2017(招待講演), 2017 年 8 月, 館山
11. “超分子架橋剤を用いたクリック反応によるロタキサン架橋高分子合成と特性“ 曽川 洋光, 谷 美紗子, 澤田 隼, 高田 十志和, 第 17 回リングチューブ超分子研究シンポジウム, 2017 年 06 月, 北海道大学
12. “ニトリル-*N*-オキシド含有ロタキサン型反応剤を用いたロタキサン架橋エラストマーの簡便合成“ 曽川 洋光, 谷 美紗子, 高田 十志和, 第 89 回日本ゴム協会年次大会, 2017 年 05 月, 埼玉会館
13. “ニトリル-*N*-オキシド基含有ロタキサン型反応剤の合成と無触媒架橋“ 曽川 洋光, 谷 美紗子, 澤田 隼, 高田 十志和, 日本化学会第 97 春季年会 2017, 2017 年 03 月, 慶應義塾大学 日吉キャンパス
14. “Synthesis of nitrile *N*-oxide-based orthogonal reagent and their application to catalyst-free polymer linking “ 曽川 洋光, Sumitra Cheawchan, 高田 十志和, 日本化学会第 97 春季年会 2017, 2017 年 03 月, 慶應義塾大学 日吉キャンパス
15. “Synthesis and Catalyst-free Click Reaction of Nitrile *N*-Oxide-functionalized Polymers“ Hiromitsu Sogawa, Toyokazu Tsutsuba, Shouhei Takamatsu, Toshikazu Takata, IPC2016, 2016 年 12 月, 福岡国際会議場
16. “Catalyst-free Synthesis of Rotaxane Cross-linked Polymers Using Nitrile *N*-Oxide- containing Rotaxane Cross-linker“ Hiromitsu Sogawa, Misako Tani, Toshikazu Takata, IPC2016, 2016 年 12 月, 福岡国際会議場
17. “Efficient Conversion of Rubbers Using Cascade Functionalization Tool Containing Masked-ketene and Nitrile *N*-Oxide Functions“ Hiromitsu Sogawa, Sumitra Cheawchan, Toshikazu Takata, IRC2016,

2016年10月,九州国際会議場

18. “Synthesis of nitrile *N*-oxide moiety-containing rotaxane linkers directed forward Rubber Modification“ Hiromitsu Sogawa, Misako Tani, Toshikazu Takata, IRC2016, 2016年10月,九州国際会議場
19. “ニトロアルカン構造を有する重合開始剤を活用した高分子ニトリル-*N*-オキシドの合成と無触媒高分子連結“ 曽川 洋光, 筒場 豊和, 高松 将平, 高田 十志和, 第65回高分子学会討論会, 2016年09月, 神奈川大学
20. “Catalyst-free cascade functionalization of unsaturated bonds-containing polymers using masked ketene-tethering nitrile *N*-oxide“ Sumitra Cheawchan, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, PCT-6, 2016年06月, Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand
21. “アミノ酸含有ニトリル-*N*-オキシドの合成とクリック反応“ 曽川 洋光, 高松 将平, 筒場 豊和, 高田 十志和, 第65回高分子学会年次大会, 2016年05月, 神戸国際会議場
22. “ニトリル-*N*-オキシド基含有ロタキサン反応剤の合成とclick反応への応用“ 曽川 洋光, 谷美紗子, 高田 十志和, 第65回高分子学会年次大会, 2016年05月, 神戸国際会議場
23. “アミノ酸含有ニトリル-*N*-オキシドの合成とエラストマーの無触媒修飾“ 曽川 洋光, 高松 将平, 高田 十志和, 日本ゴム協会 2016年次大会, 2016年05月, 大宮ソニックシティ
24. “ニトリル-*N*-オキシド基含有ロタキサン反応剤の合成とエラストマーの無触媒改質“ 谷美紗子, 曽川 洋光, 高田 十志和, 日本ゴム協会 2016年次大会, 2016年05月, 大宮ソニックシティ
25. “光開裂性基含有安定ニトリル-*N*-オキシド反応剤の合成とエラストマーの無触媒修飾“ Sumitra Cheawchan, 曽川 洋光, 高田 十志和, 日本ゴム協会 2016年次大会, 2016年05月, 大宮ソニックシティ

〔図書〕(計 1件)

1. “Metal-Free Click Polymerisation of Nitrile *N*-Oxide Available for Various Dipolarophiles” T. Takata, H. Koyama, H. Sogawa, in *Click Polymerization*, B. Z. Tang, A. Qin Ed., RSC, **2018**, chapter 4, 122–166.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2件)

名称:ニトリルオキシド化合物

発明者:高田十志和, 曽川洋光, 筒場豊和, 高松将平, 野口剛, 神原将, 磯村優仁

権利者:ダイキン工業株式会社, 東邦化成株式会社, 東京工業大学

種類:特開

番号:2017-160163

出願年:2017年9月

国内外の別:国内

名称:ロタキサン化合物

発明者:高田十志和, 曽川洋光, 谷美紗子, 野口剛, 神原将, 磯村優仁

権利者:ダイキン工業株式会社, 東邦化成株式会社, 東京工業大学

種類:特開

番号:2017-160164

出願年:2017年9月

国内外の別:国内

○取得状況(計 0件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<https://scholar.google.com/citations?user=muAUwBgAAAAJ>

6. 研究組織

(1)研究分担者

該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名:高田 十志和

ローマ字氏名: Takata Toshikazu

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。