

自己評価報告書

平成23年4月1日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2008～2012

課題番号：20221005

研究課題名(和文) 環動高分子材料の動的制御

研究課題名(英文) Dynamic Control of Slide-Ring Materials

研究代表者

伊藤 耕三 (ITO KOHZO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00232439

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：高分子構造・物性、高分子合成、ナノ機能材料、超分子化学

1. 研究計画の概要

最近我々の研究室では、超分子構造の一種であるポリロタキサン(PR)を応用し、架橋点が自由に動く「環動高分子材料」を創製することに成功した。本研究では、環状分子の運動性(環動性)を制御した新規高分子材料の創成と、環動性に基づく物性の探索とその機構解明を通じ、架橋点の運動性という新規概念に基づいた高分子科学分野の新しい学理の構築とその応用を目指している。

2. 研究の進捗状況

(1) 軸高分子の異なる様々な環動高分子材料を作製することで、分子レベルで環動性を系統的に変化させた。主鎖骨格上に2重結合をもつポリブタジエン(PBD)を軸高分子種とする新規PRの合成に成功した。PR合成の後でPBD上の2重結合に様々な低分子を付加することで、主鎖の化学種や繰り返し構造をきわめて広範囲に制御できる。従来、PRの合成が達成された高分子種はごくわずかであったが、本手法はこのような制約を打破するものであり、これによりPRの主鎖高分子種を飛躍的に増加させることが可能となった。

(2) PR溶液の中性子スピネコー測定を行い、環動性を直接評価するための実験を進めている。自由な環状分子のスライディング運動は高分子セグメントのミクロブラウン運動に比べて遅く、環状分子と軸高分子は一体となって運動していることが明らかとなった。

(3) 環動ゲルの2軸伸長特性や伸長誘起膨潤特性、圧力下における溶媒透過特性を評価したところ、従来の化学架橋されたゲルやエラストマーでは見られない、特異な物性が次々と明らかとなった。これらは、架橋点が実際に動いていることをマクロに示す決定的な

実験結果となっている。

(4) 環動ゲルの動的粘弾性測定により環状分子の運動性を評価した。一般に、通常の化学ゲルでは力学緩和は観測されないが、架橋密度を比較的高くした環動ゲルでは明確な力学緩和が観測された。これを説明するため、「スライディング弾性」という概念を新たに導入した。これは、環状分子の配置エントロピーに起因する新しいタイプのエントロピー弾性である。

(5) PRを架橋して得られる無溶媒の材料「環動高分子エラストマー」は顕著な耐傷特性を示すため、コーティングへの応用が盛んに検討され、実際に2010年1月には携帯電話(docomo N-03B)に採用された。トポロジカル超分子の分野として世界で初めて実用化に成功した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

本研究では、特に動的特性において革新的な機能を有する高分子材料の創出を目指し、環状分子の運動性(環動性)を制御した新規環動高分子の創成とその応用、環動性に基づく環動高分子材料特有の物性の探索と機構解明を行うことを目標としている。

環動性を制御した新規環動高分子の創成という点では、ポリブタジエン(PBD)を軸高分子とするポリロタキサンの合成に成功することで、環状分子の運動性を容易に制御できるようになったことから、目標は達成されつつある。また、環動性に基づく環動高分子材料特有の物性の探索という点では、スライディングモードの発見や、流体透過のオンオフ特性の発見などが例として挙げられる。特

にこれらの新現象の発見は、当初の想定をはるかに超えるものであった。

4. 今後の研究の推進方策

(1) PBD-PR に水素化を施すことで、主鎖の2重結合の割合を系統的にコントロールする。さらに、サイズが大きい他の修飾基を付加し、側鎖のサイズと環動性の相関を系統的に調べ、研究を総合的にまとめる。また、環状分子の運動性を変化させるもう1つの方法として、同じ種類の主鎖高分子に対して、サイズの異なる環状分子を包接させた PR を作製する方法も検討する。

(2) コントラスト変調法を用いた中性子スピンエコーの測定結果を解析し、環状分子の軸高分子上での拡散定数を見積もることで環状分子の運動性を評価する。

(3) 環動ゲルの動的粘弾性を測定し、ゴム弾性からスライディング弾性への転移の周波数・温度に対する依存性などを詳細に検討するとともに、環動性がスライディング転移に与える影響を明らかにする。さらに、本現象を説明するための理論モデルを構築することを目指す。

(4) 環動ゲルにおける流動のオンオフ特性について、温度、pH、塩濃度など他の外部刺激を用いたオンオフ特性の実現と、オンオフ特性の分子的機構の解明に取り組む。

5. 代表的な研究成果

(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 27 件) (全て査読有)

- ① A. Inomata, Y. Sakai, C.-M. Zhao, C. Ruslim, Y. Shinohara, H. Yokoyama, Y. Amemiya, and K. Ito; *Macromolecules* **43**, 4660–4666 (2010).
- ② K. Kato, H. Komatsu, and K. Ito; *Macromolecules* **43**, 8799–8804 (2010).
- ③ N. Murata, A. Konda, K. Urayama, T. Takigawa, M. Kidowaki, K. Ito; *Macromolecules* **42**, 8485–8491 (2009).
- ④ K. Kato, K. Inoue, M. Kidowaki, and K. Ito; *Macromolecules* **42**, 7129–7136 (2009).
- ⑤ K. Mayumi, H. Endo, N. Osaka, H. Yokoyama, M. Nagao, M. Shibayama, and K. Ito; *Macromolecules* **42**, 6327–6329 (2009).

他、22 件

[学会発表] (計 150 件)

- ① 加藤 和明, 伊藤 耕三; 高汎用性の新規末端封鎖法によるシクロデキストリンポリロタキサンの合成, 第 59 回高分子討論会, 北海道大学, 2010 年 9 月 16 日
- ② 伊藤 耕三; 環動高分子の物性と実用化, 第 59 回高分子討論会, 北海道大学, 2010 年 9 月 15 日
- ③ K. Urayama; "Anomaly in Stretching-Driven

Swelling of Slide-Ring Gels with Movable Cross-links", International Symposium on Polymer Physics, Ji-nan, China (Jun. 8, 2010)

④ K. Ito; "Supramolecular Network Using Polyrrotaxane", International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Nara, Japan (June 7-10).

⑤ K. Mayumi, H. Endo, M. Nagao, N. Osaka, H. Yokoyama, M. Shibayama, and K. Ito; "Dynamics of Cyclic Molecules Threaded into a Linear Polymer Chain", 2009 APS March Meeting, Pittsburgh, USA (Mar. 18, 2009).

他、145 件

[図書] (計 9 件)

① 伊藤 耕三 (分担執筆); "環動ゲル架橋点が自由に動く高分子材料", 驚異のソフトマテリアル, 日本化学会編, 化学同人, 70-74 (2010).

② 伊藤 耕三 (分担執筆); "超分子ネットワークを用いた環動ゲル", 食品・化粧品・医療分野へのゲルの利用, シーエムシー出版, 200-204 (2010).

③ 伊藤 耕三 (分担執筆); "新機能ゲル 2 - 環動ゲル", 界面コロイド科学の事典, 日本化学会編, 丸善, 56-57 (2010).

④ 伊藤 耕三 (分担執筆); "ゲルとは", 第 3 版 現代界面コロイド化学の基礎, 日本化学会編, 93-99 (2009).

⑤ 伊藤 耕三 (分担執筆); "機能性エラストマー", ソフトマター, 丸善, 285-295 (2009).

他、4 件

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: ポリロタキサンの合成方法及び新規ポリロタキサン

発明者: 伊藤 耕三、加藤 和明

権利者: 東京大学

種類: 特許出願

番号: 特願 2010-168846

出願年月日: 2010 年 7 月 28 日

国内外の別: 国内

名称: 流体透過膜

発明者: 伊藤 耕三、浦山 健治

権利者: 東京大学、京都大学

種類: 特許出願

番号: 2010-234741

出願年月日: 2010 年 10 月 19 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

Webサイト「超分子ネットワークの実用化」
<http://www.molle.k.u-tokyo.ac.jp/research/supramolecule.html>