

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14678

研究課題名（和文）均一高分子網目で紐解く動的結合と力学特性のトランススケール相関

研究課題名（英文）Unveiling trans-scale relationship between dynamic bonds and mechanical properties by homogeneous polymer networks

研究代表者

中川 慎太郎（Nakagawa, Shintaro）

東京大学・生産技術研究所・講師

研究者番号：40806642

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：ゴムやゲルなど、高分子の三次元網目からなる架橋高分子は、自動車のタイヤから医用材料まで様々な分野で使用される重要な材料である。本研究では、架橋高分子の力学物性を向上させる材料強化戦略として、弱く可逆的な結合である「動的結合」に着目し、様々な動的結合の分子設計と材料の巨視的な力学物性の相関の解明を目指した。均一な網目構造を有する架橋高分子を用いて、動作原理の異なる動的結合がそれぞれ力学物性に及ぼす効果の定量的比較に成功し、動的結合を用いた強靱な高分子材料の合理的設計のための基盤となる知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで明確でなかった、高分子材料の力学特性向上における種々の動的結合の役割が明らかになったことで、動的結合を用いた材料の合理的設計・開発が可能になると期待される。さらに、本研究で確立した手法は、過去に開発された・あるいは今後現れる動的結合を客観的に評価するための標準スキーム・ベンチマークになりうるものである。本研究の直接のターゲットはエラストマーだが、溶媒を含むゲル・硬質なプラスチックやポリマーガラス等への足がかりとなると考えられ、高い発展性を有する意義深い成果である。

研究成果の概要（英文）：Crosslinked polymers such as rubber and gel are made of three-dimensional network of polymer chains and are important material for our life and society. Incorporation of dynamic bonds, which are weak and reversible bonds/interactions, is a promising strategy to enhance the mechanical performance of crosslinked polymers. This study aimed to reveal the relationship between the molecular design of various dynamic bonds and the macroscopic mechanical properties of the crosslinked polymer materials. By utilizing homogeneously crosslinked polymer as a model system, the function of dynamic bonds with different working principles was quantitatively compared for the first time. A basis to rationally design tough polymeric materials using dynamic bonds was successfully established.

研究分野：高分子科学

キーワード：動的結合 力学物性 ゴム エラストマー 架橋高分子

1. 研究開始当初の背景

ゴムやゲルなど、高分子の三次元網目からなる架橋高分子は、自動車のタイヤから医療用材料に至るさまざまな分野で使用される、人類社会にとって不可欠な材料である。構造材料として多用される架橋高分子には、大きな力と大きな変形の両方に耐える靱性など、高い力学機能が常に求められる。架橋高分子の中でも、柔軟な高分子鎖を共有結合で架橋したエラストマーには、硬さ(=弾性率)と許容変形量(=破断ひずみ)にトレードオフがある。つまり、到達可能な靱性に限界がある。近年、このような力学特性の限界を突破するために、架橋高分子に水素結合・イオン相互作用・金属-配位子結合などの弱可逆的な結合=動的結合を組み込む戦略が注目されている。

新奇な動的結合が設計され、それらに基づく優れた材料が次々と開発されている一方で、動的結合の結合エネルギーや解離・会合速度などの分子レベルの特性と、架橋高分子の靱性などの巨視的な力学特性の相関はほぼ未解明である。つまり、望みの力学特性を得るために、どのような動的結合をどのくらい導入すればよいのか、という基本的な設計指針が存在しない点が大きな課題であった。その原因は、個々の研究において、それぞれの動的結合が全く構造の異なる網目に導入されていて、力学特性への影響を定量的に比較できないことにある。

2. 研究の目的

動的結合の微視的な分子特性と架橋高分子の巨視的な力学特性を関係づける普遍的法則、およびその根底にあるメカニズムを解明し、材料設計指針を確立する。

3. 研究の方法

図1に本研究の概観を図示する。上記の問題解決のための方策として、我々は構造均一な架橋高分子に着目した。単分散な星型高分子の末端間を選択的に結合させることで、構造均一な高分子網目が得られる(申請者らによる総説:Nakagawa and Yoshie *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 2074.)。本研究ではこの手法を用いて、種々の動的結合モチーフを同一の構造均一な網目に埋め込んだ一連のエラストマーを合成した。これらのエラストマーは、共通の均一な共有結合架橋網目を持ち、その上に追加の架橋点として動的結合が導入された、いわゆる「デュアルネットワークエラストマー」である。このエラストマーの力学特性を一軸伸長試験等により調べることで、構造欠陥などの余計な因子の影響なしに、動的結合の効果のみの抽出を試みた。

また、上記実験の前段階として、共有結合による架橋を持たず動的結合モチーフのみを有する直鎖状高分子を合成し、線形動的粘弾性測定により各種動的結合が高分子鎖のダイナミクスに及ぼす効果の定量化を行った。

種々の動的結合の予備検討の結果、本研究では動的結合としてイオン性相互作用と金属-配位子相互作用に着目した。これらの動的結合には金属イオンやその対イオンが存在しており、官能基の構造を変えずに、組み合わせるイオン種を通じて結合の性質を比較的柔軟に調整できる点で本研究の比較検討に適していると判断した。

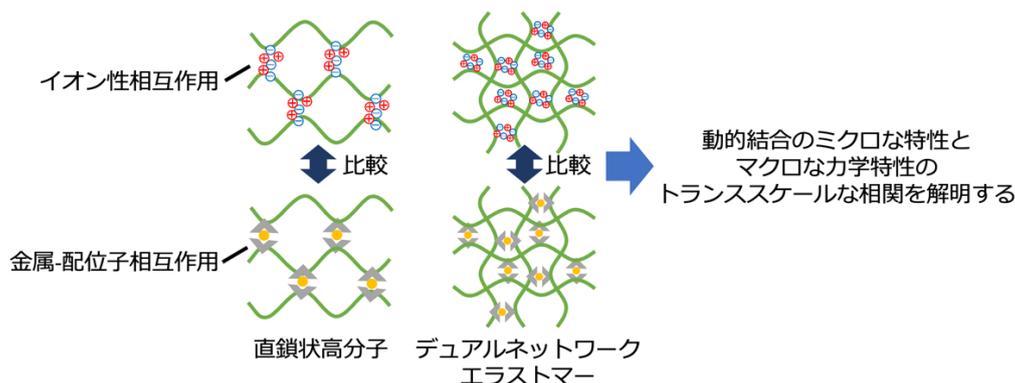


図1. 本研究の内容の概観。

4. 研究成果

(1) 直鎖状高分子モデル系の構築および粘弾性解析

動作原理の異なる動的結合を統一された条件下で調べるため、直鎖状高分子からなるモデル系を構築した(図 2)。まず、主にポリブチルアクリレート骨格からなり、少量(5mol%程度)のヒドロキシ側基を有する共重合体を制御ラジカル重合により合成した。この共重合体を共通の原料として、ヒドロキシ基を足がかりに二種類の動的結合モチーフを導入した。一つはイオン性相互作用のためのモチーフであるスルホナート基であり、もう一つは金属-配位子相互作用のための配位子であるテルピリジル(tpy)基である。¹H 核磁気共鳴分光法およびサイズ排除クロマトグラフィーにより、各モチーフが狙い通りに導入されたことを確認した。

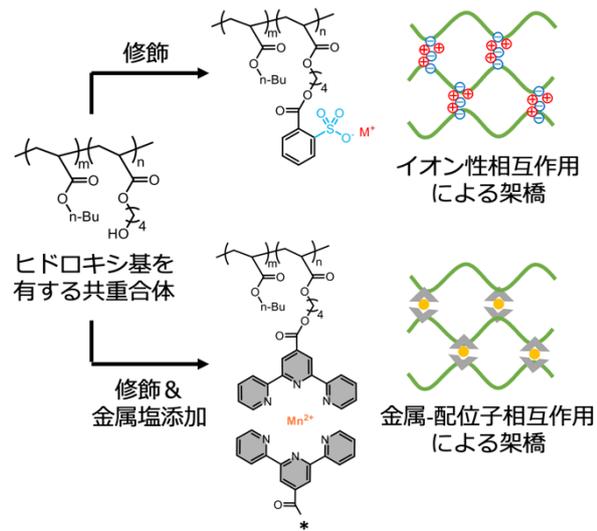


図2. 合成したモデル系の構造。

スルホナート基含有高分子については、対カチオンとして様々なアルカリ金属イオンを導入し、イオン性相互作用で架橋された高分子を得た。tpy 基含有高分子については、金属イオンとしてマンガン(II)イオンを選択し、対アニオンの異なる塩をそれぞれ添加し tpy 基と錯形成させたものを、金属-配位子相互作用で架橋された高分子として得た。

得られた直鎖状高分子モデル試料のダイナミクスを線形粘弾性測定により解析した。その代表的な結果を図3に示す。ここで挙げた二つの試料は、イオン性相互作用と金属-配位子相互作用という二つの全く動作原理の異なる動的結合で架橋されている。低周波数帯(< 1 Hz)のデータがよく一致していることから、粘度がほぼ等しく、動的結合による高分子鎖のダイナミクスの遅延は同程度であると考えられる。しかし、より高い周波数帯(10¹-10⁴ Hz)における振る舞いには明確な違いが見られる。イオン性相互作用で架橋された高分子は G' により明確な平坦領域を示しているのに対し、金属-配位子相互作用で架橋された高分子では G' は周波数に対しゆるやかに変化し続けている。この結果は、イオン性相互作用による架橋の寿命が比較的短く、金属-配位子相互作用による架橋の実効的寿命が比較的長く秒オーダーであることを示唆している。この結果は、動作原理の異なる異種動的結合の「個性」を初めて定量的に捉えたものとして意義深い。このほか、イオン性相互作用においては対カチオンの種類によって、金属-配位子相互作用においては同種の金属イオンであっても共存する対アニオンの配位能によって、それぞれ粘弾性特性が大きく変化することも明らかにした。

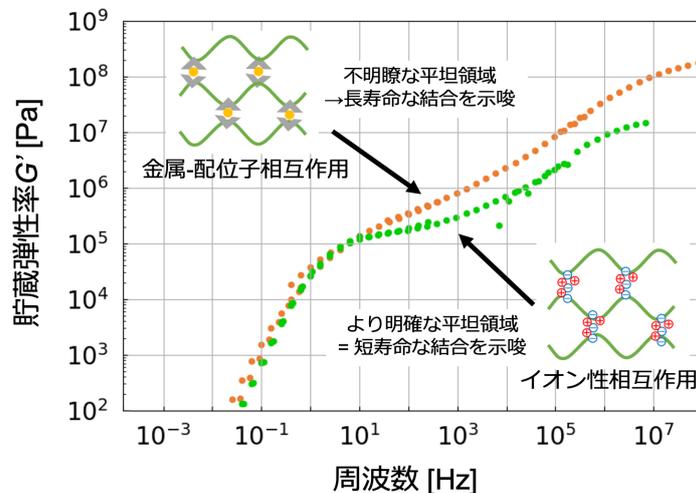


図3. イオン性相互作用および金属-配位子相互作用でそれぞれ架橋された直鎖状高分子モデル試料の線形粘弾性測定の結果。

(2) デュアルネットワークエラストマーの構築および力学物性解析

さらに巨視的なスケールでの材料物性における動的結合の役割を解明するため、星型高分子の末端間結合により得られる均一な共有結合架橋網目に各種動的結合を導入したデュアルネットワークエラストマーを構築した。具体的には、(1)と同じように少量のヒドロキシ側基を有するポリブチルアクリレートベースの共重合体を各腕にもつ、四分岐星型高分子を制御ラジカル重合により合成した。各腕の鎖末端は反応性官能基で修飾した。ヒドロキシ基を足がかりに、(1)と同様の方法でスルホナート基または tpy 基を導入、金属イオンまたは金属塩を添加し、イオン性相互作用または金属-配位子相互作用を有する星型高分子を得た。最後に、鎖末端の反応性基を用いた末端間結合反応により均一な共有結合架橋網目を構築し、デュアルネットワークエラストマーとした。

デュアルネットワークエラストマーの力学物性は一軸伸長試験により調べた。(1)の直鎖状高分子においてほぼ同じ粘度を与えたイオン性相互作用と金属-配位子相互作用は、デュアルネットワークエラストマーの大変形領域での物性には全く異なる効果を及ぼすことが分かった。金属-配位子相互作用を導入したエラストマーは、イオン性相互作用を導入したものよりも高い応力を示した。これは(1)で示唆された結合寿命の違いを反映していると考えられる。本項で確立した手法により、種々の動的結合がもつミクロな「個性」が、マクロな力学物性に反映されるトランススケールな過程の観察が可能であることが示された。得られた知見は、架橋高分子材料における動的結合の分子設計指針に重要な示唆をもたらすものであり、意義深い。

(3) 未踏物性を示す均一架橋エラストマーの創製

研究開始当初、モデル直鎖状高分子およびモデルエラストマーの共通骨格として用いるのに適した高分子種の検討を行った。その中で、研究開始当初には予期していなかった成果を挙げることができた。

(1)および(2)で用いたポリアクリレート系高分子に代えて、非晶性の脂肪族ポリエステル系高分子からなる均一架橋エラストマーを合成した。当該エラストマーの力学特性を一軸伸長試験により評価したところ(図4)、顕に動的結合を導入していないにもかかわらず、優れた伸長性および強度を示した。さらに興味深いことに、伸長時にある点で急激に応力が増大する「ひずみ硬化性」を示した。このひずみ硬化の度合いを様々な材料と比較したところ、当該エラストマーは既存材料をはるかに凌駕する未踏のひずみ硬化性を示すことが明らかになった。

ミクロな構造変化とマクロな力学物性の相関を明らかにするために、X線散乱法により伸長中のエラストマーのその場構造解析を行った。その結果、印加されたひずみにより高分子鎖が動的に秩序化し硬化することで、特異な物性が発現していることを突き止めた。この材料強化メカニズムは、当初ターゲットとしていた動的結合のそれとは本質的に異なるものである。しかし、高分子鎖のミクロスケールでの動的な秩序化がマクロな材料の強靱性・ひずみ硬化性として現れた結果であり、その意味ではミクロ-マクロのトランススケール相関という本研究の主題に合致する成果である。

非晶性脂肪族ポリエステル

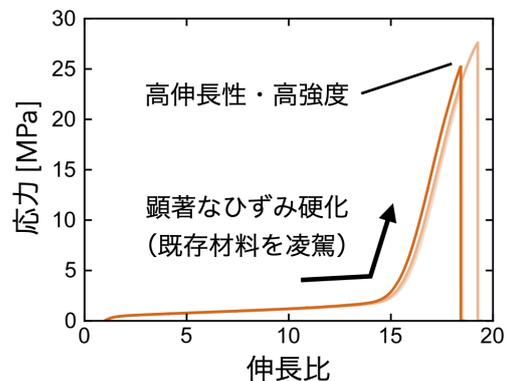
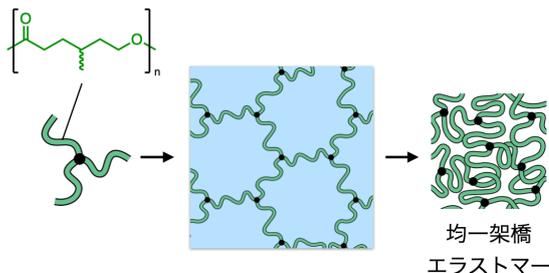


図4. 脂肪族ポリエステル系高分子からなる新規均一架橋エラストマーの代表的な応力-ひずみ曲線。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakagawa Shintaro, Aoki Daisuke, Asano Yuki, Yoshie Naoko	4. 巻 35
2. 論文標題 Module Assembled Elastomer Showing Large Strain Stiffening Capability and High Stretchability	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2301124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202301124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Huang Xin, Nakagawa Shintaro, Houjou Hirohiko, Yoshie Naoko	4. 巻 54
2. 論文標題 Insights into the Role of Hydrogen Bonds on the Mechanical Properties of Polymer Networks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4070 ~ 4080
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.1c00120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakagawa Shintaro, Yoshie Naoko	4. 巻 13
2. 論文標題 Star polymer networks: a toolbox for cross-linked polymers with controlled structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2074 ~ 2107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1PY01547H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 5件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 中川 慎太郎
2. 発表標題 構造均一化が拓く架橋高分子の新奇物性
3. 学会等名 繊維学会西部支部若手講演会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 中川 慎太郎
2. 発表標題 ネットワーク構造の精密制御によるエラストマーの未踏物性への挑戦
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第17回若手シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Shintaro Nakagawa, Daisuke Aoki, Yuki Asano, Naoko Yoshie
2. 発表標題 Module-Assembled Elastomer with High Toughness and Strain Stiffening Capability
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々木 怜南、中川 慎太郎、吉江 尚子
2. 発表標題 ネットワークの不均一性がエラストマーの力学特性に及ぼす影響
3. 学会等名 2023年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川崎 和将、中川 慎太郎、吉江 尚子
2. 発表標題 ポリマーの動的粘弾性挙動に対する種々の動的結合の影響の評価
3. 学会等名 2023年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuma Kawasaki、 Shintaro Nakagawa、 Naoko Yoshie
2. 発表標題 Comparative evaluation of the viscoelastic behavior of polymers with various dynamic bonds
3. 学会等名 6th G'L'owing Polymer Symposium in KANTO (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川 慎太郎、青木 大輔、浅野 悠紀、吉江 尚子
2. 発表標題 均一架橋ポリエステルエラストマーの特異な力学特性とその応用
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々木 怜南、中川 慎太郎、吉江 尚子
2. 発表標題 高均一な網目構造を有するエラストマーの力学特性に与える構造欠陥導入の効果
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川崎 和将、中川 慎太郎、吉江 尚子
2. 発表標題 種々の動的結合がポリマーの動的機械特性に与える影響の比較評価
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川 慎太郎、青木 大輔、浅野 悠紀、吉江 尚子
2. 発表標題 均一架構によるエラストマー・ゲル材料の新展開
3. 学会等名 日本ゴム協会東海支部2023年9月度月例講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shintaro Nakagawa, Daisuke Aoki, Naoko Yoshie
2. 発表標題 Fabrication of tough and strain-stiffening elastomer via the module-assembly strategy
3. 学会等名 NanoPol ? Nanostructured Polymers: from precision synthesis to physical properties ? (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shintaro Nakagawa
2. 発表標題 Deformation-induced structural changes and mechanical properties of highly homogeneous elastomers
3. 学会等名 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (9IDMRCS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々木 怜南、中川 慎太郎、吉江 尚子
2. 発表標題 均一網目構造からなるポリ(エーテル-エステル)の合成と力学特性
3. 学会等名 第12回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川 慎太郎、青木 大輔、吉江 尚子
2. 発表標題 その場小角・広角X線散乱による均一架橋エラストマーの構造物性相関の解明
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々木 怜南、中川 慎太郎、吉江 尚子
2. 発表標題 ポリ(エーテル-エステル)からなる均一ネットワークの合成と力学特性評価
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川 慎太郎、青木 大輔、吉江 尚子
2. 発表標題 巨大なひずみ硬化能を有する高均一エラストマーの創製
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川慎太郎
2. 発表標題 星型高分子を基盤とする構造均一な架橋高分子の合成・構造・物性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Nakagawa and Naoko Yoshie
2. 発表標題 Synthesis and mechanical characterization of bottlebrush elastomers with highly ordered network structure
3. 学会等名 Polymer Networks Group 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Nakagawa and Naoko Yoshie
2. 発表標題 Structure of a Star Bottlebrush Elastomer under Uniaxial Deformation
3. 学会等名 13th International Gel Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 精密なボトルブラシポリマーネットワークの伸長下における構造変化
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木怜南, 中川慎太郎, 吉江尚子
2. 発表標題 ポリ(1,5-ジオキセパン-2-オン)からなる均一高分子ゲルの合成
3. 学会等名 2022年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 ボトルブラシ高分子網目の形成過程および伸長過程における構造変化
3. 学会等名 2022年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木 怜南, 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 ポリ(エーテル-エステル)を用いた均一網目構造を有するゲルの合成
3. 学会等名 第34回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川 慎太郎, 青木 大輔, 吉江 尚子
2. 発表標題 巨大なひずみ硬化を示す高靱性ポリマーネットワーク
3. 学会等名 第34回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川 慎太郎, Xin Huang, 吉江 尚子
2. 発表標題 均一な網目構造を有するエラストマーの力学特性に及ぼす物理架橋の効果
3. 学会等名 第33回 高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Nakagawa, Xin Huang, Xiang Li, Mitsuhiro Shibayama, Naoko Yoshie
2. 発表標題 Simple and tunable synthesis of star polymer networks
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川 慎太郎, Xin Huang, 北條博彦, 吉江 尚子
2. 発表標題 物理架橋の分子特性とデュアルネットワークエラストマーの力学特性のトランススケールな相関
3. 学会等名 第69回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川 慎太郎, Xin Huang, 北條博彦, 吉江 尚子
2. 発表標題 水素結合の分子特性がデュアルネットワークの巨視的な力学特性に及ぼす効果
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 エラストマー	発明者 中川 慎太郎、吉江 尚子、青木 大輔	権利者 東京大学、千葉大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-005290	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------