

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02018

研究課題名(和文) 可逆的な分岐一線状高分子トポロジー変換可能なABCトリブロックコポリマーの創製

研究課題名(英文) Development of ABC Triblock Copolymers with Reversible Topology Transformation between Branched and Linear Polymers

研究代表者

高田 十志和 (TAKATA, Toshikazu)

東京工業大学・物質理工学院・特任教授

研究者番号：40179445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,410,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高分子の連結点におけるロタキサン<sup>1</sup>の機械的結合の動的構造特性の意義を明らかにするため、ロタキサン架橋高分子におけるメカノクロミック特性を示す官能基を組み込むことで、確かにロタキサン架橋が共有結合に加わる応力を緩和して結合の破断を抑制することを明らかにした。また、高分子のロタキサン連結を発展させ、ロタキサン連結高分子のトポロジー変換システムをブロック共重合体に適用した。そしてロタキサン連結点のスイッチがブロック共重合体のトポロジーを、そして組織化構造を変えうることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ロタキサン架橋された高分子架橋体は力学的な強靱であることから注目されている。しかし詳細なメカニズムは不明な点も多く、効果的なロタキサン架橋の設計に向けた、ロタキサンの機械結合架橋による強靱化の本質の理解が必要である。本研究ではメカノクロモフォアを組み合わせることでロタキサン架橋が架橋点へ集中する応力を効果的に分散していることを示すことに成功した。また、ロタキサン構造で異種高分子を連結したトリブロック共重合体は、その連結点を移動させることでマイクロ相分離構造の変換が可能であることを示した。これらの成果は新しいロタキサンを利用した刺激応答性材料の創出につながる重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the significance of the dynamic structural properties of the mechanical bonding of rotaxane at the cross-linking point of the polymer, we incorporated functional groups that exhibit mechanochromic properties into the rotaxane cross-linked polymer. And we found that the cross-linking of rotaxane does indeed reduce the stress on the covalent bond and suppresses the bond breaking. We also developed a rotaxane-linked triblock copolymer whose topology can be transformed by moving the mechanical bond of rotaxane moiety. Furthermore, we demonstrated that topology-transformable triblock copolymers exhibit different microphase-separated structures depending on their topology and change their macroscopic mechanical properties.

研究分野：高分子化学、超分子化学

キーワード：トポロジー変換 ロタキサン ブロックポリマー トポロジー効果 ロタキサン架橋高分子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子の精密合成技術と複合・加工技術の飛躍的な進歩により、望みの構造・物性・機能をもつ高分子を合成することはおおむね可能であるが、一方で革新的な材料に向けて新奇構造を有する高分子の創製が強く求められていた。なかでもロタキサンなどのインターロック分子の空間結合は、共有結合分子にはない高い自由度と運動性を有することから、従来にはない特性を分子、材料に賦与することができると期待されていた。特に、ロタキサンには強力で有効なスイッチ機能を持たせることができ、その動的な可逆システムを付与した高分子の組織化は、分子スイッチがバルク機能のスイッチへと進化でき、新たな刺激応答性材料への展開も見込まれた。

(2) 本研究に先駆け、ロタキサン構造で架橋した架橋高分子は、共有結合架橋よりも高い膨潤性を示すなど、結合の柔軟性が物性に顕著に反映されることが見出されている。そこで高分子鎖の連結点におけるロタキサン構造の効果に着目した。空間結合で連結された複数の構成成分からなる高分子では、高分子鎖を携えた構成成分が移動すればその一次構造(トポロジー)が変化することになり、一つの分子から複数の形状へと誘導することで複数の特性を示す材料となることが期待される(図1)。実際に、研究代表者は高分子のトポロジーの一方向変換(分岐から線状、あるいは線状から環状)に成功しており、各種構造評価によりトポロジーの変換を確認した。高分子トポロジーの違いは、異種の高分子鎖が繋がったブロック共重合体の自己組織化による微細構造形成においても影響を及ぼし、熱物性や力学特性等の諸物性の制御に繋がることが報告されていることから、ロタキサン連結ブロック共重合体の可逆物性変換が期待された。

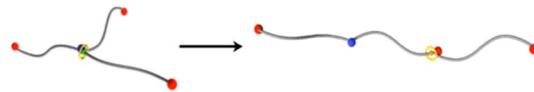


図1 星形-線状トポロジー変換システム

### 2. 研究の目的

本研究では、高分子の連結点におけるロタキサンの機械的結合の動的構造特性の意義を明らかにし、さらにロタキサン連結による高分子のトポロジー変換システムをブロック共重合体に適用し、ロタキサン連結点のスイッチがブロック共重合体のトポロジーを、そして組織化構造を変え、ついには表面やバルクの機能・物性をスイッチできる新たな刺激応答プロセスを有する高分子を創出する。

### 3. 研究の方法

#### 3-1. ロタキサン架橋高分子における力学刺激に対する動的架橋構造の可視化

(1) ロタキサン構造を架橋点に有する架橋高分子は、応力に対してロタキサンの機械的な結合が動くことによって応力が緩和され、強靭化されると考えられている。しかし、その詳細は明らかになっていない。そこで実際に機械的結合が応力の緩和に寄与していることを確かめ、高分子のロタキサン連結の意義を明らかにするためにはロタキサン構造の変化を視覚的に検知できるような色素分子の導入を考える。具体的には可逆的な結合開裂によって発色するメカノクロミック特性を示す官能基を導入したロタキサン架橋高分子を合成し、応力下でのロタキサンの機械結合の動的挙動を可視化することを計画した。

(2) 合成: ロタキサン2分子を輪成分上のメカノクロミック特性を示すジアリルベンゾフラノン骨格により二量化した[3]ロタキサン型ジオール架橋剤を合成する。これを、メチルアクリレートおよび側鎖にイソシアネート基を有するスチレン誘導体の共重合ポリマーに対して付加反応させ、ロタキサン架橋高分子のフィルムを合成する。比較対象としてジアリルベンゾフラノン骨格のみで架橋された化学架橋フィルムも同様に作成する。

(3) 物性評価: 合成したロタキサン架橋高分子フィルムおよび、化学架橋高分子フィルムの引っ張り試験を行い、メカノクロモフォア部位での結合切断を示すフィルムの発光挙動を観察する。また、延伸時に ESR スペクトル測定を行って、メカノクロモフォア部位の結合開裂を定量的に評価する。これらの結果から、ロタキサン架橋の挙動についての知見を得る。

#### 3-2. ロタキサン連結 ABC トリブロック共重合体のマイクロ相分離構造の観察

(1) 合成: ミクロ相分離構造の明瞭な観察のために、各ポリマー成分が十分な分子量と適当なパラメータを有するロタキサン連結型トリブロック共重合体を合成する。具体的にはポリバレロラクトン、ポリスチレン、ポリジメチルシロキサンからなるポリマー(図2)の合成を検討する。

(2) トポロジー変換・構造評価：星型/線状トポロジー変換が可能であることをスペクトル解析および流体力学的半径の評価により明らかにする。また各々のトポロジーについてバルク状態でのミクロ相分離構造を SAXS および TEM によって観察し、トポロジー依存性を評価する。薄膜状態でのミクロ相分離構造については AFM により明らかにする。

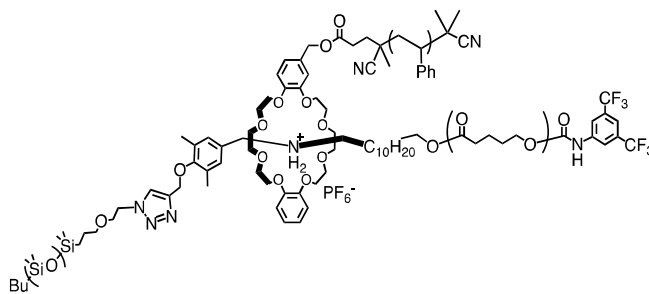


図2 合成目標のトリブロック共重合体

(3) 可逆系の構築：すでに開発したロタキサンスイッチ(文献3)を適用するため、図4のアンモニウム塩部位をモノメチル化して3級のアミノ基へと変換する。このアミノ基をプロトン化してアンモニウム塩にすることで、ポリスチレンが連結したクラウンエーテルを、ポリバレロラクトンとポリジメチルシクロヘキサンのジブロックポリマー連結箇所止めた星形トポロジーへと変換する。また、脱アンモニウム塩を塩基でプロトン化することで、バレロラクトン末端のウレタン結合部位へとクラウンエーテルの水素結合部位が移動した、線状トポロジーを有するトリブロック共重合体への変換を検討する。

(4) 物性制御：高分子のミクロ相分離構造とその巨視的物性(力学特性など)の対応を明らかにするとともに、外部刺激に応答するロタキサンスイッチによって構造および物性を制御できる刺激応答性材料を創出する。

## 4. 研究成果

### 4-1. 架ロタキサン架橋高分子における力学刺激に対する動的架橋構造の可視化

(1) 架橋剤の合成：カルボキシ基を有するジベンゾ-24-クラウン-8 エーテルを、ジアリルピベンゾフラノンのジオール誘導体により結合して2量化したビスクラウンエーテルを合成した。ジアリルアンモニウム塩構造を有する軸前駆体をクラウンエーテルに包接させて、末端を高い痲漢基で封鎖した[3]ロタキサンを合成した。予めシリル基で保護して軸前駆体に導入しておいた一級水酸基の脱保護を行うことで、[3]ロタキサン型ジオール架橋剤を合成した。

(2) ポリマーの合成と架橋反応：メチルアクリレートおよび3-イソプロペニル- $\alpha,\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート(TMI)をトルエン中でラジカル重合させて、共重合体を得た。このポリマーのテトラヒドロフラン溶液に対して、ルイス酸触媒存在下で[3]ロタキサン型ジオール架橋剤を反応させて、ロタキサン架橋高分子を合成した。また、同様の条件を用いて架橋剤にジアリルピベンゾフラノンのジオール誘導体を用いて、化学架橋された架橋高分子も合成し、物性比較のためのサンプルを得た。

(3) 物性評価：引っ張り試験の結果、ロタキサン架橋高分子は、化学架橋高分子より、破断エネルギーは小さく、最大延伸率が大きくなることが確かめられた。また、延伸率毎にフィルムの色の変化を観察したところ、化学架橋フィルムの方はロタキサン架橋フィルムよりも低い延伸率でジアリルピベンゾフラノンの結合開裂に由来する青色発光が観察されることが明らかになった。実際に ESR スペクトル測定によるジアリルピベンゾフラノンの結合開裂の定量評価によっても、ロタキサン架橋フィルムでは著しく結合開裂が抑制されていることが確かめられた。これらの結果から、応力が集中する架橋点の破断が起こるよりも、ロタキサンの機械的結合が応力に応答して動くことで、ジアリルピベンゾフラノンにかかる応力を緩和し、結合開裂を疎外しうることを明らかにした。

### 4-2. トリブロック共重合体の合成とトポロジー変換およびミクロ相分離構造の観察

(1) 合成：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において、まず、3種の高分子鎖をロタキサン骨格に導入する方法とその順番について検討を行った。その結果、3種の高分子のうち、2種はロタキサン構造上に開始剤となる官能基を導入し、リビング重合による導入に成功した。残る1種類は、高分子末端にアジド基を導入し、これをロタキサン構造上にあらかじめ導入しておいた末端アルキンと、アルキン・アジドクリック反応させることにより導入した。具体的には、RAFT 重合(可逆的付加-開裂連鎖移動重合)の開始剤と成るトリチオカー

ボネート基を導入したクラウンエーテルをロタキサンの輪成分とし、軸の末端にラクトンの開環重合の開始剤となる一級水酸基を導入したロタキサンを合成した。これを開始剤として、まず一級水酸基末端からジフェニルリン酸を触媒とする $\delta$ -バレロラクトンの開環重合を行って成長末端を嵩高いイソシアネートで封鎖した。これによりポリエステル鎖(PVL)を構築した。続いて、ロタキサンの輪成分上に導入しておいたトリチオカーボネート基を開始剤として、スチレンのRAFT 重合(可逆的付加-開裂連鎖移動重合)を行った。これにより輪成分上にポリスチレン鎖(PS)を導入した。最後に、軸に導入しておいた末端アルキンに対し、銅触媒を用いて末端アジド化したポリジメチルシロキサン(PDMS)を付加させ、ABC トリブロック共重合体の合成を達成した。種々の重合度の検討を行って、最終的に PVL( $M_n$  13,000), PS( $M_n$  23,000), PDMS( $M_n$  10,000) から成る、分子量 47,200 の ABC トリブロック共重合体(PDMS-*b*-PVL-*rot*-PS)を純度よく得た。トリブロック共重合体の生成は、各高分子成分を導入する毎に分子量の増加をサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により確認した。また、 $^1\text{H}$  NMR 等のスペクトル解析からも目的とするロタキサン骨格上に高分子が導入されていることを確認した。

(2) トポロジー変換・構造評価： トリブロック共重合体のトポロジーは、ポリスチレン鎖が結合したクラウンエーテルのジブロック共重合体上における局在位置によって決定づけられる。まず、合成したトリブロック共重合体(図4)のジアルキルアンモニウム塩上にクラウンエーテルが水素結合して局在化した構造であることを $^1\text{H}$  NMR スペクトルより確認した。すなわち、少なくとも溶液中で三つの高分子成分が星形に連結したトポロジーを有していることが示唆された。続いて、ジアルキルアンモニウム塩部位を無水酢酸とトリエチルアミンを用いてアセチル化した。反応後の $^1\text{H}$  NMR スペクトルから、輪成分のクラウンエーテルが PVL の末端のウレタン部位に水素結合した構造であることを確認した。すなわち、三つの高分子鎖が線状に連結したトポロジーを有することが示唆された。それぞれの SEC 測定の結果から、アセチル化後に流体力学的半径が大きくなることが明らかになった。アセチル化体は収率よく得られており、トポロジー変換の前後での重合度は全く変化していないので、単純にトポロジーの違いによって流体力学的半径が変化したと結論づけた。これは共有結合で連結された一般的な星形と線状高分子と同様の傾向である。

(3) 物性評価： 合成したトリブロック共重合体 PDMS-*b*-PVL-*rot*-PS のミクロ相分離構造の観察のため、熱物性の測定を行った。星形と線状のいずれのサンプルにおいても、三つの高分子成分特有の、融解ピークおよびガラス転移を示すピークが観察された。熱物性におけるトポロジーの影響は融解エントロピーの違いに見られ、PDMS セグメントおよび PVL の結晶化度は線状トポロジーでいずれも大きい値となった。また、PS のガラス転移温度を比較すると星形よりも線状トポロジーの場合にガラス転移温度が高く、PS 単体のガラス転移温度よりわずかに低い温度であった。この結果より、いずれのトポロジーにおいても少なくとも PS は相分離して単独のドメインを形成していることが示唆された。また、キャストフィルムを作成し、室温での小角 X 線散乱(SAXS)測定および TEM 観察を行った。その結果、星形トポロジーでは、球状構造が観察され、線状トポロジーでは層状ないしシリンダー状の構造が観察された。溶液中のみならず、フィルム状態においてもロタキサン連結点は水素結合によって各々のトポロジーを維持しており、その結果として異なるミクロ相分離構造を形成することを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takata Toshikazu	4. 巻 6
2. 論文標題 Switchable Polymer Materials Controlled by Rotaxane Macromolecular Switches	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Central Science	6. 最初と最後の頁 129 ~ 143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscentsci.0c00002	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 Lu Yi, Aoki Daisuke, Sawada Jun, Kosuge Takahiro, Sogawa Hiromitsu, Otsuka Hideyuki, Takata Toshikazu	4. 巻 56
2. 論文標題 Visualization of the slide-ring effect: a study on movable cross-linking points using mechanochromism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3361 ~ 3364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc09452k	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 Akae Yosuke, Iijima Keisuke, Tanaka Mami, Tarao Toshiyuki, Takata Toshikazu	4. 巻 53
2. 論文標題 Main Chain-Type Polyrotaxanes Derived from Cyclodextrin-Based Pseudo[3]rotaxane Diamine and Macromolecular Diisocyanate: Synthesis, Modification, and Characterization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2169 ~ 2176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00215	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 Sogawa Hiromitsu, Wang Chen-Gang, Monjiyama Shunsuke, Akae Yosuke, Takata Toshikazu	4. 巻 213
2. 論文標題 Aliphatic ditopic nitrile N-oxide crosslinker: Synthesis, chemical stability, and catalyst-free crosslinking reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123291 ~ 123291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.123291	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 TAKATA Toshikazu	4. 巻 94
2. 論文標題 Chemistry of Sulfur Chain and Design of Dynamic Soft Materials Using Rotaxane Effect of Rotaxane-Crosslink (1)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 NIPPON GOMU KYOKAISHI	6. 最初と最後の頁 11～17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2324/gomu.94.11	査読の有無 無
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 TAKATA Toshikazu	4. 巻 94
2. 論文標題 Effect of Rotaxane-Cross-link (2) Property of Cross-linked Polymers Synthesized using Low Molecular Weight Rotaxane Cross-linkers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 NIPPON GOMU KYOKAISHI	6. 最初と最後の頁 103～110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2324/gomu.94.103	査読の有無 無
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20件 (うち招待講演 20件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 可逆的高分子トポロジー変換を駆動力とする新規刺激応答高分子
3. 学会等名 第20回中国四国地区高分子材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 新しい応答機能をもつ刺激応答高分子をつくる
3. 学会等名 高分子学会関東支部高分子基礎講座 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshikazu Takata
2. 発表標題 Toughening of Elastomers by Rotaxane Cross-Linking
3. 学会等名 RubberCon2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 可変な分子トポロジーを活かす刺激応答材料設計
3. 学会等名 大饗シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 分子スイッチを活用する高分子合成と物性制御
3. 学会等名 関東高分子若手研究会 2019春の講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 分子トポロジーを鍵とする新しい刺激応答高分子
3. 学会等名 2019年度TREM研究交流会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 インターロック分子の化学と動的分子システム
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会（基有機化学会賞受賞講演）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 新しい応答機能をもつ刺激応答高分子をつくる
3. 学会等名 高分子学会関東支部主催若手社員のための高分子基礎講座（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshikazu Takata
2. 発表標題 Stimuli-Responsive Polymers Driven by Reversible Polymer Topology Transformation
3. 学会等名 11th Anniversary of Federation of Asian Polymer Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 インターロック分子の化学と動的分子システム
3. 学会等名 北海道大学理学研究科講演（招待講演）
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 新しい刺激応答高分子の合成と機能
3. 学会等名 高分子学会北海道支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 Smart Stimuli-Responsive Materials Driven by Rotaxane Molecular Switch
3. 学会等名 Xingda Lecture (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 高分子のトポロジー変化を鍵とする刺激応答材料
3. 学会等名 九州大学工学研究院特別シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 小さな分子スイッチで巨大分子や材料を動かす
3. 学会等名 有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウム湘南2018ー七タシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 トポロジー変換を鍵とする 刺激応答材料の合成と機能
3. 学会等名 北海道大学 フロンティア化学教育研究センター講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 Rotaxane Chemistry Directed toward Unique Catalysts and Materials
3. 学会等名 Department Seminar, Applied Chemistry, National Chiao Tung University (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 Stimuli-Responsive Smart Polymers Undertaking Linear - Star or Linear - Cyclic Topology Change
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, and Polymers in 2018 (ICAPPP2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 Rotaxane Chemistry Directed toward Unique Catalysts and Materials
3. 学会等名 Workshop on Soft and Nano Materials Orchestrated with Wisdom from Japan 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 Linear Cyclic and Linear - Star Polymer Topology Transformation
3. 学会等名 Polymers Meet Topology- International Conference - (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田十志和
2. 発表標題 可逆的高分子トポロジー変換を駆動力とする新規刺激応答高分子
3. 学会等名 第20回中国四国地区高分子材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究 分担者	中園 和子  (Nakazono Kazuko)  (30467021)	東京工業大学・物質理工学院・准教授   (12608)	
研究 分担者	打田 聖  (Uchida Satoshi)  (70343168)	東京工業大学・物質理工学院・講師   (12608)	削除：2020年3月9日

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
---------	---------