

環動高分子材料の動的制御

Dynamic Control of Slide-Ring Materials

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



研究の概要

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的としている。

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：ナノ機能材料

1. 研究開始当初の背景

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高分子材料（環動高分子材料）を創製することに成功した。

一般に、化学的に架橋された高分子材料では、架橋に伴う不均一性のために、外部からの張力が最も短い高分子鎖に集中し、高分子の潜在強度を十分に活かすことなく破断することが多い。これに対して、架橋点が自由に動く環動高分子材料では、線状高分子が架橋点を自由に通り抜けることができるため、高分子鎖の張力が均等になるような平衡位置に架橋点が移動し、高分子材料全体の構造および応力の不均一性を分散することが可能である。サイズが1 nm程度の架橋点の機能が材料全体の物性に劇的な変化をもたらすことから、環動高分子材料特有のこのような現象を滑車効果（Pulley effect）と名付けた。

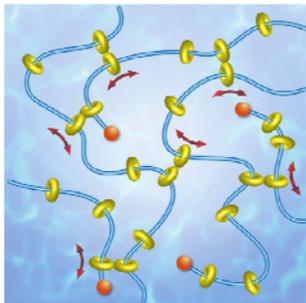


図1 環動高分子材料の模式図

2. 研究の目的

本研究では、主鎖（軸高分子）の異なる様々な環動高分子材料を作製して環状分子の運動性を系統的に変化させながら、ナノスケールの環動性とマクロな物性の相関に焦点を当てて集中的に研究する。これにより、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。

3. 研究の方法

まず、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、分子レベルで環状分子の運動性（環動性）を系統的に変化させた。

次に、これらの環動性の異なる高分子材料について、中性子スピンエコー法（NSE）などを用いて、環動性を直接評価するための実験を進めている。また、伸長特性、膨潤特性、クリープ特性、粘弾性などの力学特性を詳細に調べて、ナノスケールの環動性とマクロな力学物性の相関を実験的に明らかにするとともに、理論モデルやシミュレーションなどを用いて実験結果を分子論的に解釈する。

最後に、バイオマテリアルや自動車産業、防振材分野で求められている様々な力学特性を実現する環動高分子材料を実際に試作し、本研究で得られた高分子材料設計における新規手法の有効性を示すとともに、本研究成果の産業界・社会への波及を図る。

4. これまでの成果

主鎖骨格上に2重結合を有するポリブタジエン(PBD)を新たな軸高分子種として用いたPRの合成に成功した。PRを合成した後でPBD上の2重結合に様々な種類・量の低分子を付加することで、主鎖の化学種や繰り返し構造などをきわめて簡便かつ広範囲に制御できる。これまでに臭素付加には成功しており、現在は、水素化を施すことにより主鎖の2重結合の割合を系統的に変化し、環動性を精密に制御しようと試みている。PRの合成は、主鎖高分子と環状分子の溶媒への溶解性およびキャッピング分子の組み合わせに関して非常に制約が多く、これまでPRの合成が達成された高分子種はわずかに数種類に限られていた。本合成法はこのような制約を打破する一般的な手法であり、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。

溶液中におけるPRのダイナミクスを、NSEを用いて測定・解析した結果、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マイクロブラウン運動に比べて遅く、この手法では環状分子と軸高分子は一体となって運動しているように観測されることが明らかとなった。軸高分子上の環状分子のスライディング運動を直接観測するため、これらの運動を独立に評価可能なコントラスト変調NSEの適用を検討しており、現在、データの収集と解析を進めている。

環動高分子材料の2軸伸長特性や伸長誘起膨潤特性(ゲルを溶媒中で一軸伸長すると、伸長と垂直方向にゲルが膨潤する現象)の評価を行ったところ、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、滑車効果により応力不均一性や形態異方性が緩和されること、すなわち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。

環動ゲルの圧力下における溶媒透過特性を測定した結果、著しい非線形特性が見られた。通常の化学ゲルでは、溶媒の透過速度は圧力に比例するのに対して、環動ゲルではオンオフ特性が見られ、しかもその閾値が架橋密度によって大きく変化している。このようなオンオフ特性がゲルの溶媒透過特性で発見されたのは世界で始めてである。

環動性を様々に変化させた環動ゲルを作製し、動的粘弾性測定を行うこと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。このような緩和モードは、これまでのゲル・エラストマーでは全く観測されたことのないものである。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、高分子の

形態エントロピーの減少に基づくエントロピー弾性、すなわちゴム弾性に対して、環状分子の配置エントロピーに起因するエントロピー弾性である。観測された緩和過程は、ゴム弾性の状態(環状分子のスライディングはまだ凍結したまま)からスライディング状態(高分子が架橋点をすり抜け、ゴム弾性が消失してスライディング弾性が現れる)へと転移する過程が見えておりと解釈している。すなわち、高分子材料における全く新しいエントロピー弾性の存在が本研究により明らかになった。

PRと他の高分子をブレンドして架橋すると、ゴムのような無溶媒の材料すなわちエラストマーが得られる。環動高分子エラストマーは顕著な耐傷特性を示すことから、自動車、携帯電話、コンピュータなどのコーティングへの応用が盛んに検討されている。実際に2010年1月には、環動高分子材料を用いたコーティング材料が携帯電話(docomo N-03B)に採用され、トポロジカル超分子の分野として初めて実用化に成功した。

5. 今後の計画

PBD-PRに水素やさらにサイズが大きい他の修飾基を付加して多様な主鎖を有するPRを合成し、側鎖の付加率・サイズと環動性の相関を系統的に調べる。PRを架橋した環動ゲルについて動的粘弾性を測定し、スライディング転移の周波数・温度に対する依存性などを詳細に検討するとともに、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。また、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。これらの実験や解析を継続しながら研究全体を総合的にまとめる。さらに、研究成果を国内外で発表するとともに、産業界にも積極的に宣伝し、本成果の普及を速やかに図る。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- (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).

ホームページ等

「超分子ネットワークの実用化」

<http://www.molle.k.u-tokyo.ac.jp/research/supramolecule.html>