



ロタキサン架橋高分子の新しい強靱化メカニズムを解明

～持続可能な社会を担う高分子材料の設計指針を確立～

■研究の概要

千葉大学大学院工学研究院の青木大輔准教授、東京工業大学物質理工学院の大塚英幸教授、博士後期課程3年の横地浩義大学院生らの研究グループは、Liverpool大学のRoman Boulatov教授、Robert T. O'Neill大学院生らと共同で、輪成分に軸成分が貫通したロタキサン構造^{注1)}を有する架橋高分子^{注2)}の新しい強靱化メカニズムを解明しました。

本研究では、分子が力を受けて変形する際にロタキサン構造が解離する(軸から輪が抜ける)ことによって、「架橋高分子の架橋点への応力集中」を分散でき、分子全体としては壊れにくくなること(強靱化)を証明しました(図1)。ロタキサン構造は化学結合を介さずに空間的に連結した超分子構造です。本研究によりこのような構造が犠牲結合^{注3)}として働くことが明らかになったことで、今後機能性高分子材料の開発が加速することが期待されます。

本研究成果は2023年10月18日(現地時間)に米国化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。

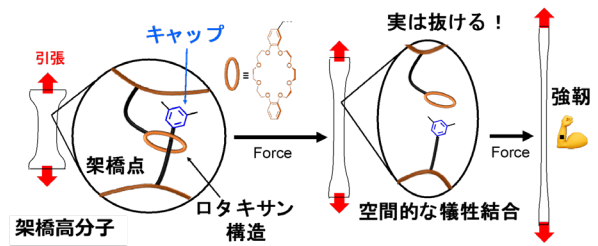


図1：研究概要図

■研究の背景

架橋高分子は、ゴムやプラスチック、液体を含んだゲルといったさまざまな形状で使用され、私たちの生活を支える材料となっています。高分子鎖同士を連結する点を架橋点といいます。この架橋点にロタキサン構造を有するロタキサン架橋高分子(RCP)は、架橋点が強い結合で繋がっている従来の架橋高分子(CCP)と比較して(図2a)、力がかかっても柔軟に変形し壊れにくいことから、次世代型材料として医学・工学等広く注目を集めています。これまで多種多様な輪と軸成分で構成されたRCPが開発されてきました。

より壊れにくいRCPを開発するには、輪成分の十分な可動領域が重要な要素とされています。なぜなら、輪成分が軸上を滑り柔軟に動くことで、分子のネットワークにかかる応力が均一化され、材料全体を強靱にする「滑車効果」が生まれるからです(図2b)。

一方、極端に狭い可動領域を有するRCPにおいても、力をかけても壊れにくい例が報告されていました。可動領域が狭いため「滑車効果」はあまり見込めないはずなのになぜ壊れにくいのか、そのメカニズムは未解明でした(図2c)。

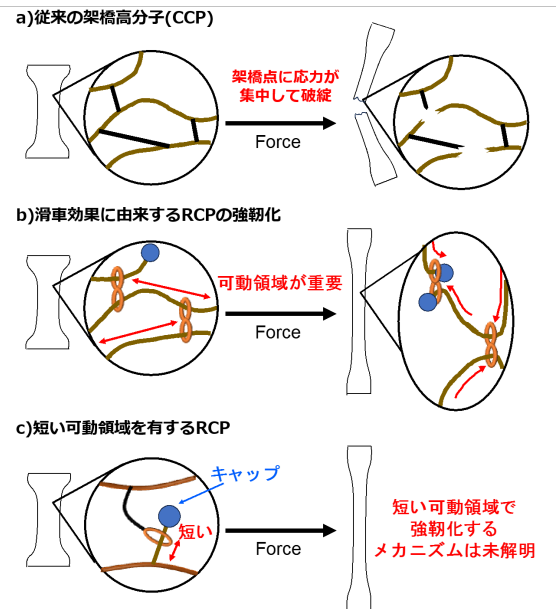


図2：先行研究

■研究の成果

ロタキサン構造において、軸の末端(キャップ)構造は輪成分の脱離を防ぐ重要な役割を果たしています。研究チームは、首に引っ掛かっているピチピチのTシャツを力で無理やり脱ぐように、十分な大きさがある

キャップでも大きな力がかかれば抜けるのでは?と考えると、これが材料を強硬化しているメカニズムではないかと仮定しました(図3)。本仮説を証明するために、図2cのように輪成分の可動領域が短いのが壊れにくいことが分かっている RCP①と、それと比べてキャップ部分をより大きくした RCP②を合成し、力学物性を比較して検証しました(図3左)。RCP②は、CCP と似た力学物性を示し材料を強硬化できなかった一方で、RCP①は RCP②や CCP と比べ著しく強靱であることが分かりました(図3右)。以上から、「ロタキサン構造を維持するのに十分な大きさがあるとされているキャップでも、力をかけるとロタキサン構造が解離する」という仮説を支持する結果が得られました。

しかしながら、本構造が実際に力で抜けている確固たる証拠が必要です。そこで、力を受けると桃色に変色する性質をもつジフルオレニルスクシノニトリル(DFSFN、図4左)骨格をロタキサン構造部分につなげた RCP を新たに合成し、大きな力をかけて変形させた際の色変化を比較しました。

輪成分が実際に力で抜ければ DFSFN 骨格に応力は集中せず桃色への色変化は起こりませんが、キャップ部分の大きいと力をかけても輪成分は抜けることなく DFSFN 骨格に力が集中して桃色着色が生じるので、ナノスケールの応力集中を可視化できます(図4)。実際に、キャップの大きさのみが異なる2種類の DFSFN 含有 RCP を引っ張ったところ、RCP①のように力によって脱離が起ると予測された大きさのキャップをもつ RCP では着色が起らず、より大きなキャップ構造を有する RCP では顕著に着色が起りました(図4右)。この比較によって、ロタキサン構造の輪成分がキャップをすり抜けたことにより DFSFN への応力集中が回避されたことが分かり、ロタキサン構造が犠牲結合のように振る舞うことで材料を強硬化していると裏付けることができました。

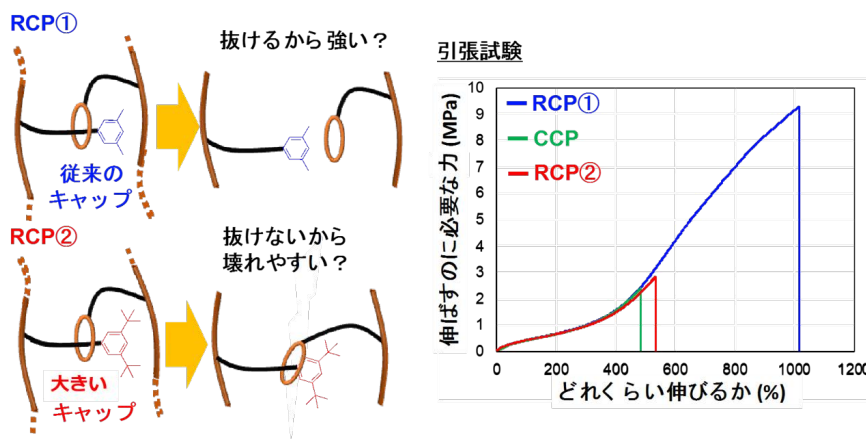


図3：異なるキャップ構造を有する RCP(左)と引張試験による評価(右)

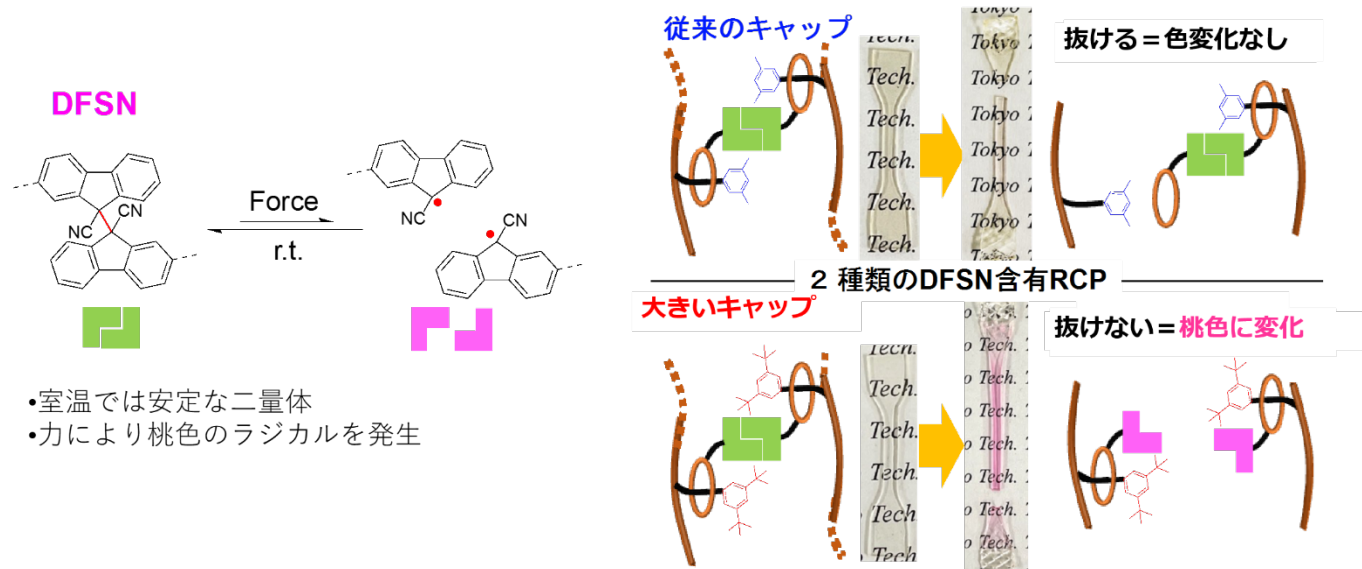


図4：DFSFN 骨格の性質(左)と本研究で行ったロタキサン解離挙動の可視化(右)

■今後の展望

一般に可動領域が大きいロタキサン構造はポリマー鎖を軸成分とするため、RCP として合成・利用する際には分子設計の制約や異種材料との親和性が課題となります。一方、本研究で主題とした極端に狭い可動領域

を有する RCP は、低分子のロタキサン架橋剤をラジカル重合系に添付するだけで合成でき、架橋成分が低分子であるためマトリックスポリマー^{注4)}との親和性も担保できます。ビニルモノマー^{注5)}のラジカル重合は工業的に広く利用されており、低分子のロタキサン架橋剤を使用することで広範囲のビニルポリマー^{注5)}へ簡便にロタキサン構造を導入できる汎用性の高い合成経路を提供できます。今回解明した空間的な犠牲結合による架橋高分子の強靱化は、従来の犠牲結合による強靱化と比較して犠牲結合の解離の際に結合の切断を含まず、一切の化学構造破壊がない点も特徴的です。本研究成果により、RCP の設計指針として末端構造の重要性にスポットライトが当たり、本特性を利用した機能性高分子材料の開発が加速することが期待されます。

■用語解説

注1) ロタキサン：棒状分子(軸成分)がリング状分子(輪成分)の輪の中を通り、棒状分子の両端が大きな分子(キャップ)で固定されている分子集合体。

注2) 架橋高分子：高分子鎖が互いに連結された三次元構造を有する高分子で、ゴムやプラスチック、液体を含んだゲルといったさまざまな形状で存在する。一般に溶媒に不溶であり、力を加えると架橋点に力が集中しやすいという特徴がある。

注3) 犠牲結合：通常の共有結合よりも弱い力で切断される結合。架橋高分子組み込むことで、力を加えた際に弱い犠牲結合が優先的に解離し、局所的なエネルギーを散逸することによって材料全体を強靱化できる。

注4) マトリックスポリマー：繊維や粒子などの強化材料を支持するポリマーの基材で、ナノコンポジット、医療機器、細胞接着分子、多孔性材料などの分野に応用されている。

注5) ビニルモノマー、ビニルポリマー：ビニル基を持つ分子で、ビニルポリマーとは、ビニルモノマーが重合した高分子。プラスチックやゴムなどに使われている。

■研究プロジェクトについて

本研究は、以下の事業・研究領域・研究課題の支援を受けて行われました。

日本学術振興会 (JSPS)

二国間交流事業共同研究・セミナー (JPJSBP120205702)

研究課題名：応力の可視化によるロタキサン架橋高分子の物性発現メカニズムの解明

研究代表者：青木大輔 (千葉大学 大学院工学研究院 准教授)

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST)

研究領域：「革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明」

(研究総括：伊藤耕三 東京大学 教授)

研究課題名：「動的共有結合化学に基づく力学多機能高分子材料の創出」

研究代表者：大塚英幸 (東京工業大学 物質理工学院応用化学系 教授)

■論文情報

タイトル：A Sacrificial Mechanical Bond is as Effective as a Sacrificial Covalent Bond in Increasing Cross-Linked Polymers Toughness

著者：Hirogi Yokochi, Robert T. O'Neill, Takumi Abe, Daisuke Aoki, Roman Boulatov and Hideyuki Otsuka

雑誌名：Journal of the American Chemical Society

DOI： <https://doi.org/10.1021/jacs.3c08595>

<研究に関するお問い合わせ>

千葉大学 大学院工学研究院 准教授 青木大輔

TEL：043-290-3397 メール：daoki@chiba-u.jp

東京工業大学 物質理工学院応用化学系 教授 大塚英幸

TEL：03-5734-2131 メール：otsuka@mac.titech.ac.jp

<広報に関するお問い合わせ>

千葉大学 広報室

TEL：043-290-2018 メール：koho-press@chiba-u.jp

東京工業大学 総務部 広報課

TEL：03-5734-2975 メール：media@jim.titech.ac.jp