

研究助成研究成果報告書

令和 5 年 9 月 20 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

磯野 拓也



記

1.研究課題名

和 文

環状トポロジー高分子からなる（擬）ロタキサン構造に着目した高分子材料強化

英 文

Toughening polymer materials by (pseudo-)rotaxane structures comprising of cyclic topological polymers

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 磯野 拓也	ローマ字表記 Isono Takuya
所属大学・機関名 北海道大学大学院工学研究院	英訳表記 Hokkaido University
学部・部課名 大学院工学研究院	英訳表記 Faculty of Engineering
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) 佐藤 敏文 (英訳表記) Sato Toshifumi	北海道大学・大学院工学研究院・教授 (英訳表記) Hokkaido University・Faculty of Engineering・Professor
(氏 名) (英訳表記)	 (英訳表記)
(氏 名) (英訳表記)	 (英訳表記)
(氏 名) (英訳表記)	 (英訳表記)

4. 英文抄録 (300 語以内)

Research on the toughening of polymer materials through the introduction of rotaxane cross-linking has grown into a significant research field and has been widely explored across academia and industry in recent years for practical applications. However, a limitation of existing rotaxane cross-linking lies in its dependence on combinations of cyclic and linear components with strong intermolecular interactions, such as "cyclodextrin + PEG" or "crown ether + secondary ammonium," which restricts the design flexibility of materials. Therefore, the establishment of a rotaxane cross-linking method not limited to specific combinations is expected to bring innovative progress to this research field.

Against this backdrop, this study proposes a novel methodology for constructing rotaxane cross-links without the need for intermolecular interactions, by mixing cyclic and linear polymers. Recent rheological measurements and simulations have revealed that when cyclic and linear chains of the same polymer are mixed, linear chains penetrate cyclic chains to form "pseudo-rotaxanes." This unique property allows for rotaxane cross-linking without requiring attractive interactions and is expected to bring about a completely new breakthrough in polymer materials development, including the toughening of rubber elastomers, strong adhesion at polymer interfaces, and improved compatibility properties. However, such research has been paid less attention until now, mainly due to the difficulty in obtaining cyclic polymers. Therefore, this study utilizes our expertise in the high-yield and efficient synthesis of cyclic polymers to establish a methodology for rotaxane construction from cyclic and linear polymer for application in materials development.

Specifically, we had prepared monocyclic and multicyclic PDMS by cyclopolymerization approach. By the cross-linking of linear PDMS in the presence of cyclic PDMS, the cyclic PDMS was incorporated as the form of rotaxane in the PDMS networks. Furthermore, taking advantage of the unique characteristics of the rotaxane-containing network, we have successfully developed damping materials without concerns about bleed-out.

5. 研究目的

ロタキサン構造を架橋点として導入したネットワークポリマーは、架橋点が自由に移動できるため応力の効率的な分散を可能にし、超弾性などの興味深い物性を発現する。こうしたロタキサン架橋の導入による高分子材料の強靱化に関する研究は、誰もが知る一大研究分野にまで成長を遂げており、実用化に向けて産学問わず近年広く検討が進められている。しかし、ロタキサン形成の原理上、既存のロタキサン架橋では「シクロデキストリン + PEG」や「クラウンエーテル + 2 級アンモニウム」のような強い分子間相互作用の働く環状／線状成分の組み合わせに限定される欠点があり、材料設計の幅が制限される。そのため、特定の組み合わせに限定されないロタキサン架橋構築法の確立は、当該研究分野に革新的な進歩をもたらすと期待される。こうした背景から、本研究では分子間相互作用を必要とせずにロタキサン架橋を構築する新規方法論として、環状高分子と線状高分子の混合系を提案する。

同種ポリマーの環状鎖と線状鎖を混合すると、エントロピー駆動的に線状鎖が環状鎖を貫通し「擬ロタキサン」を形成することが最近のレオロジー測定やシミュレーションによって明らかにされている (Kapnistos, M. et al. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 997; Mavrantzas, V, G. et al. *ACS Macro Lett.* **2014**, 3, 763 など)。この特異な性質は、引力的な相互作用を必要とせずにロタキサン架橋を可能にするものであり、ゴム・エラストマーの強靱化、高分子界面の強力な接着や相溶化特性の向上など、高分子材料開発における全く新しい発想のブレークスルーをもたらすものと期待される。しかし、環状高分子の入手が困難であったため、このような観点の研究はこれまで皆無であった。

そこで本研究では、申請者がこれまで培ってきた環状高分子の高収率・効率的合成法 (Isono, T. et al. *Macromolecules* **2018**, 51, 3855 など) を活用し、エントロピー駆動型ロタキサンの構築法確立と材料応用を目指した。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究により、同種の線状高分子と(多)環状高分子を混合することで自発的に擬ロタキサンが形成され、さらに、その末端架橋により解けないロタキサンへと誘導することに成功した。また、多環状高分子の環状ユニット数や環状ユニットサイズを最適化することで、ほぼ定量的にネットワーク内にロタキサンとして恒久的にトラップされることを確認した。このような性質は、ブリードアウトを伴わない高分子添加剤としての応用が見込まれる。ゴム材料からの添加剤のブリードアウトは製品劣化に繋がるほか、医療分野などでは大きな懸念点となり得るため、その防止技術の開発は大変興味深い課題である。実際に本研究を通じ、この性質を活かしたダンピング材料を提案することが出来た。

今回の研究では、線状と環状の PDMS の混合系に着目してきたが、今後はその他多種多様なポリマー種へと展開していき、高分子成分のみからなるロタキサン形成の基礎学理構築と材料応用を進めたい。特に、異種ポリマーの線状-環状混合系へと展開し、通常では混ざり合わないポリマー種間の混合を実現したいと考えている。

現状ではロタキサン形成の場がネットワーク網目内に限定されてしまっているが、熱可塑性エラストマーのソフトセグメント内や結晶性高分子のアモルファス相などへ展開できないか検討を進めたい。これにより、巨大なロタキサン形成を介した多種多様な高分子材料の強化へ結び付けたいと考えている。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

1. Ebii, Y.; Mato, Y.; Li, F.; Tajima, K.; Yamamoto, T.; Isono, T.* Satoh, T.* “Cyclopolymerization: A versatile approach to multicyclic polystyrene and polystyrene-containing multicyclic copolymer” *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 3099-3109.
2. Ebe, M.; Soga, A.; Fujiwara, K.; Ree, B. J.; Marubayashi, H.; Hagita, K.; Imasaki, A.; Baba, M.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Deguchi, T.; Jinnai, H.; Isono, T.* Satoh, T.* “Rotaxane Formation of Multicyclic Polydimethylsiloxane in Silicone Network: A Step toward Constructing “Macro-Rotaxane” from High-Molecular-Weight Axle and Wheel Components” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202304493.

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。