

## 研究助成 研究成果報告書

平成 28年 9月 29日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野真一郎 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 野呂 篤史



記

### 1. 研究課題名

和文

動的非共有結合と分子内相分離を利用した高性能ソフトクロスリンクエラストマーの創製

英文

Preparation of High-Performance Softly Cross-linked Elastomers by Using Dynamic Noncovalent Bonding and Phase Separation within a Molecule

### 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 野呂 篤史	ローマ字表記 NORO, Atsushi
所属大学・機関名 名古屋大学	英訳表記 Nagoya University
学部・部課名 工学研究科 化学・生物工学専攻	英訳表記 Dept of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering
役職名 助教	英訳表記 Assistant 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)	
(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)
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

#### 4. 英文抄録 (300 語以内)

Highly extensible and tough “softly cross-linked elastomers” i.e., supramolecular elastomers were prepared from ABA triblock copolymers bearing glassy end blocks and a long soft middle block with multiple hydrogen bonds. Polystyrene-*b*-[poly(butyl acrylate)-*co*-polyacrylamide]-*b*-polystyrene (S-Ba-S) was synthesized via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. S-Ba-S serving as a supramolecular elastomer showed much better mechanical properties than polystyrene-*b*-poly(butyl acrylate)-*b*-polystyrene (S-B-S) triblock copolymer of a conventional thermoplastic elastomer without hydrogen bonding functional groups, in spite of having almost the same degree of polymerization of a glassy end block/a soft middle block and almost the same total average molecule weight. Thus, incorporation of hydrogen bonds into the large molecular weight soft middle block was found to be useful to prepare supramolecular elastomers attaining high extensibility and sufficiently large stress generation ability simultaneously. Furthermore, when an incorporation ratio of hydrogen bonding functional groups into a soft middle block is increased, the maximum stress increases while the elongation at break decreases; therefore, the best mechanical properties were attained at the optimum incorporation ratio.

#### 5. 研究目的

材料用途の多様化、複雑化に応じて、エラストマー（ゴムを含む）、ポリマーゲルなどの高性能ソフト高分子材料が精力的に研究されている。このような材料が示す力学特性は金属やセラミックスでは見られないために、その性質を利用して制振材料や自動車用タイヤ（典型的なゴム）などに利用されている。ちなみにゴムでは化学結合架橋を行っており、再加工ができないなどの欠点も見られる。

ゴムの欠点を克服するものとして、熱可塑性エラストマー（TPE）が開発されている。TPE は巨視的流動を妨げる硬いセグメント（たとえばガラス転移温度（ $T_g$ ）が室温よりも高い）と、網目鎖として柔軟性を発現する柔らかいセグメント（ $T_g$  が室温よりも低い）から構成される。硬いセグメント成分の  $T_g$  よりも高温になると流動し、ゆえに成型性にも優れ、再加工も可能である。典型的な TPE としてはポリスチレン-ポリブタジエン（もしくはポリイソプレン）-ポリスチレンのような ABA トリブロック共重合体がよく知られている。このような ABA トリブロック共重合体では室温においてガラス状の A 末端鎖と溶融 B 中央鎖とが相分離している。

TPE ではないが、我々は ABA トリブロック共重合体に対し、A 末端鎖と非共有結合するような C 成分とを混合することで A 鎖と C 成分とが非共有結合し、これが擬似架橋ドメインとなって B 鎖を橋架けさせた新規な超分子ポリマーゲルとできることを報告している。このように A 末端鎖を非共有結合させて網目形成を試みる研究はいくつか報告されている。一方で網目鎖となる溶融 B 中央鎖に非共有結合を組み入れる報告はほぼ皆無であった。しかしもしこのような分子を設計できれば、B 中央鎖中では動的架橋（以後ではソフト架橋とも表記）を生成することによる架橋密度の上昇により高い弾性率を実現できるはずである。さらに伸長時にはソフト架橋が崩壊するために応力の局所集中を避けることともなり、ゆえに高い伸長性能を実現できると考えられる。

そこで本研究では TPE としてよく知られる ABA トリブロック共重合体の溶融 B 中央鎖中にソフト架橋を導入し、高応力、高伸長性を同時に示す高性能な新規 TPE（ソフトクロスリンクエラストマー）を創製し、さらにその力学特性を調査する。

#### 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。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

#### 7.今後の研究の見通し

室温においてガラス状の A 鎖と水素結合性溶融 B 鎖とを連結させた ABA トリブロック共重合体を合成し、溶媒キャストによりソフトクロスリンクエラストマー (ブロック共重合体超分子エラストマー) を調製した。適度な水素結合性官能基含有率、かつ溶融鎖分子量が大きいときに高応力、高伸長性を同時に示す超分子エラストマーを調製できることが分かった。今後はここで得られた知見を利用した実用材料の創製が望まれる。また今回は室温でのエラストマー特性に焦点を当ててきたが、より低温、高温において使用可能なエラストマーの創製が望まれており、そのようなエラストマーの創製・開発にも取り組んでいく予定である。

#### 8.本助成金による主な発表論文、著書名

"Highly Extensible Supramolecular Elastomers with Large Stress Generation Capability Originating from Multiple Hydrogen Bonds on the Long Soft Network Strands"

Hayashi, Mikihiro; **Noro, Atsushi**; Matsushita, Yushu  
Macromolecular Rapid Communications 2016, 37, 678-684.  
DOI: 10.1002/marc.201500663

Back Cover of the issue "Macromolecular Rapid Communication 8/2016"

Hayashi, Mikihiro; **Noro, Atsushi**; Matsushita, Yushu  
DOI: 10.1002/marc.201670034

「ブロック共重合体超分子エラストマー」(総説)

**野呂篤史**、梶田貴都、松下裕秀  
日本ゴム協会誌 in press

[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。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。  
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

研究をご支援いただきありがとうございました。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上