

研究助成研究成果報告書

令和 4年 6月 23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

灰野岳晴



記

1.研究課題名

和文 特異な分子認識により形成される自己修復性超分子ポリマー材料の創製
英文 Development of Self-Healing Supramolecular Polymer Material Formed through Unique Molecular Recognition

2.申請者名(代表研究者)

氏名 灰野岳晴	ローマ字表記 Takeharu Haino
所属大学・機関名 広島大学	英訳表記 Hiroshima University
学部・部課名 大学院先進理工系科学研究科	英訳表記 Graduate School of Advanced Science and Engineering
役職名 教授	英訳表記 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)

Functional polymer materials showing recyclability and self-healing are the potential for developing a sustainable society in the future. A major breakthrough must be established to control mechanical properties that govern recyclability and self-healing of polymer materials. We envisioned contributing to developing a brand-new technology that directs the mechanical properties based on supramolecular chemistry.

Mechanical properties of polymer materials are influenced by main chain structures, including linear, cyclic, star-shaped, grafted, and dendritic structures. A polymer having a branched structure has a smaller hydrodynamic volume than a linear analog having the same molecular weight and limits the entanglement of polymer chains, which results in low viscosity, low glass transition temperature, and high solubility. Therefore, the precise synthesis of various branched structures has attracted a lot of attention in recent years. It is not an accessible business to precisely control the structures of various polymer structures. We tried to employ a supramolecular method to construct the branched structures. This research project has developed supramolecular star-shaped and graft polymers through the host-guest complexation between a coordination capsule and a small guest. The supramolecular graft polymer gelled in organic solvents, which displayed self-healing behavior, where strain applied breaks the supramolecular bonds that are easily restored.

5. 研究目的

高度に機能化された持続可能社会構造を実現するためには、リサイクル性や自己修復性などの省エネルギー性能を高度に指向した機能性高分子材料の開発が必須である。それには、リサイクル性や自己修復性を司る力学特性の制御に大きなブレークスルーが求められている。我々は、力学特性を自在に制御する超分子化学を基盤とした新たな技術を創製することで、持続可能な社会と経済発展に貢献する。

高分子材料の物性は、線形、環状、星型、グラフト、 dendroliマーなどの主鎖構造に大きく影響を受けることが知られている。例えば、分岐構造を有する高分子は流体力学体積が同分子量の線形のものよりも小さく、ポリマー鎖の絡み合いが制限されるため、低い粘度やガラス転移温度、高い溶解性を示す。従って、多様な分岐構造の精密合成が近年注目を集めている。一方で、高分子の分岐位置や主鎖と側鎖高分子それぞれを自在に改変するためには、複数の反応を精密に制御する必要があるため、現在でもの容易ではない。我々は、分岐構造をもつ高分子構造の精密構造制御に超分子化学を利用することで新たな超分子分岐型高分子の合成を計画した。超分子化学で扱われる非共有結合的相互作用の可逆性により、生じる高分子に自己修復性などの多様な機能を付与することができる。本研究課題では、分子認識により高分子主鎖に分岐側鎖を導入する方法を開発し、自己修復性を示す画期的自己修復性超分子グラフトポリマーの開発を行ったので報告する。

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。(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

近年、マイクロプラスチックは、持続可能な開発目標を達成の観点から、解決されなければならない問題として高分子材料化学の注目される課題となっている。生分解性等の機能付与が解決の手段として注目されている。一方で、自己修復性やリサイクル性はプラスチック材料の使用量そのものを減らす目的から近年注目されている。さて、分子間相互作用により形成された超分子ポリマーは20世紀の終わりに生まれ、近年新しい高分子材料として非常に注目されている。我々の開発した超分子グラフトポリマーは、ホスト-ゲスト相互作用の可逆性により制御される自己修復性を示した。今回の研究成果は、分子認識を鍵とする自己修復性超分子ポリマー材料開発に新しい指針を示すものであると自負している。特に、非共有結合の可逆性に由来する自己修復性などの可逆的機能は、超分子ポリマーに固有のものであるので、非共有結合の可逆性に立脚した材料開発が今後盛んになると思われる。

8. 本助成金による主な発表論文、著書名

1. Sekiya, R.; Harada, K.; Nitta, N.; Haino, T. Resorcinarene-based Supramolecular Capsules – Supramolecular Functions and Applications. *Synlett* **2022**, *33*, 518-530.
2. Hamada, K.; Shimoyama, D.; Hirao, T.; Haino, T. Chiral Supramolecular Polymer Formed via Host-Guest Complexation of an Octaphosphonate Biscavitand and a Chiral Diammonium Guest. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2022**, *95*, 621-627.
3. Matsumoto, I.; Sekiya, R.; Haino, T. Self-Assembly of Nanographenes. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 12706-12711.
4. Hirao, T.; Iwabe, Y.; Fujii, N.; Haino, T. Helically organized fullerene array in a supramolecular polymer main chain. *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 4339-4345.
5. Hirao, T.; Fujii, N.; Iwabe, Y.; Haino, T., Self-Sorting Behavior in Supramolecular Fullerene Polymerization Directed by Host-Guest Complexation between Calix[5]arene and C₆₀, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11831 - 11834.
6. Hirao, T.; Fukuta, K.; Haino, T. Polymerization of a bis-calix[5]arene derivative. *RSC Advances* **2021**, *11*, 17587 - 17594.

[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。