

高分子材料設計学研究室

<スタッフ> 高島 義徳 (教授) 以倉 峻平 (特任助教) 山岡 賢司 (特任助教)

<研究のキーワード>

- (1) 特殊ネットワーク構築 (2) 材料機能創製 (3) 機能解析
 (4) 可逆性架橋 (5) 可動性架橋 (6) 力学・応答機能評価

<令和4年度の主な研究活動概要>

高分子材料に備わるさまざまな機能は、架橋点の設計により大きく影響される。本研究室では、独自の架橋設計による機能創製を試みており、令和4年度は、以下の4項目の材料を作製し、新たな材料機能の創製を試みた。

(1) 可動性架橋ネットワークの編み込みを駆使したデュアルネットワーク材料¹

可動性架橋材料は、架橋点が主鎖上を滑ることで強靭性を示す。そこへさらに異種ポリマーを主鎖に持つ別の可動性架橋ネットワークを編み込むことで可動性デュアルネットワーク(DC)材料の作製を試みた。延伸性の高い可動性架橋 poly(ethyl acrylate-butyl acrylate)(SC(EA-BA))と高破断応力を示す可動性架橋 poly(*N,N*-dimethylacrylamide)(SC(DMAA))を混合した DC(*w*)を作製した。*w* は材料中の SC(DMAA)の量である。得られた材料は一般的に両立が困難な延伸性と高破断応力を兼ね備え、*w* の値によって力学特性を制御できることが分かった(図1)。

(2) 分子編み込みによる異種高分子材料² シクロデキストリン(CD)修飾直鎖ポリマー存在下で主鎖モノマーの無溶媒重合を行い、CD環を主鎖が貫通した可動性架橋を有する分子編み込みによる異種高分子材料を作製した(図2)。得られた材料は長い可動距離に基づく効率的な応力分散による強靭化に成功した。分子編み込みの設計を応用し、非相溶の Poly(ethyl acrylate)(PEA)と Polystyrene(PS)を可動性架橋で連結することにより、更なる強靭化とヤング率の向上を達成した。PEA相は高い運動性に基づき応力分散性を付与し、PS相はハードドメインとして寄与し、混合相により複数相の協奏的な働きを実現した。

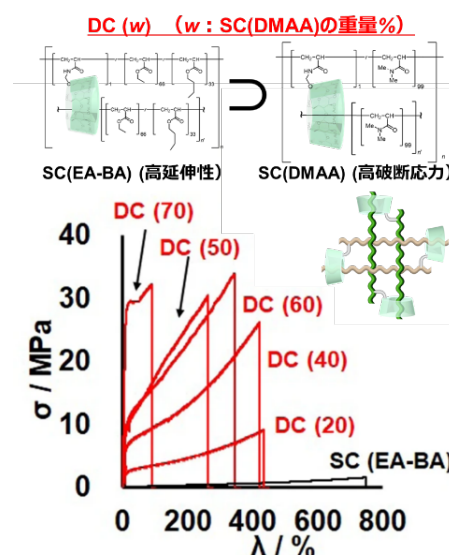


図1. 可動性デュアルクロスネットワーク材料の応力(σ)-歪み(λ)曲線。

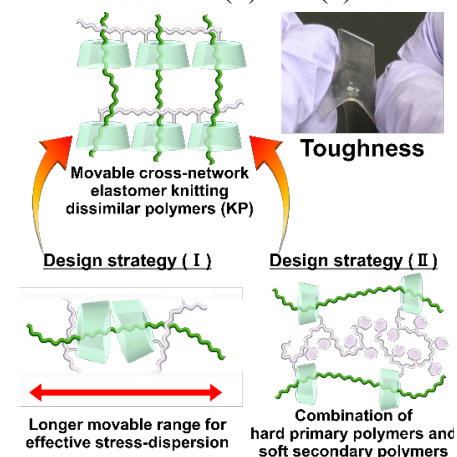


図2. 分子編み込みによる異種高分子材料の強靭化・ヤング率向上設計。

(3) 光刺激応答性可動性架橋材料³ 6,6-ナイロンを主鎖とし、 γ CD と光異性化を示すアゾベンゼン誘導体間の 1:2 包接錯体を可動性架橋とする光刺激応答性材料を作製した(図 3(a))。本ナイロン材料は可動性架橋が存在するため、従来のナイロンに比べ、約 10 倍の靱性を示した。光刺激応答性を紫外線(UV)照射に伴う屈曲角度(θ)で評価した(図 3(b))。UV 照射を繰り返したとき、 γ CD を持たない材料は可逆性を示さないのに対して、 γ CD を持つ材料は γ CD によって構造が制限されたことで、アゾベンゼン間の π - π スタッキングの組み換えが起きず可逆性を示した。また、本材料に初期引っ張り歪みを加えなければ、 $\theta=2^\circ$ 程度であったが、あらかじめ引っ張り歪みを加えると θ は劇的に向上した(図 3(c))

(4) 延伸性に優れたポリウレタン材料⁴

アセチル化 γ CD(TAc γ CD)ジオールを用いた重付加反応で可動性架橋ポリウレタン材料(γ CDMe(x)PU, x :TAc γ CD ジオールの添加量(mol %))を作製した(図 4(a))。引張試験で γ CDMe(x)PU と化学架橋ポリウレタン材料(C(y)PU、 y :化学架橋剤の添加量(mol %))と直鎖ポリウレタン材料(LPU)のタフネスとヤング率を比較した(図 4(b))。 γ CDMe(9)PU のタフネスとヤング率は LPU より向上し、 $x = 13$ でヤング率はさらに向上した。 γ CDMe(x)PU は C(y)PU と比較してタフネスを維持したままヤング率が向上した。可動性架橋と水素結合を組み合わせ、ポリウレタン材料の強靱性と高ヤング率の両立に成功した。

<参考文献>

- 1.Kawai, Y.; Park, J.; Ishii, Y.; Urakawa, O.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Washizu, H.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 32.
- 2.Ikura, R.; Murayama, S.; Park, J.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *7*, 733-745.
- 3.Park, J.; Tamura, H.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y. *Polym. J.* **2022**, *54*, 1213-1223.
- 4.Jin, C.; Park, J.; Shirakawa, H.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Soft Matter* **2022**, *18*, 5027-5036.

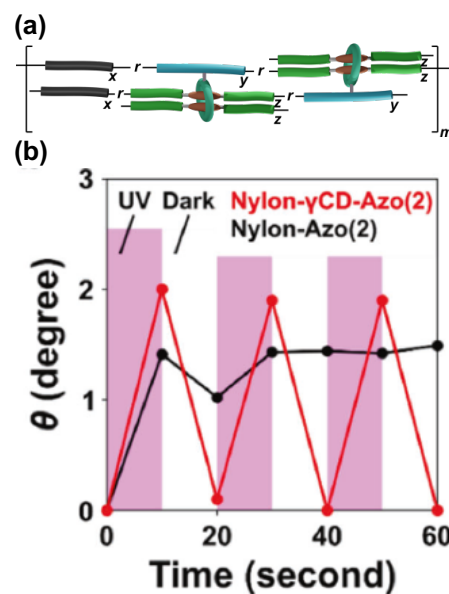


図 3. (a)光刺激応答性ナイロン材料の構造式の模式図. (b)曲げ角度(θ)の UV 照射繰り返し試験. (c)初期歪み印加による劇的な光刺激応答性の向上.

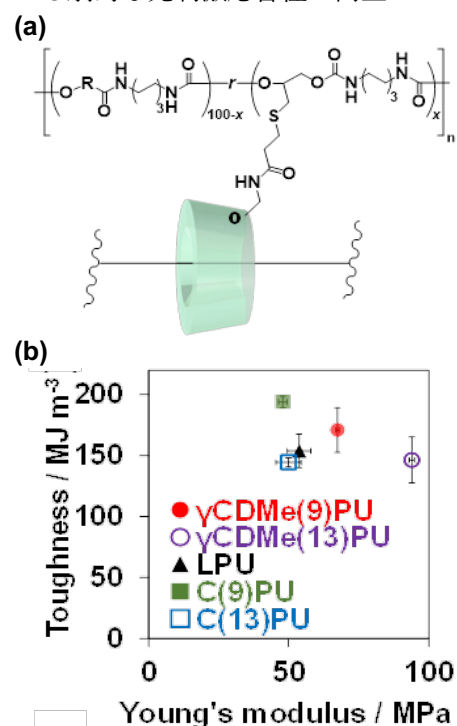


図 4. ポリウレタン材料の(a)化学構造および(b)タフネスとヤング率の関係.