

藤森科学技術振興財団  
研究実施概要報告書

(西暦) 2024年5月21日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 京都大学大学院工学研究科

職 名 教授

氏 名 杉安和憲



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書 (本紙)

添付書類 (A4 版 3 枚以内) : 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類 : 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合 : 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

超分子ポリマーの材料化に貢献する新しい分子設計指針の確立

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年4月 ~ 2024年3月

(3) 本研究の目的

持続可能な社会の実現に資する新しいポリマー材料の開発が強く望まれている。モノマー分子が水素結合などの弱い分子間相互作用で連結された分子集合体は、『超分子ポリマー』と呼ばれ、容易にリサイクルできる新材料として大きな期待が寄せられている。しかしながら、超分子ポリマーを既存の高分子材料のように成形・加工するプロセスは全く確立されていない。その原因のひとつに、分子レベルからバルク材料にいたる  $10^7$  倍にもおよぶスケール階層性において、超分子ポリマー間の相互作用を精密に制御し、材料化につなげる方法論が開拓されていないことが挙げられる (図1)。

本研究の目的は、超分子ポリマーを高分子材料のようにプロセスするための分子設計指針を概念実証することである。具体的には、超分子ポリマーの側鎖に長さの異なるアルキル鎖を修飾し、ポリマーの界面を乱雑にすることによって、超分子ポリマー間の相互作用を制御する。これによって、超分子ポリマーの濃厚溶液を調整、溶液プロセス法の確立へと展開する。本研究の達成によって、プラスチック問題の解決に向けた新たな潮流を生む。

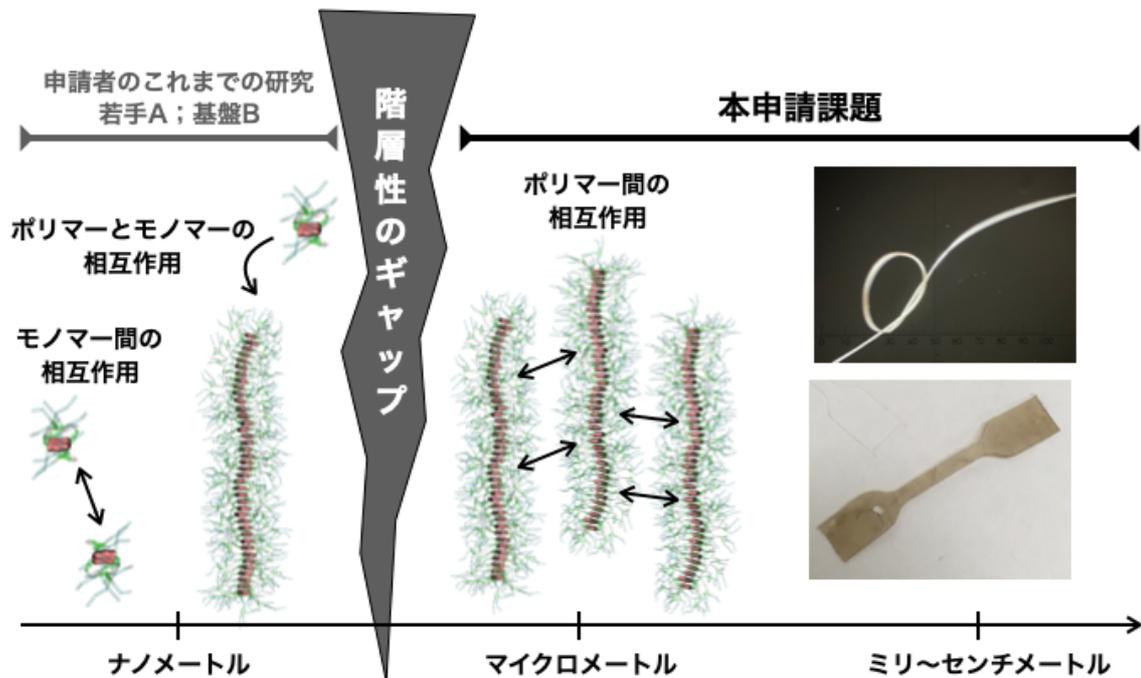


図1 分子レベルとバルク材料との階層性のギャップ

#### (4) 本研究の概要

多くの場合（特に高濃度条件）で、超分子ポリマーは自発的にバンドル化や物理架橋を通じてゲル化あるいは沈澱する。このため、濃厚溶液を調整することや、それをさらにプロセスしてフィルム化することなどは非常に困難である。すなわち本研究目的を達成するための鍵は、**図1**のマイクロメートルスケールの階層において、超分子ポリマー間の相互作用を制御することである（**図1**中の挑戦的ギャップ）。

本研究では、超分子ポリマー間の相互作用を制御するための分子設計指針を示し、続いて、超分子ポリマーの濃厚溶液を調整、そのレオロジー測定等の物性研究を通じて、最終的には、得られた知見を活かして、超分子ポリマーのプロセスと材料化を行う。

##### 新しい分子設計指針の実証（本研究の鍵となるアイデア）

申請者は、自身のこれまでの研究成果（*Nature Commun.* **2020**, *Nature Chem.* **2023**）に基づいて、超分子ポリマーの界面における2次核形成プロセスが超分子ポリマーのバンドル化の元凶であるという仮説を立てた。もしこの仮説が正しければ、超分子ポリマーの界面を設計し、2次核形成を阻害することによって、個々に分散した（バンドル化しない）超分子ポリマーを得られると考えられる。本申請の肝となるアイデアは、超分子ポリマーの側鎖に長さの異なるアルキル鎖を修飾し、ポリマーの界面を乱雑にすることによって、2次核形成を阻害することである。このコンセプトは非常にシンプルであるが、それゆえに汎用的で多様な超分子ポリマーに対して適用可能であり、その有効性が示されれば、超分子ポリマーの科学に新しい方向性を示すことができる。予備的な実験で、この分子設計の有効性を確認している。本研究では、少なくとも5種類以上のモノマーを新たに合成し、コンセプトの一般性を示す。

#### (5) 本研究の内容及び成果

##### (1) モノマー分子の合成

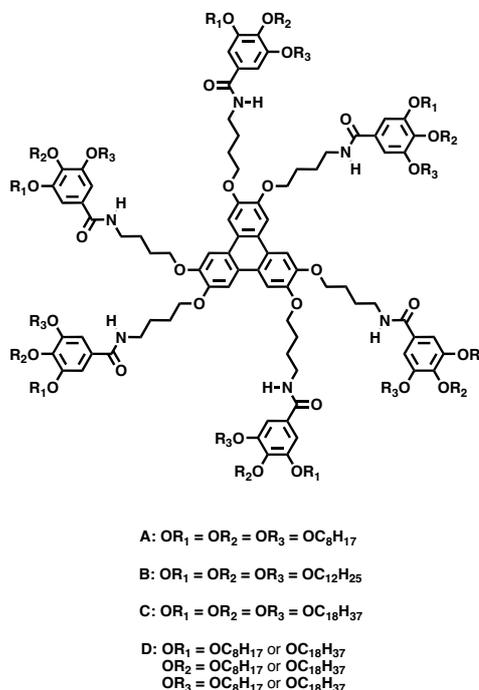
右図に示すように長さが異なるアルキル基を有するモノマー分子を合成した。これらは円盤状の形状をした分子であり**図1**に示すように1次元に積み重なりながら超分子ポリマーを形成する。この際に、アミド基の水素結合が1次元構造を安定化する。側鎖の修飾位置のパターンの違いを反映して、得られる超分子ポリマーの溶解性や力学特性が変化すると期待した。

モノマーの合成は、没食子酸を出発原料として、既報にしたがって行なった。分子**D**は、オクチル基とオクタデシル基を1:1のモル比で反応させて得られた混合物である。18ヶ所の置換部位にオクチル基あるいはオクタデシル基がランダムに導入されており、組み合わせの総数は7896通りとなる。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーとサイズ排除クロマトグラフィーにて行なった。

##### (2) 超分子ポリマーのキャラクタリゼーション

**A~D**のモノマー分子を有機溶媒に加熱溶解し、放冷することで自己集合させた。得られた溶液をHOPG基盤にスピンコートし、AFMにて観察した。

**A~C**は、1次元の超分子ポリマーを形成したものの、著しく凝集していた（**図2**）。この結果は(4)に記したわれわれの仮説と矛盾しない。**A**の超分子重合の過程をAFMによって追跡したところ、重合の初期段階（30分経過後）において、短い超分子ポリマーが凝集していることが確認された（**図3**）。すなわち、超分子ポリマーの凝集体は、伸長した超分子ポリマー同士が凝集したわけではなく、系中に存在する超分子ポリマーの界面において新たな核形成が起こり、そこが開始点となって超分子重合が引き起こされていることがわかった。



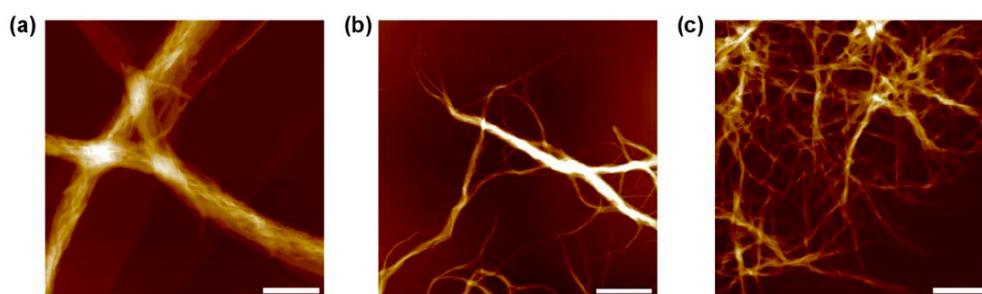


図2 超分子ポリマーの AFM 像 (a:モノマーA ; b:モノマーB ; c:モノマーC) bar = 100  $\mu$ m

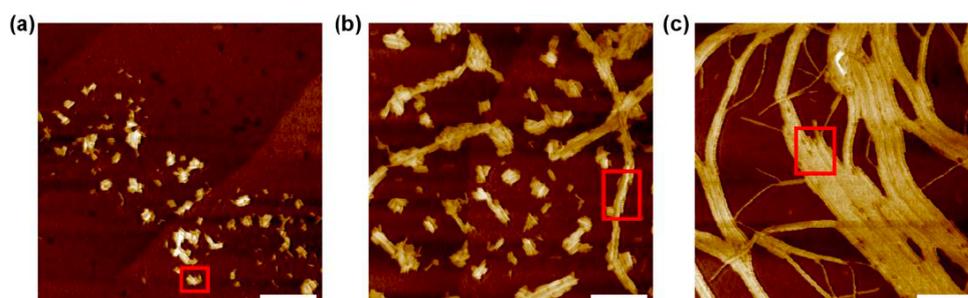


図3 モノマーAが超分子重合する過程 (a: 30 分後 ; b: 60 分後 ; c: 90 分後) bar = 100 nm

一方、モノマーDから得られた超分子ポリマーは凝集の程度は低く（図4 a），1次元性の高い状態で得られた。図4 cに示すように、モノマーDから形成される超分子ポリマーの界面は、オクタデシル基のために乱雑になっており、新たな核形成（2次核形成）が起こりにくくなっていると考えられる。

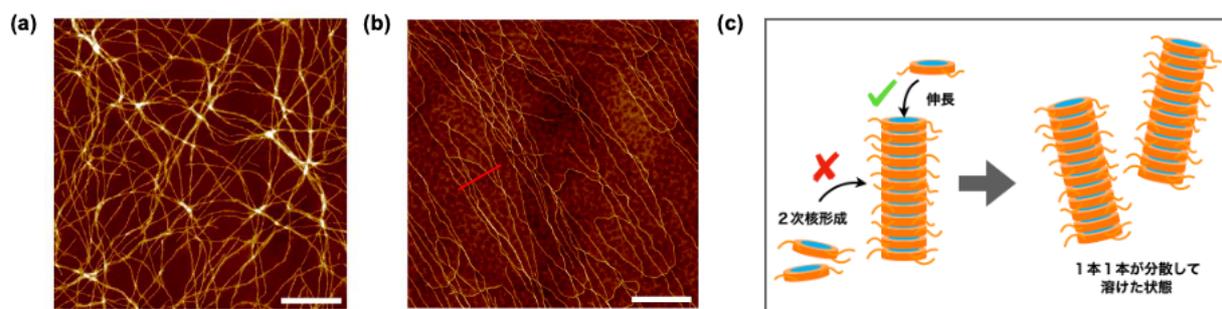


図4 モノマーDが形成した超分子ポリマー bar = 100  $\mu$ m

以上の結果より、2次核形成と1次核形成の速度論的な制御が重要であると考えた。われわれは以前に、超分子重合の1次核形成を制御する手法としてタネ重合法を報告している (*Nature Chem.* 2014)。このタネ重合法を今回の系に適用した結果、2次核形成の影響をさらに弱めることができ、一分子幅の超分子ポリマーを得ることに成功した（図4 b）。

このようにして当初の計画で目標とした超分子ポリマーの濃厚溶液を得ることが可能となり、この溶液を利用して、超分子ポリマーの繊維を紡糸することに成功した。

現在、モノマーDにおけるオクチル基とオクタデシル基の比率や置換位置を変えたモノマー分子を合成し、それらの超分子重合について精査している（未発表）。

## (6) 本研究の考察

以上の結果より、超分子ポリマーの側鎖に長さの異なるアルキル基を導入することで、超分子ポリマーの界面の状態を制御できることが明らかとなった。この分子設計指針は、本研究で用いたトリフェニレン骨格以外の分子にも適用可能であり、広く波及するものと期待している。実際に、われわれが以前から研究しているポルフィリン骨格を用いたモノマー分子に対して、その有効性を確認した（島田拓馬 博士論文）。

さらに、溶液状態のみならず、熔融状態における超分子ポリマーの集合構造についても研究を進めた。これは申請の段階では計画していたことではなく、今年度の実験途中で発見した超分子ポリマーの高次構造形成から着想を得て展開したものである。非常に興味深いことに、共有結合性の高分子で一般的に見られる球晶構造が、超分子ポリマーにおいても形成されることがわかった。さらに、等温結晶化の条件によって、球晶の成長を制御し、超分子ポリマーの接着特性を制御できることを明らかにした（*Chem. Lett.* 2024）。

今年度の成果は、超分子ポリマーをバルク材料へと展開するための重要な知見となり得る。紡糸や薄膜化、ブレンド、射出成形など、高分子材料科学で確立されてきた技術を超分子ポリマーの材料化へと適用できる可能性が示された。このアイデアを足がかりとしてさらに研究を展開する。

## (7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

- ・ 島田 拓馬 （九州大学大学院、博士課程）
- ・ 渡邊 雄一郎 （京都大学大学院、助教）
- ・ 古谷 勉 （京都大学大学院、助教）
- ・ 西田 幸次 （京都大学大学院、准教授）
- ・ 佐光 貞樹 （物質・材料研究機構、主幹研究員）
- ・ 若山 裕 （物質・材料研究機構、グループリーダー）

## (8) 本研究の成果の公表先

“Spherulites of Supramolecular Polymers Formed from Undercooled Melts, and their Adhesive Properties”

Takuma Shimada, Yuichiro Watanabe, Tsutomu Furuya, Koji Nishida,\* Sadaki Samitsu, Yutaka Wakayama, and Kazunori Sugiyasu\*

*Chemistry Letters*, 2024, 53, upad030 (Open Access)

Editor's Choice でハイライトされた。

また、雑誌の中表紙に採択された（右図）。

