

## 分子空間を操ることで生み出した超分子材料機能

(阪大院理<sup>1</sup>・阪大FRC<sup>2</sup>・阪大ICS-OTRI<sup>3</sup>) ○高島 義徳<sup>1,2,3</sup>

Supramolecular functional materials created by manipulating molecular space (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka University, <sup>2</sup>FRC, Osaka University, <sup>3</sup>ICS-OTRI, Osaka University)  
○Yoshinori Takashima<sup>1,2,3</sup>

The report will introduce chemical and mechanical sensors through the polymeric network designs using cyclodextrin (CD) and electricity of carbon filler (ketjenblack: KB). The composites of reversible cross-linked elastomers and KB enable to fabricate the gas sensor, which detect by the change in resistance due to host-guest complexation of the CD units. Composite materials with KB and movable cross-linked elastomers to achieve high toughness, high conductivity, and strain-sensing functions. One approach is mixing the movable cross-linked elastomer, linear polymers, and KB to obtain the stress-strain sensor showing linear stable responses for over 100 loading and unloading cycles. The other approach is a composite made with KB and a movable cross-network elastomer, where movable cross-links connect the CD-modified polystyrene (PSCD) and PEA. The obtained composite acts as a highly sensitive stress-strain sensor.  
*Keywords* : Chemical Sensors, Mechanical Sensors, Polymeric Network Designs, Carbon Filler

【序論】マクロ環状分子のシクロデキストリン (CD) の包接錯体を基盤としたナノスケールの架橋設計を用いてマクロスケールの高分子材料の機能化・強靭化を行ってきた<sup>1</sup>。高分子側鎖間で包接錯体を形成した可逆性架橋材料<sup>2</sup>において、外部刺激により架橋形成・解離が可能である。また、外力により解離した包接錯体の再形成により自己修復性を示す。もう一つの架橋設計として、CD環を主鎖が貫通した可動性架橋が挙げられる。可動性架橋材料<sup>3</sup>は、外部刺激による架橋位置のスイッチングが可能である。

Fig. 1 に示すような架橋ネットワーク設計に基づき、導電性カーボンフィラーのKetjenblack(KB)を複合した可逆性・可動性架橋材料を作製した。『KB複合材料の導電性の変化』と『可逆的な錯体形成』を連動させたガスセンシング、『可動性架橋の動き』を連動させた応力ひずみセンシングの最近の研究状況について報告する。

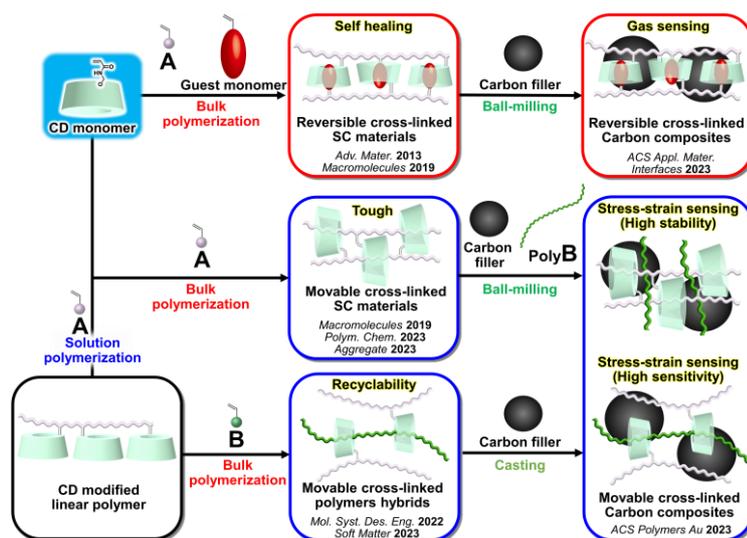


Fig. 1. Preparation of (a) gas sensing by reversible cross-linked carbon composites and (b) stress-strain sensing by movable cross-linked carbon composites with high stability and sensitivity.

Fig. 1 に示すような架橋ネットワーク設計に基づき、導電性カーボンフィラーのKetjenblack(KB)を複合した可逆性・可動性架橋材料を作製した。『KB複合材料の導電性の変化』と『可逆的な錯体形成』を連動させたガスセンシング、『可動性架橋の動き』を連動させた応力ひずみセンシングの最近の研究状況について報告する。

### 【KB複合可逆性架橋材料とガス分子の包接錯体形成を用いたガスセンシング<sup>2</sup>】

Poly(ethyl acrylate)(PEA)主鎖可逆性架橋材料とKBを遊星型ボールミル混合により複合した後、電極のある基板の上に塗布したデバイスを作製した(Fig. 2)。1 ppmに調整した種々のガスを流した後、作製したデバイスの電気抵抗変化によりガスセンシング特性を評価した。種々のアミン類ガスを流した場合、抵抗が減少し直鎖状アルキル鎖のヘキサンを流すと抵抗は少し増加した。分子動力学シミュレーションによるガス分子とCD部位の錯体形成挙動とセンシング時の電気抵抗変化において強い相関がみられた。以上よりCD部位の包接錯体形成と電子特性によるガスセンシングを実現した。

### 【KB複合可動性架橋材料の電気抵抗変化を用いたひずみ-応力センシング<sup>3</sup>】

KB複合可動性架橋材料を2種類作製し、強靱性・導電性・ひずみ応答性を付与した(Fig. 3)。PEA主鎖可動性架橋高分子材料と直鎖状高分子、KBをボールミル混合した材料において、延伸ひずみに対して線形的に電気抵抗が増加するひずみ応答性を示した。100回の繰り返しの延伸にも安定な応答性を示した。もう一つの設計として、CD修飾PolystyreneのCD環をPEAが貫通した材料とKBをキャスト法で複合した。延伸時に被包接高分子がCD環から脱離することで相分離を招き、高いひずみ応答性を示した。指に装着された複合材料の電気抵抗変化に応じてサーボモーターが同じ動作をするリモート作動システムも実現した(Fig. 4)。

#### 【参考文献】

1) Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks. Y. Takashima, *et. al. NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 10. 2) Leaf-inspired host-guest complexation-dictating supramolecular gas sensors. Y. Takashima, *et. al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 39777-39785. 3) Highly Stretchable Stress-Strain Sensor from Elastomer Nanocomposites with Movable Cross-links and Ketjenblack. Y. Takashima, *et. al. ACS Polymers Au* **2023**, *3*, 394-405.

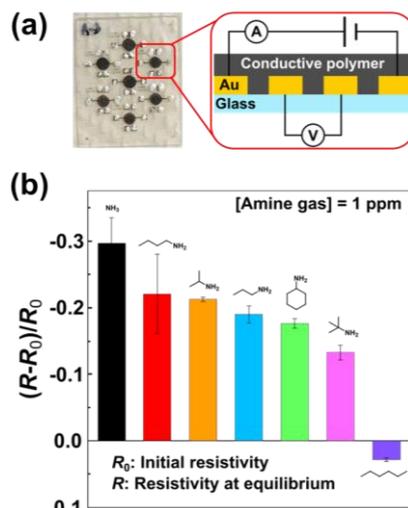


Fig. 2. (a) Photograph and schematic side view image of the gas-sensing devices. (b) Evaluation of gas sensing properties of the device with various gases.

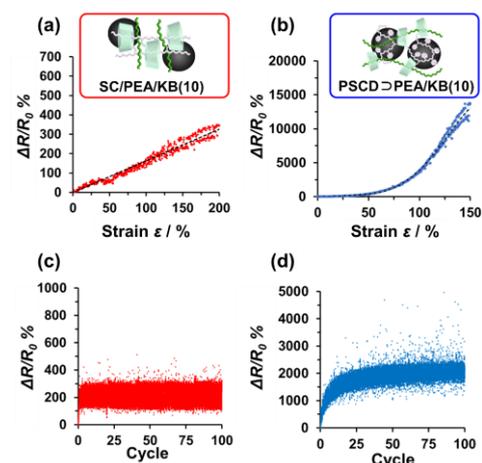


Fig. 3. Chemical components and  $\Delta R/R_0$  of (a) SC/PEA/KB(10) and (b) PSCD  $\supset$  PEA/KB(10) upon tensile deformation.  $\Delta R/R_0$  of (c) SC/PEA/KB(10) and (d) PSCD  $\supset$  PEA/KB(10) during 100 stretch-release cycles at 100% strain.

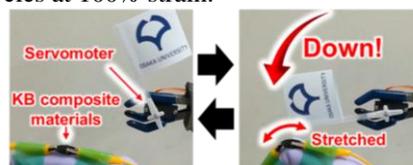


Fig. 4. Circuit and Photographs of stress-strain sensor and remote actuating system.