

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：分子結合制御の新手法開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 2 7 年 度

研究開発課題名：

ポリロタキサンによるポリマーのタフネス化と自己修復

研究開発機関名：

国立大学法人大阪大学

研究開発責任者

原田 明

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

タフポリマーの実現に向けて、ポリマーのタフネス化のキーとなる化合物である「ポリロタキサン」を簡便で大量に合成できるように設計し、実際に合成する。水などの溶媒を使用せず、あるいは出来る限り少量の溶媒を用い、軸分子（ポリマー）に環状分子をはめ込み、そのままストッパー分子を結合するように工夫する。ホスト-ゲスト間相互作用を利用して、1) 新たなポリロタキサンを合成する。2) 側鎖間の相互作用を利用して、自己修復機能等の機能を付与したポリマー材料を構築する。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

1) 新たなポリロタキサンの合成法の開発

ポリロタキサン(PR) はこれまで、シクロデキストリン (CD) の飽和水溶液中にポリマー（例えばポリエチレングリコール (PEG)）を加えて、生じた沈殿の両端をかさ高い置換基で閉じることにより、合成してきた。今回、より簡便な合成法として、CD と PEG または PEG 誘導体を 1) 溶媒（水）無しで混合すること、あるいは 2) 少量の水で攪拌することにより、擬ポリロタキサンを高収率で得た。PR をポリマー材料に高度に分散させるために種々の分子量の PEG からポリロタキサンを合成した。

2) 側鎖間でのホスト-ゲスト間相互作用を利用した自己修復材料の設計と合成

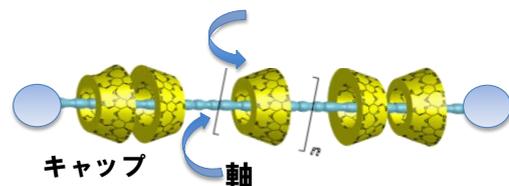
アクリルアミドβCD(AAβCD)、アダマンタンアクリルアミド (AdAA)、アクリルアミド (AA) との共重合体は水中でゲルを形成することを見いだした (既報)。AAβCD と AdAA の濃度により、白濁したゲルや透明なゲルが得られた。これらのゲルは「自己修復性」を示すことを見いだした。また、AAβCD と AdAA を 3mol% 含むゲルは強度に伸縮することを見出した。さらに刺激応答性や形状記憶機能を有するマテリアルを得ることができた。

2-2 成果

1) 新たなポリロタキサンの合成法

ポリマーのタフネス化のキーとなる化合物である「ポリロタキサン」の簡便で大量に合成できる方法として、無溶媒（水も有機溶媒も用いず）、CD と PEG 誘導体を単に混合するだけで、高収率で包接錯体を得る方法を確立した。α-シクロデキストリン(α-CD) とポリエチレングリコール (PEG:平均分子量:2000)を 120 °Cで混合攪拌することにより、数時間以内 (約 2 時間) でほぼ定量的に擬ポリロタキサンが得られた (粉末X線解析による。)(図 1)

新たなポリロタキサンの調整法



シクロデキストリン (CD) + PEG, (PEG ビスアミン or PEG ビスカルボン酸)
→ (120 °C, 攪拌混合 2-8 時間)
包接錯体 (収率 80% 以上)

図 1 ポリロタキサンの新規合成法

2) 側鎖間でのホスト-ゲスト間相互作用を利用した自己修復材料の設計と合成

アクリルアミドβCD(AAβCD) とアダマンタンアクリルアミド (AdAA) とを 3 mol% 含むゲルは透明で強度に伸縮する。また、非常に靱性が高くナイフでもほとんど切断できず、突き刺し強度も極端に高い (測定不能)。さらにたとえ切断しても、接触するだけで接着し、即座に修復することがみいだされた。アゾベンゼンをゲスト分子として組み込むことにより、光で伸縮するゲルが得られた。また、フェロセンを組み込むと酸化還元により、伸縮するヒドロゲルが得られた。さらにβCD, フェロセンを含むゲルにアダマンタンを組み込むことにより、「形状記憶」ゲルが得られた (図2)。

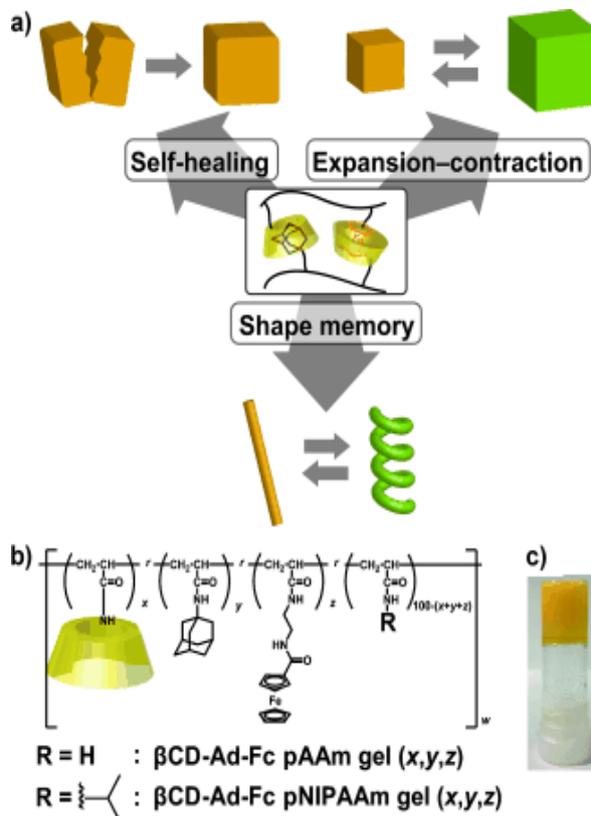


図 2 ホストゲスト相互作用による自己修復、伸縮、形状記憶

2-3 新たな課題など

1) 新たなポリロタキサンの合成法に関して

擬ポリロタキサンの両端をかさ高い置換基で閉じる過程において、さらに簡便な方法が必要と思われる。特にストッパー分子として、大量生産が可能な安価で入手が可能な材料が望まれる。また、ポリマー材料を加工するために、ポリロタキサンにより良い耐熱性が望まれる。

2) 側鎖間でのホスト-ゲスト間相互作用を利用した自己修復材料の設計と合成に関して

側鎖間でのホスト-ゲスト相互作用を利用した自己修復材料の合成においても、そのキー化合物となるCDモノマーの合成において、さらに簡便に大量に得られる方法が必要と考えられる。

3. アウトリーチ活動報告

- ・ 2015年10月に、第5回CSJ化学フェスタにおいて「自己修復材料 —傷つけられてなんぼ!—」と題した企画セッションの中で、当グループの技術動向を紹介し実際にサンプルを展示して来場者に触れて頂く機会を設けた。
- ・ 2016年1月には、nano tech 2016 第15回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議に出展し、技術動向の紹介とブースでのサンプル展示を実施した。
- ・ 「伸縮性を有するゲルシート」に関する研究成果が、日経産業新聞 (2015年10月30日) で紹介された。