

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 9 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

ポリマーのタフネス化のキーとなる「ポリロタキサン」に関して、以下の4項目を目標とする。

- 1) 簡易で大量に合成できる方法の探索を行い、得られた擬ポリロタキサンの両端を効率よくキャッピングする方法の確立。
- 2) 耐熱性の付与などを目的に、新たなポリロタキサンを設計し合成する。そのためにフッ素含有の軸分子を用いてポリロタキサンを合成。
- 3) ポリアミド強化のためにポリアミド修飾ポリロタキサンを合成。
- 4) ポリロタキサン中の環状分子の貫通率制御。

また、自己修復材料や環境応答性を有する超薄膜高分子フィルムについても、引き続き検討を行った。

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) 簡便且つ大量にポリロタキサンを合成する手法の開発

前年度までに、新たなポリロタキサンの合成法として、溶媒無しでポリエチレングリコール(PEG)とシクロデキストリン(CD)を混合する方法を開発したが、嵩高い置換基でキャッピングする過程において溶媒無しで反応を行うのは困難であった。今年度は、少量の溶媒にてキャップすることに成功すると共に、この成果を宇部興産株式会社と共有し、共同で研究開発を継続している。

2) 新たなポリロタキサンの合成

ポリロタキサンに耐熱性を付与するなど、新たなポリロタキサンの合成を目指して、新たな設計を行い、実際に擬ポリロタキサンの合成などを試みた。具体的には、フッ素含有ポリマーの耐熱性に鑑み、フッ素含有の軸分子を用いてポリロタキサンの合成を試みた。

3) ポリアミド強化のための新規ポリロタキサンの合成（東レとの共同研究）

ポリアミドを強靱化するために、現在はポリラク톤を修飾したポリロタキサンを用いているが、ポリアミドとの相溶性を考えると、ポリロタキサンにはポリアミドを修飾することが好ましい。東レ株式会社と共同でポリアミド修飾ポリロタキサンを合成した後、実際にポリアミドと混練して、相溶性などについて確認した。

4) ポリロタキサン中の環状分子の貫通率制御

ポリロタキサンの特徴は環状分子の線状分子に沿った滑り運動であり、この特徴を最大限に活かすには、貫通率の制御、特に低貫通率のポリロタキサンの合成が重要と考え、 α CDとPEGからなるポリロタキサン中の α CDの貫通率の制御を行った。擬ポリロタキサンを得た後に擬ポリロタキサン中の線状分子を延長することで、 α CDの貫通率の制御が可能となり、現在、熱特性や環状分子の運動性等を調査中である。

5) 「自己修復材料」の実現

「物理的自己修復」と「化学的自己修復」が可能な高分子材料の構築を目指し、ポリロタキサンと可逆的な結合を組み合わせた高分子材料を構築した。さらにゲスト分子として、アダマンタンだけでなく、他のかご型分子やアルキル基を用いて新たな自己修復材料を構築した。

6) 多孔性高分子フィルムの構築

単なる隔壁として、特定の分子やイオンを選択的に通したり、輸送したりするだけでなく、環境（外部刺激）により伸縮する繊維などの高分子フィルムの実現を目指す。そのための素子として、シクロデキストリンとゲスト分子が互いに取り込んだ環状超分子錯体（デিজージャーチェーン）を構築した。

2-2 成果

1) ポリロタキサンの新たな合成法の開発

当該年度においては、無溶媒合成によって得られた α CD と PEG からなる擬ポリロタキサンの少量溶媒添加によるキャップ反応を行った。その結果、無溶媒時よりも高い収率でポリロタキサンを得ることに成功した。

2) 新たなポリロタキサンの合成

フッ素含有の軸分子を用いてポリロタキサンの合成を試みた結果、フッ素ポリマーは γ CD の際に効率的に擬ポリロタキサンを形成することが分かり、擬ポリロタキサンの合成に成功した。これはフッ素原子が、水素原子より大きく、環の大きな γ CD とのみ包接錯体を形成することができたためと考えられる。

3) ポリアミド強化のための新規ポリロタキサンの合成（東レとの共同研究）

α CD と PEG からなるポリロタキサンをヒドロキシルプロピル化した後、塩化パラトルエンスルホン酸、エチレンジアミンを用いることでアミノ基修飾ポリロタキサンを合成した後、アミノ基を開始点として ϵ -カプロラクタムを重合することでポリアミド修飾ポリロタキサンを得ることができた。得られたポリアミド修飾ポリロタキサン又はポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（アドバンスト・ソフトマテリアルズ（株）提供）とポリアミドを溶融混練し、分散状態を光学顕微鏡にて観察すると、ポリカプロラクトン修飾ポリロタキサンを用いた際には 3~6 μm のポリロタキサン相が観察されたのに対し、ポリアミド修飾ポリロタキサンではこの相は見られなかった（東レと共同で特許出願）。

5) 「自己修復材料」の実現

・ポリロタキサンによる「物理的自己修復」と非共有結合による「化学的自己修復」とを併せ持つ材料の構築について検討している。本年度は、非共有結合として、水素結合や動的共有結合を用いた。その結果、水素結合や動的共有結合によっても「化学的自己修復」が可能であり、ポリロタキサンによる

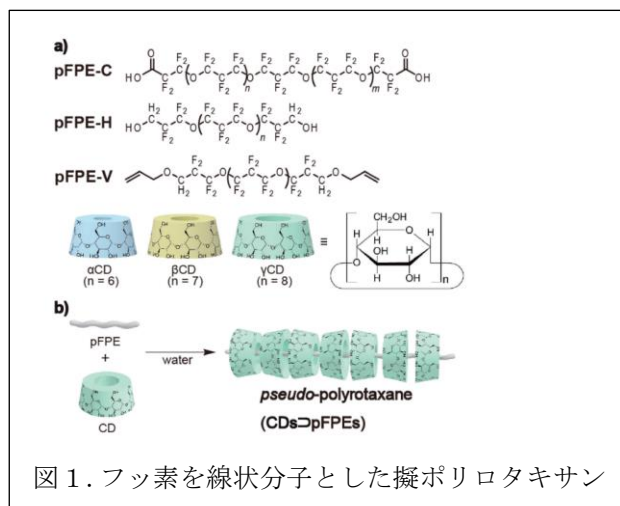


図 1. フッ素を線状分子とした擬ポリロタキサン

「物理的自己修復」と組み合わせることにより、「物理的自己修復」と「化学的自己修復」が可能な高分子材料を得ることができた。

- これまで「化学的自己修復」の検討では、ホスト-ゲスト相互作用を用いることにより、効率良く自己修復できる高分子材料を構築してきた。多くの場合、シクロデキストリンをホスト分子として、アダマンタンをゲスト分子として用いてきた。本年度は、アダマンタン以外にも様々なゲスト分子を試したところ、様々なアルキル基や、アダマンタン以外のかご型化合物もゲスト分子として機能し、効率的な「化学的自己修復」が可能であることを見出した。

6) 多孔性高分子フィルムの構築

アゾベンゼンを含むダイージャーチェーンが、光刺激などにより、分子自体が伸縮することを見出した。

2-3 新たな課題など

※ポリロタキサン中の環状分子の貫通率制御について

貫通率の系統的制御の可能性を示唆するデータが得られつつあるため、ポリロタキサン中の α CD運動性を正確に評価し、それらを取りまとめる。貫通率が低下するほど、ポリロタキサン中の α CDの運動性が高まることが予想されることから、その運動性を利用した材料の開発を試みる。

3. アウトリーチ活動報告

- 2017年4月7日、「高機能フィルム展（関東）」（幕張メッセ）において、「分子間力による自己修復材料の開発」というタイトルで講演を行った。
- 2017年9月21日、「高機能フィルム展（関西）」（インテックス大阪）において、「超分子マテリアルの創製」というタイトルで講演を行った。