

平成27年 3月31日

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26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：

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。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。さらにポリロタキサンの簡単な精製法を探索する。修復材料についても新たな設計を行い、種々のホスト分子とゲスト分子の」組合せについて検討する。

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) ポリロタキサンの設計と合成

ポリエチレングリコールビスアミン（PEG-BA）を軸分子、 α -シクロデキストリン（ α -CD）を環状分子とし、アダマンタン誘導体やトリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムをキャップ剤としてポリロタキサンの合成を試みた。生成物を透析により精製し、GPCとNMRにより、同定した。（図1）

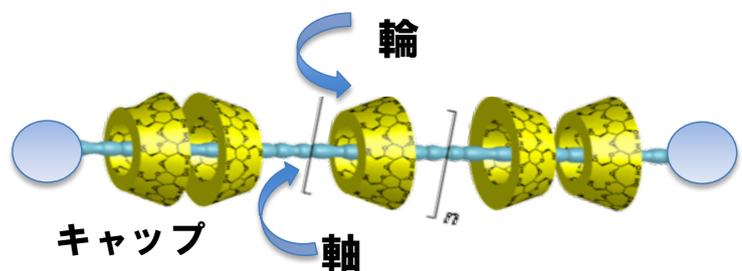


図1 ポリロタキサンの設計

2) 自己修復高分子の合成

平均分子量 35000 からなるポリエチレングリコールビスアミンを軸分子として用い、 α -CDを環状分子として用いて、複合体の両端をアダマンタン誘導体でキャッピングすることによってポリロタキサンを合成した。さらにこのポリロタ

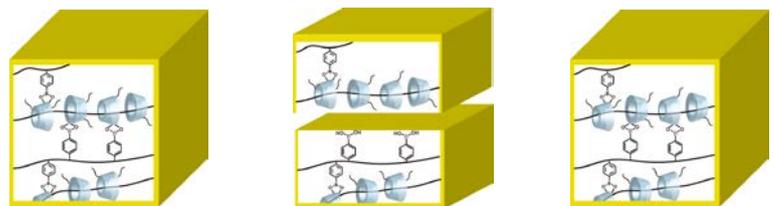


図2 自己修復性ポリマー設計と合成

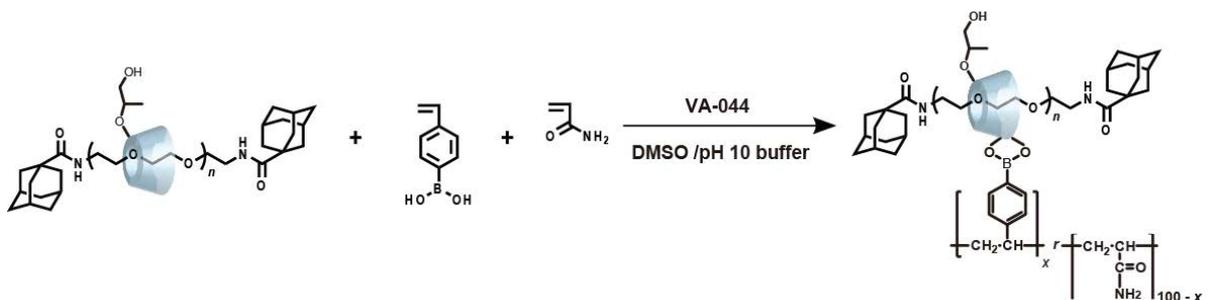


図3 ボロン酸を含むポリマー

キサンのCD部にイソプロピル基を導入することによって、水溶性を高めた。また、別途、ボロン酸を含むポリマーを合成し、ポリロタキサンとボロン酸を含むポリマーとの複合体を形成させた。この複合体を用いて自己修復性について検討した。(図2、3)

2-2 成果

1) ポリロタキサンの合成

分子量 2000 程度のポリエチレングリコールビスアミン (PEG-BA) を軸分子、 α -シクロデキストリン (α -CD) を環状分子とし、
トリニトロベンゼンスルフォ

ン酸ナトリウムをキャップ剤としてポリロタキサンの合成を試みた。生成物を透析により精製し、GPCとNMRにより、同定したところ、貫通率 60 ~70 % のポリロタキサンが、収率 49 % で得られた。

2) 自己修復高分子の合成

自己修復ポリマーの構築に当たり、表2に示す通り、ポリロタキサンを合成した。

平均分子量 35000 の PEG を軸分子として使い、 α -CD を環状分子として用いた。アダマンタンカルボン酸や N-カルボベンゾキシ-L-チロシンをキャップ分子として用いたところ、貫通率 20~30% のポリロタキサンが 52%から 63%の収率で得られた。

これらのポリロタキサンとボロン酸のポリマーとはゲル状の複合体を形成した。このゲルをナイフで切断後、切断面を接触させることにより、接着することが見出された。すなわち、自己修復性を示すことが明らかになった。

2-3 新たな課題など

平均分子量が 2000 程度の分子量の低いポリエチレングリコールジカルボン酸に α -CD をアダマンタンカルボン酸で閉じ込めたポリロタキサンは収率が低い。溶媒量を減らすか、溶媒を用いない方法が有効と思われる。

3. アウトリーチ活動報告

該当なし。

表 1

Run	PEGの末端	キャップ分子	縮合剤	反応溶媒	貫通率	収率
1	COOH	AdNH ₃ · HCl	BOP	脱水 DMF	15-25 %	0.2 %
2	COOH	AdNH ₃ · HCl	DMT-MM	NaOH aq. (6.7 wt%)	60-70 %	0.2 %
3	NH ₂	AdCOOH				0.5 %
4	NH ₂	TNBSNa		H ₂ O		49 %

表 2

	PEG の Mw	キャップ分子	縮合剤/ 反応溶媒	貫通率 (%)	収率 (%) (原料に対する重量)
ボロン酸	35000	AdCOOH	BOP/ DMF	20-30	63%
ホスト - ゲスト		N-カルボベンゾキシ-L-チロシン			52%