

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：

タフな 3 次元高分子網目の簡易合成

研究開発機関名：

国立大学法人 名古屋大学

研究開発責任者

竹岡 敬和

## 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

高分子鎖が架橋されることで 3 次元の網目構造を形成し、その空間に沢山の溶媒を保持して膨潤したものを高分子ゲルと呼ぶ。高分子ゲルは誰でも簡単に調製できることに加え、分子篩い能、高い液体保持性、振動吸収性などの様々な機能を示すため、多くの分野で実用的に利用されている。

一方、刺激に応じて体積や表面物性を可逆に変化させる刺激応答性高分子ゲルの性質は、この 30 年間に多くの基礎および応用研究において興味を持たれ、人工筋肉、ドラッグデリバリーシステム、分子認識センサー、再生医療用の培養床など、より高度な分野への利用が検討されてきた。しかし、高分子ゲルの力学物性が不十分なことなどが影響し、実用化には至っていない。

また、高分子ゲルだけでなく、溶媒を含まないエラストマーの開発に関しても、様々な高分子からなる靱性の高い材料の開発が切望されている。

本研究提案では、様々な高分子から構成される高分子ゲルやエラストマーを高靱性化することを第一の目的として、ポリロタキサン架橋剤の合成とその刺激応答性高分子ゲルおよびエラストマー調製への利用に取り組む。

### 2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

#### 2-1 進捗状況および 2-2 成果

#### 1) ポリロタキサン架橋剤の合成

様々な高分子ゲルやエラストマーの調製に対応すべく、 $\alpha$ -シクロデキストリン ( $\alpha$ -CD) とポリエチレングリコール (PEG) からなるポリロタキサンを基本に、様々な官能基を修飾したポリロタキサン架橋剤の合成に取り組んできた。例えば、これまでに研究代表者が架橋剤として用いていたポリロタキサンは、水中での溶解性を上げるために、シクロデキストリンにカルボキシル基をイオン基として修飾していた。しかし、カルボキシル基は、水溶液の pH によって、その解離度に影響があり、酸性化ではイオン基としての効果が発現できなくなってしまう。すると、高分子ゲルの伸張性も低下する。そこで、イオン基としてスルホン酸基を導入することを行った。スルホン酸基は pH に影響を受けず、常に解離した状態であり、得られたポリロタキサンもあらゆる pH の水溶液中で良く溶けることを確認した。

また、これまでのポリロタキサン架橋剤は、シクロデキストリンに重合性のビニル基を修飾するために、イソシアネート基を有するビニルモノマーを反応させていた。しかし、その結果得られる結合は、塩基性が高い水溶液中では加水分解することが確認された。そこで、水溶液の pH に影響されない安定な結合によってビニル基を導入するために、ハロゲン化アルキル鎖を側鎖に有するモノマーを合成し、それをウイリアムソンエーテル合成によって、シクロデキストリンに導入することに取り組んだ。ハロゲン化アルキル鎖を側鎖に有するモノマーの合成方法を確立したので、現在は、そのポリロタキサンへの修飾を行っている。

## 2) ポリロタキサン架橋剤を用いた高分子ゲルの合成

水中で温度応答性を示す高分子となるN-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)と新しく合成したスルホン酸基を有するポリロタキサン架橋剤を反応させて、高分子ゲルを調製した。スルホン酸基を有するポリロタキサン架橋剤は水への溶解性が高いため、高分子ゲルの合成に水を溶媒として利用できる。しかし、スルホン酸基修飾量が多い( $\alpha$ -CDあたり4つ以上)ポリロタキサン架橋剤は、水中で伸びた状態になっていることもあり、得られた高分子ゲルの伸張性はこれまでのカルボキシル基を修飾したポリロタキサン架橋剤を用いた場合と比べて良好ではなかった。つまり、高分子ゲル調製時のポリロタキサン架橋剤の溶存状態が、得られた高分子ゲルの力学物性に大きく影響していることが分かった。

## 3) ポリロタキサン架橋剤を用いたエラストマーの合成

ポリロタキサン架橋剤を溶媒の含まないエラストマーに利用するために、ガラス転移点の低い高分子を選択し、そのモノマーとポリロタキサン架橋剤の反応性を調べた。側鎖にポリエチレングリコール鎖を有するメタクリレート系のモノマーは、ポリロタキサン架橋剤と反応することを確認した。エチレンオキシド繰り返し単位が2、5、9のメタクリレート系モノマー(それぞれ、MEO2、MEO5、MEO9とする)を利用したところ、どれも室温において粘弾性を示すエラストマーとなった。これらのモノマーをエチレングリコールジメタクリレートという汎用な架橋剤と重合した場合には、得られたエラストマーは力学的に脆いが、ポリロタキサン架橋剤を使用することで伸張性や靱性が向上していると考えられる。室温では、とりわけMEO2からなるエラストマーの靱性が高かったが、 $-20^{\circ}\text{C}$ にすると、MEO5からなるエラストマーも非常に大きな靱性を示すようになった。この物性は、ポリマーのガラス転移点との関連もあり、環動効果がどのように影響しているかについては定かになっていない。今後、東大伊藤研の眞弓先生および劉博士の協力により、引き裂き試験などの物性測定を検討を行う。

### 2-3 新たな課題など

ポリロタキサン架橋剤を用いたエラストマーは、用いたモノマー(もしくはポリマー)の種類に応じて、非常にタフな力学物性を示すことが明らかになった。しかし、高分子ゲルの場合に得られている環動性の効果の寄与に関しては、まだ、定かではない。今後は、様々な力学的試験およびX線散乱法を用いて、エラストマーの力学物性の向上に対する環動性の寄与について明らかにする。

## 3. アウトリーチ活動報告

- 1) ポリロタキサン架橋剤を用いて調製した高分子ゲルを調製し、6月に東京にて開催された化粧品展示会(アドバンスト・ソフトマテリアルにより)に出品した。
- 2) あいちサイエンスフェスティバルにて、一般市民(参加者約100人)を相手に、代表研究者の講演(2015年11月1日)を行い、その中で本研究の内容を紹介した。