

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28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

平成 28 年度にはポリマーのタフネス化のキーとなる「ポリロタキサン」の簡易で大量に合成できる方法を探索し、溶媒なしあるいは最少量の水を用いて擬ポリロタキサンを合成する方法を精査し、最適な条件を見つける。さらに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を確立する。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) ポリロタキサンの新たな合成法の開発

前年度は新たなポリロタキサンの合成法として、溶媒な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、当該年度においては、さらに様々な分子量の PEG を用いたり、混合比を変化させるなどにより、PEG 鎖に様々な数の CD を閉じ込めたポリロタキサンの合成を試みた。

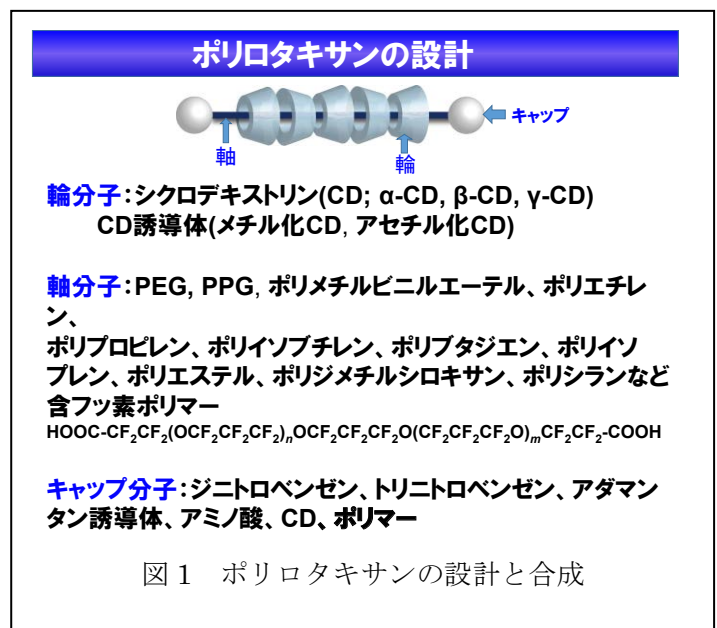
#### 2) 新たなポリロタキサンの合成

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。例えば、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。

### 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、様々な分子量の PEG を用いたり、混合比を変化させるなどにより、PEG 鎖に様々な数の CD を閉じ込めたポリロタキサンの合成を試みた。またこの方法により、高分子鎖にさまざまな数のシクロデキストリン環を閉じ込めることが出来た。

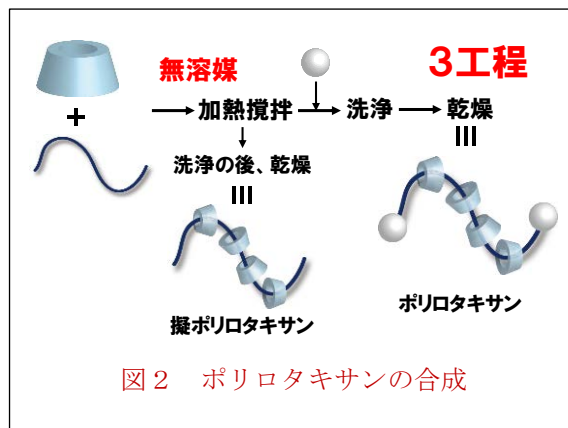


## 2) 新たなポリロタキサンの合成

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、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。

含フッ素ポリマー

HOOC-



このフッ素含有軸分子は、 $\gamma$  CD と、高収率で擬ポリロタキサンを形成した。これは、フッ素原子が水素原子より大きく、環の大きな  $\gamma$  CD とのみ、包接錯体を形成することが出来たためである。

## 2-3 新たな課題など

### 1) ポリロタキサンの新たな合成法の開発

シクロデキストリンとポリエチレングリコール (PEG) とを無溶媒または最少量の水添加により、効率的に擬ポリロタキサンを得ることが出来たが、その後、かさ高い置換基でキャッピングする過程においては溶媒無しで、反応を行うのは困難であった。現在の状況ではキャッピングの段階ではこれまでの方法を用いる必要があるが、今後溶媒無しあるいは最少量の溶媒存在下での反応条件を検討する必要がある。

### 2) 新たなポリロタキサンの合成

シクロデキストリンは図1に示す様々なポリマーと選択的に擬ポリロタキサンを形成することを確認した。フッ素含有ポリマーを軸分子として、 $\gamma$ シクロデキストリンとポリロタキサンを得ることができた。さらにかさ高い置換基でキャッピングする反応を試みたが、得られたポリロタキサンの溶解度が低いためにその生成物のキャラクタリゼーションは容易ではなかった。擬ポリロタキサンはそのまま十分に安定であり、ポリマー材料にそのまま混練することができた。

## 3. アウトリーチ活動報告

解説、原田明、「高分子認識、物質科学と生命科学との間、要素還元から統合システム化へ」學士会報、2016年】 III, 84.

サイテックサロン：「超分子科学：物質科と生命科学との間」2016年5月14日