

Title	Preparation of supramolecular materials containing cyclodextrin with mechanical or reversible cross-linking
Author(s)	呑村, 優
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/69374">https://hdl.handle.net/11094/69374</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 ( 香村 優 )

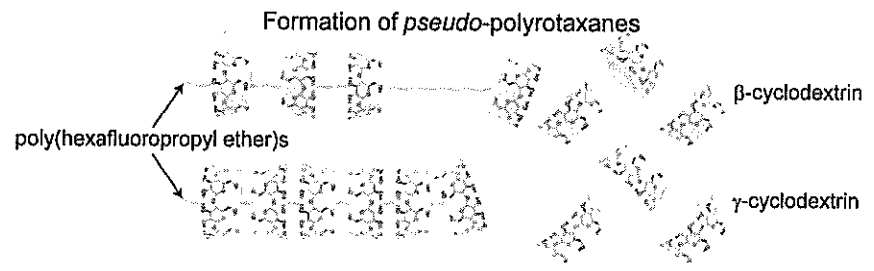
論文題名

Preparation of supramolecular materials containing cyclodextrin with mechanical or reversible cross-linking  
(シクロデキストリンを用いた機械的あるいは可逆的架橋をもつ超分子材料の作製と物性評価)

論文内容の要旨

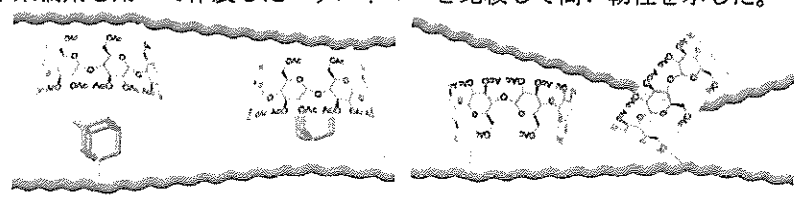
本博士論文ではシクロデキストリン (CD) とゲスト分子との包接錯体形成を架橋点に利用した超分子材料の作製と物性評価を行った。

2章では、フルオロポリエーテルと CD との擬ロタキサン形成について説明している。飽和 CD 水溶液にフルオロポリエーテルを滴下し攪拌したところ、 $\alpha$ CD を用いたものでは殆ど擬ロタキサンは形成しなかったが、 $\beta$ CD および  $\gamma$ CD を用いたものでは白色沈殿として擬ロタキサンが形成した。また、 $\beta$ CD よりも  $\gamma$ CD を用いたときの方が収率よく擬ロタキサンが得られた。得られた沈殿は粉末 X 線解析および  $^{13}\text{C}$  NMR により、擬ロタキサンであることを確かめた。また、親水性の高い官能基を末端にもつフルオロポリエーテルを用いる方が高い収率が得られ、ポリマー末端の官能基が擬ロタキサン形成に影響を与えていることが示唆された。



3章では、 $\gamma$ CD とフルオロアルキル基を有するゲスト分子との包接錯体を可逆的な架橋点とする超分子ヒドロゲルおよびキセロゲルの作製と物性評価をおこなった。水中で  $\gamma$ CD モノマーとフルオロアルキル基を有するモノマーを加熱攪拌し、包接錯体を形成させた。その後、主鎖モノマーとしてアクリルアミドを加え重合するとヒドロゲルが得られた。 $\gamma$ CD モノマーとフルオロアルキル基を有するモノマーの仕込み比を増加させると、ヒドロゲルのヤング率は増加し、包接錯体が架橋点として働いていることが示唆された。ガラス基板上にこの材料を用いたコーティングフィルムを作製し、カッターで傷をつけたところ、少量の水の添加により傷が修復することが確認された。切断面で包接錯体の再形成が起こることにより傷が修復したと考えられる。 $\gamma$ CD とフルオロアルキル基を有するゲスト分子との包接錯体を架橋点とする材料は自己修復性と高い延伸性を示した。

4章では、疎水性液体モノマーに溶解する CD モノマーを用いて、機械的あるいは可逆的な架橋をもつエラストマーを作製した。CD モノマーは疎水性液体モノマーに溶解しないので、CD モノマーのパーメチル化あるいはパーメチル化を行った。これらの CD モノマーはエチルアクリレート、スチレンなどの液体モノマーに溶解した。ゲスト分子と CD モノマーをエチルアクリレートに溶解し、共重合すると、包接錯体を可逆的な架橋点とするエラストマーが得られた。このエラストマーは切断し、80 度で 4 時間接触させるとほぼ完全に強度が回復する高い自己修復性を有していた。一方で、ゲストモノマーを加えずに、CD モノマーとエチルアクリレートを共重合したエラストマーは CD が主鎖を包接しており、機械的な架橋を有していた。可逆的および機械的な架橋を有するエラストマーは通常の化学架橋剤を用いて作製したエラストマーと比較して高い靱性を示した。



## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 呑 村 優 )	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授 山 口 浩 靖
	副 査 教 授 井 上 正 志
	副 査 教 授 橋 爪 章 仁
	副 査 特 任 教 授 原 田 明 徳
	副 査 講 師 高 島 義 徳

## 論文審査の結果の要旨

本博士論文は、機械的あるいは可逆的な架橋を導入することによる機能性高分子材料の創製、具体的にはロタキサン構造におけるシクロデキストリン(CD)の軸分子上のスライド運動および CD のもつ可逆的な包接錯体形成能を活用した高分子材料の機能化に関する研究成果が記載されている。

2 章ではポリヘキサフルオロプロピルエーテル(pFPE) を軸分子とした擬ロタキサンの合成について説明している。飽和 CD 水溶液に pFPE を添加・攪拌することによって生じた白色沈殿を遠心分離することにより擬ロタキサンを単離した。αCD を用いた場合、ほとんど擬ロタキサンは形成されなかったのに対して、βCD や γCD を用いた場合は収率良く擬ロタキサンを形成した。特に、γCD を用いた方が βCD よりも収率良く擬ロタキサンが得られた。得られた白色沈殿が擬ロタキサンであることを粉末 X 線および <sup>13</sup>C CP-MS NMR により確認している。擬ロタキサンの包接率は、ポリマー末端基の親水性が高いもので高いことがわかった。ポリマー末端基の親水性が pFPE を軸分子とする擬ロタキサンの包接率に影響を与えることが示唆され、pFPE を軸分子とする擬ロタキサンの合成方法について新たな知見を得ている。

3 章では耐候性や撥水性などの機能をもつフルオロアルキル(Rf)基をゲスト分子とする自己修復性超分子ヒドロゲルの開発に取り組んだ。Rf 基の鎖長が 4、6、7、10 のアクリレートゲスト部位(F4, F6, F7, F10)とするホストゲストゲルを作製し、Rf 鎖長とゲルの力学物性の関係を評価した。水中でホストモノマーとゲストモノマーを攪拌し、包接錯体を形成した。その後、アクリルアミドと共重合することによりホストゲストゲルを作製した。F4、F6、F7 を用いたホストゲストゲルにおいて、Rf 鎖長の増加に伴う破断応力と破断歪の増加が見られた。また、ヤング率に関しては F10 を用いたもののみ顕著に高い値を示した。これは、CD は Rf 鎖をスライドすることができ、Rf 鎖の長いもの程スライド距離が長くなり、破断歪が高くなったと考えられる。一方で、F12 に関しては CD を 2 分子包接することで多官能性の架橋点となりヤング率が高くなったと考えられる。Rf 基をゲスト分子とするホストゲストゲルにおける Rf 基の長さとの力学物性の関係を明らかにした。

4 章では、CD モノマーをメチル化およびアセチル化することにより、包接錯体により架橋されたエラストマーの開発に取り組んだ。エチルアクリレート(EA)にホストモノマーとゲストモノマーを溶解し、ソニケーションすることにより包接錯体を形成させた。ここに重合開始剤を加え、ラジカル重合することによりエラストマーを合成した。ホストモノマーとゲストモノマーを主鎖モノマーと共重合したエラストマーは高い靱性と自己修復性を示し、ホスト分子とゲスト分子の包接錯体が可逆的な架橋点として機能していることが示唆された。主鎖モノマーとホストモノマーを共重合したエラストマーに関しても高い靱性を示した。このエラストマーでは、ホストモノマーが主鎖モノマーを包接することで、CD が機械的な架橋点として働いており、架橋点のスライドにより応力集中を避けることで高い靱性を示したと考えられる。膨潤試験および競争阻害実験により機械的な架橋の形成が示唆された。疎水性 CD モノマーを用いることにより機械的あるいは可動的架橋を有する材料を作製した。これらの材料は化学架橋型の材料と比較して高い靱性を示した。

このように、本研究では CD の主鎖型および側鎖型の高分子認識を利用することにより、材料に新たな機能を付与することを達成した。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。