

日本－フランス 国際共同研究「分子技術」 平成 27 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	配列制御高分子による革新材料の創出
研究課題名（英文）	Innovative Materials from Sequence-Controlled Segments in Macromolecules
日本側研究代表者氏名	大内 誠
所属・役職	京都大学大学院工学研究科・准教授
研究期間	平成 27 年 11 月 1 日 ~ 平成 31 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

ワークパッケージ①		ガスバリア材料
氏名	所属機関・部局・役職	役割
大内 誠	京都大学大学院・工学研究科・准教授	総括・分子設計・構造解析

ワークパッケージ②		接着材料
氏名	所属機関・部局・役職	役割
大内 誠	京都大学大学院 工学研究科 准教授	総括・分子設計・合成・構造解析

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

本共同研究は、配列が制御されたセグメントを精密に高分子鎖に導入し、高分子鎖の自己組織化構造や結晶構造を制御することで、従来高分子材料を凌駕する革新材料を創出する

ことを目的とする。今年度は具体的にはガスバリア材料、接着材料の創出を目指し、これら機能創出にむけた配列制御高分子の合成を行う。日本側は独自に開発した配列制御技術を用い、狙いとする配列制御高分子を合成し、フランス側はこれら高分子の物性評価、さらに材料展開に向けた分子設計を行う。高分子合成で実績のある日本チームと、材料開発で実勢のあるフランスチームが交流を通じて相互相補的に取り組むことで、これまでに例のない配列因子による材料開発が期待される。

3. 日本側研究チームの実施概要

ガスバリア材料

ガスバリア材料は食品包装など様々な用途で重要な機能性材料の一つである。代表的な高分子として、エチレンとビニルアルコールのランダム共重合体が挙げられるが、分子量、水酸基の組成分布、配列、分岐構造など様々な構造因子が制御されていない高分子であり、構造とガスバリア機能の相関やメカニズムが不明である。

本研究ではアルキル疎水性ポリマー中に規則的にビニルアルコールユニットを配置することで、構造がガスバリア機能に与える影響を明らかにするとともに、高性能のガスバリア材の開発を目指している。

平成 27 年度はビニルアルコールユニット前駆体モノマーである tert-ブチルビニルエーテル (TBVE) に、疎水性セグメントとしてシクロヘキシルビニルエーテル (CHVE) を組み合わせ、プログラミングカチオン重合の制御を実現した。これにより、CHVE の重合をベースに TBVE を少量添加することで、ポリ CHVE 中の狙いの位置に後にビニルアルコールユニットに変換される TBVE ユニートを導入できる。実際に 10 ユニットの CHVE 毎にビニルアルコールユニットを導入することに成功した。しかし、同じ組成でランダムに導入したものと基本特性に差が見られなかった。生成ポリマーが結晶性を示さなかったこと、TBVE の添加量が少なかったことが問題であると考え、CHVE を長鎖アルキルビニルエーテル (C12 や C18) に変え、TBVE の添加量を増やすことを検討している。

接着材料

ムール貝の接着機能にはカテコール基を含む周期配列タンパク質が重要であることがわかっている。しかし、その機構は不明である。本研究では、人工的にカテコールを含む配列制御高分子を合成し、配列と接着機能の相関を調べ、高機能接着材料を開発することを目的としている。

この配列制御に対し、マレイミド誘導体とスチレン誘導体の交互共重合に着目した。開始剤を設計することで、両者の二分子ラジカル付加反応の制御に成功したが、これを繰り返して目的の「カテコールを含む配列制御高分子」を合成するには至っていない。交互共重合を制御するための条件検討（触媒、濃度、温度）がさらに必要である。

今後は他の手法（一分子ラジカル付加の繰り返し）への展開、あるいはオリゴマーのブロック化も検討する予定である。