

# 可動性櫛型高分子の温度応答挙動

東京大学 新領域創成科学研究科・特任助教 酒井 康博

本研究では、ポリロタキサンの環状分子に側鎖を結合させた可動性櫛型高分子（Sliding Graft Copolymer, SGC）について、側鎖のスライディング・回転により立体配置が可変な全く新しいタイプのブロック共重合体であると位置づけ、新規 SGC の合成並びに物性探索を進めている。今年度は特に、希薄溶液中に置かれた SGC の凝集・解離挙動を理論的・実験的に調べた。格子モデルによる検討の結果、SGC は溶液中で 4 通りの状態をとり得ることが示唆され、条件によっては状態間で 1 次転移や 2 次転移を示すことが予想された。また、実際に合成した、水溶性側鎖を有する SGC は、温度変化に応答してシャープな凝集・解離挙動を示した。

## 1. 可動性櫛形高分子

ポリロタキサン（PR）は、線状高分子が複数の環状分子を貫いたネックレス状の超分子であり、特にポリエチレングリコールと  $\alpha$ -シクロデキストリン（ $\alpha$ -CD）からなる PR はよく知られている。この PR の CD 上にある多数の水酸基を他の官能基で置換することで、物理的、

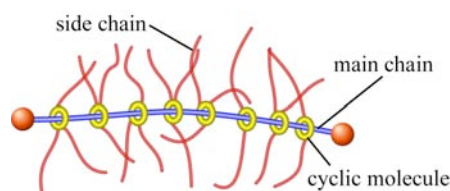


図 1：可動性櫛形高分子の模式図

化学的な性質を変化させることが可能である。その中の一つとして、CD に直鎖状分子をグラフトさせた可動性櫛形高分子（Sliding Graft Copolymer, SGC）がある [1]。これは PR 誘導体としてだけでなく、側鎖のスライディングおよび回転により立体配置が可変なブロック共重合体と考えることができ、これらの 2 つの新しい自由度のため外場に対してより劇的かつ高速に応答すると予想される。このことから、SGC は全く新しいタイプのブロック共重合体であると位置づけられる。

## 2. 溶液中における SGC の凝集・解離挙動

本研究では、希薄溶液中における 1 個の孤立した SGC 分子について、側鎖の可動性に起因する SGC の特異な温度応答挙動、特に側鎖の凝集・解離挙動を理論的に調べた。

手法としては、側鎖がつくるクラスターを考え、クラスター内に側鎖が一様分布しているという仮定の下で Flory-Huggins の格子モデルを適用した。また、隣り合う側鎖クラスター間の相互作用は無視した。格子を占める要素は、環状分子に包接さ

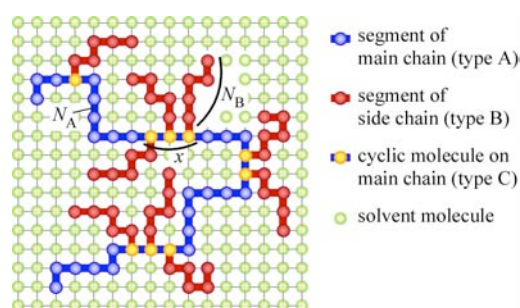


図 2：SGC の格子モデル。

れていない主鎖のモノマー(A)、側鎖のモノマー、主鎖上の環状分子(C)、および溶媒分子からなる（図 2）。SGC の形態は、主鎖上における環状分子の凝集・解離および側鎖の膨潤・収縮によって特徴づけられ（図 3）、これらはそれぞれ、オーダーパラメータ  $\lambda = p_{AA} + p_{CC} - 1$ （ $p_{AA}$ ,  $p_{CC}$  はそれぞれ、主鎖上で A の隣が A である確率、C の隣が C である確率）、および

側鎖と溶媒との相互作用パラメータ  $\chi_{BS}$  によって表される。図 2 のモデルから自由エネルギーを計算し、これを最小にするような  $\lambda$  と  $\chi_{BS}$  について検討した。

計算の結果、溶液中での孤立 SGC は温度や環状分子同士の相互作用エネルギーの大小により図 3 に示した 4 つの状態を取り得ることが示唆され、側鎖の長さ、環状分子同士あるいは側鎖と溶媒との相互作用の大きさ等、条件によって状態間で 1 次転移や 2 次転移を示すことが示唆された。

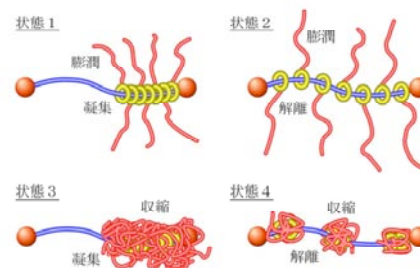


図 3：溶液中での SGC の 4 状態

### 3. SGC の合成と温度応答挙動

本研究では、ポリロタキサン (PR) の環状分子 (シクロデキストリン、CD) に側鎖をグラフトすることで実際に SGC を合成し、その溶液の温度応答特性の測定を行った。

PR の CD 部位の水酸基に diethylene glycol monobutyl ether (C2E2) を側鎖として導入し、SGC (C2E2-g-PR) を合成した。SGC は側鎖の修飾密度が高いもの (HD) と低いもの (LD) の 2 種類を調製した。NMR と GPC で同定を行ったところ、純度は 95 % 以上、側鎖の修飾本数は HD で CD 1 個当たり 8 本、LD で 2 本と求めた。得られた SGC 水溶液の透過率測定、示差走査熱量測定 (DSC)、動的光散乱測定 (DLS) を、温度を変化させながら行い、温度応答挙動を観測した。

図 5 に HD 水溶液の透過率測定結果を示す。1 wt% 水溶液は昇温過程では 45°C 付近で白濁し、透過率が急激に低下した。0.1 wt% 溶液では 45–60°C にわたって透過率の低下が観察された。この白濁化は凝集体形成によるものであり、DSC 測定においても吸熱・発熱ピークが 45°C 付近で観測されている。なお、LD では 25–70°C で透過率は 90 % 以上のままであり、特徴的な温度応答挙動は観測されなかった。DLS 測定から凝集体の流体力学的半径を求めると、低温では HD、LD 共に 15 nm 程度であり、分子が分散していると考えられるが、高温では HD は凝集体による多重散乱のため観測されず、LD は 15 nm のものの他にも 150 nm 程度の凝集体が観察された。

高温にすると、HD 水溶液は親水性の主鎖を疎水相に巻き込んだ凝集体を形成し、LD 水溶液は一部に凝集体が形成されるが、分子分散も同時に存在するものと考えられる。

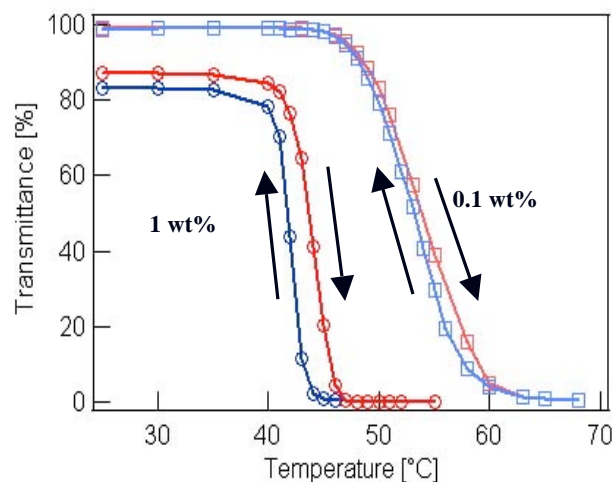


図 5：C2E2-g-PR 水溶液 (1 wt% および 0.1 wt%) の透過率の温度依存性。

### <参考文献>

[1] J. Araki, T. Kataoka and K. Ito, *Soft Matter* **4**, 245 (2008).