

可動性櫛型高分子の合成と物性

(東京大学 新領域創成科学研究科) 酒井 康博

【はじめに】

ポリロタキサンは、直鎖型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構造体である [1]。環状分子は軸となる高分子鎖に沿ったスライディング、および高分子を軸とした回転が可能であり、それにより特異な物性を示すことが明らかになっている。我々は最近、ポリロタキサン (PR) の環状分子に側鎖をグラフトさせた可動性櫛型高分子 (Sliding Graft Copolymer, SGC: 図 1) の合成に成功した [2]。SGC は側鎖のスライディング、回転により立体配置が可変なグラフト共重合体と考えることができ、この 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とから、全く新しいタイプの共重合体であると位置づけられる。本研究では、側鎖の種類やグラフト数を様々に変えた SGC の合成ならびにその物性評価を行い、側鎖の可動性がミセル形成やマイクロ相分離等の凝集挙動に与える影響を明らかにする。

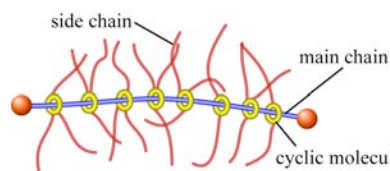


図 1 : SGC の模式図

SGC は側鎖のスライディング、回転により立体配置が可変なグラフト共重合体と考えることができ、この 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とから、全く新しいタイプの共重合体であると位置づけられる。本研究では、側鎖の種類やグラフト数を様々に変えた SGC の合成ならびにその物性評価を行い、側鎖の可動性がミセル形成やマイクロ相分離等の凝集挙動に与える影響を明らかにする。

【SGC の概要】

本研究で用いている PR はポリエチレングリコール (PEG、軸高分子) とシクロデキストリン (CD、環状分子) からなる。これらはともに親水性で、それぞれ単独では水に可溶である。SGC の側鎖に関するパラメータとしては、主にその化学種、長さ、および修飾率 (1 個の環状分子あたりの本数) がある。特に側鎖の化学種によって、溶媒への可溶性や主鎖分子との相溶性が大きく変わるため、現在、様々な化学種を有する SGC を実際に合成し、溶液中での挙動や固体における特徴的な構造の発現について、その可能性を探っている。本研究ではまず、水溶液中での凝集・解離挙動について、親水性の非イオン性界面活性剤系分子を側鎖とした SGC を合成し、その温度応答挙動を調べた。また、希薄溶液中での孤立 SGC 分子の温度応答挙動について、格子モデルを用いて理論的に予測した。固体状態での振る舞いについては、様々な側鎖 (修飾基) を有する SGC を合成し熱分析・粘弾性測定・誘電緩和測定などを行うことで、側鎖の可動性や相分離構造発現の可能性について検討した。

【親水性側鎖を有する SGC の合成と物性】

本研究では、PR の環状分子 (CD) に親水性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 本と求まった。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を行い、温度応答挙動を観測した。

図 2 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-

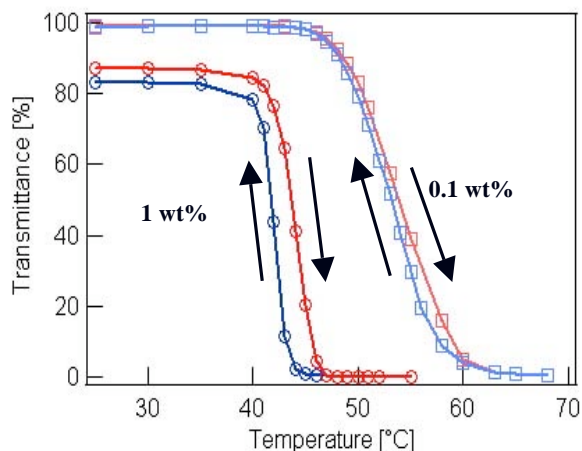


図 2 : C2E2-g-PR 水溶液 (1 wt% および 0.1 wt%) の透過率の温度依存性

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 15nm 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。

【希薄溶液中における孤立 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。なお、隣り合う側鎖クラスター間の相互作用および水素結合の効果は考慮していない。格子を占める要素は、環状分子に包接さ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 3)。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、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 χ_{BS} によって表される。図 3 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 λ と χ_{BS} について検討した。

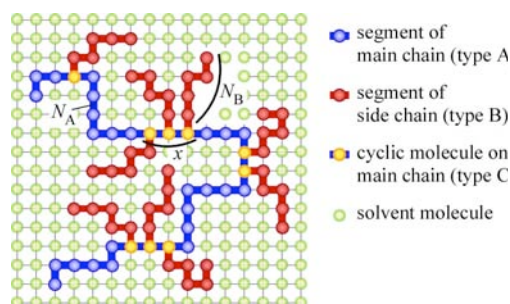


図 3 : SGC の格子モデル

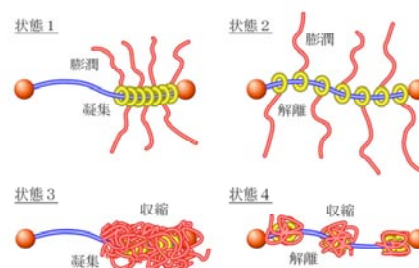


図 4 : 溶液中での SGC の 4 状態

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 4 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。

【SGC の固体状態での構造と物性】

数種類の PR 誘導体 (側鎖が単量体のもの) および SGC について、固体状態での構造、熱物性及びダイナミクスの比較を行った。誘電緩和測定においては、全ての試料で共通して、低温での緩和のモードが一つ観測された。この緩和機構としては、軸高分子である PEG の運動及びそれに追従する CD の運動、さらに CD 自身の局所的な運動(振動・微小距離のスライディング)が考えられる。

【参考文献】

- [1] A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, 23, 2821 (1990).
- [2] J. Araki, T. Kataoka and K. Ito, *Soft Matter*, 4, 245 (2008).