

論文内容の要旨

論文題目 ポリロタキサン構造を有する高分子材料 の物性の研究

氏名 片岡 利介

1. 緒言

グルコースが 1,4-グリコシド結合により環状につながった構造を有する分子をシクロデキストリン(CD)と呼び、水中でその疎水性の空洞に多様な種類の分子を取り込むことが知られている。近年では CD は高分子とも包接錯体を形成することが見出され、現在多くの研究が報告されている。また、包接錯体形成後、高分子末端をかさ高い置換基で修飾した分子はポリロタキサンと呼ばれ、環状分子が高分子に沿って運動できるという独特のコンフォメーション変化を示す超分子である。近年、この分子の特徴を利用し、シクロデキストリンナノチューブ[1]、分子被覆導線[2]などの新しいマテリアルが設計され、報告されている。特にグルコース6単位により構成される α -CD と、水溶性高分子であるポリエチレングリコール(PEG)からなるポリロタキサン(**Fig. 1**)は、PEG が、多くの α -CD に包接されるため、その中でも最も多く研究が行われている[3,4]。近年我々の研究室では、PEG と α -CD からなるポリロタキサンを用いて、環状分子で構成された架橋点が高分子に沿って運動できる新しいマテリアルである環動ゲル[5]の合成に成功し、アドバンスドソフトマテリアルズとの共同研究により、環動ゲルを含むポリロタキサンをベースとした新規マテリアル、あるいはブレンド材料への応用展開を検討してきた。本論文は、これら研究の成果をまとめたものである。

2. イオン性液体膨潤環動ゲル

近年、室温付近で溶融する塩であるイオン性液体が注目されており、これを含有するゲル材料に次世代の機能性マテリアルとして可能性が見出されている。そこでこのゲル材料に、強靱性を有する環動ゲルを用いることを検討した。

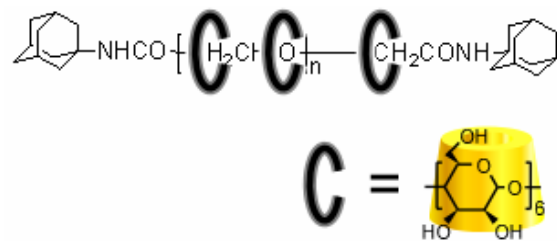


Fig. 1 ポリロタキサンの分子構造.

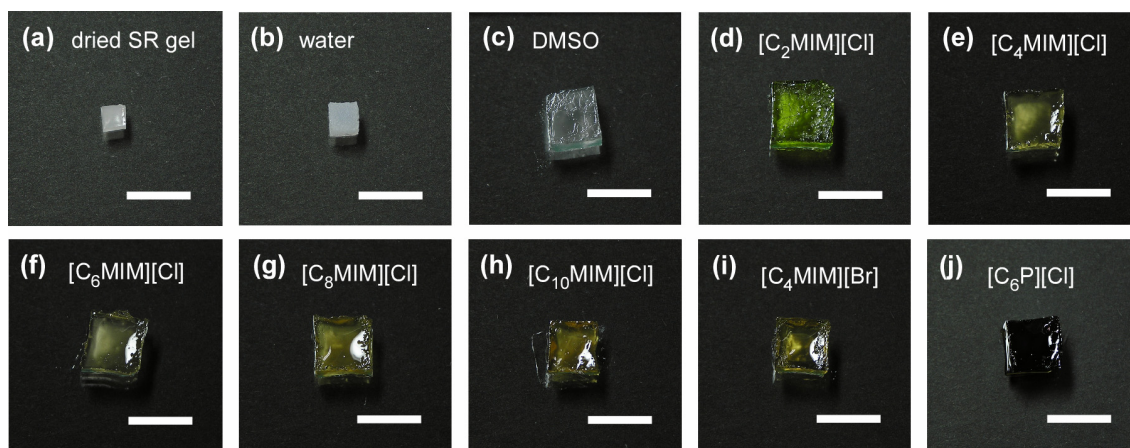


Fig. 2 様々な溶媒を含有する環動ゲル. (a) 乾燥状態. (b) 水. (c) DMSO. (d-j) イオン性液体.

ポリロタキサンは、CDが高分子に沿って立体的に強い結合を容易に形成するため、ポリロタキサンの溶解性が、殆どの溶媒において不溶であることが挙げられる。しかしながらイオン性液体の中でも、特に、ハロゲンを有するイオン性液体にポリロタキサンに対し、高い溶解性を示すことが見出された。同様にして環動ゲルは、ハロゲンを有するイオン性液体に対して、高い膨潤性を示すことが確認された(Fig. 2)。得られたイオン性液体含有環動ゲルの動的粘弾性の測定を行ったところ、このゲルの貯蔵弾性率 E' が周波数に対してほぼ一定値を示した。これは、このゲルが理想的なエントロピー弾性を示し、環動ゲルのネットワークが溶媒和していることを反映している。

3. 温度応答性ポリロタキサン

CDにより、疎に包接されたポリロタキサンにおいて、外部環境、特に温度などにより環の運動性を制御し、ポリロタキサンの形態や凝集構造などを変化させることは非常に興味深い。しかしながら通常のPEGと α -CDからなるポリロタキサンは、温度に対する応答性は極めて低い。そこでこの α -CDの水酸基にメチル基を導入し、ポリロタキサン内部の環状分子の運動性を温度で制御することにより、マテリアル全体の物性を変化させることを試みた。

このメチル化ポリロタキサン(MePR)の合成には、ポリロタキサンを、水素化ナトリウム、ヨウ化メチルを用いて水酸基へのメチル化反応を行うことにより得た。この結果MePRは、試薬の仕込み量により、メチル化率が94%と高いメチル化率まで制御可能である。このMePRは、高メチル化物においては、低温でゾル、高温でゲルと、熱可逆的なゾルゲル転移を示すことが見出された(Fig. 3)。そこで、高いメチル化率を有するMePRのゾルゲル転移とポリロタキサン構造、及び環状分子の運動性との相関について詳細に調べた。

水溶液中におけるMePRの相図について試験管倒立法により求めた結果、MePRのゾルゲル転移は、DSC測定により得られる吸熱温度と良い一致を示した。またゾルゲル転移温度は、濃度に大きく依存していることが分かった。

続いて、このヒドロゲルの動的構造を、レオロジー測定を行うことにより調べた(Fig. 4)。この系は低温で損失弾性率 G'' が貯蔵弾性率 G' を上回り、流動的な性質を示した。しかしゾルゲル転移近傍では、この溶液はわずかに数度において急速に流動性を失い、 G' が G'' を上回る弾性的な応答を示した。同時にこの溶液のゲル領域においては、低周波数において G' がほとんど一定の値を示すことから、非常に長時間の緩和を有する強いネットワークを有していることが分かった。また、低周波数での平坦領域における弾性率を平衡的な弾性率とみなし、温度に対し求めた結果、

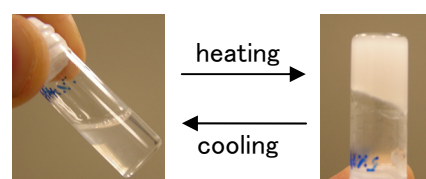


Fig. 3 メチル化ポリロタキサン水溶液の熱誘起ゾルゲル転移.

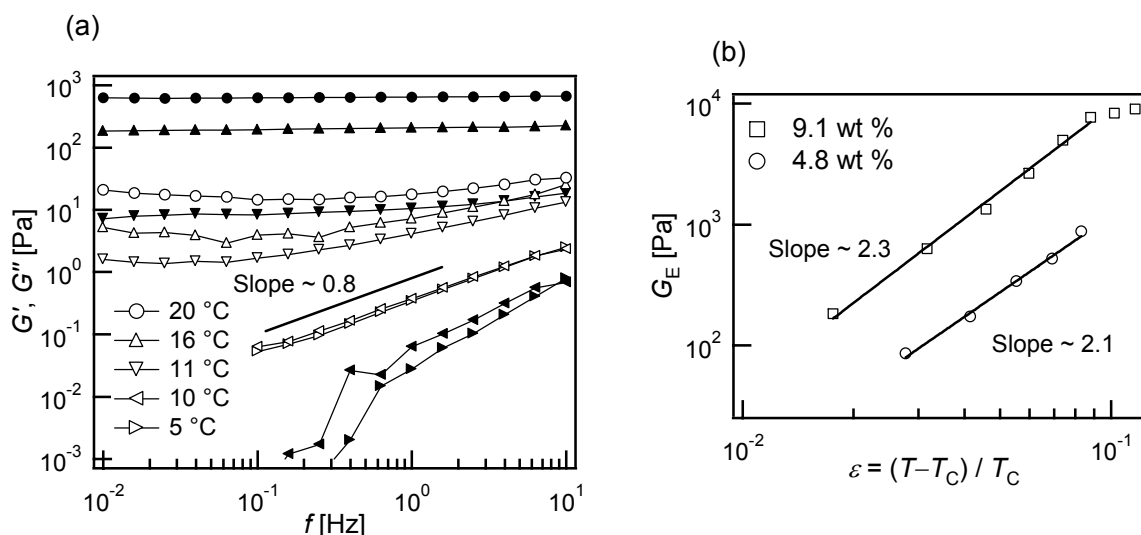


Fig. 4 (a) 9.7wt% MePR 水溶液の G' , G'' の周波数依存性. (b) 擬平衡弾性率 G_E の温度依存性.

臨界的な増加を示した．そこで，有限サイズのクラスターと，マクロなネットワークを有する臨界ゲルのモデルを仮定したところ，この臨界指数は2程度の値を示した．これは理論的に予想される指数に近い値であり[6]，このことから MePR 溶液のゾルゲル転移は，クラスターの会合により成長する転移であると推測される．

しかしながら，疎水性相互作用によるゲル化において，何故このような強い架橋構造が形成されるのかについては，レオロジー測定では定かではない．そこで，広角 X 線散乱により，ゲルの静的な構造を逆空間において観察したところ，Fig. 5 のような散乱プロファイルが得られた．温度を上昇させ，ゲルを形成させた後に同様の測定を行うと，結晶由来のいくつかの散乱が得られていることが確認できる．この散乱ピークの位置は，粉末 MePR 中での CD の散乱とほぼ同位置に出現していることから，MePR 溶液は，高温において CD の局在化が進行していることが示唆された．この結果 MePR のゲルは，疎水性相互作用のみならず，この局在化された微結晶性のジャンクションにより，強いネットワークを形成しているものと考えられる．このことからポリロタキサンは，外部環境の変化によりゲル状のマイクロ相分離構造を形成するが，同時にポリロタキサン分子内においても CD が相分離していることが観測された．

また部分メチル化ポリロタキサンも，水中において興味深い性質を示す．メチル化率を 94% から 87% と，僅かにメチル化率を下げるだけで，MePR は低温でのブロードな吸熱と，60°C 近傍における鋭い吸熱の二種類の転移が観測される．また，更に低いメチル化率の MePR は，低温での吸熱はほとんど観測されなくなる．このように，ポリロタキサンの疎水性は，メチル基導入により単純に増加するわけではなく，ゾルゲル転移の際，非常に複雑な相互作用が分子内に存在することが推測される．このような現象が生じる原因の一端として考えられるものの一つに，ポリロタキサン内部に存在する糖構造由来の，水酸基の強い相互作用による効果が挙げられる．

更に，これら部分メチル化ポリロタキサンを架橋することにより，通常のポリロタキサンと同様に，環動ゲルを得ることが出来る．しかしながらこの環動ゲルは，未修飾のポリロタキサンから得た環動ゲルとは物性が大きく異なり，中性の水環境化で膨潤した．また高温においては，このゲルは白濁し，収縮した．この環動ゲルの温度に対する膨潤・収縮挙動は熱可逆的であった．

4. ポリロタキサン・セルロース複合繊維

地球温暖化や石油価格の高騰などにより、合成繊維から、天然素材を用いた繊維へ研究の比重が移ってきており、特にセルロースは古くから多くの研究がなされているが、現在においても、その強度や溶媒耐性などから、最も有力な天然高分子繊維材料の一つとして挙げられる。そこで、このセルロースとポリロタキサンを、共通溶媒である DMAc/LiCl 下で混合し、セルロース、ポリロタキサン複合繊維の作成を行った。

ポリロタキサン及びセルロースの DMAc/LiCl、ないし両者の混合溶液は、

メタノール中で高い曳糸性を示し、乾燥後にしなやかな繊維を形成した。またこれら繊維の広角 X 線測定を行った結果、得られたセルロース繊維は、天然セルロースの結晶系と、再生セルロースの結晶系の混合繊維であることが分かった。また、ポリロタキサン/セルロースのブレンド繊維は、セルロースの結晶系以外にも、ポリロタキサン構造特有の筒型の結晶構造が現れていた。繊維図から、セルロースのロッド状の微結晶は、繊維軸に沿って配向しているが、ポリロタキサンの微結晶は、比較的ランダムに配向していた。続いてブレンド繊維の一軸伸長試験を行ったところ、ポリロタキサンだけの繊維は塑性変形があり破断強度が弱いものの、ポリロタキサンとセルロースブレンド繊維は、混合比 1:1 および 2:1 においてセルロース繊維より高いヤング率と破断強度を示すことが見出された。これはポリロタキサン単体としてのみではなく、添加剤として用いることに対する有効性を示している。

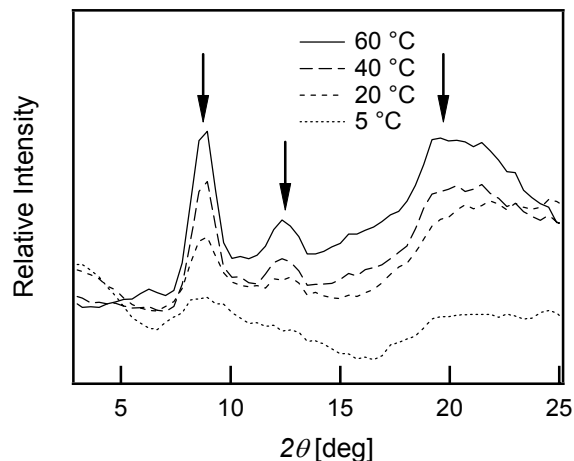


Fig. 5 9.1wt% MePR 水溶液の広角 X 線散乱.

参考文献

- [1] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **364**, 516 (1993).
- [2] T. Shimomura, T. Akai, T. Abe, K. Ito, *J. Chem. Phys.* **116**, 1753, (2002).
- [3] J. Araki, C. Zhao, K. Ito, *Macromolecules* **38**, 7524 (2005).
- [4] A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **23**, 2821 (1990).
- [5] Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **13**, 485 (2000).
- [6] De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (1979).