

論文内容の要旨

論文題目 固体ポリロタキサンの構造とダイナミクス

氏名 猪野又 葵

本研究では、ポリロタキサン構造を有する環動高分子材料について、その固体状態での基礎物性を評価し、固体材料としての応用につながる知見を得ることを目的とした。

ポリロタキサン(polyrotaxane, PR)は、複数の環状分子が線状高分子を包接し、その線状分子の両末端が嵩高い置換基でキャッピングされた構造を持つ、超分子の一種である。ポリロタキサンの中でも特に、グルコース6単位からなる環状オリゴ糖alpha-シクロデキストリン (alpha-cyclodextrin, alpha-CD) と線状高分子ポリエチレングリコール(polyethylene glycol, PEG) からなるものは、その合成の容易性や生体親和性などが注目されており研究例が多い。最近では、PRのalpha-CDに化学修飾を施した多様なPR誘導体が合成されており、溶媒への溶解性などが化学修飾により大きく変化することが見出されている。また、ポリロタキサンの幾何学的特徴などを利用したマテリアルへの応用も盛んに行われている。溶液系や溶媒を含むゲルを対象とした、これまでの代表的な研究例に加え、最近ではキャストフィルムや繊維など、溶媒を含まない固体系にも注目が集まり、その幾何学的な特徴を生かした特異な力学特性などが期待されている。その一方で、溶液中におけるポリロタキサンの構造やダイナミクスについての研究がこれまでにも多くなされてきたのに対し、固体状態での研究は例がない。本研究では、様々な種類のポリロタキサンについて、固体状態での構造及びダイナミクスを初めて明らかにした。

本研究ではまず、alpha-CD 及び PEG からなる PR と、その数種類の誘導体について、固体状態での基本的な物性、すなわち構造及び熱物性・ダイナミクスを研究し、比較・検討を行った。実験には未修飾 PR、ヒドロキシプロピル化 PR (HyPR)、メチル化 PR (MePR)、アセチル化 PR (AcPR)、及びアセチル化 HyPR (AcHyPR) の計 5 種類の試料を用いた。

X線構造解析の結果、PRでは、CDが水素結合によりパッキングし主鎖に沿って並ぶことで、結晶性の筒型構造を形成することが分かった。PR誘導体では、CDのパッキングによる結晶性が、PRと比較して大きく低下したが、置換基の種類や密度により、パッキングの程度に差異が見られた。一例として、サイズの小さいメチル基がCD上に対称に付加したMePRは比較的結晶性が高いのに対し、ある程度のサイズを持つヒドロキシプロピル基によって、全水酸基の1/3程度が置換されたHyPRは、非晶性であるという違いが見出された。HyPRでは、化学修飾により水酸基が減少することで、CD間の相互作用が弱まり、かつ置換基が立体障害となってCDの密な配置が困難になっていると考えられる。また、PEG単独の場合の結晶構造に由来する散乱は、PR及びPR誘導体のいずれの試料においても見られなかった。CDに包接されていない部分のPEGはアモルファス状態をとっていると考えられる。CDの筒型構造の結晶性の程度は、PR及びPR誘導体の熱物性に大きく影響しているということも明らかとなった。結晶性の高いPRは熱的転移を示さず、CDの分解温度以下の温度ではCDのパッキングによる結晶状態が保たれていることがDSC測定から見出された。一方で、PR誘導体は高い割合で非晶部分を有しており、そのガラス転移様の挙動が、全ての誘導体試料に共通して50℃付近に観測された。

また、粘弾性測定及び誘電緩和測定を用いて、広い周波数域・温度域におけるPR及びPR誘導体のダイナミクスを評価することに成功した。粘弾性測定は高温域・低周波域のダイナミクス測定に特に適しており、高分子の主分散など運動サイズの大きいモードの観測に有用である。誘電緩和測定は、電気双極子モーメントの配向が関与した分子運動を観測するものであり、広帯域の測定が可能である。また、多数の、あるいは強い電気双極子モーメントが関与したモードであれば、低温域・高周波域の運動サイズの小さいモードも敏感に観測される。CDが分子の回転対称軸方向に強い電気双極子を持つという点からも、PR及び誘導体の誘電特性は興味深い。

粘弾性測定では、PR及び比較的結晶性の高いPR誘導体は、有意な力学緩和を示さなかった。一方で非晶性の試料においては、通常の高分子の主分散に相当するような緩和挙動が見られた。これは数個のPEGセグメントと複数個のCDの協同的なマイクロブラウン運動であると考えられる。このモードは、PEG単独の場合の非晶部のマイクロブラウン運動と比較して、著しく高温域に発現した。このことから、PR誘導体内では、CDによる幾何学的拘束のために、PEGのマイクロブラウン運動の時間スケール・温度スケールが著しく変化するということが明らかとなった。また、このモードはDSCで観測されたガラス転移と関係していると考えられるが、PR誘導体の中でも結晶性の高いものにおいては、分子運動が若干抑制され、この転移が力学緩和として発現しなかったものと考えられる。以上の結果から、固体状態のPR及びPR誘導体内のCD間相互作用が、置換基の種類や密度に応じて異なっており、それに伴ってPR及びPR誘導体の構造及び分子運動が大きく変化するということが明らかとなった。

誘電緩和測定においては、置換基の種類や数に関わらず共通して、力学緩和と比較して低温域で1つの緩和のモードが観測された。PEG単独の場合にも同様の温度域で1つのモードが観測され、これはPEGセグメント内の局所的な回転・屈曲運動による局所モード緩和であると考えられる。PR及びPR誘導体においても同様の局所運動が起きているものと考えられるが、PR及びPR誘導体で観測された緩和強度は、PEGの場合と比較すると著しく高いものであった。したがって、PR及びPR誘導体における緩和は、PEGの局所運動にCDが追随し、緩和強度が増大したものであ

ると考えられる。以上のように、CDの存在がPR及びPR誘導体の誘電特性に大きく寄与していることが見出された。

本研究ではさらに、ポリロタキサン (PR) への置換基導入によるPR誘導体の構築という概念を拡張し、液晶性置換基を付加することで、PR誘導体の性質と高分子液晶の性質を併せ持った液晶性PRを作製し、その構造と熱的挙動及びダイナミクスの評価を行った。

液晶分子として、研究例の非常に多いシアノビフェニル (cyanobiphenyl, CB) を用いた。CD上の水酸基との酸クロライド反応により、CB側鎖のPRへの導入を試み、新規液晶性PR (CB5PR) の合成に成功した。CB5PRは、CBの光学的異方性とその配向に由来する複屈折を示した。また、温度により配向構造が変化することによる液晶相-等方相転移を120~130 °Cの温度域において示した。すなわち、一般的な側鎖型高分子液晶と同様の挙動を示した。X線散乱の結果から、液晶相の種類はネマチック相であると考えられる。また、CB5PRはHyPRなどのPR誘導体と同様の温度域でガラス転移様の挙動も示した。

CB5PRの粘弾性測定では、PR誘導体と共通の運動モードが見られた。すなわち、CB5PRの主鎖を構成する PEGとCDの協動的な運動による力学緩和が観測された。緩和挙動の温度依存性は、他のPR誘導体の力学緩和や、通常の高分子の主分散とはわずかに異なっていた。CB5PRの粘弾性には、CD及びPEGからなる主鎖のみでなく、液晶の粘弾性も影響する。また、配向する液晶分子の存在のために、主鎖の運動サイズに若干の制限が加わり、自由体積モデルが十分に成立していないものと考えられる。

CB5PRの誘電緩和測定においては、PR及びPR誘導体で見られる PEGとCDの局所モード緩和に加え、もう1つのモードが高温域で観測された。このモードでは、温度の上昇に伴い、緩和時間シフトの減少及び緩和強度の増加が見られた。特に、液晶相から等方相への転移を境に、アレニウス式の活性化エネルギーが著しく減少した。こうした挙動は従来の高分子液晶でも見られるものであり、このモードは側鎖の回転・配向に由来すると考察される。

以上のように、本研究で合成した液晶性PRは、PR誘導体としての性質に加え、高分子液晶としての性質を有する物質であるということが明らかとなった。液晶部分とCDの間にスペーサー分子が存在することで、液晶分子間相互作用とCD間相互作用はある程度の独立性を保ち、各分子は高い運動性を持つことが可能である。

本研究ではまた、PRの環状分子間を線状高分子PPGにより架橋した2種類のマクロ架橋エラストマーについて、その力学特性と構造の関係を調べた。

アセチル化PR誘導体を用いたエラストマーでは、PPGとの間に相分離構造が形成された。各ドメインが異なるガラス転移点を持ち、ガラス状態のドメインが応力を支えることで、応力-伸長曲線に大きな履歴が生じた。また、この試料は10倍以上の高い延伸率を示し、変形状態から力を取り除くと長時間を経て系のサイズや相分離構造が元に戻ることが明らかとなった。これはガラス状態のPR誘導体中における、CDのスライディングを示唆する結果である。

ポリカプロラクトン (PCL) 化PR誘導体を用いた系では、系全体の相溶性が高く、PR誘導体のガラス転移温度が大きく低下した。相分離構造は観測されず、応力-伸長曲線が履歴を持たないことから、室温でほぼ均一なゴム状態をとっていることが明らかとなった。

以上のように本研究では、PR 及びその誘導体が、溶液中においてのみでなく固体状態においても、分子設計に応じて異なる物性を示すことが見出された。PR の物性は、環状分子間の相互作用

に大きく影響を受けており、軸高分子単独の場合とは大きく異なる高次構造や熱物性を示すことが明らかとなった。また、軸高分子のダイナミクスは環状分子により大きく抑制され、単独の場合と比較して大きく高温域・長時間域へ変化することが見出された。さらに、PR 誘導体の分子設計の概念を、高分子液晶や、架橋系に拡張することに成功した。

本研究を契機として、固体高分子及びポリロタキサン・環動高分子材料の基礎、応用両面における研究がさらに発展することを期待する。