

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 1日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750199

研究課題名（和文） スライディング・グラフト・コポリマーのダイナミクス

研究課題名（英文） Dynamics of Sliding Graft Copolymer

研究代表者

酒井 康博（SAKAI YASUHIRO）

東京大学 大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：30401235

研究成果の概要（和文）：

スライディング・グラフト・コポリマー（SGC）は、側鎖の結合点が可動であるという、従来にはない構造を有した新しいタイプの楕型高分子である。SGCはネックレス状の超分子構造体であるポリロタキサンに対し、その環状分子上に側鎖を結合させた誘導体として得られる。本研究ではSGCを実際に合成し、その固体の構造とダイナミクスをX線散乱法や粘弾性解析により系統的に調べ、このような新奇な構造がもたらす特徴的な構造や物性に関する新たな知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

Sliding graft copolymer (SGC) is a new type of graft copolymer whose grafting points can move along the backbone chain. SGC is obtained as a derivative of polyrotaxane, a necklace-like supramolecular structure. SGC is expected to exhibit unique structure and physical properties due to the mobility of the grafting points. In this study, a series of SGCs were synthesized, and the structure and dynamics of SGCs in solid state were systematically investigated by X-ray scattering and viscoelastic measurement.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性

1. 研究開始当初の背景

ポリロタキサン（PR）は1990年代初頭大阪大の原田らによって初めて報告された、ネックレス状の超分子集合体である。複数の環状分子が1本の線状高分子に貫かれ、高分子の末端は環状分子が抜けられないようにかさ高い分子でキャッピングされた構造をして

おり、環状分子は軸高分子の上を自由にスライド、回転することが可能である。最近、そのユニークな構造と物性が次々に明らかとなっており、基礎と応用の両面から幅広く研究されている。PRの軸高分子と環状分子との組み合わせとして代表的なものは、ポリエチレングリコール（PEG）と、環状オリ

ゴ糖である α -シクロデキストリン (α -CD) との組み合わせである。 α -CD は 1 個の分子に 18 個の OH 基を有するため、非常に多様な化学修飾を容易に施すことができる。それゆえ、修飾する官能基の種類を変えることにより、溶媒への溶解性や温度応答性などの物性を様々にコントロールすることが可能である。

我々は最近、PR の誘導體として高分子を環状分子に結合させたものの合成に成功し、これをスライディング・グラフト・コポリマー (SGC) と名付けた (図 1)。SGC は、単なるこれまでの PR 誘導體であるのみにとどまらず、グラフト鎖の結合点が主鎖に沿ってスライドあるいは回転可能なグラフトコポリマーととらえることができる。高分子の形状は、最も一般的な線状高分子を初めとして、楕型、星型、樹状高分子など、様々なものがこれまでに知られているが、SGC は分子内にスライディング・回転の自由度を有し、立体配置を自在に変化させることが可能な、全く新しいタイプの分岐高分子である。このように SGC は分子内に移動の自由度を有するため、流動場、電場、光、温度などの各種外部刺激に対して、従来の高分子には見られなかったようなユニークな応答を示すと期待されている。

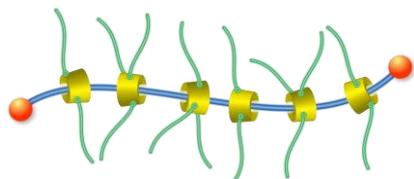


図 1 : SGC の模式図

2. 研究の目的

本研究では、外場、特に応力や流動など力学的な外部刺激に対する SGC のダイナミカルな応答に焦点を当て、物性探索研究を行う。それにより、グラフト鎖の可動性が SGC の物性にどのように、どの程度寄与するかを明らかにする。

3. 研究の方法

試料の調製

まず、側鎖の長さや密度が制御された SGC を合成した。PR にグラフトする側鎖の種類としては、構造が単純でホモポリマーとしての物性がよく知られているポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリスチレン (PS)、あるいは主鎖と同種の高分子である PEG、およびより単純なアルキル鎖を検討した。

グラフト方法としては、原子移動ラジカル重合法 (ATRP 法) により PR の環状分子からモノマーを重合する方法を第一に検討した。ATRP 法はリビングラジカル重合の一つ

で、リビング重合であるため高分子量かつ分子量分布の狭い高分子が得られるという特徴がある。手順としては、まず PR にあらかじめ重合開始点を導入しておき、そこからモノマーを重合することによりグラフト鎖を伸ばしていく (grafting-from) という方法で行われる。重合開始点の導入量をコントロールすることにより、側鎖の密度 (1 個の CD 分子に結合している側鎖の数) をコントロールできる。また、重合時の仕込みモノマー量や重合反応時間を変えることで、様々な長さのグラフト鎖を有する SGC が得られる。

このようにして側鎖数および長さを系統的に変化させた SGC を数種類合成することを試みたが、実際に行ってみると反応は設計通りに進みにくく、物性評価に十分な量の試料を合成することは困難であった。原因としては、ATRP 法による重合は禁水条件下で反応が進むのに対し、開始物質である PR (ヒドロキシプロピル化 PR) は非常に吸湿性が高いこと、および、反応が進むと試料の分子量が増加し、それにより系の粘度が劇的に増大するため、それ以上反応が進みにくなる点などが考えられる。

これに代わる方法として、側鎖としてアルキル基を導入した SGC を合成した。これらの特徴は、側鎖長が完全に均一であること、および側鎖長を炭素原子数個単位で厳密に制御することが可能なことである。アルキル側鎖の炭素数 n は 4 から 18 まで、系統的に変化させた (C_n -g-PR)。また、C18 側鎖を持つ SGC については、側鎖中央に二重結合を有するもの (C18:1-g-PR) も合成した。末端を酸クロライド化したアルキル分子が市販されており、これらを用いて PR にグラフトした。

SGC の構造解析・物性評価

合成した SGC 固体の熱物性を示差走査型熱量測定 (DSC) により調べた。また、結晶性などの固体の構造を小角・広角 X 線散乱測定により解析した。溶媒を含まない固体状態での SGC の分子運動性、特に環状分子の主鎖上のスライディングや SGC 分子全体のダイナミクスを調べるため、SGC を固体ペレット状に成形し、温度を変化させながら圧縮粘弾性測定を行った。物質の動的粘弾性は分子運動すなわちダイナミクスを反映しており、系の温度および観測の時間スケール (周波数) に大きく依存する。得られた粘弾性スペクトルから緩和モードの解析を行った。

4. 研究成果

アルキル側鎖を有する SGC の DSC 測定の結果では、C18 側鎖を有する SGC (C18-g-PR) のみ側鎖の融解が見られ、他については特に目立った熱的転移は見られなかった。すなわち、C18-g-PR のみ、側鎖が結晶性であること

を示唆している。

SGCの構造

環状分子として用いた α -CD、軸高分子PEG ($M_w = 35,000$)、未修飾PR、およびアルキル鎖修飾PRのX線散乱プロファイルを図2に示す。横軸は散乱ベクトルの大きさ q (\AA^{-1})であり、X線の波長 λ および散乱角 2θ と $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ の関係 (Braggの式) で結ばれる。

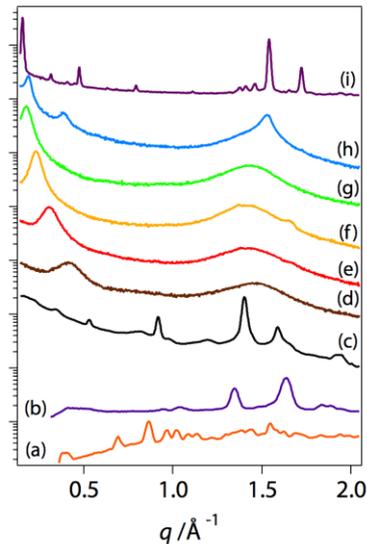


図2：各試料の広角X線散乱プロファイル：(a) α -CD, (b) PEG, (c) 未修飾PR, (d) C4-g-PR, (e) C8-g-PR, (f) C12-g-PR, (g) C18:1-g-PR, (h) C18-g-PR, (i) ステアリン酸

α -CD および PEG の散乱プロファイルには複数のピークが見られる。これらはそれぞれ、 α -CD のかご型結晶構造、PEG の結晶構造に由来する。PR の散乱プロファイルは、 α -CD および PEG とはそれぞれ大きく異なっており、PR 内の α -CD および PEG は単体の場合と比べて異なる結晶構造をとっていることを示している。これまでの先行研究より、PR 中の α -CD は、外側に有する-OH 基の水素結合により図 3a のような筒型のパッキング構造を形成することが知られている。

アルキル鎖修飾PRでは、未修飾PRの散乱プロファイルのような筒型構造に対応するピークは見られず、したがってPR中のCDは結晶構造を形成していないことがわかる。修飾したアルキル鎖による立体障害や修飾基の位置の非対称性のため、 α -CD上の-OH基間の水素結合が著しく阻害されているためと考えられる。また、 $0.2\text{--}0.4 \text{\AA}^{-1}$ にブロードなピークが見られる。このピークは側鎖長に従って系統的に変化しているため、側鎖の長さに関する周期構造によるピークであることを示唆している。このピークに対応する相関距離 $2\pi/q$ は $15.0\text{--}35.8 \text{\AA}$ で、 α -CDの

外径 (14.5\AA) とアルキル鎖1本分の長さ (C4: 5.0\AA ~C18: 22.6\AA) の和とほぼ同程度である。この結果から予想される、非晶性側鎖を有するSGC固体の構造の模式図を図3bに示す。CDは結晶を形成せず、PR主鎖上をランダムに分布している。また、PR主鎖間の距離は非晶性の側鎖の長さ程度の間隔を持って分布しており、隣接するPRの側鎖同士はランダムに入り組んでいると考えられる。

C18-g-PR (図2h)では、他のもの(図2d-g)で見られたハローに加えて、ステアリン酸結晶(図2i)の最大ピークとほぼ同じ位置 (1.52\AA^{-1}) に小さなピークが現れており、側鎖が一部結晶化していることを示唆している。また、 $q = 0.20 \text{\AA}^{-1}$ のピークは、PR主鎖間の距離が α -CDの外径とC18鎖1本分の長さに相当することを示す。さらに、 $q = 0.38 \text{\AA}^{-1}$ に他には見られないピークが現れているが、これに対応する相関距離は 16.4\AA であり、CDの筒型構造における001の相関距離と等しい。すなわち、PRの分子内でCDが軸方向にスタックしている。これは、側鎖の結晶化に誘起されてCDが軸上をスライドし、パッキング構造を形成したと考えられる。これらの結果から、固体状態のC18-g-PRは図3cのような構造をとっていると考えられる。

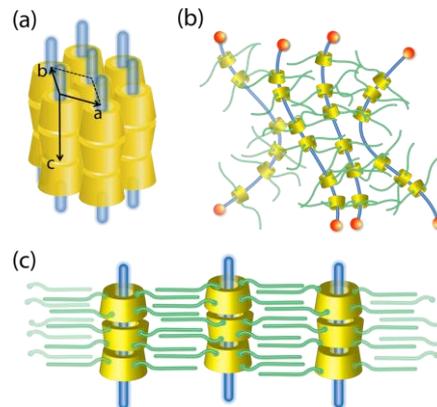


図3：(a) PRにおけるCDの筒型パッキング構造, (b) 非結晶性側鎖を有するPRの構造, (c) 結晶性側鎖(C18)を有するPRの構造

SGCのダイナミクス

アルキル側鎖を有するPR (C8-g-PR) についての粘弾性測定結果を図4に示す。低温・高周波域では、 $E'(\omega)$ の値は $10^7\text{--}10^8 \text{ Pa}$ 程度であり、過去に報告された他の修飾PRとほぼ同程度である。高温・低周波側に進むにしたがって E' の値は急激に小さくなり、弾性率はポリマーメルトと同程度の値にまで減少する。また、C4-g-PR、C8-g-PR、C12-g-PRでは E' と E'' が互いに交差している様子が見られており、加熱により終端流動域へと転移していることがわかる。アルキル鎖により水素結

合が阻害されるため CD 同士が結晶化せず、したがって、加熱すると PR は熔融状態まで到達する。

スペクトルには $E''(\omega)$ にブロードなピークが見られ、アルキル鎖修飾 PR が緩和挙動を示すことがわかる。このような緩和は過去にヒドロキシプロピル基修飾 PR でも同様に観察されており、複数のセグメントのマイクロブラウン運動に起因すると考えられている。 E'' の主ピーク ($\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$) に加えて、C8-g-PR と C12-g-PR では $10^{-3} \text{ rad s}^{-1}$ 周辺に小さなピークが見られ、これは別の運動モードの存在を示唆している。現時点では、この運動モードは PEG 主鎖上での CD のスライディングによるものであると推測している。これまでに、CD の主鎖上でのスライディングを検出しようとする試みはいくつか行われており、DOSY NMR 法による測定から、PR を構成している PEG と CD の自己拡散係数はほぼ同程度であると報告されている。また、ナノ秒オーダーの運動を観測できる中性子スピンエコー法でも、CD の運動と PEG の運動は分離して観測されず、したがってスライディングはこれよりはずっと遅い運動であることがわかっている。この緩和モードの原因を特定するためには、PR 溶液あるいは熔融体の流動特性を調べるなど、さらなる検討が必要である。

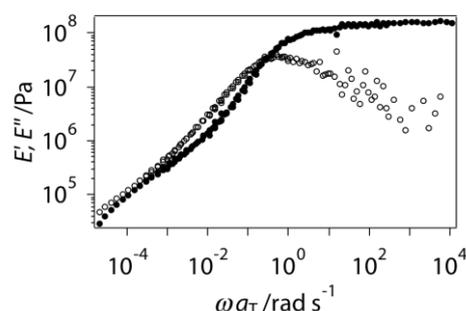


図 4 : アルキル鎖修飾 PR (C8-g-PR) の貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' のマスターカーブ

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 酒井康博, 伊藤耕三「シクロデキストリンを用いた環動高分子材料の構造・物性と応用」オレオサイエンス, Vol. 13, No. 3, 111-116 (2013). 査読無・依頼原稿
- ② Yasuhiro Sakai, Ryojiro Gomi, Kazuaki Kato, Hideaki Yokoyama, and Kohzo Ito, "Structure and Dynamics of Polyrotaxane-based Sliding Graft Copolymers with Alkyl Side Chains", *Soft Matter* **9**, 1895 (2013). 査読有

DOI: 10.1039/c2sm27047a

- ③ Yasuhiro Sakai, Kentaro Ueda, Naoya Katsuyama, Koji Shimizu, Shunya Sato, Jun Kuroiwa, Jun Araki, Akira Teramoto, Koji Abe, Hideaki Yokoyama and Kohzo Ito, "Fabrication and Structural Analysis of Polyrotaxane fibers and films", *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 284108 (2011). 査読有
DOI: 10.1088/0953-8984/23/28/284108
- ④ Aoi Inomata, Masatoshi Kidowaki, Yasuhiro Sakai, Hideaki Yokoyama and Kohzo Ito, "Orientational motions in mesogenic polyrotaxane and local mode relaxations of polymer segments in solid state polyrotaxane", *Soft Matter* **7**, 922 (2011). 査読有
DOI: 10.1039/C0SM00930J
- ⑤ Aoi Inomata, Yasuhiro Sakai, et al., "Crystallinity and Cooperative Motions of Cyclic Molecules in Partially Threaded Solid-State Polyrotaxanes", *Macromolecules*, **43**(10), 4660 (2010). 査読有
DOI: 10.1021/ma100259t

[学会発表] (計 53 件)

- ① 酒井 康博, 「環動ゲル・エラストマーの物性と応用」(招待講演), 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29 日, 国立京都国際会館 (京都府)
- ② 酒井 康博, 「アルキル側鎖を有するスライディング・グラフトコポリマーの構造と力学特性」, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学 (愛知県)
- ③ Yasuhiro Sakai, "Structure and Dynamics of Sliding Graft Copolymers Having Alkyl Side Chains", The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12), Nov. 17, 2011, Jeju, South Korea.
- ④ 酒井 康博, 「環動ゲル・エラストマーの最近の展開」, 繊維学会 第 1 回若手研究委員会 (招待講演), 2011 年 8 月 1 日, 花王株式会社 すみだ事業場 (東京都)
- ⑤ Yasuhiro Sakai, "Polyrotaxane elastomer with macro-crosslinker", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Dec. 17, 2010, Honolulu, USA.
- ⑥ Yasuhiro Sakai, "Molecular Fluctuations in Mesogenic Polyrotaxanes", 5th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR-5), Aug. 6, 2010, Sapporo, Japan.

他、47 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 康博 (SAKAI YASUHIRO)

東京大学 大学院新領域創成科学研究科・
助教

研究者番号：30401235