

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10日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22750099

研究課題名（和文） シリコーン骨格ポリロタキサンにより環動性を有する有機-無機ハイブリッド材料の創製

研究課題名（英文） Slidable Organic-Inorganic Hybrid Material based on Polyrotaxanes that have silicone as the backbones

研究代表者

加藤 和明 (KATO KAZUAKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任助教

研究者番号： 80570069

研究成果の概要（和文）：有機成分と無機成分の相対的位置変化が可能な革新的な有機-無機ハイブリッド材料の創成を目指し、前駆体であるポリロタキサン溶液の構造解析を行い、一分子内での各成分の分布を明らかにした。この凝集形成に及ぼす末端封鎖基の効果を調べるため、ポリロタキサンの新規合成法を開発した。合成法開発の結果得られた新規ポリロタキサンを架橋した環動材料の粘弾性測定より、各成分の相対位置変化に相当するダイナミクスを初めて捉え、環動材料の弾性の起源に関する新たな知見を得た。

研究成果の概要（英文）：To create an innovative organic-inorganic hybrid materials in which the relative position of each component is variable, detailed structural analyses on the precursor polyrotaxane was carried out in solution. As a result, we revealed that the solventphilic cyclic components dispersed on the solventphobic axis polymer to cover the solventphobic core with the solventphilic rings, like an amphiphilic random copolymer. In addition, we developed a versatile synthesis of polyrotaxane to clarify the effect of the end groups on the micelle formation and to simplify the synthesis. The synthetic breakthrough led to the finding of a novel viscoelastic relaxation of slide-ring materials. A systematic measurement of the relaxation on various slide-ring materials with different axis polymers revealed the dynamics of the sliding of partial chains through the cross-links. The observed dynamics corresponds to that of the variation of the relative position of each component of slide-ring materials. Furthermore, the detailed analysis of the equilibrium elasticity provided us a novel concept of the elasticity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学・高分子化学

キーワード：ポリロタキサン、環動性、有機・無機複合材料、ミセル、環動ゲル、スライディング転移、エントロピー、粘弾性緩和

1. 研究開始当初の背景

ゴムやゲルを構成する高分子ネットワークは、高分子鎖を化学的あるいは物理的な相互作用によって架橋することによって得られるため、高分子鎖どうしが架橋点で結合している。これに対して、高分子鎖間がトポロジカルに結合している高分子ネットワーク（図1）が、2001年に初めて合成された。高分子鎖は架橋点でトポロジカルな拘束を受けるものの、高分子鎖間は結合していないため、架橋点でスライドすることができ、環動高分子材料と呼ばれている。

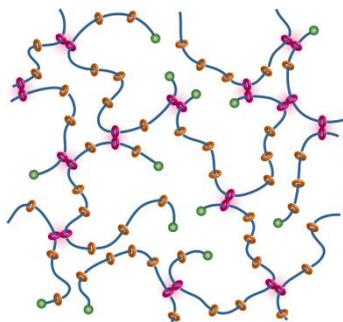


図1 環動高分子材料の架橋構造

環動高分子材料の合成は、直鎖状高分子と環状分子から成るポリロタキサソと呼ばれるネックレス状の超分子構造体を原料にして、隣接ポリロタキサソの環状分子どうしを結合して架橋することで得られるが、初めはポリエチレングリコール（PEG）骨格のポリロタキサソから調製された。このPEG骨格のポリロタキサソは1992年に初めて合成されて以来様々な改良が加えられた結果、2001年にはその合成法はほぼ確立されていた。そのため、2001年の環動高分子材料誕生以来、このPEG骨格ポリロタキサソを架橋した環動高分子材料を用いて、様々な研究がおこなわれてきた。その結果、環動高分子材料では、そのミクロな架橋点の運動性がマクロな物性（応力や張力の分散、伸長性と膨潤性）に劇的かつ直接的に影響することが明らかとなり、高分子科学における新分野としての注目を国内外から浴びるとともに、その画期的な物性を利用した材料が間もなく商品化されるほどに応用も進んでいた。

一方、環動高分子材料の性質は、その架橋点構造のみでなく、主鎖骨格ポリマーの性質や主鎖と環状分子の相互作用なども大きく寄与すると考えられる。そのため、様々な主鎖骨格ポリマーからポリロタキサソを合成して架橋する技術は、環動高分子材料の応用と学術的な発展に不可欠であった。しかし、ポリロタキサソの合成には、環状分子と主鎖高分子の自己組織化による包接錯体の形成と、脱包接反応を伴う末端封鎖反応が必要であるため、主鎖骨格ポリマーに応じて合成法をカスタマイズしなくてはならない。例えば

シリコーンは、PEGより太いためPEGを包接する α -シクロデキストリンとは包接錯体を形成せず、より空孔が大きい γ -シクロデキストリンに包接される。そのため、末端封鎖はPEGの場合よりも大きな分子で行わなくてはならない。さらに、シリコーンはPEGと違って疎水性なため、 α -シクロデキストリンの良溶媒である水中に溶解させて包接することができない。つまり、PEGで確立された合成法を、他の骨格ポリマーを持つポリロタキサソの合成には使えないのである。

2009年、私はシリコーンと γ -シクロデキストリンから成るポリロタキサソの合成法を確立し、その架橋体である環動ゲルの合成に初めて成功した。私はシリコーン骨格のポリロタキサソが新規な「有機-無機ハイブリッド素子」であることに着目し、その素子の自己組織化等を用いて全く新しい有機-無機ハイブリッド材料が創製可能であるとの着想に至った。有機-無機ハイブリッド材料では、互いに性質が著しく異なる有機成分と無機成分をマクロに相分離することなく均一に分散させることが最も重要であり、例えば、シリコーンに重合部位を導入し親水性有機モノマーと混合して重合することによって、シリコーンのガス透過性と有機高分子の親水性を併せ持つ「高酸素透過性ソフトコンタクトレンズ」の材料となる。従来どの方法においても、各成分どうしを結合させたり絡ませたりすることで、マクロな相分離を回避していた。これに対してシリコーン骨格のポリロタキサソは、各成分間に強い相互作用はないが互いにトポロジカルに結合しているため、環状分子（有機成分）のスライドという分子内での運動性を持ちながらも各成分がマクロに相分離することがない。さらに、得られる有機-無機ハイブリッド材料は環動性のため有機成分と無機成分の相対的な位置が変化する特性を有する。

また、その後の研究で、そのポリロタキサソがシリコーンの貧溶媒に溶解し、サブミクロンサイズの安定な凝集体を形成していることが準弾性光散乱の結果から示唆された。不溶であるシリコーンを凝集体内部に取り込んで表面に環状オリゴ糖が露出したミセルまたはベシクル構造を自己組織的に形成していると推測された。通常ミセルやベシクルは親水部と疎水部から成る両親媒性分子が形成するが、親水部と疎水部の間に化学結合がないこのポリロタキサソが形成する構造体は、環状オリゴ糖がシリコーン鎖に沿ってスライドできるため構造体全体が大きな内部運動モードを持つことになる。このように環動性に由来する運動自由度を持った有機-無機ハイブリッド構造体のダイナミクスや刺激応答挙動は学術的に興味深いと同時に、その構造体を用いた有機-無機ハイブ

リッド材料への応用も期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、シリコン骨格ポリロタキサン（SiPR）の環動性を用いて様々な構造体を自己組織化によって形成させ、その詳細な構造解析と構造内部での各成分の運動性や刺激応答性に焦点を当てて集中的に研究することにより、環動性を有する新規な有機-無機ハイブリッド材料の創製と、有機-無機ハイブリッド素子としてのポリロタキサンの拡張性や特異性を示すことを目指して研究を始めた。

3. 研究の方法

有機成分と無機成分の相対的な位置が変化しうる革新的な有機-無機ハイブリッド環動材料は、主鎖ポリマーにポリジメチルシロキサン（PDMS）、環状分子に γ -シクロデキストリン（ γ -CD）を有するポリロタキサン（SiPR）を架橋することで得られる。そのため、前駆体である SiPR の溶液中での振る舞い、特に環状分子の主鎖ポリマー上での分布や各成分の運動性を調査することは、架橋後に得られる材料の特性を予測あるいは制御する上で最も重要である。そこで、まずは詳細にその構造解析を行った。また、SiPR は特殊な方法で合成され、末端封鎖基であるトリチルアミン誘導体は SiPR の凝集を起しやすいため、これらの問題を解決するための新たな合成法についても同時に検討を行った。さらに、これらの研究の過程で見つかった粘弾性緩和についても研究することで、環動高分子材料における環動性のダイナミクスや弾性の起源についての知見を得た。

4. 研究成果

(1) SiPR の階層的な凝集構造形成の観測

SiPR は水溶性の γ -CD と疎水性の PDMS がトポロジカルに結合しており、各成分に共通する良溶媒はないが、塩化リチウムを含む *N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）にのみ溶解することがわかっていた。この溶媒は γ -CD にとっては良溶媒であるが PDMS にとっては貧溶媒である。SiPR 溶液の準弾性光散乱を様々な濃度条件下で測定した結果、0.005~1% という非常に広い濃度範囲で安定に存在する凝集体の存在が明らかとなった（図 2）。さらに角度依存性を測定して得られる時定数と散乱ベクトルとの関係から拡散係数を求め、アインシュタイン・ストークスの式より流体力学的半径を求めたところ、約 100 nm であった。さらに塩化リチウム濃度依存性を測定したところ、塩化リチウムの濃度が低下するにしたがって、より大きな凝集構造の形成が起こり、SiPR が不溶化することが明らかとなった。このことから、塩化リチウ

ムによる凝集構造の安定化が示唆された。また、この溶液を基板上にキャストした状態の走査型電子顕微鏡観察から、直径が 100~500nm の球状の凝集体が観測された。

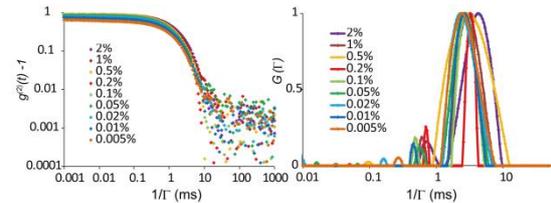


図 2 SiPR 溶液の準弾性光散乱による散乱強度の自己相関関数(左)とその Contin 解析によって得られた時定数の分布関数(右)の濃度依存性。

次に、SiPR の重水素化 DMF/LiCl 溶液の小角中性子散乱を行うことで、より詳細な構造解析を行った。得られた散乱強度の q 依存性について、単一サイズの球体を仮定してフィッティングを行ったところ、high q 側のデータを正確に記述でき、半径が約 20 nm と見積もられた（図 3a）。一方 low q 側では、散乱強度が大きく立ち上がっていることから、さらに大きな凝集体が共存していることが明らかとなった。そこで、基板上に溶液をキャストして、乾燥状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、直径 20 nm の球状の凝集体が、さらに凝集体間で凝集することで 200 nm 程度の球状構造を形成していることが明らかとなった（図 3b）。なお、この球状凝集体に中空構造は観測されなかった。この 20 nm の球状構造は、小角中性子散乱で観測された構造と一致し、これがさらに凝集した 200 nm の球状構造は、準弾性光散乱等で得られた結果と一致する。この階層的な凝集構造の形成は、両親媒性のテレケリック高分子やランダムコポリマーによく見られる構造形成と非常に似ている。

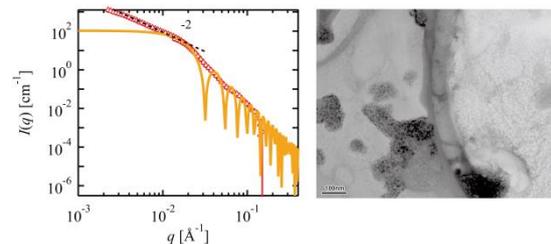


図 3 SiPR 溶液の(a)小角中性子散乱による散乱プロファイルと(b)透過型電子顕微鏡像。

以上の実験結果と、両親媒性ランダムコポリマー等とのアナロジーから考察すると、SiPR は疎媒性の骨格ポリマーである PDMS をコアとし、新媒性である γ -CD がその表面を覆った逆フラワーミセル型の構造であると考えられる（図 4）。SiPR の充填率（PDMS 上を γ -CD が完全に覆い尽くした状態が 100%）は 7% と非常に低く、 γ -CD が PDMS

疎水コアを覆うためには、PDMS 上で凝集せずに分散する必要がある。つまり、疎水性 PDMS をところどころ親水性の γ -CD が覆った、ランダムコポリマー状態であるとみなすことができる。そのため、両親媒性ランダムコポリマーと同様の構造形成をしていると説明できる。したがって、 γ -CD の PDMS 骨格上での分散状態が変わることによって、ランダムコポリマー様の凝集構造から、ブロックコポリマー様の別の構造形成が起こると考えられる。これは、ポリロタキサン固有の環動性によって、動的なサブミクロン構造間の変換が可能であることを示唆している。

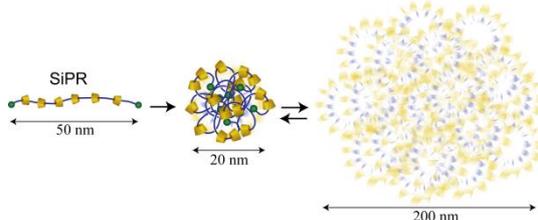


図 4 DMF/LiCl 溶液中での SiPR の階層的な凝集構造の形成。

(2) ポリロタキサンの汎用的合成法の開発

上記の構造解析によって SiPR は、階層的な凝集構造を形成していることが分かったが、高分子鎖末端の封鎖基は非常に凝集を起こしやすいトリチル誘導体であるため、SiPR の凝集形成に寄与している可能性がある。また、末端封鎖基の化学的安定性が低いことや、合成法が複雑であることは、有機-無機ハイブリッド環動材料の応用に大きな障害となる。そこで、末端封鎖剤を添加せずに、環状成分であるシクロデキストリンで末端封鎖する合成法を考案した(図 5)。この方法では、あらかじめ活性エステル化した骨格高分子から包接錯体を形成し、包接しなかった余剰のシクロデキストリンとのエステル交換によって末端封鎖をするため、包接錯体に塩基を加えるだけで末端封鎖できる。この合成法を用いることで、SiPR を非常に高効率で得ることができた。また、トリチル誘導体で末端封鎖した SiPR と同様の凝集構造が観測され、SiPR の凝集構造形成には、末端封鎖基はほとんど寄与していないことが明らかとなった。

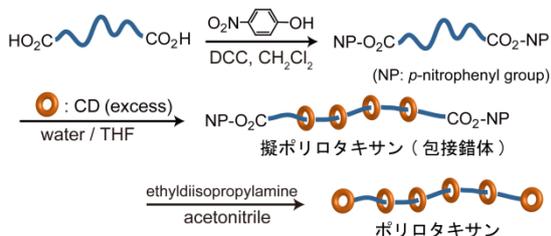


図 5 余剰 CD による軸末端のエステル交換によるポリロタキサンの新規合成スキーム。

さらに、全く同じ合成法を用いて、PEG と α -CD、PEG-PPG-PEG のトロボックコポリマーと β -CD、ポリブタジエンと γ -CD からなるそれぞれのポリロタキサンを高収率で得た。既存の合成法と異なり、環状分子の大きさに合わせて末端封鎖剤や反応条件をカスタマイズする必要がないため、この合成法によって多様な骨格を有するポリロタキサンの合成にブレークスルーを起こした。実際に、ポリブタジエンと γ -CD からなるポリロタキサンが合成されたのはこれが初めてで、次に述べるスライディング転移の発見につながった。

(3) 環動高分子材料における環動性のダイナミクスを反映した粘弾性緩和の観測

有機-無機ハイブリッド環動高分子材料において、各成分の相対的な位置変化のダイナミクスは、材料物性を支配する基本的な情報として重要である。前述したポリロタキサンの合成法開発の結果、ポリブタジエン骨格を有するポリロタキサンが初めて合成されたが、これを架橋して得られる環動高分子材料の粘弾性測定から、ゴム状態からさらに別の低弾性状態への粘弾性緩和が初めて観測された(図 6a,b)。フィッティングによって得られる高周波極限の弾性率の値を用いて、アフィン変形を仮定して架橋点間分子量 M_x を見積もり、緩和時間との関係をプロットしたところ、緩和時間が M_x の三乗に比例することが分かった(図 6c)。未架橋のからみ合い高分子液体でも同様の粘弾性緩和を示してレプテーションによって流動を起こすが、その緩和時間は理論的には分子量 M の三乗に比例する。環動高分子材料では M ではなく M_x の三乗に比例している。よって、絡み合い高分子とのアナロジーから、環動高分子材料では、部分鎖(隣接架橋点間の鎖)が架橋点を通してその長さ程度の拡散をすることで、高分子鎖全体の配向異方性が失われて応力

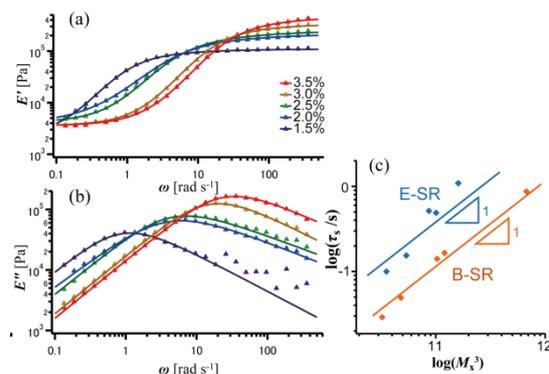


図 6 ポリブタジエン骨格環動ゲル(B-SR)の (a)貯蔵弾性率 E' と (b)損失弾性率 E'' の周波数分散(架橋剤濃度 1.5~3.5%)、(c)PEG 骨格環動ゲル(E-SR)と B-SR における緩和時間と架橋点間分子量 M_x の三乗の両対数プロット。

が緩和すると考察できる。つまり、観測された粘弾性緩和の緩和ダイナミクスは、まさにスライドのダイナミクスに相当すると考えられる。このスライドのダイナミクスとは、有機-無機ハイブリッド材料においては、各成分の相対的な位置変化のダイナミクスに相当し、この緩和現象について、さらに詳細を調べることは重要であると判断した。

そこで、この粘弾性緩和がポリブタジエン骨格材料固有のものではなく、環動高分子材料の特異な架橋構造に由来する普遍的な現象であることを確かめるために、他の骨格を持つポリロタキサンから環動ゲルを作製し、系統的な粘弾性測定を行った。その結果、骨格の分子構造が変化しても粘弾性緩和が観測され、その緩和時間も架橋点間分子量の三乗に比例することが確認された。ただし、骨格の分子構造によって、緩和時間に違いが見られた(図 6c)。これは、環状分子と骨格高分子との間の摩擦などによって、スライドの拡散係数が変化したためであると考えられることができる。つまり、この粘弾性緩和はスライドのダイナミクスを表しているため、環動高分子材料全般に見られる普遍的な現象であるが、そのダイナミクスは骨格の分子構造によって異なることが明らかとなった。

さらに、この粘弾性緩和からもう一つの重要な知見が得られた。緩和によって配向異方性を失うものの、絡み合い高分子液体とは異なり、平衡弾性率はゼロになっていない。環動高分子材料では、微小な変形を加えても高分子鎖が等方的であることは、小角 X 線散乱で示されていたが、等方的に緩和した高分子ネットワークが弾性を生じることを、ゴム弾性理論では説明できない。そこで、様々な部分鎖の数密度 ν を有する環動ゲルを作製し、その平衡弾性率 E_{eq} について調べたところ、 $E_{eq} \propto \nu^{0.2-0.3}$ の依存性が得られた(図 7)。この依存性は既存の高分子ネットワークの依存性である $E_{eq} \propto \nu^1$ に比べてかなり小さい。ゴム状の高分子ネットワークにおいて、その弾性の起源は高分子鎖のエントロピーであるが、この ν に対する弱い依存性は、環動高分子材料の弾性の起源は、高分子鎖のエントロピーでは説明できないことを意味している。

そこで、環状分子の配置エントロピーを起源とする弾性について考察した。つまり、架橋点間に挟まれた環状分子が、骨格高分子上でスライドできることによって配置のエントロピーが存在すると考えると、この環のエントロピーはスライドに伴う部分鎖の拡散を抑制する方向に働く。スライドによって高分子鎖の配向異方性が緩和するが、その代償として環の配置エントロピーは減少する。こうして、環動高分子材料の平衡状態での弾性の起源は、高分子鎖ではなく、環状分子のエントロピーであると考えられることで初めて、そ

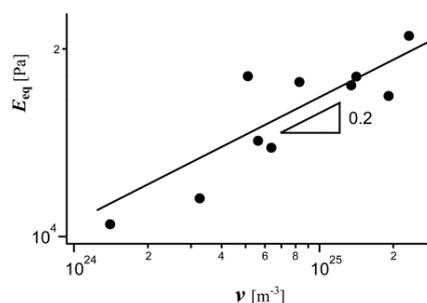


図7 環動ゲル(E-SR)の平衡弾性率 E_{eq} に対する、部分鎖の数密度 ν の依存性。

の弾性の起源について説明できることがわかった。

こうして環動高分子材料の粘弾性緩和の詳細を調べることで、各成分間の相対運動のダイナミクスを初めて捉えることに成功したとともに、平衡状態での弾性が既存の架橋材料と根本的に異なることが示唆され、環状成分由来のエントロピー弾性という新しい概念を生み出した。これらの新規物性と概念は、有機-無機ハイブリッド環動材料に限らず、環動高分子材料全体における革新的な材料設計指針を提供するものであると考えられる。

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6件)

- ① Kazuaki Kato, Takaaki Yasuda, Kohzo Ito. Viscoelastic Properties of Slide-Ring gels Reflecting Sliding Dynamics of Partial Chains and Entropy of Ring Components, *Macromolecules*, **2013**, 46, 310–316. 査読有
- ② Kazuaki Kato and Kohzo Ito. Polymer networks characterized by slidable crosslinks and the asynchronous dynamics of interlocked components, *Reactive & Functional Polymer*, **2013**, 73, 405–412. 査読有
- ③ Kazuaki Kato and Kohzo Ito. Molecular Design of Slide-Ring Materials based on the Diversity of the Backbone Polymers, *有機合成化学協会誌*, **2012**, 517–523. 査読有
- ④ Kazuaki Kato and Kohzo Ito. Dynamic Transition between Rubber and Sliding States Attributed to Slidable Cross-Links, *Soft Matter*, **2011**, 7, 8737–8740. 査読有
- ⑤ Kazuaki Kato, Hiroshi Komatsu, Kohzo Ito. A Versatile Synthesis of Diverse Polyrotaxanes with a Dual Role of Cyclodextrin as both the Cyclic and Capping Components, *Macromolecules*, **2010**, 43,

8799-8804. 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① 加藤和明、環動ゲルの粘弾性緩和と弾性率の架橋密度依存性、第 60 回レオロジー討論会、名古屋大学東山キャンパス、2012 年 9 月 27 日
- ② 加藤和明、環動ゲルにおけるダイナミクスと弾性率の架橋密度依存性、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 20 日
- ③ 加藤和明、環動ゲルにおけるスライドのダイナミクスと粘弾性、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 29 日
- ④ 加藤和明、環動ゲルにおけるスライドのダイナミクスと粘弾性、第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、北海道大学、2012 年 5 月 27 日
- ⑤ 加藤和明、スライディング転移における部分鎖拡散のダイナミクス、第 12 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、大阪大学豊中キャンパス、2011 年 11 月 1 日
- ⑥ 加藤和明、環動ゲルにおける力学緩和と特異な弾性、第 59 回レオロジー討論会、金沢市文化ホール、2011 年 10 月 7 日
- ⑦ 加藤和明、架橋点のスライドに起因する粘弾性緩和と新たな弾性、第 60 回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011 年 9 月 29 日
- ⑧ 加藤和明、主鎖骨格の化学修飾によるポリロタキサン及び環動高分子材料の多様化、第 28 回シクロデキストリンシンポジウム、秋田ビューホテル、2011 年 9 月 8 日
- ⑨ 加藤和明、環動ゲルにおける力学緩和とスライディング弾性、第 1 回ソフトマター研究会、キャンパスプラザ京都、2011 年 8 月 3 日
- ⑩ 加藤和明、スライディング転移 ～環動ゲルにおける粘弾性緩和機構～、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 26 日
- ⑪ 加藤和明、Organic-inorganic hybrid slide-ring gels prepared from a novel silicone-based polyrotaxane、Pacifichem 2010、ホノルル、米国、2010 年 12 月 17 日
- ⑫ 加藤和明、高汎用性の新規末端封鎖法によるシクロデキストリンポリロタキサンの合成、第 59 回高分子討論会、北海道大学、2010 年 9 月 16 日
- ⑬ 加藤和明、シリコーン骨格ポリロタキサンの凝集構造、第 27 回シクロデキストリンシンポジウム、金沢市文化ホール、2010 年 9 月 7 日

- ⑭ 加藤和明、シリコーンとシクロデキストリンから成るポリロタキサンの凝集構造、第 59 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2010 年 5 月 28 日、

[図書] (計 2 件)

- ① Kazuaki Kato and Kohzo Ito. Synthesis and Properties of Slide-Ring Gels. In: "Polymeric and Self Assembled Hydrogels: From Fundamental Understanding to Applications", X. J. Loh and O. A. Scherman, Eds. The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, 2013. p.72-92 (総ページ数: 262)
- ② Kazuaki Kato and Kohzo Ito. Slide-Ring Materials Using Polyrotaxane. In: "Supramolecular Polymer Chemistry", Akira Harada, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. p.205-229 (総ページ数: 372)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- ① 名称: 新規ポリロタキサン及びその製造方法
発明者: 伊藤耕三、加藤和明、井上勝成、工藤成史
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 2012-256437
出願年月日: 2012 年 11 月 22 日
国内外の別: 国内
- ② 名称: ポリロタキサンの合成方法及び新規ポリロタキサン
発明者: 伊藤耕三、加藤和明
権利者: 東京大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-168846
出願年月日: 2010 年 7 月 28 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.molle.k.u-tokyo.ac.jp/publication/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 和明 (KATO KAZUAKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任助教

研究者番号: 80570069