

Title	ポリロタキサンにおける環状分子の移動現象を利用した刺激応答型高分子に関する基礎的研究
Author(s)	藤田, 広明
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2251
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

ポリロタキサンにおける環状分子の移動現象を利用した刺激応答型高分子に関する基礎的研究

藤田広明 (由井研究室)

1) 緒言 従来、刺激応答型高分子を用いた材料設計の多くは、高分子鎖の緩和現象を利用して行われてきた。一方、本研究では高分子材料のより早い特性変化を目的としてポリロタキサン骨格を有した刺激応答型高分子の設計を行った。ポリロタキサンは多数の環状分子に線状分子が貫通した超分子構造体であり、線状分子と環状分子は非共有結合により集合している。したがって、弱い分子間相互作用による環状分子の移動現象を利用することにより全く新しい刺激応答機構を提唱できるものと考えられる。本研究では、環状分子に β -シクロデキストリン(β -CD) 線状分子にポリエチレングリコール(PEG)とポリプロピレングリコール(PPG)からなるABA型ブロック共重合体で形成されるポリロタキサンを用いた。このポリロタキサン形成には水素結合の寄与があるため、PPG成分に集合状態にある β -CDは、熱による水素結合の消失により高分子鎖上に分散するものと考えられた。そこで、 β -CDの脱離が起きないポリロタキサンの合成を行ない、温度に応答した β -CDの高分子鎖上での可逆的な移動現象の解析を行なった。

2) 実験 擬ポリロタキサンの調製: ブロック共重合体($M_n=4200$)の分子鎖末端にN-ヒドロキシスクシンイミドの導入を行い、ブロック共重合体の活性エステルを合成した。これを β -CD飽和水溶液中に滴下し、擬ポリロタキサンを得た。保護基導入反応: 擬ポリロタキサンのDMSO溶液にナフチルアミンを加え、室温で長時間攪拌することにより、 β -CDの脱離を防止したポリロタキサン(Cap-RX)を合成した。温度応答特性の解析: Cap-RXの0.2wt.%水溶液を調製し、攪拌しながら温度を5 から80 まで変化させた。このときの濁度変化を分光光度計を利用して経時的に測定した。

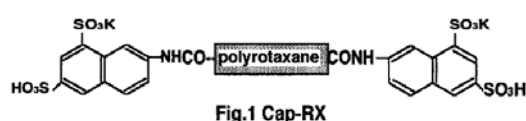


Fig.1 Cap-RX

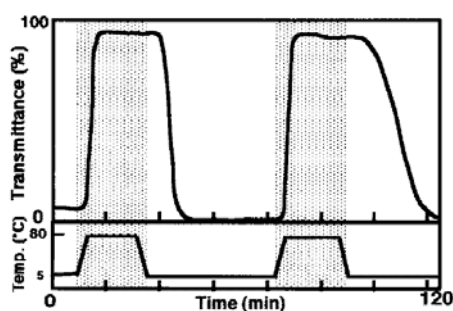
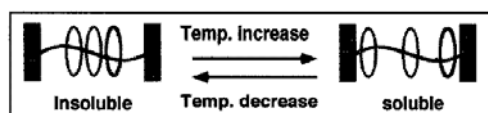


Fig.2 Transmittance change for Cap-RX suspension (0.2 wt.%).

図 1:

3) 結果と考察 IR、 $^1\text{H-NMR}$ により Cap-RX (Fig.1) の合成を確認した。一般的に Cap-RX を構成するブロック共重合体は昇温により不溶化する。また、保護基が導入されていないポリロタキサンは、昇温により β -CDの脱離挙動に基づいた温度応答特性を示す。ところが、Cap-RXの温度応答特性を解析した結果、昇温と降温に応じて可逆的に溶不溶化した (Fig.2)。したがって、この温度応答特性は高分子鎖上での β -CDの移動に起因するものと推察された。また、約50 で急激に溶解性の増加が観察され、特定温度で β -CD間の水素結合が消失することが示唆された。以上より、温度に応じた水素結合の形成と消失によって、高分子鎖上で β -CDの集合と分散状態が可逆的に形成されることが考えられた。すなわち、高分子鎖上での異なる β -CDの集合状態に応じて Cap-RX の溶解性が大きく変化しているものと考えられる。

keywords 刺激応答型高分子, 水素結合, ポリロタキサン, ブロック共重合体, β -シクロデキストリン