

(信州大院理工)森本早貴, (信州大繊維)○荒木 潤

【緒言】一環一置換スライディンググラフトコポリマー (One-by-one chain-tethered sliding graft copolymers, OCT-SGCs) は 1 つの環状分子に一本の高分子側鎖が結合した「縄のれん」用の構造を持つポリロタキサンである。自由に回転およびスライド運動できる側鎖があるため、側鎖に用いた高分子の融点と同じ温度で鋭い吸熱挙動を示す^[1]、新規な固体-固体相変化材料である。本研究では側鎖高分子の導入量および側鎖長の異なる種々の OCT-SGC を調製し、DSC により吸熱温度および吸熱量を、X 線回折 (XRD) および偏光顕微鏡により分子の集合状態をそれぞれ比較した。

【実験】DMSO/H₂O (1/1) 溶液にモノアジド化 α -シクロデキストリン (N₃- α -CD)^[2]を溶解したのち、アミノ末端 PEG (M_w=3400)^[3]を加えて一晩攪拌し、白色の包接錯体を得た。その反応液に 2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム^[4]を、さらに溶媒として γ -ピコリンを加えて末端封鎖反応を行った。得られたトリニトロフェニル基末端ポリロタキサン誘導体 (TNP-PR) を DMSO に溶解し、アスコルビン酸、CuSO₄·5H₂O および末端プロパルギル化 mPEG4000 の DMSO 溶液を加え、側鎖グラフト反応を行った^[5]。透析後、SEC により OCT-SGC3400-mPEG4000 を分離・回収した。側鎖として mPEG750 および mPEG2000 を用いて同様のグラフト反応を行った。OCT-SGCs 構造は ¹H NMR、FT-IR および GPC により決定し、DSC 測定 (-10–100°C、10°C/min、N₂) により吸熱温度および吸熱量、XRD および偏光顕微鏡により分子の状態を調査した。

【結果および考察】OCT-SGCs のすべての ¹H NMR スペクトル中の 7.9 ppm にトリアゾール環由来のシグナルが出現し、銅触媒アジド-アルキン付加反応の進行が示された。また、TNP-PR の FT-IR スペクトルにみられたアジド基由来の吸収 (2102 cm⁻¹) は、OCT-SGCs のスペクトル中では消失していた。これは TNP-PR 中のすべてのアジド基にプロパルギル化 mPEG がグラフトしたことを示す。さらに OCT-SGC-mPEG2000 および OCT-SGC-mPEG4000 では結晶性 mPEG に由来する IR 吸収 (840, 1030, 1342, 2875 cm⁻¹) が観測された。生成物の GPC プロファイルはすべて単峰性であり、グラフトした側鎖高分子の分子量増加に伴い生成物の分子量が増加した。以上の結果から、3 種類すべての OCT-SGCs が縄のれん構造を持つことが示された。

TNP-PR および OCT-SGC-mPEG750 の DSC 曲線は吸熱を示さなかった。一方、OCT-SGC-mPEG2000 および OCT-SGC-mPEG4000 は側鎖高分子の約 8 °C 低い温度において吸熱挙動を示した。これらの吸熱挙動は主軸の PEG ではなく、側鎖 mPEG に由来する吸熱ピークである。OCT-SGC-mPEG2000 および OCT-SGC-mPEG4000 の吸熱量はそれぞれ理論吸熱量の 40.4 % および 53.9 % であった。吸熱温度および吸熱量の低下は側鎖高分子の結晶性低下に対応し、CD 上のトリアゾール環の立体障害や CD 環の回転がその原因であると推測される。

TNP-PR の XRD は N₃- α -CD の円柱構造に由来する $2\theta = 19.72^\circ$ に回折角を示した。OCT-SGC-mPEG750 は $2\theta = 20.04^\circ$ を中心とする幅広い非晶性ハローを示したため、側鎖高分子は非晶状態である。OCT-SGC-mPEG2000 は mPEG 結晶の (120) (112) 面に対応する $2\theta = 19.12^\circ$ 、 23.12° にピークを示した。ピークの鋭さから OCT-SGC-mPEG4000 の方が側鎖高分子の結晶化度が高いことがわかった。吸熱は側鎖高分子の結晶の融解によるものであり、側鎖高分子の分子量、つまり長さに従って結晶化度が高くなり、短いと非晶になることから側鎖高分子の CD 結合付近の側鎖高分子は集合しにくく、CD から離れた側鎖高分子のみが結晶領域を持つことが示唆された。

[1] Araki, J.; Ohkawa, K.; Uchida, Y.; Murakami, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 488–494.

[2] Pluemsab, W.; Sakairi, N.; Furuie, T. *Polymer* **2005**, *46*, 9778–9783.

[3] Ranucci, E.; Ferruti, P. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2951–2957.

[4] Yang, C.; Ni, X.; Li, J. *Polymer* **2009**, *50*, 4496–4504.

[5] Hyun, H.; Yui, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 326–331.