

平成 26 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	理工学研究科有機・高分子物質専攻
研究者 (ふりがな)	青木 大輔 (あおき だいすけ)
タイトル	空間結合の運動性制御による高分子材料特性変換システムの創成
助 成 名	新任助教研究助成
採択金額	1,000,000 円

研究の背景

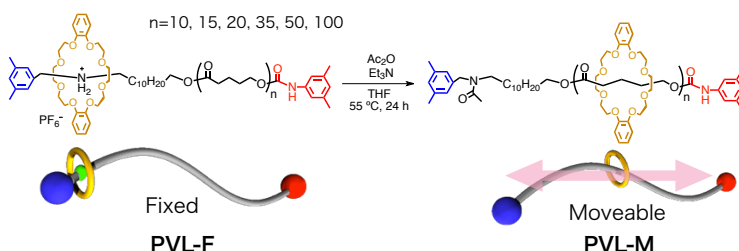
複数の輪成分が統計的に存在する高分子ロタキサンの合成は数多く報告されているが、その輪成分の運動性や軸ポリマーへ与える影響については明確にはわかっていない。それはポリマー軸成分に対して輪成分が多く存在しているため、個々の輪成分の可動領域が狭く、輪成分1つの「個の運動性」を評価できないためである。本研究では、輪成分が1つのみ存在し、かつ高分子鎖を軸成分とした構造明確な高分子[2]ロタキサンを用い、そのたった一つだけ存在する輪成分の「個の運動性」と軸ポリマーへ与える影響を明らかにする。

結果と考察

ポリロタキサンの理想的な分子モデルである高分子[2]ロタキサンを用いることで、1つの輪成分が軸ポリマーへ与える影響を明確にするために種々の高分子[2]ロタキサンの分子設計・合成ならびに特性解析を精力的に進めた。主に以下の3つの研究項目について検討した。

結晶性高分子[2]ロタキサンの合成と輪成分の運動性が結晶化挙動に及ぼす影響評価

2級アンモニウム塩/クラウンエーテル相互作用を軸末端に有するポリ(δ-バレロラクトン)を軸成分とした高分子[2]ロタキサンを合成し、2級アンモニウム塩/クラウンエーテル相互作用の切断前後(切断前 PVL-F、切断後 PVL-M)で軸ポリマーへ与える物性変化を NMR, GPC, DCS 測定により評価した。結果、NMR, GPC から 2級アンモニウム塩/クラウンエーテル相互作用切断後は、輪成分は軸成分の端から端へと自由に運動できること、DSC 測定から、この輪成分の運動性が結晶性高分子であるポリ(δ-バレロラクトン)の結晶性挙動を阻害していることを明らかとした。興味深いことにポリ(δ-バレロラクトン)の重合度が 20 程度の軸成分を用いた場合、2級アンモニウム塩/クラウンエーテル相互作用切断により結晶性高分子が非晶性高分子へと相転移した。



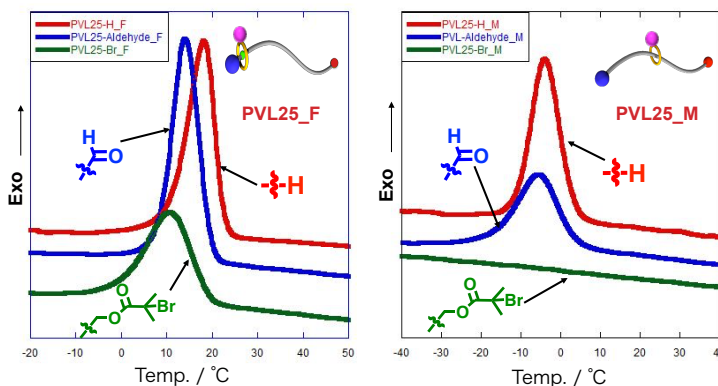
Nonisothermal crystallization and melting behaviors.

code	T_m (°C)	ΔH (J/g)	code	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PVL10-F	- ^a	-	PVL10-M	-	-
PVL15-F	-	-	PVL15-M	-	-
PVL20-F	34	-38	PVL20-M	-	-
PVL35-F	36	-58	PVL35-M	26	-35
PVL50-F	39	-59	PVL50-M	35	-47
PVL100-F	46	-59	PVL100-M	39	-62

^a Not determined

輪成分の構造が及ぼす運動性への影響評価

輪成分の並進運動や回転運動は輪成分の置換基に大きく影響を受けると考えられる。そこで輪成分に種々の置換基を導入した種々の高分子[2]ロタキサンの合成を行い、軸成分に与える影響を調べた。結果、相互作用切断前後の DSC 曲線から導入した置換基の構造によりその結晶化挙動が大きく異なることを明らかとした。



軸成分の構造が及ぼす運動性への影響評価

軸成分の嵩高さや屈曲性や極性が輪成分の運動性に影響を評価した。ポリ(δ-バレロラクトン)に加え、ポリカーボネートやエチレングリコール鎖を軸成分に有する高分子[2]ロタキサンを合成し、その運動性を NMR、GPC により評価した。結果、軸成分が嵩高い程輪成分の運動性は悪くなり、ジメチル基を有する軸成分ではジベンゾ-24-クラウン 8-エーテルを輪成分に用いた場合に軸成分上を自由に運動できないことがわかった。

結論と今後の課題

高分子[2]ロタキサンを用いることで、1つの輪成分が結晶性高分子へ与える影響を明らかにした。たった1つの輪成分ではあるが軸ポリマーに与える影響は非常に大きく、その相転移構造まで制御できることがわかった。同じ重合度を有しながら「結晶性高分子」と「非結晶高分子」の2つの状態を可変的に制御できる高分子[2]ロタキサンは、ポリロタキサンの理想的なモデルのみならず、結晶性高分子の物性に関する新たな知見を提供してくれると確信している。今後は輪成分の置換基効果や軸成分の嵩高さに関するより詳細な知見を得ることで空間結合の本質を明らかにするとともに、環成分のミクロな運動でマクロな物性制御を目指す。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1		
備品2		
消耗品	試薬・ガラス器具・実験用消耗品・学内共通測定装置利用料	944,200
旅費	第1回「動的秩序と機能」若手研究会	28,800
その他	国内学会参加登録費	27,000
合計		1,000,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。