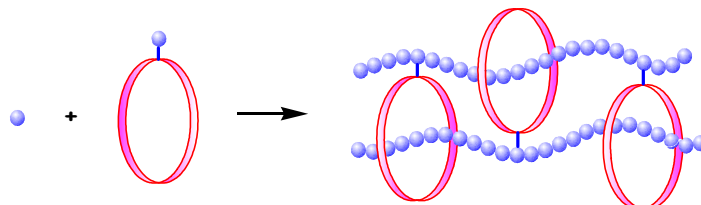


研究紹介

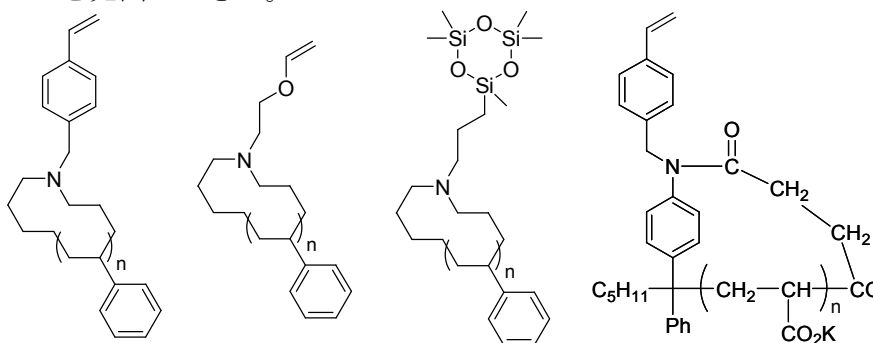
1. 非共有結合型架橋高分子の合成

近年になって、高分子鎖間に共有結合などの化学結合が存在しない三次元高分子が注目されている。このような三次元構造は、環状部位への糸通しに基づく機械的な結合によって形成されており、架橋点の移動が可能であるので、良好な膨潤性を有する新しいソフトマテリアルとして興味深い。このような架橋構造を形成する手法は、三次元構造のタイプに依存して、いくつか考案されているが、我々は、環状マクロモノマーの共重合を利用する方法に着目した。この場合、重合中に起こる糸通しによって架橋構造が形成される。



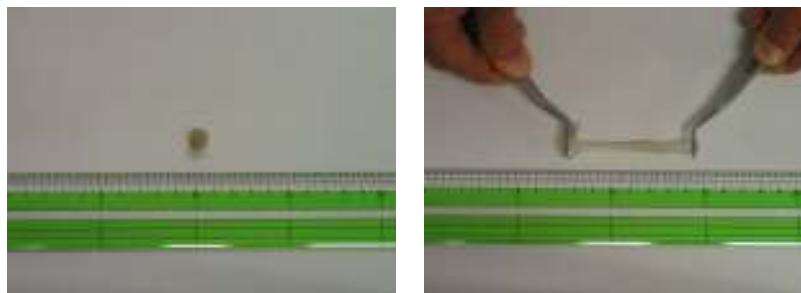
環状マクロモノマーの糸通しによる非結合型架橋高分子の生成

これまでに、比較的剛直な主鎖構造を有する環状ポリスチレンや水溶液中でカルボキシレートアニオンを生成し、主鎖が広がったコンホメーションをとる環状ポリアクリル酸塩に基づいた環状マクロモノマーを分子設計し、非共有結合型架橋剤としてさまざまな架橋高分子の合成に有効であることを見出してきた。



環状マクロモノマー（非結合型架橋剤）の例

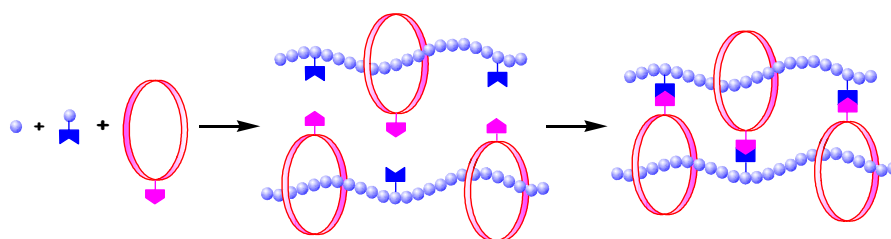
環状マクロモノマーの共重合を利用する非共有結合型高分子の合成手法は一般性が高く、環状部位と重合性官能基の分子設計及び共重合の反応設計を適切に行うことで、さまざまな高分子に非共有結合型架橋を導入することができる。例えば、温度応答性のポリイソプロピルアミドゲルやシリコーン（ポリジメチルシロキサン）に移動架橋を導入することで、速い応答や高い伸長性を付与することができた。すなわち、三次元構造を制御することにより、物性に大きな変化をもたらすことを実験的に明らかにしてきた。



機械的に架橋されたポリジメチルシロキサン

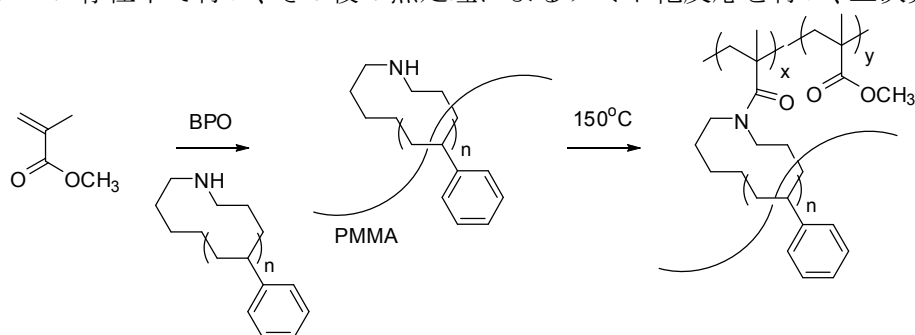
また、非共有結合型架橋高分子を得る新しい手法として、可溶性の擬ポリロタキサンを経由

する方法を考案した。この方法の特徴は、環状分子存在下において線状高分子の合成反応を行うものである。鎖の成長反応の段階ではお互いに反応せず、擬ポリロタキサンを形成してから、熱処理を行うことで、環状部位と線状高分子鎖が共有結合し、非共有結合型架橋構造が生成する。



擬ポリロタキサンを経由する非結合型架橋高分子の生成

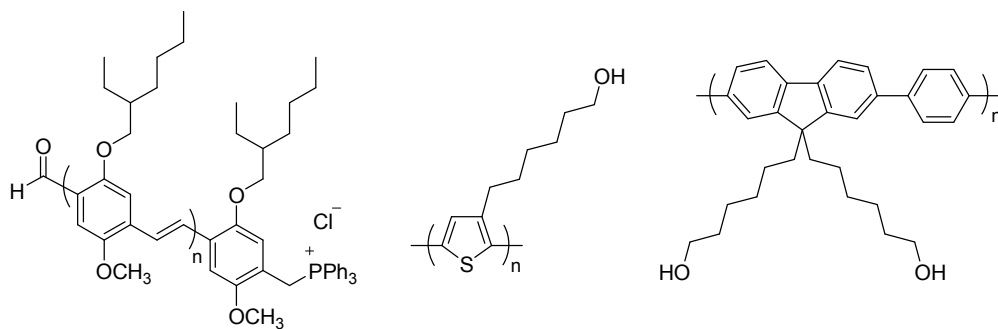
具体的には、線状高分子と環状部位をカップリングする手段としてアミンとエステルとの間のアミド化反応を利用した。すなわち、メタクリル酸メチルのラジカル重合をアミノ基を含む環状ポリスチレン存在下で行い、その後の熱処理によるアミド化反応を行い、三次元化させた。



本方法の特徴は、後反応の反応条件（反応温度や反応時間）を変えるだけで、アミド化反応の反応度が変わり、結果として、架橋高分子の架橋密度をコントロールすることが可能である。すなわち、同じ擬ポリロタキサンから、膨潤度の異なるさまざまな架橋高分子を得ることができる。

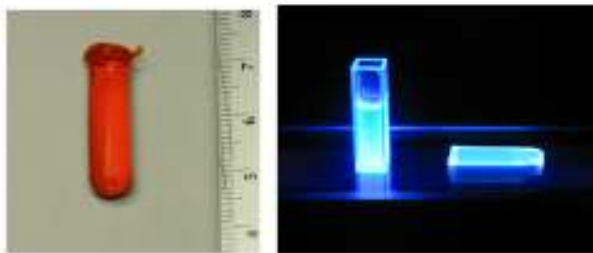
2. 有機/無機ハイブリッド型発光材料の合成

テトラアルコキシシランの共加水分解反応（ゾルゲル法）は、比較的低温でガラスを作製できるので、種々の有機ドーパドガラスを得ることができる。しかし、有機高分子の場合は、高分子鎖同士の会合が起りやすいので、一部の高極性高分子を除けば、均一な複合体を得ることはできない。我々は、 π 共役系高分子の鎖末端あるいは鎖中にシラノール官能基と相互作用可能な官能基を導入することで、無機ガラスとの均一な複合化が可能になることを見出した。

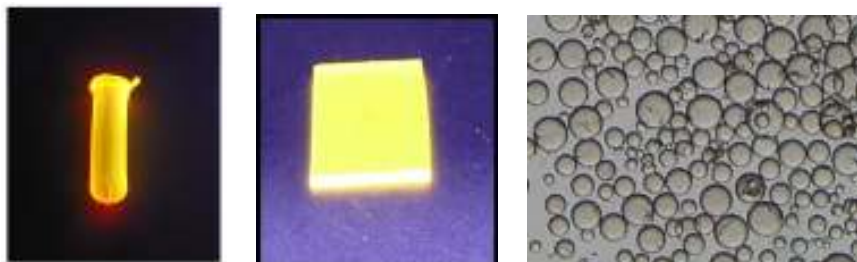


ゾルゲル法によってシリカと均一な複合体を形成する π 共役高分子の例

得られたシリカとの複合体は、見かけ上、ポリマーの析出は観測されず、また、紫外光を照射したときに得られる発光も均一であった。さらに、吸収スペクトルや蛍光スペクトルも、ガラス中に混和している π 共役高分子の溶液スペクトルと同じであり、 π 共役構造を保持したまま、ガラス中に均一に固定化されていることが確かめられた。

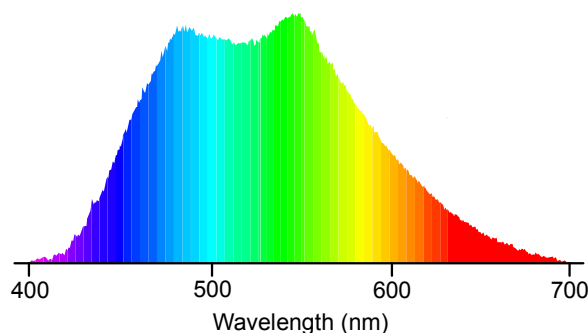


ゾルーゲル法は、バルク成型の他に、スピコートによる薄膜や乳化重合による球状微粒子など、さまざまな形態を有する複合体の調製が可能である。

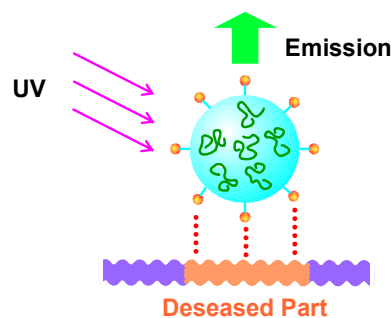


ゾルーゲル法によって調製されたさまざまな形態を有するシリカ複合体の例

例えば、薄膜体の場合は、有機 EL としての応用が考えられる。この場合、発光高分子がガラス中に閉じこめられているので、空気中の酸素や水からの封止効果及び薄膜の構造補強剤として機能することが期待される。さらに、ガラス中に固定化されている発光分子は、分子同士の接触に基づくエネルギー移動が起こらないので、RGB の発色ポリマーをガラス中に孤立分散することで、白色発光が実現できると考えられる。実際、RGB の発光高分子とシリカとの複合体に 365 nm の紫外線を照射して得られる発光スペクトルは、幅の広い白色発光であることが確かめられた。



一方、球状微粒子の場合は、表面官能基であるシラノール基の化学反応を利用し、医療用ターゲティング剤としての可能性を調べている。すなわち、患部との選択的な吸着が可能な官能基をシリカ表面に導入し、紫外線を照射して得られる発光を観測することで、診断剤として機能すると考えられる。具体的には、シリカ複合体表面に糖を導入し、糖代謝の活発なガン細胞への取り込みを評価している。紫外線を当てると粒子が発光するので、病巣の診断に有効になると期待される。将来的には、シリカゲルの細孔内部に薬剤を埋入し、DDS 機能の発現も目指す。



π 共役高分子は、光学的機能に加えて、さまざまな電子的機能を有している。今後は、二酸化ケイ素以外の無機材料、すなわち、酸化チタンやチタン酸バリウムなどと複合化させることによって、新しい複合電子材料としての機能発現を目指す予定である。