ナノチューブと高分子の包接挙動

伊藤耕三 東京大学大学院
Kohzo ITO

シクロデキストリンは、グルコースからなる環状分子であり、その重合度によって内径の異なるドーナツ状の形態をとっている。これまでに、シクロデキストリン環の内部に低分子を取り込む包接現象に関して多くの研究がなされてきたが、最近大阪大学の原田らにより、各種のシクロデキストリンが線状高分子を内部に包接した形で円筒状に会合して棒状の錯体（分子ネックス）を形成することが発見され大きな注目を集めている¹⁾。さらに、この包接錯体中の隣り合うシクロデキストリン分子間を共有結合させてから内部の線状高分子を取り除くことにより、管状高分子（分子集合ナノチューブ）が合成された²⁾。同様のナノチューブとしてはカーボンナノチューブがよく知られているが、分子集合ナノチューブはカーボンナノチューブよりもさらに細く、水などの溶媒に可溶であり、包接させる線状高分子の分子量を選択することにより長さを自由に制御することが可能である。

このような環状分子の内径はきわめて細い（ α -シクロデキストリンの場合で 0.45 nm）ため、図 1 のようにナノチューブに包接された線状高分子は、伸びきり鎖のようなただ一つの形態しかとれなくなり、高分子セグメントの回転自由度に起因する形態エントロピーを包接状態ではほとんど失うことになる。このエントロピー変化は高分子の長さに比例するため、分子集合ナノチューブと線状高分子の複合系は、包接・解離に伴い系のエントロピーがきわめて大きく変化する。したがってこの複合系は、転移などの興味ある特性を示すことが予想される。本研究でわれわれは、分子集合ナノチューブと線状高分子

の包接挙動について温度・溶媒・分子量依存性を理論的に調べ、ヨウ素デンプン反応を利用した実験的検証を行い、さらにナノチューブとスターポリマーを用いた超分子構造体の形成を試みた³⁾。

われわれはまず、ナノチューブと線状高分子の混合溶液系を格子モデルを用いて取扱い、包接解離挙動について理論的考察を行った。溶液中に n 本のナノチューブ（重合度 N ）が存在し、この中で m 本のナノチューブが高分子（重合度 N ）を完全にあるいは部分的に包接しているとする。高分子間の相互作用を考慮に入れた Flory-Huggins 近似を用いて、溶液系全体の自由エネルギーをナノチューブの包接率 $p=m/n$ 、温度 T 、および重合度 N の関数として求めた。この自由エネルギーは、包接率 p に比例する項のほかに高分子間相互作用による p の 2 次項や、包接・解離のエントロピーに基づく p についての非線形項を含んでいる。自由エネルギーの極小値からナノチューブの包接率 p が温度 T の関数として得られる。良溶媒中でナノチューブおよび高分子の重合度 N をいろいろと変えて包接率 p の変化を求めると、低分子の場合に比べて高分子の場合 ($N \gg 1$) には包接率 p の温度変化がよりシャープになり、 N 無限大の極限では包接転移温度 $T_c = \Delta\epsilon / \Delta S$ ($\Delta\epsilon$: ナノチューブと高分子のセグメント当たりの包接エネルギー、 ΔS : 高分子のセグメント当たりのエントロピー) で 2 次転移となることがわかった。また、自由エネルギーの包接率 p 依存性には顕著な溶媒効果がみられる。すなわち、高分子の良溶媒では下に凸、貧溶媒では上に凸の形になる。このことは、良溶媒中では包接・解離が連続的に起こるのに対して、貧溶媒中では温度履歴を伴った包接・解離の 1 次転移が起きることを示している。すなわち、高分子間に引力的相互作用が働く貧溶媒中では、チューブから高分子が一部だけ解離した状態は不安定であり、高分子は互いに引き合って協同的に完全解離することになる。

本理論を実験的に検証するため、われわれは分子集合ナノチューブを実際に合成し、ナノチューブと線状高分子の包接挙動を調べた。分子集合ナノチューブや円筒状のシクロデキストリン会合体はデンプンと類似の構造を

図 1 分子集合ナノチューブによる線状高分子の包接

Inclusion Behavior between Molecular Nanotube and Polymers

とる。したがってヨウ素デンプン反応と同様に、水溶液中で黄色を呈するヨウ素はナノチューブに包接されると1次元上に配列し、水溶液の色が赤色に変化する²⁾。われわれは、水溶液の吸収スペクトルがヨウ素を包接したナノチューブの数に比例して変化することを確認し、ヨウ素を包接した赤色のナノチューブ水溶液にさらにポリエチレングリコールなどの線状高分子を添加すると、線状高分子がヨウ素を追い出して代わりにナノチューブに包接され、水溶液の吸収スペクトルがヨウ素のみの水溶液の状態(黄色)に戻ることを見いだした。したがって、吸収スペクトルから線状高分子を包接したナノチューブの包接率 p を見積もることができる。われわれは、一定濃度のヨウ素-ナノチューブ包接錯体水溶液に、ナノチューブが包接可能な外径の細い高分子を数種添加し、包接率 p の高分子添加量 α に対する依存性を調べた。その結果、線状高分子の種類により包接力が大きく異なり、特に疎水部をもつブロックコポリマー(例えばポリエチレングリコールモノセチルエーテル)がナノチューブに強く包接されることがわかった。すなわち、ナノチューブと高分子の包接挙動には高分子の疎水性の違いによる顕著な分子選択性が見られる。これは、ナノチューブ自身がその内部に疎水基をもつことによる。また、ナノチューブと高分子の包接特性(p の α 依存性)はわれわれの理論曲線とよく一致した。

このような分子集合ナノチューブと線状高分子の包接現象の一つの応用として、われわれはナノチューブとスターポリマーを用いた分子集合体すなわち超分子構造体の形成に取り組んだ。ベンゼン環を核として3本のポリエチレングリコールモノセチルエーテルの枝をもつスターポリマーを合成し、分子集合ナノチューブと混合したときの粒子サイズの変化を準弾性光散乱法により測定した。ナノチューブのみの溶液の準弾性光散乱を測定し、相関時間からEinstein-Stokesの式を用いてナノチューブのサイズを見積もったところ50 nm程度であった。この溶液にスターポリマーを添加し、相関関数の時間変化を追跡したところ、4分後には粒径のサイズ

図2 ナノチューブとスターポリマーによる分子集合体

が300 nm程度に増大した。このことは、図2のような分子集合ナノチューブとスターポリマーを構成ユニットとした超分子構造体(3次元ネットワーク構造)が形成されたことを示している。ナノチューブを構造体の支柱、スターポリマーを支柱間のジョイントと考えれば、ブロックでおもちゃを組み上げるようにさまざまな構造体が形成可能である。ナノチューブと高分子からなる超分子構造体について、STMを用いた構造の確認も行っている。

このように本研究では、ナノチューブと線状高分子の包接・解離挙動を格子モデルを用いて理論的に取扱って、その温度・溶媒・分子量依存性を調べ、特に貧溶媒中では、温度履歴を伴う可逆的な包接・解離転移が起こることを予測した。実験的には、ヨウ素デンプン反応を用いて分子集合ナノチューブが線状高分子を包接することを確認し、スターポリマーを用いると超分子構造体が形成されることを示した。

文 献

- 1) A. Harada, *et al.*: *Macromolecules*, **23**, 2821 (1990)
- 2) A. Harada, *et al.*: *Nature*, **364**, 516 (1993)
- 3) Y. Okumura, *et al.*: *Polym. Prepr. Jpn.*, **46**, 3229 (1997)

(東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻・助教授、
工博・専門=高分子物理)

高分子学会編集の出版物ご案内〈申込先 高分子学会 出版係 FAX 03-3545-8560〉

高分子と水〈1995〉

発行 共立出版(株) 体裁 A5判, 約240頁 定価 4,515円(税込)

内容 収着/拡散/透過/水の構造と性質(液体水, 溶液から高分子固体中の水まで)/吸湿/透湿/気体分離/溶液系における透過/浸透気化/湿度/高分子-水・界面の構造と特性