

研究課題名：

可動な結合点を利用した構造変換型ブロック共重合体の合成とエラストマーへの展開

東京工業大学大学院 理工学研究科 打田 聖

背景・目的

熱可塑性エラストマーは、図1に示すようにガラス転移温度が室温より低い高分子(ブタジエン)の両端に、ガラス転移温度が室温より高い高分子(スチレン)が連結されたABA型の構造をしており、この中央のB鎖が別々のAドメインに橋かけする構造を形成することからエラストマーとしての性質を示す。この性質は同じ分子量・組成のAB型ジブロック共重合体では発現せず、ABA型トリブロック共重合体という高分子鎖の一次構造に由来する性質である。

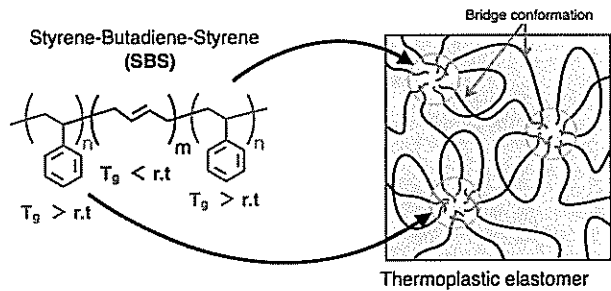


図1 熱可塑性エラストマーの構造

申請者らはこれまでに図2に示すような高分子鎖が一つの環状分子を貫通した高分子[2]ロタキサンの合成を報告している。(ACS Macro Lett., 2013, 2, 461) この環状分子は高分子鎖と化学的には接続されておらず、空間的に拘束されているだけなので、高分子鎖に沿って自由に運動することができる。そこで本研究課題では高分子鎖の末端や環状分子上に新たな高分子鎖を接続することのできる官能基を導入することで、図3に示すようなA₂B型分岐高分子がABA型直鎖状高分子へと構造変換するような新たな高分子を合成する。A₂B型分岐高分子は隣接する二つのA鎖が同じドメイン内に存在するため、図1のようなB鎖が橋かけコンフォメーションを取ることが不可能であり、結果として流動的な高分子となる。このように高分子鎖の一次構造の違いが、相分離構造中での高分子鎖のコンフォメーションに影響を与え、材料としての物性にも大きな変化が生じるような系を、ロタキサンという空間的に連結した分子を鍵として達成する。

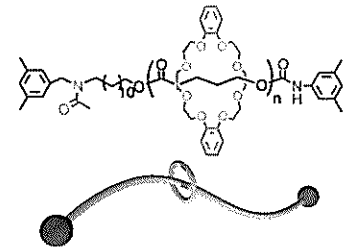


図2 高分子[2]ロタキサンの構造

図3に示すようなA₂B型分岐高分子がABA型直鎖状高分子へと構造変換するような新たな高分子を合成する。A₂B型分岐高分子は隣接する二つのA鎖が同じドメイン内に存在するため、図1のようなB鎖が橋かけコンフォメーションを取ることが不可能であり、結果として流動的な高分子となる。このように高分子鎖の一次構造の違いが、相分離構造中での高分子鎖のコンフォメーションに影響を与え、材料としての物性にも大きな変化が生じるような系を、ロタキサンという空間的に連結した分子を鍵として達成する。

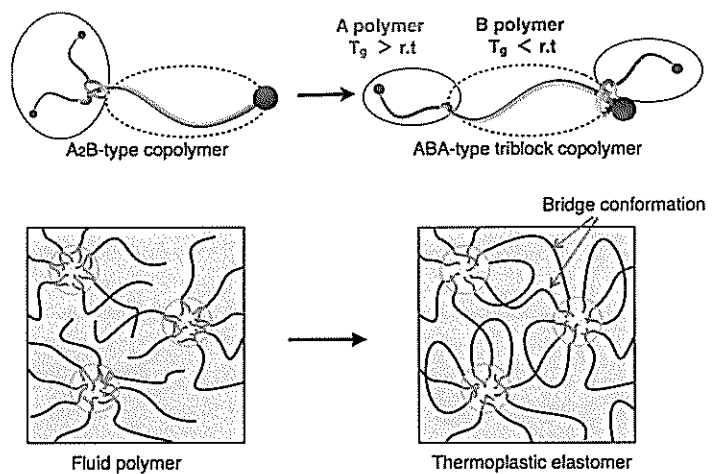


図3 一次構造の変化による物性変化

ロタキサン構造を連結点とするブロック共重合体の合成

A₂B 型分岐高分子の合成に先立って、ロタキサン構造を連結点とするブロック共重合体の合成を行った。図4の合成スキームに示すように、まず末端に嵩高い3,5-ジメチルフェニル基と重合開始基であるヒドロキシル基を有する2級アンモニウム塩と、様々な官能基を有するクラウンエーテルをジクロロメタン中で混合することにより、擬ロタキサン開始剤を得た。その後、この擬ロタキサン開始剤から δ -バレロラクトンをジフェニルリン酸 (DPP) を触媒として重合し、末端を嵩高い3,5-ジメチルフェニルイソシアナートで封鎖することで、目的とする単官能高分子[2]ロタキサンを得た。

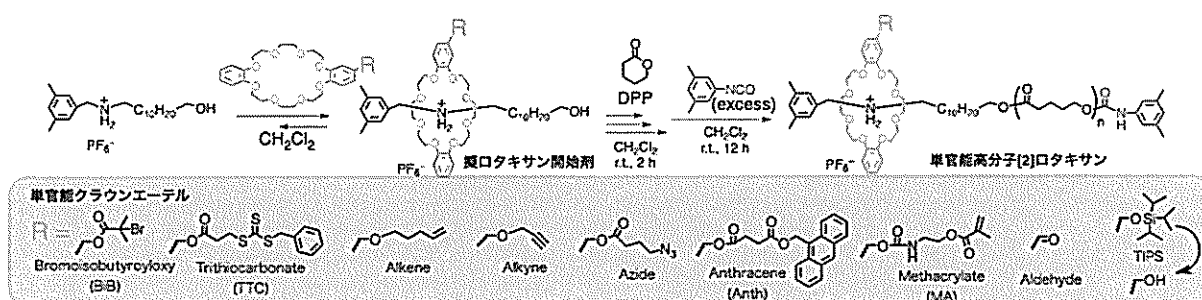


図4 クラウンエーテル上に官能基を有する単官能高分子[2]ロタキサンの合成

クラウンエーテル上の官能基としては、別の高分子鎖を導入するためのラジカル重合開始基となる2-ブロモイソブチル酸構造やトリチオカーボネート (TTC) 基、クリック反応によって高分子鎖を連結するためのアルキンやアジド基、アルケンなどの官能基を導入した。

ブロック共重合体の合成例として図5に示す TTC 基から第2成分としてスチレンを重合した結果を示す。TTC 基はリビングラジカル重合の一種である RAFT 重合の開始基として知られており、スチレンの重合後は図5右の GPC 曲線が低溶出時間側へとシフトしており、高分子量体のブロック共重合体が合成されたことを表している。GPC だけでなく NMR によってもその合成を確認した。

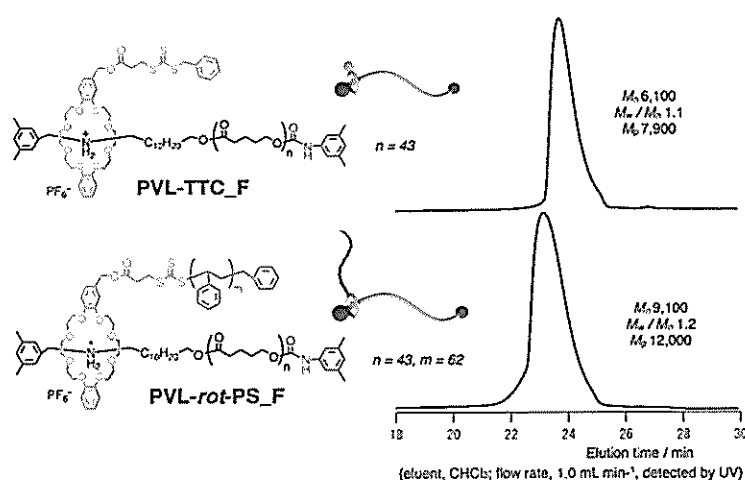


図5 ロタキサン構造を連結点とするブロック共重合体の合成

発表論文

Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, Mechanically Linked Block/Graft Copolymers: Effective Synthesis via Functional Macromolecular [2]Rotaxanes, *ACS Macro Lett.*, 2014, 3, 324-328.

ロタキサン構造を分岐点とする3本鎖高分子の直鎖状高分子への変換

図3のようにA₂B型分岐高分子からABA型直鎖状高分子へと構造変換するためには、高分子鎖が連結した環状分子が端から端まで主鎖に沿って移動する必要がある。そのため、この移動を確認するために図6に示すような3本鎖の分岐高分子を合成した。

まず嵩高い置換基を挟んで両側にヒドロキシル基を有するアンモニウム塩と、ヒドロキシル基を有するクラウンエーテルから、3官能の擬ロタキサン開始剤を合成する。その後、DPPを触媒とした δ -バレロラク톤の開環重合、および嵩高いイソシアナートを用いた末端封鎖反応により3本鎖分岐高分子を得た。

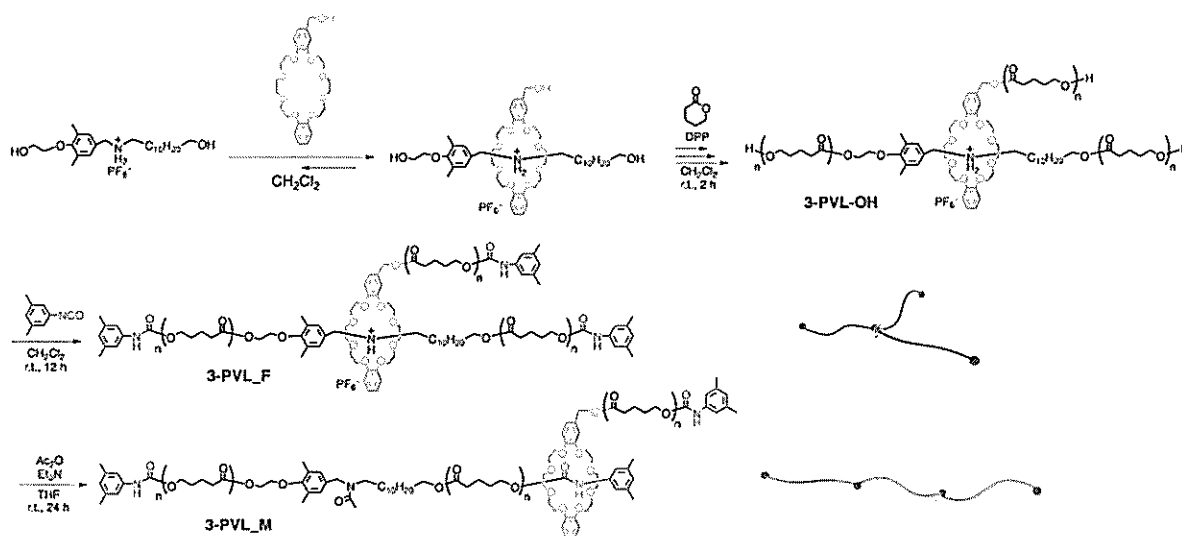


図6 3本鎖分岐から直鎖状へと構造変換する高分子の合成

得られた3本鎖分岐高分子の分岐点は、アンモニウムとクラウンエーテルとの静電的な相互作用によって空間的に連結されているため、このアンモニウムを過剰量の無水酢酸でアセチル化し、中性化することで静電的な相互作用を除去した。アセチル化したアンモニウム（アミド）はクラウンエーテルと相互作用せず、高分子鎖であるポリ(δ -バレロラクトン)もクラウンエーテルと相互作用しないため、クラウンエーテルは高分子鎖上を自由に移動することができる。その結果、唯一クラウンエーテルと相互作用するウレタン部位（重合後に嵩高いイソシアナートで末端封鎖した際に形成した結合部位）まで移動し、末端付近に局在化すると考えられ、その時、高分子鎖の一次構造は3本鎖分岐構造から直鎖状構造へと変化する。

クラウンエーテルとウレタンとの相互作用は低分子のロタキサンではNMRによって確認されているが、高分子鎖末端でのNMRによる確認は非常に困難であった。そこで3本鎖分岐高分子と直鎖状高分子との溶液中における広がりによってクラウンエーテルの位置について議論した。一般的に、同一分子量の高分子において、3本鎖分岐高分子は直鎖状高分子よりも広がりが小さくなることが知られている。そこで、GPCのピーク位置を比較してみたところ、アセチル化後の方が反応前のものよりも高分子量側にピークが観察された。この結果より、アセチル化後のものが直鎖状高分子で、アセチル化前のものが3本鎖分岐高分子であると示唆された。しかし、アセチル化前のはアンモニウムという極性の高い官能基を有しており、GPCとのカラムと相互作用し溶出時間が遅くなっている可能性も考えられる。そこでカラムを使用しない測定法

の一つとして粘度測定による極限粘度の比較を行った。

図7に粘度測定の結果を示す。図7上のアセチル化前の3本鎖分岐高分子と、図7下のアセチル化後の粘度測定結果を比較すると、その切片である極限粘度値 ($[\eta]$) がアセチル化前では0.231 (dL/g) に対し、アセチル化後では0.268 (dL/g) と差が確認された。この極限粘度値の比は高分子鎖の分岐度の指標となる値であり、今回の結果では0.86 という値が得られた。これは過去に報告されている3本鎖高分子での値 (0.8~0.9) に一致する値であった。さらに、モデル高分子として、3本鎖および直鎖状の同一の分子量の高分子を別途合成し、それらの粘度測定結果とも比較したところ、アセチル化前のは3本鎖モデル高分子と、アセチル化後のものは直鎖状モデル高分子とよい一致がみられた。これらの結果より、ロタキサンのアンモニウム部のアセチル化により、クラウンエーテルが高分子鎖末端のウレタン部位まで移動し、高分子鎖の一次構造が変換できることが示された。

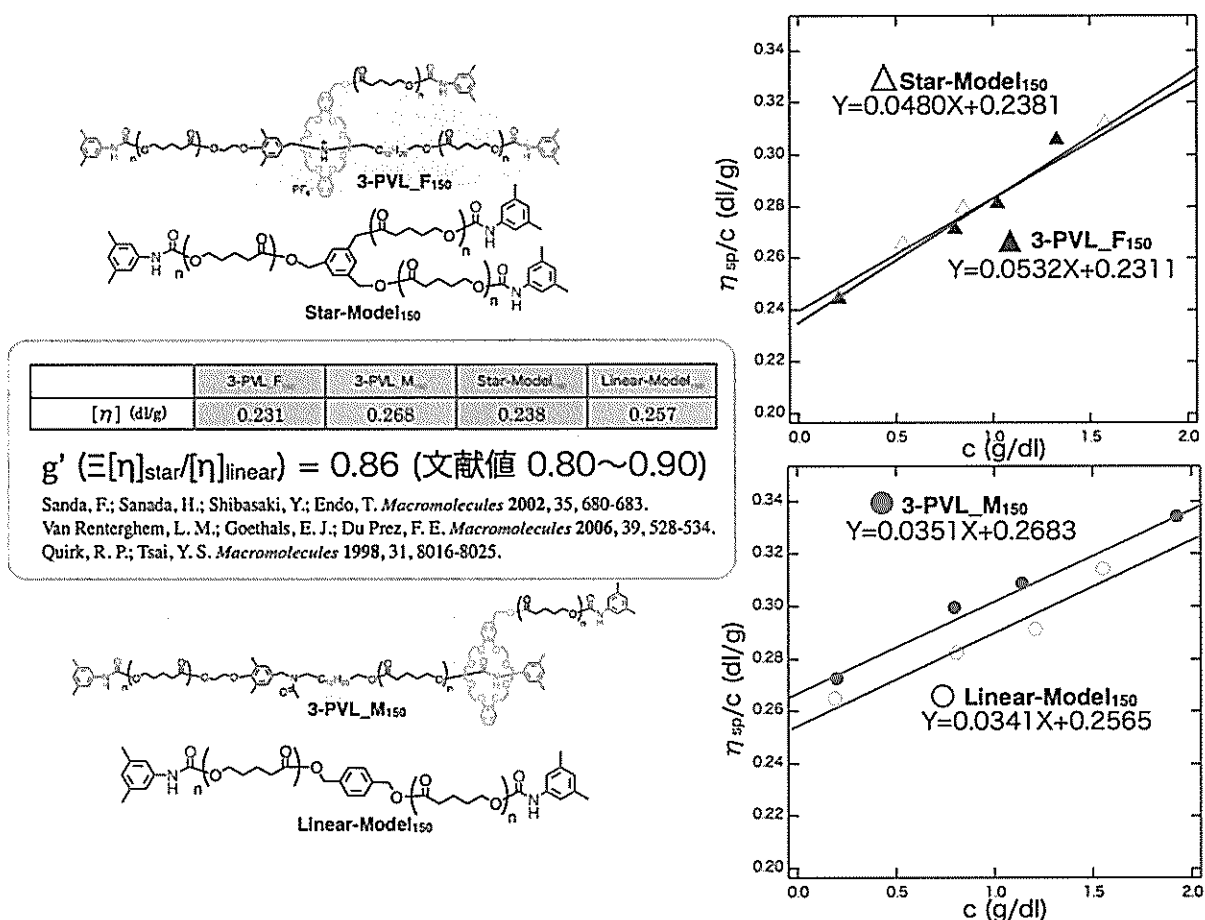


図7 アセチル化前後の粘度測定結果

発表論文

Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, Synthesis and characterization of mechanically linked transformable polymer, *Polym. J.* in printing. DOI: 10.1038/pj.2014.22

Daisuke Aoki, Satoshi Uchida and Toshikazu Takata, Mechanically Linked Transformable Polymer from Star-shaped to Linear-shaped Structure, in preparation.

A₂B 分岐-ABA 直鎖構造変換高分子の合成とエラストマーへの展開

最後に、本研究課題の目的である A₂B 型分岐高分子が ABA 型直鎖状高分子に構造変換する高分子の合成を行った。合成スキームを図 8 に示す。

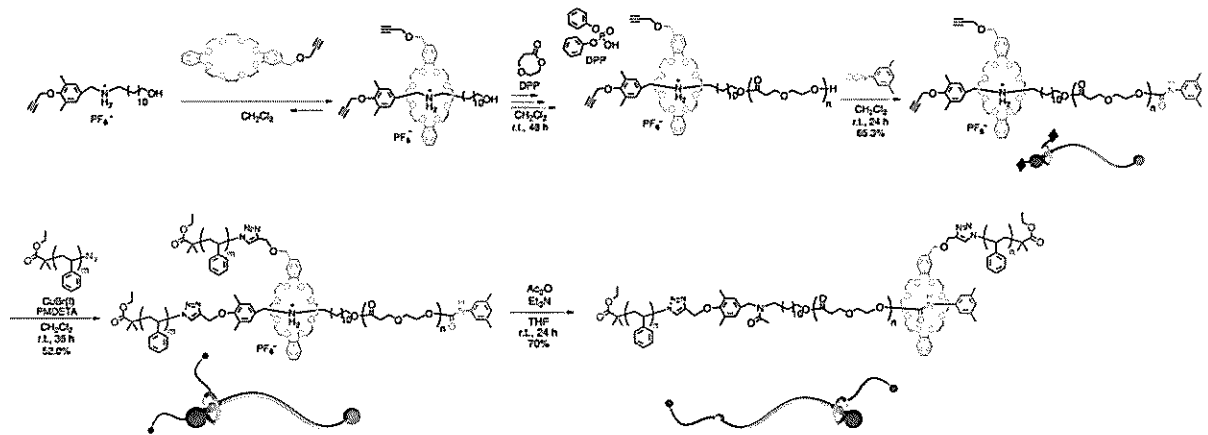


図 8 A₂B 分岐-ABA 直鎖構造変換高分子の合成

嵩高い置換基を挟んで重合開始基であるヒドロキシル基と、クリック反応で利用するアルキンをそれぞれ有するアンモニウムと、アルキンを有するクラウンエーテルとの錯形成により擬ロタキサン型開始剤を得た。この開始剤より 1,4-ジオキセパン-2-オン (DOP) を開環重合し末端を嵩高いイソシアナートで封鎖することで B 鎖となる高分子を得た。このポリ(1,4-ジオキセパン-2-オン) (PDOP) はこれまで使用してきたポリ(δ-バレロラクトン) と異なり結晶化せず、T_g が -40℃ と室温より低くなっている。その後、別途合成した末端にアジド基を有するポリスチレンとクリック反応をすることで、目的とする A₂B 型 3 分岐高分子を得た。さらにアンモニウム部をアセチル化することで、ABA 型トリブロック共重合体とした。

アセチル化前の A₂B 型分岐高分子とアセチル化後の ABA 型直鎖高分子の熱物性を DSC により測定したところ、

どちらも PDOP に由来する -35℃ 付近の T_g に由来するベースラインシフトと、連結したポリスチ

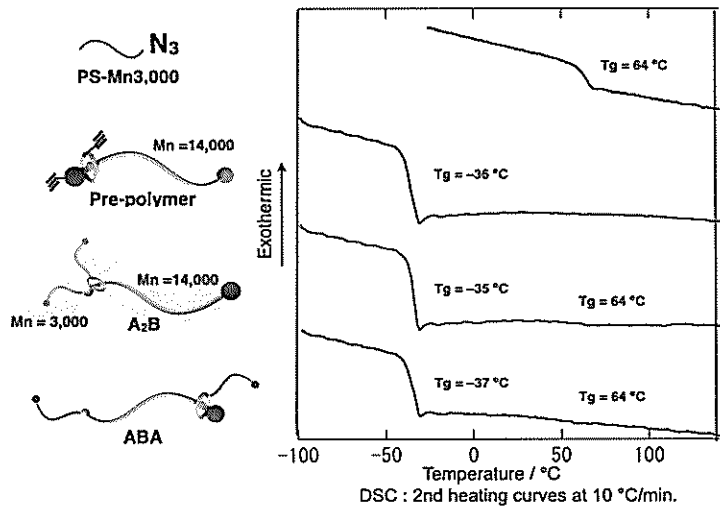


図 9 A₂B 型分岐高分子と ABA 型直鎖高分子の DSC

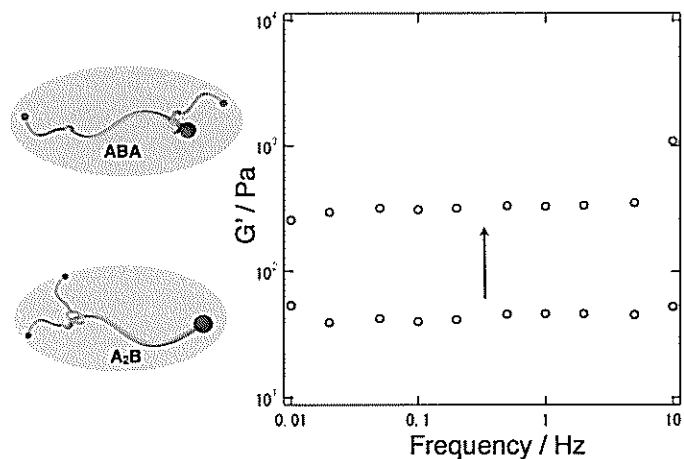


図 10 A₂B 型分岐高分子と ABA 型直鎖高分子の粘弾

レンに由来する 60℃付近の T_g が観察され、どちらもマイクロ相分離構造を形成していることが示唆された。これらの結果より図 3 で示したような橋かけコンフォメーションに由来する架橋構造による物性変化を観察するために、レオメーターによる粘弾性測定を行った。

図 10 に得られた A_2B 型分岐高分子とアセチル化後の ABA 型直鎖高分子の粘弾性測定による G' の結果を示す。この結果より ABA 型直鎖高分子の方が 10 倍程度 G' が上昇していることが明らかとなり、橋かけコンフォメーションに由来する架橋構造の影響と考えられる。

発表論文

Daisuke Aoki, Satoshi Uchida and Toshikazu Takata, in consideration.

結論

本研究課題では、これまで確立してきた高分子[2]ロタキサンの合成を基盤として、ロタキサンを連結点とするブロック共重合体の合成、3本鎖-直鎖状構造変換高分子、流動性-エラストマー変換高分子の合成へと展開してきた。エラストマー性の発現のためにはもう少し高分子量体の試料を作成する必要があると考えられるが、架橋構造に由来するという傾向を見いだすことができた。

今後は化学的な刺激ではなく、光や熱、さらには機械的な刺激により高分子鎖の一次構造が変化するような系を開発していきたいと思っている。そうすることで、例えば紫外線照射で流動的な高分子がエラストマーへ変化したり、機械的な刺激、例えばずり応力下でエラストマー化するような材料の開発が可能となる。今後は高分子の一次構造の変換を利用した新しいシステム・原理に基づく材料の開発が期待される。