

研究助成 研究成果報告書

平成 29年 10月 2日

公益財団法人 江野科学振興財団
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

曾川 洋光 印

記

1.研究課題名

和文

高反応性ニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤の合成と汎用エラストマーへの展開

英文

Synthesis of rotaxane cross-linkers bearing highly reactive nitrile N-oxide groups: Application to common elastomers

2.申請者名(代表研究者)

氏名 曾川 洋光	ローマ字表記 Hiromitsu Sogawa
所属大学・機関名 東京工業大学	英訳表記 Tokyo Institute of Technology
学部・部課名 物質理工学院	英訳表記 Department of Chemical Science and Engineering
役職名 助教	英訳表記 Assistant Professor

3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

The cross-linked polymers containing rotaxane structure at cross-linking points exhibit characteristic properties originating from the unique mobility of mechanically linkages. However, the main-chain structure of rotaxane cross-linked polymers is limited because of the difficulty to synthesize polyrotaxane. In this study, we synthesized novel type of “rotaxane cross-linker” containing nitrile *N*-oxide groups, which can be reacted with unsaturated bonds including alkene, alkyne and nitrile without any catalysts, at each components. The rotaxane comprising of crown ether derivatives and secondary ammonium structure was used as the scaffold for synthesizing the nitrile *N*-oxide containing rotaxane-type cross-linker. The structure was confirmed NMR, MS, FT-IR spectra. The characteristic IR peaks corresponded to nitrile *N*-oxide group was observed at 2295 cm^{-1} . Moreover, the catalyst-free reaction of cross-linker and allyltrimethylsilane revealed the quantitative introduction of nitrile *N*-oxide function in rotaxane structure with keeping high reactivity. Obtained novel cross-linker reacted with SBR and NR, the commercially available common elastomers, in CHCl_3 at reflux condition to generate cross-linked polymer with movable cross-linking points. The swellability of obtained network polymer in CHCl_3 is twice larger than that of networks obtained from the use of covalently cross-linker. In addition, the tensile test of rotaxane cross-linked polymer with SBR exhibited excellent mechanic strengths with keeping good extensibility. The mobility of cross-linking points is the key to produce these unique properties.

5.研究目的

ロタキサンは軸成分と輪成分が共有結合を介することなく、空間的な結合で結ばれた分子である。その各構成要素は結合長や結合角の制限を受けず、高い自由度と運動性を有しているため、特異な動的特性や物性を発現する。ロタキサンネットワークポリマー (RCP) は、架橋点にロタキサン構造を有する架橋高分子の総称であり、その可動型架橋点の構造に起因した高い柔軟性や弾力性を発現することが報告されている。しかしながら、その多くはポリロタキサン構造をネットワークの主鎖骨格として用いる必要があり、従来の化学架橋型ネットワークとは異なる新しいタイプの高分子材料として注目を集めながらも、その汎用性や使用用途には制限があった。一方で、申請者らは近年、1,3-双極子であるニトリルオキシドを用いた不飽和結合を有する高分子の高効率修飾・架橋反応を検討している。ニトリルオキシドはアルケン、アルキン、ニトリルなどの多様な不飽和結合と無触媒・無溶媒条件で反応し、速度論的に安定化することで単離が可能である。さらに近年、申請者は水酸基やカルボン酸といった反応性官能基を有するニトリルオキシドを簡便に合成する方法を見出しており、高反応性のニトリルオキシドを、多様な有用分子に付加することが可能となってきた。そこで本申請研究では、汎用エラストマーを主成分とした架橋点可動型ネットワークポリマーの合成を目的とし、不飽和結合と高い反応性を示すニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤を合成し、無溶媒・無触媒条件での高効率架橋を検討した。

6. 研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

7. 今後の研究の見通し

今回、クラウンエーテル及び2級アンモニウム塩構造からなるロタキサンの各コンポーネントにニトリル-*N*-オキシド基を有する架橋剤を新規に合成し、SBR やNRといった汎用エラストマー由来のロタキサンネットワークポリマーが得られることを明らかとした。添加剤や触媒を必要とせず加熱のみで反応が進行し、多様な汎用高分子に可動型の架橋点構造を生み出すことができる今回の架橋剤は、工業的な観点からも非常に意義深い。今後の展開として、架橋剤の安定性の改善及び反応温度の最適化、構造によるチューニングが考えられる。安定性の改善についてはすでに検討を進めている。さらなる研究の展開とともに、優れた伸張性、形状復元力、耐傷特性等の新規物性、機能を有するエラストマー材料の創成が期待される。

8. 本助成金による主な発表論文、著書名

学会発表

・ 国際

“Catalyst-free Synthesis of Rotaxane Cross-linked Polymers Using Nitrile *N*-Oxide-containing Rotaxane Cross-linker” Misako Tani, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, IPC2016, Fukuoka, Japan, Dec. 2016.

“Synthesis of nitrile *N*-oxide moiety-containing rotaxane linkers directed forward to rubber modification”, Misako Tani, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, IRC2016, Kitakyushu, Japan, Oct. 2016

・ 国内

“ニトリル-*N*-オキシド基含有ロタキサン反応剤の合成と Click 反応への応用” 曾川洋光、谷美紗子、高田十志和、第 65 回高分子学会年次大会、神戸、2016 年 5 月

“ニトリル-*N*-オキシド連結剤を用いたネットワークポリマー合成” 曾川洋光、筒場豊和、谷美紗子、高田十志和、第 66 回ネットワークポリマー講演討論会、千葉、2016 年 10 月

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

このたびは、貴財団よりご援助をいただきまして、本当に有難うございました。個人的な意見になりますが、ゴムを主体とした高分子分野の研究に対する援助を実施されている財団は少ないと感じております。とりわけ若手研究者にとっては、貴財団の支援は大変貴重なものです。今回のご支援のおかげで、研究を大きく推進することができました。今後も益々この分野の発展に貢献できればと考えております。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上