

6.研究内容及び成果の本文

(東京工業大学、青木大輔、超分子架橋エラストマーの物性発現機構の解明)

本研究では、構造明確な超分子架橋剤を合成し、汎用モノマーと共重合することでロタキサン架橋高分子を得た。得られたロタキサン架橋高分子の物性を評価することで、架橋剤の化学構造との相関関係を明らかにし、ロタキサン構造の運動性についても評価を行った。

(1) [2] ロタキサン架橋剤の合成と得られる架橋体の物性評価

2級アンモニウム塩とクラウンエーテルからなる貫通錯体を用いて、軸成分と輪成分の両方に重合活性な置換基をもつ構造明確な[2]ロタキサン架橋剤(RC)を合成した。得られたRCを汎用性の高いビニルモノマーの重合系へと添加することで、ロタキサン架橋高分子(RCP)を比較的高い収率で得た(図1)。通常「柔軟性」と「力学強度」はトレードオフの関係があるが、得られた架橋体は、共有結合で架橋された従来の架橋高分子に比べ2倍以上伸び、約7倍程度の破断応力を示した。用いた架橋剤は、モノマーに対してたった0.5 mol%にもかかわらず、汎用高分子の物性を大きく変化させることができた。[2]ロタキサンにおける輪成分の可動領域は、狭いにもかかわらず強靭性を付与できたことは驚きの結果であり、その物性発現メカニズムについてはより詳細に検討する必要がある。

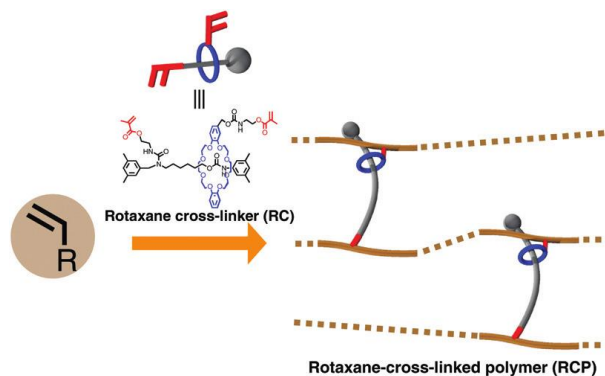


図1. [2]ロタキサン架橋剤と得られるロタキサン架橋高分子

(2) 軸成分の嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤の合成

軸成分の嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤を合成し、架橋剤の構造がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響について検討した。

軸成分の嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサンを合成するために、5位の置換基の嵩高さが異なる六員環状カーボネートを合成した。貫通錯体から高分子鎖を成長させる Rotaxane-from 法をこれらの環状カーボネートへと適用することで、軸成分上に嵩高さが異なる置換基を有する高分子[2]ロタキサン架橋剤(RC-H, Me, Et)を合成した。

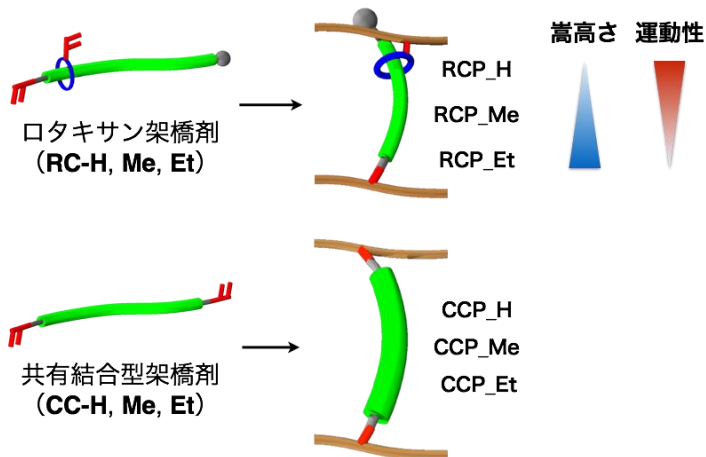


図2. 架橋点の運動性が異なるロタキサン架橋高分子

さらに、ロタキサン架橋剤の比較となる、主鎖が同じ種類・重合度のポリカーボネート(PC)からなる共有結合型の架橋剤(CC-H, Me, Et)も同様に合成した。得られたそれぞれの架橋剤をブ

チルアクリレート系の重合系へと添加することで、ロタキサン架橋高分子(RCP_H, Me, Et)及び共有結合型の架橋高分子(CCP_H, Me, Et)をそれぞれ得た(図2)。比較対象として合成した共有結合で連結した3種の架橋高分子(CCP_H, Me, Et)では、破断ひずみ・破断強度・破断エネルギーはいずれもほぼ同程度であったことから、架橋体の力学物性は架橋剤の種類、すなわちPCの化学構造に依存しないことが分かった。一方ロタキサン架橋高分子(RCP_H, Me, Et)では架橋体の力学物性は架橋剤の種類に大きく依存することが明らかとなった。すなわち、ロタキサン架橋高分子においては、輪成分の運動性が力学物性の違いを生み出すという重要な知見が得られた。

(3) 金属テンプレートを用いた高分子[2]ロタキサン合成

ありとあらゆる汎用高分子に対して簡便に空間結合を導入できる構造明確な超分子架橋剤のライブラリーを構築するために、2級アンモニウム/クラウンエーテル相互作用に比べて、種々の輪成分や軸成分を適応できる金属テンプレートを用いた高分子[2]ロタキサン合成した。パラジウム-ピリジン間の配位結合からなる錯体からリビング重合でポリマー鎖を成長させ、その末端を嵩高い置換基で封鎖することで

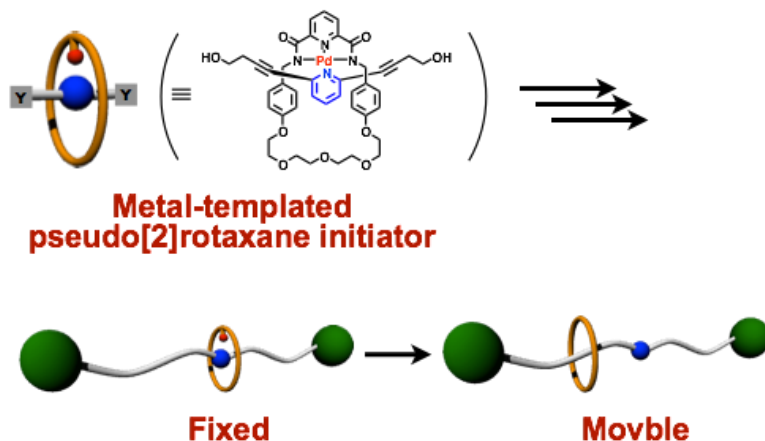


図3. 金属テンプレートを用いた高分子[2]ロタキサン合成

で高分子鎖中にたった1つだけ輪成分を有する高分子[2]ロタキサンとした。リビング重合には、1)ジフェニルリン酸を触媒として用いた δ -バレロラク톤のリビング開環重合と、2)メチルアクリレートモノマーとした単電子移動リビングラジカル重合(SET-LRP)を用いた。いずれの系においても重合はリビング的に進行し、高分子[2]ロタキサンを合成することに成功した(図3)。本手法は、軸成分と輪成分のそれぞれに重合活性基を導入することでロタキサン架橋高分子の合成へと展開出来る。