

所属：群馬大学大学院理工学府

氏名：山本浩司

研究課題：ロタキサン架橋高分子の熱・力学物性における架橋点構造効果の解明

6. 研究内容及び成果の本文

本申請では、パラジウム錯体 (PdMC) 骨格を基盤としたロタキサン架橋剤を開発することで、ロタキサン架橋高分子 (RCP) の物性 (熱物性、柔軟性および弾力性) とロタキサン架橋構造の関係解明を目指した。

(1) PdMC 骨格を基盤としたロタキサン架橋剤の合成

PdMC 骨格を基盤としたロタキサン架橋剤を合成した。具体的には、環状パラジウム二核錯体 **Cyclic(PdMC)₂**、スチリル基を有する **Styryl(PdMC)** および PdMC 二量体である **(PdMC)₂** を合成した。化合物の構造は、NMR などの各種スペクトル測定により確認した。

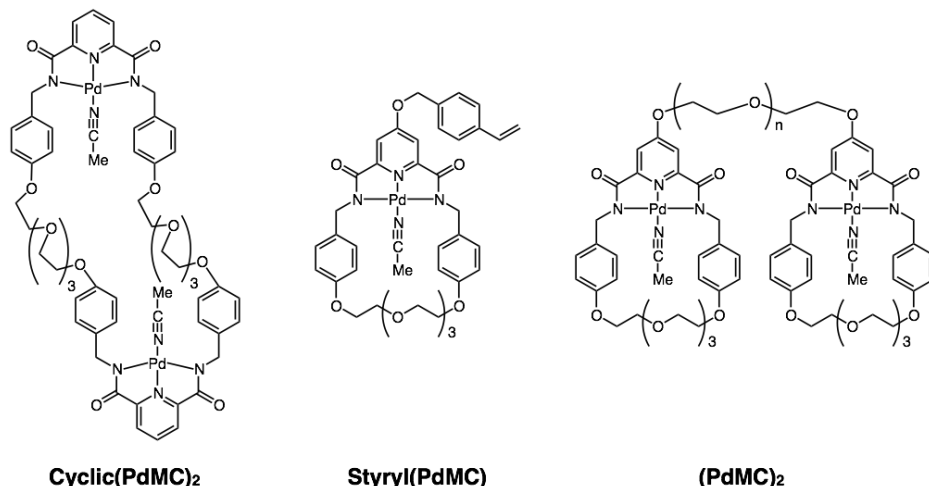
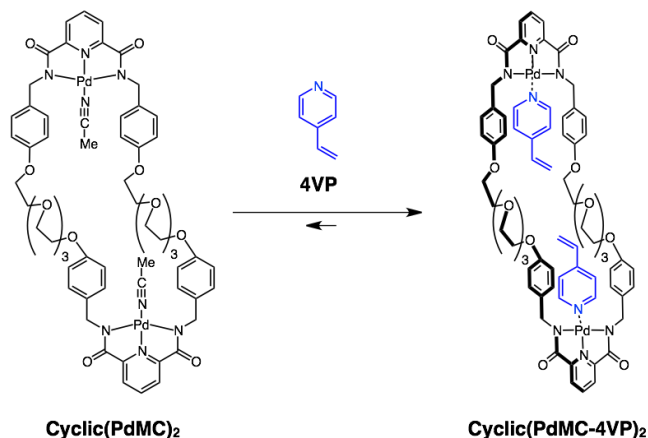


Figure 1. 合成した架橋剤の構造

(2) Cyclic(PdMC)₂ を用いたロタキサン架橋高分子の合成

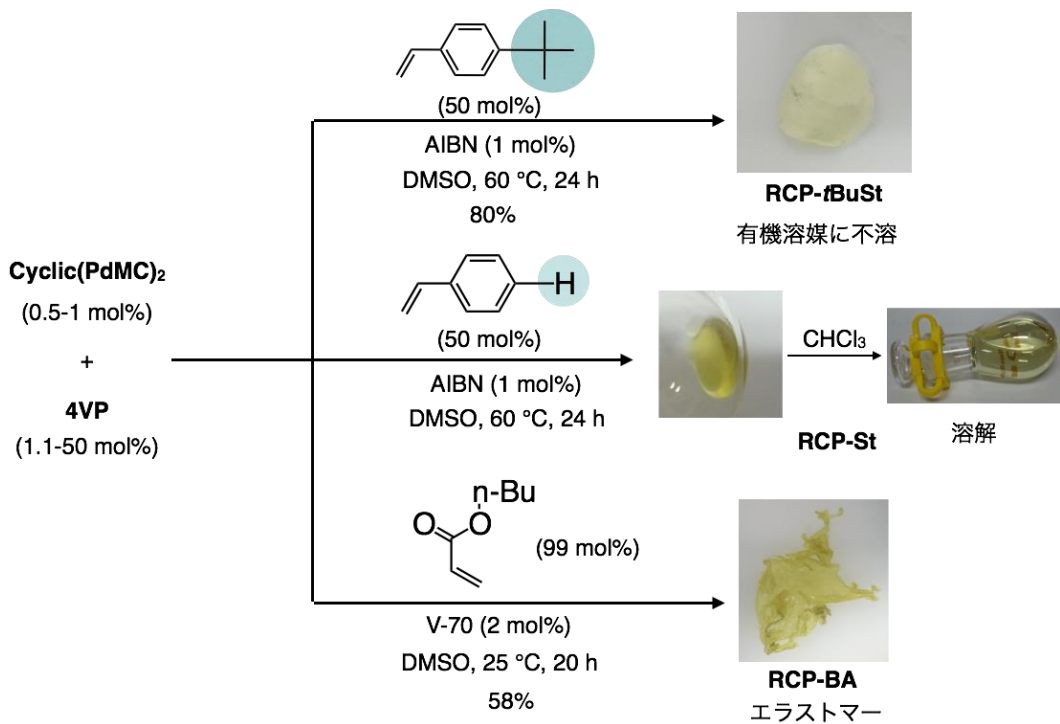
Cyclic(PdMC)₂ を用いてロタキサン架橋高分子 (RCP) を合成し、物性評価を行った。まず、**Cyclic(PdMC)₂** の環内孔に 2 分子の 4-ビニルピリジン (4VP) が配位し、擬二重貫通[3]ロタキサン構造を形成することを ¹H NMR および UV-vis 測定から確かめた。これより、環を貫通しながら重合が進行し、**Cyclic(PdMC)₂** がロタキサン架橋点として機能すると考えられる。

Cyclic(PdMC)₂、4VP および各種ビニルモノマーとの共重合を行い、RCP の合成を検討した。スチレン (St)、4-*t*Bu-スチレン (*t*BuSt) またはブチルアクリレート (BA) を用いたところ、いずれの場合も、反応後にゲル状物質が得られた。スチレンを用いて得られた RCP (**RCP-St**) にクロロホルムを添加したところ、ゲル状物質は溶解した。高分子鎖が環から抜け出したため、ロタキサン架橋構造が崩壊したためと考えられる。一方、かさ高い *t*Bu 基を有する *t*BuSt を用いて得られた RCP (**RCP-*t*BuSt**) では、クロロホルムやメタノールなどの有機溶媒に不溶の固体が得られた。側鎖がかさ高くなると高分子鎖が環から抜け出すことができなくなり、ロタキサン架橋構造が安定になったためと考えられる。洗浄溶媒を工夫することで、ブチルアクリレートを用いて得られた RCP (**RCP-BA**) にクロロホルムを添加したところ、ゲル状物質は崩壊したが、添加する洗浄溶媒を適切に選択することで **RCP-BA** を得る



Scheme 1. Cyclic(PdMC)₂ と 4VP の錯形成

ことに成功した。物性評価における参照物質として、ジビニルスチレンと 4-*t*Bu-スチレン (*t*BuSt) の共重合を行い、化学架橋高分子 (CCP) である **CCP-*t*BuSt** を合成した。ジビニルスチレンとブチルアクリレート の共重合体である **CCP-BA** も合成した。

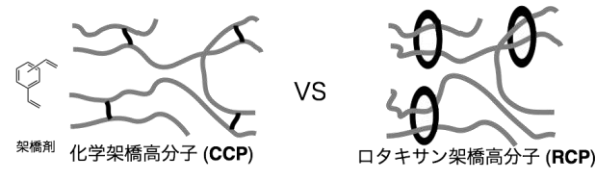


Scheme 2. ロタキサン架橋高分子の合成

(3) RCP の物性評価

得られた RCP および CCP の膨潤度を比較した。4-*t*Bu-スチレンを用いた **RCP-*t*BuSt** は、対応する化学架橋高分子 **CCP-*t*BuSt** と比較して、トルエン、クロロホルム、DMF、THF およびピリジン中において高い膨潤度を示した。これは RCP の特徴の一つである。ブチルアクリレートを用いた **RCP-BA** は、**CCP-BA** と比較して、トルエン中において高い膨潤度を示した。また、**RCP-BA** は、クロロホルム、DMF、THF およびピリジン中では溶解した。これは、高分子鎖が環から抜け出したためである。

RCP-BA のエラストマー特性について検討した。DSC 測定より、**RCP-BA** および **CCP-BA** のガラス転移点 T_g は、それぞれ $-54.0\text{ }^\circ\text{C}$ および $-56.4\text{ }^\circ\text{C}$ であった。架橋点の構造は T_g にほぼ影響しなかった。これに対して、力学特性に大きな違いがみられた。**RCP-BA** はよく延伸し、破断しにくかったが、**CCP-BA** では、すぐに破断した。これは、架橋点の構造が力学特性に大きな影響を与えることを示している。



1) 膨潤度

		Swelling test / %						
		toluene	MeOH	CHCl ₃	DMSO	DMF	THF	Pyridine
<i>t</i> BuSt	RCP-<i>t</i>BuSt	900	500	5400	200	1400	2000	2600
	CCP-<i>t</i>BuSt	200	200	300	200	200	300	200
BA	RCP-BA	3300	80	溶解	80	溶解	溶解	溶解
	CCP-BA	700	60	1400	40	400	700	800

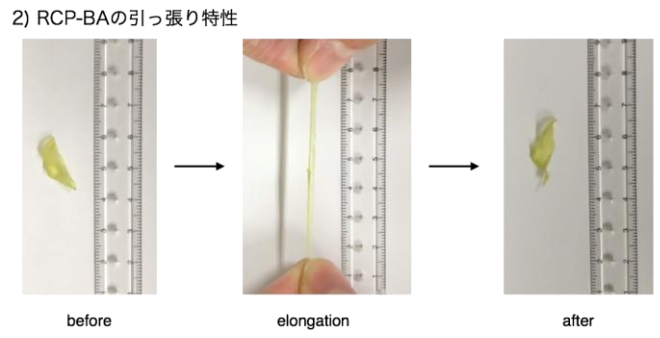


Figure 2. 物性評価の結果