

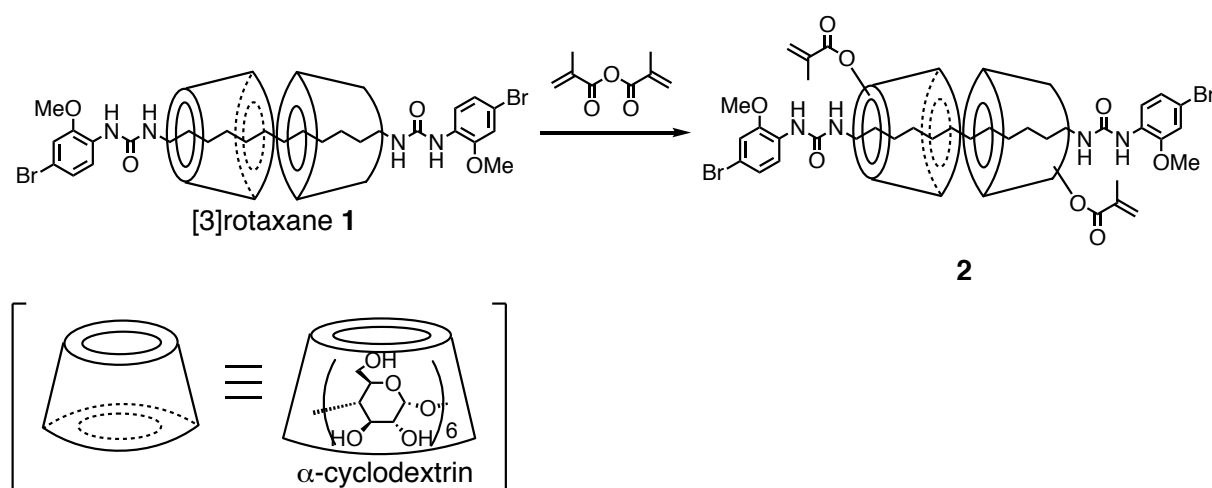
【研究課題】

シクロデキストリン含有ロタキサン架橋剤の簡便な合成とエラストマーへの応用

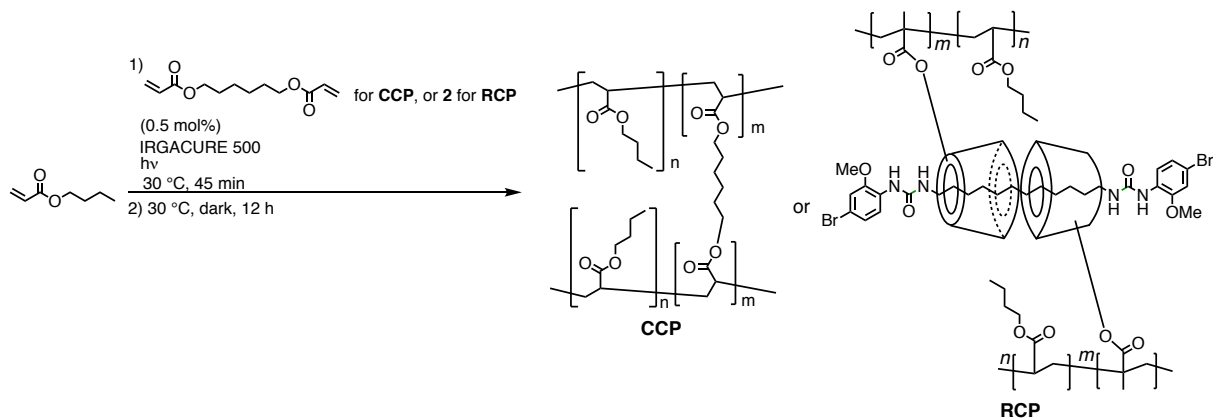
本研究では、CD型[3]ロタキサンのビニル化による、[3]ロタキサン架橋剤の簡便な合成法確立を検討した。また、得られた[3]ロタキサン架橋剤を用いてRCPフィルムを作成した。一方で、[3]ロタキサン架橋剤の前駆体となる擬[3]ロタキサンをモノマーとして用いることで、ロタキサン部位で架橋可能なポリウレアを合成し、続く架橋反応によってRCPを得るという合成ルートも検討した。

【1. [3]ロタキサン架橋剤の合成とRCPフィルムの作成】

[3]ロタキサン **1** をメタクリル酸無水物と反応させることで、架橋剤 **2** を得た(Scheme 1)。このメタクリル化反応時の条件を検討することで、[3]ロタキサン **1** に存在する 36 個の OH 基の内、メタクリル化するユニット数を制御することが可能であった。[3]ロタキサン **1** と酸無水物との反応において、60 °C ではエステル化が 10%程度しか進行しないものの、80 °C では 80%以上の OH 基が反応した。ロタキサン構造を取らないシクロデキストリン単体では、60 °C の条件で完全にエステル化が進行したため、ロタキサンにおいては立体障害によって反応性が大きく低下していることが示唆された。また、[3]ロタキサン **1** は無水酢酸のように嵩が小さな基質とは比較的反応しやすいものの、イソ酪酸無水物や、メタクリル酸無水物といった嵩高い酸無水物とは反応しにくいことが分かった。これらの結果から、ロタキサンのエステル化においては基質の立体障害の影響が大きく、反応の進行には加熱が有効であることが示唆された。ここで問題となるエステル化後のロタキサンの嵩高さは、円二色性スペクトル測定により、軸末端の芳香環に誘起されるキラリティーを調べることで評価が可能であった。一方で、100 °C 以上に加熱するとロタキサンに導入されたメタクリル基が副反応を起こす可能性が示唆された。

Scheme 1. Synthesis of [3]rotaxane crosslinker **2**

以上の点に留意し、メタクリル化反応の条件を検討したところ、架橋剤として用いるのに適当な、メタクリル基が 2 ユニット導入された架橋剤 **2** が合成された。そこで、これを架橋剤としてブチルアクリレートのラジカル重合系に添加し、RCP を合成した(Scheme 2)。また、比較のため市販のジアクリレートを架橋剤に用いて架橋高分子 CCP を作成した。今後はメタクリル基の導入率や、幹ポリマーを変化させて同様にフィルムを作成し、引張り試験や動的粘弾性測定によって、RCP の物性評価を行う予定である。



Scheme 2. Synthesis of CCP and RCP

【2. 擬[3]ロタキサンをモノマーとしたポリウレアの合成と架橋】

上記のように[3]ロタキサンをビニル重合系の架橋剤として用いるだけでなく、重付加系に加えて架橋に用いる検討を行った。擬[3]ロタキサン **3** をコモノマー、両末端がイソシアナート基に変性されたポリプロピレングリコール **PPG-NCO** をマクロモノマーとした重付加反応によってプレポリマーを合成し、これに鎖延長剤としてビスアニリン **4** を添加することでポリウレアを合成した(Scheme 3)。このポリウレア合成においては、モノマーの比率を変えることで分子量やロタキサン構造の導入率を変化させることが可能であり、ポリマー鎖全体における CD の被覆率は 3~6% の値をとった。最も一般的なポリロタキサン合成法である、PEG 等の線状ポリマーに CD を貫通させた後軸末端を封鎖する手法では、多数の CD が導入されるために 10% 以下の被覆率を達成するのは容易ではない。本手法では、擬ロタキサンとマクロモノマーの重合でのポリロタキサン合成を行っているため、低被覆率に抑えることが可能であり、その分 CD がポリマー鎖上で大きく運動可能であると考えられる。

モノマー比率が **3** : **PPG-NCO** : **4** = 0.95 : 1 : 0.05 のポリウレア **PU1** では、 $M_n = 31$ kDa, $M_w = 93$ kDa, 被覆率 5.3% のポリマーが得られた。この **PU1** に存在する CD の OH 基を MDI で架橋することで、ロタキサン構造で架橋された **RCP** を得た。MDI の添加量を、**PU1** 中に存在する CD ユニットの割合に対して 14 mol%、7.0 mol%、3.5 mol% と変化させてそれぞれ **PU_RCP1**、**PU_RCP2**、および **PU_RCP3** を得た。これらのポリマーで引っ張り試験を行ったところ、架橋剤の添加量が増えるにつれポリマーは脆くなった(Figure 1)。特に、最も添加した架橋剤量の多かった **PU_RCP1** においてはフィルムが脆くて引っ張り試験を行うことが出来なかった。この結果から、この系においてはさらに架橋剤添加量を少なくすることで、より強靱なポリマーの生成に繋がることが示唆された。

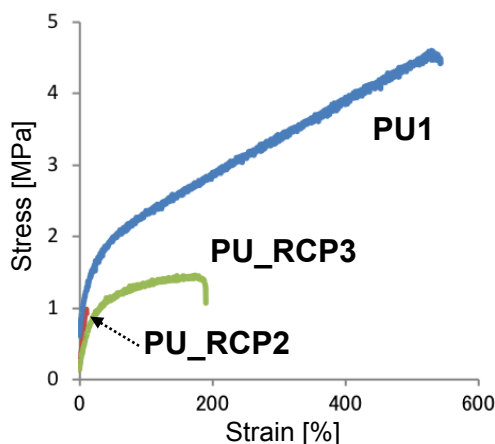
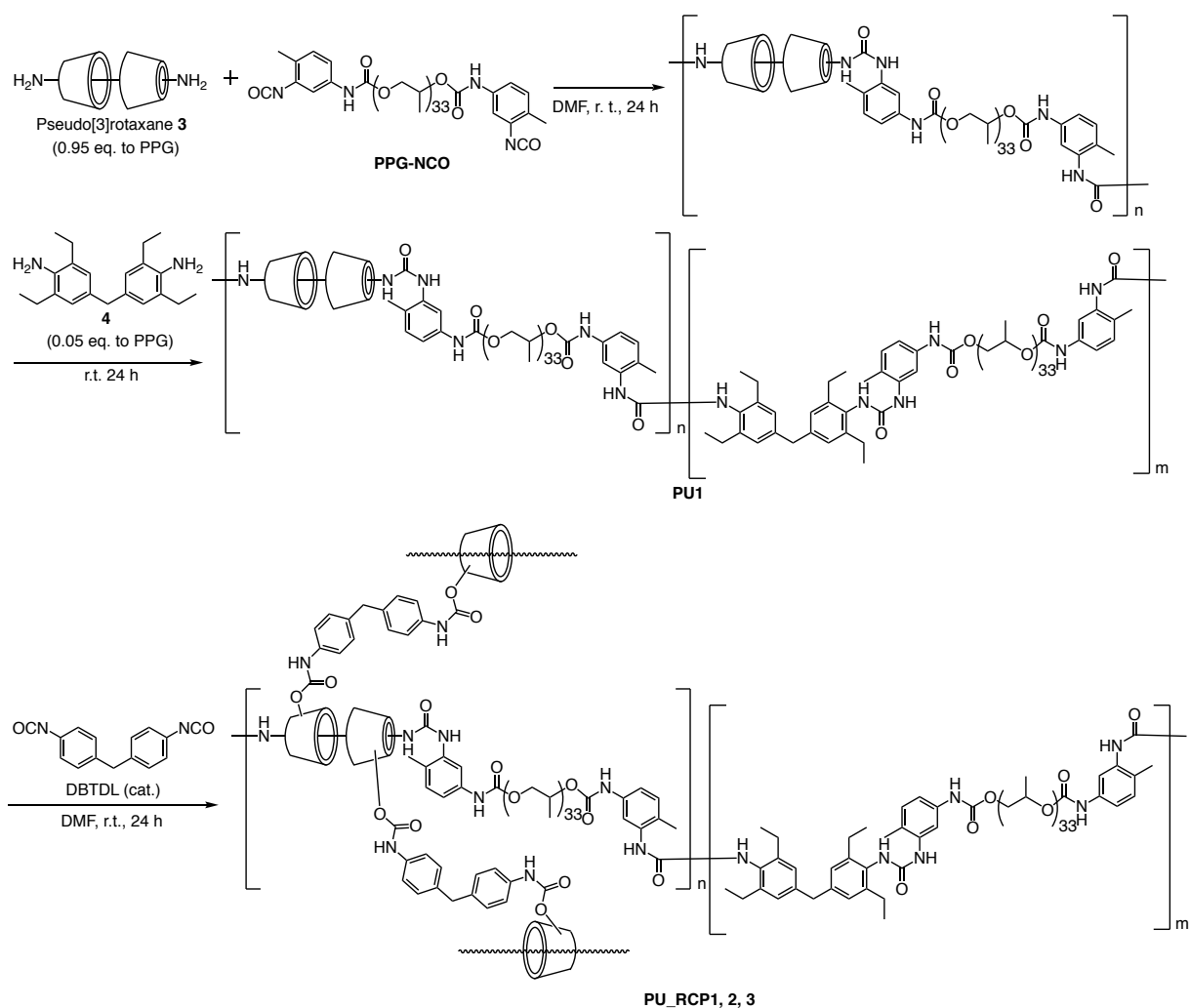


Figure 1. S-S curves of PU1, PU_RCP2, and PU_RCP3



Scheme 3. Synthesis of PU_RCP1, PU_RCP2, and PU_RCP3

以上の結果から、簡便に調整可能な CD 型[3]ロタキサンを用いて、ビニル重合系、および重付加系においてロタキサン架橋高分子が得られることが示された。架橋剤に含まれるビニル基の割合や、重付加に用いるモノマーの割合といった、本合成法中のパラメータを詳細に検討することにより、ロタキサン架橋高分子の物性制御が可能になると考えられる。

以上