

論文の内容の要旨

論文題目 可逆架橋を導入した環動エラストマーの研究
(Slide-Ring-Elastomer cross-linked by reversible bond)
氏名 港 康佑

1. 序論

小さな分子を構成単位とし、それが多数連結し巨大な1つの分子として形成されたものが高分子である。一般的な高分子はヒモのような構造を持ち、そのヒモを部分的に橋架けすること(架橋)によって3次元網目構造が得られる。この高分子網目は、他の材料では見られないゲル化やゴム弾性などの性質を示す。架橋はこれまで化学架橋と物理架橋に大きく分けられてきた。この2つを形成する化学結合のエネルギーの違いにより、安定な不可逆構造や可逆なもろい構造などが得られてきた。とくに結合のエネルギーが小さく、可逆な構造を与える可逆結合を架橋に組み込んだ材料には、熱可塑性や自己修復性を持つものがある。

近年において、架橋結合の結合エネルギーではなく、架橋の構造に注目した新たな架橋様式が報告された。これは、ポリロタキサン(PR)という、環状分子が軸高分子を包接し、軸分子の両末端が嵩高い置換基で封鎖されているネックレス構造の超分子を用いて得られる。このPRの環状分子同士を化学的に結合し架橋することで、8の字状の架橋を持つ網目構造が得られる[1]。8の字架橋は従来の物理架橋や化学架橋とは異なり、環が軸高分子に沿って自由に動けるため架橋点の変形に応じて動くことができる特徴がある(環動効果)。

この8の字架橋を用いた網目構造は、大量の液体を含む場合環動ゲルと呼ばれる。環動ゲルは、架橋点が動くことによる物性の特徴が二軸伸張試験[2,3]や小角中性子散乱[4]などで報告されてきた。しかし、液体をふくまないエラストマー系において環動効果をもたらす物性の特徴はまだ十分な研究がなされていない。本研究では、まず環動エラストマーにおける環動効果をもたらす物性について報告する。次に、環動エラストマーの架橋に可逆な結合を導入し、可逆結合架橋のもたらす効果と環動効果による物性を両立する材料の作製を目指した。

2. 実験方法

環動エラストマーを作製する架橋前駆体(PR-g-PCL)を、アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社より購入した。これは、軸高分子にポリエチレングリコール(PEG)、環状分子に α -シクロ

デキストリンが用いられ、 α -シクロデキストリンにポリ- ϵ -カプロラクトン(PCL)がグラフトされた超分子である。この架橋前駆体に類似した構造として、ヒドロキシプロピルセルロースに PCL がグラフトされた比較用架橋前駆体(HPC-g-PCL)を合成した。PR-g-PCL および HPC-g-PCL は、軸となる PEG および HPC の分子量が異なるものを複数用意した。

エラストマーフィルムを、PR-g-PCL および HPC-g-PCL からキャスト法を用いて作製した。不可逆な共有結合架橋剤はヘキサメチレンジイソシアネート、可逆結合架橋剤は Sijbesma らが開発した 4 点水素結合架橋剤[5]とフラン-マレイミド間の Diels-Alder 反応を使用した。

エラストマーフィルムの構造は、広角 X 線回折(WAXS)を用いて評価した。熱物性は示差走査熱量測定(DSC)を用いて測定した。力学物性および自己修復性は、サイクル試験、一定伸張速度一軸伸張試験、クリープ試験から評価した。

3. 結果と考察

HPC-g-PCL は、HPC の水酸基を開始点に ϵ -カプロラクトンモノマーの開環重合によって合成した。HPC-g-PCL の構造および分子量分布を ^1H NMR および GPC によって評価したところ、PR-g-PCL に類似した構造の目的物が得られたことが確認できた。得られた HPC-g-PCL と PR-g-PCL の物理化学的性質は表 1 に示した。

表 1. PR-g-PCL および HPC-g-PCL の物理化学的性質

	M_n (kg/mol)	M_w/M_n	MS_{HP}	MS_{CL}	N_{PCL}	MS_{PCL}
HPC-g-PCL(10k)	51.2	1.52	1.5	9.7	10.1	1.0
HPC-g-PCL(35k)	109	1.71	1.6	12.4	9.9	1.3
PR-g-PCL(10k)	126	1.12	1.5	13.5	8.1	1.7
PR-g-PCL(20k)	314	1.21	1.3	13.8	9.8	1.4
PR-g-PCL(30k)	580	1.05	1.4	15.9	10.5	1.5

* MS_{HP} : ヒドロキシプロピル基のモル置換度、 MS_{CL} : ヒドロキシプロピル基のモル置換度、 MS_{CL} : ϵ -カプロラクトンのモル置換度、 N_{PCL} : グラフト側鎖の長さ、 MS_{PCL} : グラフト側鎖のモル置換度

共有結合のみで架橋された環動エラストマーの作製と物性

PR-g-PCL(X)および HPC-g-PCL(X)に、共有結合架橋剤ヘキサメチレンジイソシアネートを加え、それぞれエラストマーフィルム PR-g-PCL(X)-(Y)および HPC-g-PCL(X)-(Y)を作製した。ここで、X はそれぞれの軸分子量、Y はヘキサメチレンジイソシアネートの添加量[μL]である。

WAXS の結果よりエラストマーフィルムは、架橋反応によって側鎖 PCL の結晶化が阻害され、結晶がほとんど存在しないアモルファス構造をとっていることが確認された。

サイクル試験の結果より、50 %の歪みまではどちらのエラストマーフィルムもほとんどヒステリシスがなく、伸張結晶化などが起こらず高分子網目の変形だけに由来する応力と歪みの関係が示されることが明らかとなった。一定伸張速度一軸伸張試験の詳細な評価を行なうために、

Mooney-Rivlin(MR)式を用いた解析を行なった。MR 式は次式 $f^* = \sigma/(\lambda - \lambda^{-2}) = 2C_1 + (2C_2/\lambda)$ で表される[6,7]。ここで、 f^* は規格化応力、 σ は一定伸張速度一軸伸張試験における応力、 C_1 、 C_2 は定数である。解析の結果より、環動エラストマーは比較エラストマーに比べて C_2 項が小さい傾向を有していることが明らかとなった。その結果、環動エラストマーは応力 σ を $\sigma = 2C_1(\lambda - \lambda^{-2})$ という式で表記することができることがわかった。これは、理想的な均一構造のゴム網目の変形モデルから導出される Neo-Hookean(NH)式に相当し[8]、SRE は従来のエラストマーと異なり均一な網目構造を形成していると考えられる。これは、浦山らによる環動ゲルの結果と一致しており、環動効果に帰着されている[2,3]。本研究において、応力伸張下において溶媒の存在しない SRE は環動効果によって均一な構造を維持し、その結果広い歪み範囲において軟らかさを維持したまま変形できることがわかった。

水素結合架橋を含む環動エラストマーの作製と物性

架橋前駆体の水酸基と反応して 4 点水素結合架橋を形成可能な架橋剤を合成した。架橋となる水素結合部位の構造を図 5 に示す。置換基 R = メチル基(Me)またはアダマンチル基(Ad)の異なる 2 種類の架橋剤を合成した。合成した架橋剤の構造は $^1\text{H NMR}$ および FT-IR 測定によって同定した。

WAXS の結果よりエラストマーフィルムは、R = Me の 4 点水素結合架橋剤を添加することで側鎖 PCL の結晶化が促進され、R = Ad の 4 点水素結合架橋剤を加えるとアモルファス構造もしくは結晶がほとんど存在しない構造であることが明らかとなった。

サイクル試験の結果より、水素結合架橋が多くなると、結晶の有無に関わらず明確なヒステリシスループが観測された。これは、変形の際に水素結合が破壊されているためであると考えられる。一定伸張速度一軸伸張試験の結果に対する MR 解析より、環動エラストマーにおいても C_2 項が大きな絶対値を示す傾向があり、共有結合架橋のみで架橋された環動エラストマーで見られた環動効果を示さないことが明らかとなった。

Diels-Alder 反応架橋を含む環動エラストマーの作製と物性

フラン-マレイミド間の Diels-Alder 反応を架橋として用いるため、架橋前駆体にフラン骨格を導入した。フラン骨格の導入は $^1\text{H NMR}$ によって確認した。ビスマレイミド分子は 2 種類用意し、1 つは購入したものをその状態のまま使用し、もう 1 つは合成した。合成した架橋剤の構造は $^1\text{H NMR}$ によって同定した。

WAXS の結果よりエラストマーフィルムは、共有結合のみで架橋されたエラストマーフィルムと同様に、結晶がほとんど存在しないアモルファス構造をとっていることが確認された。

DSC の結果よりエラストマーフィルムは、高温領域において昇温過程において吸熱ピーク、降温過程において発熱ピークを繰り返して示した。さらに、吸熱ピークに対して Flynn-Wall-Ozawa(FWO)解析[9,10]を行ない、吸熱反応の活性化エネルギー E_a を算出した。FWO 解析は次式で与えられる。

$$\frac{d(\log\beta)}{d(T^{-1})} = \frac{-0.4567 E_a}{R}$$

ここで、 β は昇温速度、 T は絶対温度、 R は気体定数である。FWO 解析の結果より、この吸熱反応は retro-Diels-Alder 反応によるものであると考えられる。

一定伸張速度一軸伸張試験の結果に対する MR 解析より、常温において環動エラストマーが共有結合のみで架橋された環動エラストマーと同様に理想ゴムのような振る舞いを示すことが明らかとなった。さらにクリープ試験より、Diels-Alder 反応を架橋に用いたエラストマーフィルムは、比較的低温領域においては共有結合のみで架橋されたエラストマーフィルムと同様に安定な構造を有しているが、高温領域において熱可塑性を示すことが明らかとなった。さらに、自己修復性を評価したところ、比較エラストマーは 40 %、環動エラストマーは 42 % の自己修復率を達成した。これらの結果より、Diels-Alder 反応を架橋に用いることで、可逆結合架橋による熱可塑性や自己修復性と環動効果による理想ゴムの振る舞いを両立するエラストマー材料の作製に成功した。

4. まとめ

環動エラストマーに類似した比較エラストマーを作製し、環動エラストマーの大変形挙動について評価した。また、可逆架橋を導入することによって機能化された環動エラストマーの作製とその物性評価を行った。環動エラストマーは、環動ゲルと同様に架橋点が動くことに由来すると考えられる理想ゴムのような応力歪み曲線を示した。この特徴と可逆架橋の特徴を両立するためには強固な可逆結合を使用する必要があることを明らかにした。Diels-Alder 反応を架橋に使用することで、常温における環動効果と熱可塑性、自己修復性の両立を可能としたエラストマーの作製に成功した。

参考文献

- [1] Y.Okumura and K.Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485(2001)
- [2] Y. Bitoh, N. Akuzawa, K. Urayama, T. Takigawa, M. Kidowaki, K. Ito, *Macromolecules* **44**, 8661-8667(2011)
- [3] Y. Kondo, K. Urayama, M. Kidowaki, K. Mayumi, *J. Chem. Phys.* **141**, 134906(2014)
- [4] T. Karino, Y. Okumura, C. Zhao, T. Kataoka, K. Ito, M. Shibayama, *Macromolecules*, **38**, 6161-6167
- [5] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer *Science*, **278**, 1601(1997)
- [6] M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **11**, 582-592(1940)
- [7] Rivlin, R. S. Philos., *Trans. Faraday. Soc. London, Ser. A* **241**, 379-397(1948)
- [8] Y. Akagi, T. Katashima, Y. Katsumoto, K. Fujii, T. Matsunaga, U. Chung, M. Shibayama and T. Sakai, *Macromolecules*, **44**, 5817-5821(2011)
- [9] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881-1886(1965)
- [10] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Polym. Sci.*, B4, 323-328(1966)