

可動型架橋点構造を有するロタキサン型ポリウレタンの開発と特性評価

曾川洋光¹

¹ 理化学研究所 〒351-0198 和光市広沢 2-1

Fabrication and characterization of rotaxane-based polyurethane having movable cross-linking points

Hiromitsu Sogawa¹

¹RIKEN Center for Sustainable Resource Science, 2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198, Japan

Rotaxane cross-linked polymers with rotaxane structure at cross-link points exhibit outstanding mechanical properties compared with general cross-linked polymers due to the highly movable cross-link structures. Polyurethanes (PU) can form physically cross-linked network structures through intramolecular hydrogen bondings to afford stable polymeric materials that showing superior processability, moldability and recyclability. In this study, segmented polyurethanes (SPUs) including rotaxane structure were synthesized and evaluated their mechanical properties to find out that introduction of appropriate amount of rotaxane structure into SPU improved extensibility, toughness and stress relaxing property

KEYWORDS: segmented polyurethanes, thermoplastic elastomers, rotaxane, recyclable rotaxane cross-linked elastomer

1. はじめに

架橋点にロタキサン構造を有するロタキサン架橋高分子 (RCP) は、架橋点での高分子鎖の可動性由来して応力を分散することが可能であり、非常に優れた靱性などの特異な物性を示す¹。一方、ポリウレタン (PU) は、繰り返し単位がウレタン結合により多数連なったポリマーであり、重合に用いるジオールやジオシアネートの組み合わせを変えることで、多岐にわたる構造や性質の PU が合成可能である。とりわけ、セグメント化ポリウレタン (SPU) は、代表的な熱可塑性エラストマーであり、ゴム材料として広く用いられている。物理架橋点を有する SPU は、有機溶媒に溶解する、加熱により熔融することも可能といった特徴を有しており、永久的な共有結合架橋を有するネットワークポリマーと比べ、加工性、成形性、リサイクル性などに優れる。このような、SPU の優れた特性と架橋体に強靱性を与えることができるロタキサン構造を

組み合わせることで、強靱性と成形性を兼ね備えた高分子材料の創成が可能であると期待される。これまでも、ロタキサン構造を有する PU はいくつか合成されているが、例えば、Gibson らは、ロタキサン連結型ポリウレタンネットワークをはじめ合成しているが、力学特性の評価は行われていなかった²。Sagara らは、メカノクロミック特性を示すロタキサン含有 SPU を合成しているものの、この系ではロタキサンの導入量は非常に低く (0.4 wt%) 抑えられており、ロタキサンの有無による力学物性の差は見られていない³。また、Murakami らもロタキサン構造を有する SPU を複数合成しており、ロタキサン構造の有無による力学特性の差についても評価しており、SPU においても主鎖をロタキサン構造により連結することで、強靱化が可能であることが示唆されている⁴。しかしながら、その強靱化がロタキサン構造の導入による主鎖の絡み合いの促進である可能性も述べており、ロタキサンの特徴的な可動性を活用した強靱な SPU 合成法の確立には、未だ改善の余地がある。そこで本研究では、SPU に高い可動性を有するロタキサン構造を導入するため、軸成

分上に輪成分と強く相互作用する部位を持たず、かつ2つの水酸基を有し、両末端が封鎖された[2]ロタキサンジオールを合成し、プレポリマー法によりロタキサン含有SPUを得た。得られたSPUの構造と力学特性

2. 結果と考察

2.1 [2]ロタキサンジオール1とSPUの合成

はじめに、輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を有する[2]ロタキサンジオール**1**を合成した。合成の詳細についてはここでは省略するが、液体クロマトグラフィーによる純度が99%以上のモノマーを中程度の収率で得た。得られた**1**の¹H NMRをFig. 1に示す。複雑な構造ではあるが、いずれのピークも全て帰属可能であった。次にこれを用い、プレポリマー法にてSPUを合成した。**1**の他に、ジオールポリマーとしてpoly(tetramethylene glycol) (PTMG, M_n : 1,400)、鎖延長剤として1,4-butanediol (BDO)、ジイソシアネートとしてhexamethylene diisocyanate (HDI)を用いた。この際、プレポリマー合成時(Method A)および鎖延長反応時に**1**を使用し(Method B)、SPUを得た。用いた**1**の量(x mol)はPTMG、BDOに対して2.5、5.0 mol%であり、コントロール(x=0)を含め計5種類のSPUを合成した。Method Aより得られたものはSPU_xa, Method Bより得られたものはSPU_xb、コントロールはSPU_0とした。Method AではPTMGとHDIからなるポリマーであるソフトセグメント中にロ

を各種測定により評価し、ロタキサン構造の導入がポリウレタンエラストマーの物性へ与える影響について検討した。

タキサン構造を、Method BではBDOとHDIからなるウレタン結合が空間的に密に存在するハードセグメントの間にロタキサン構造を有するSPUが得られる分子設計となっている。プレポリマー合成時のジオール:HDI:鎖延長反応時のジオールの比率は常に1:2:1と一定とした。重合の結果を表1に示す。ロタキサンをジオール成分として用いた場合でも、SECによるポリスチレン換算の分子量や分子量分布に大差はなく、収率はいずれも80%以上であることを確認した。次いでSPUフィルムの調製を検討した。得られたポリマーをTHFに溶解させ、テフロンシャーレに移し、溶媒を室温、常圧下で24時間、80℃、減圧下で12時間乾燥させることで、厚さ数百マイクロのSPUエラストマーフィルムを得た。フィルム調製後のロタキサン含有量を¹H NMRにより確認したが、重合時と特に変わりなく仕込み比通りの組成を有することを確認した。また、SEC測定の結果、得られたフィルムの重量平均分子量はどの条件にて合成した場合もほぼ同程度(M_w : 24,900–30,200)であることを確認した。これらの結果を踏まえ、続いて各フィルムの力学物性の評価を行った。

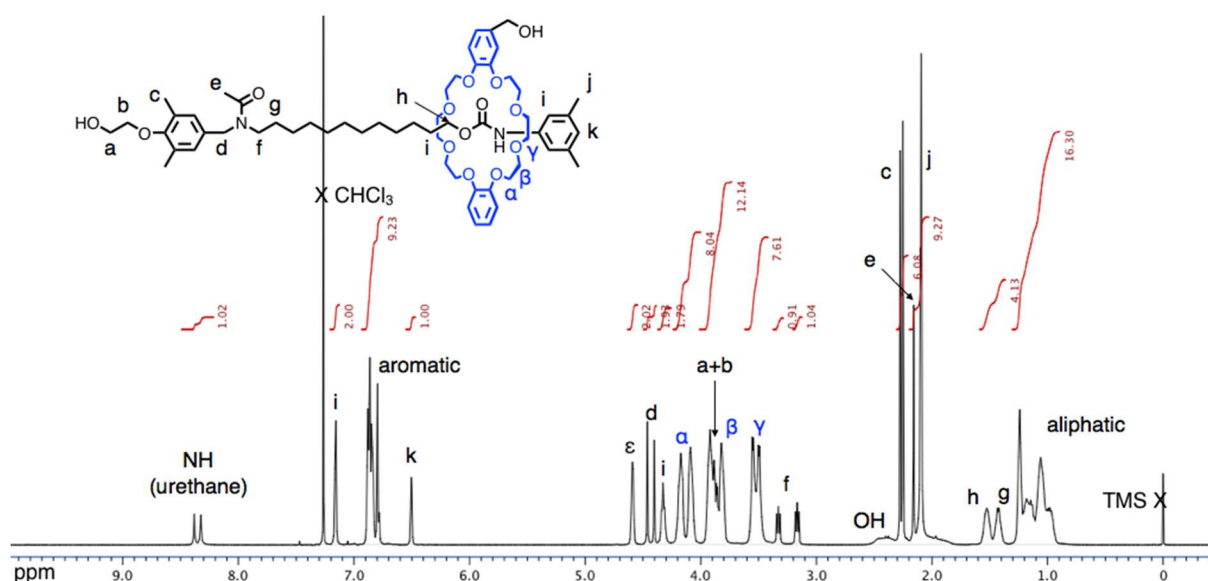


Fig. 1 ¹H NMR spectrum of **1** (500 MHz, CDCl₃, 298 K)

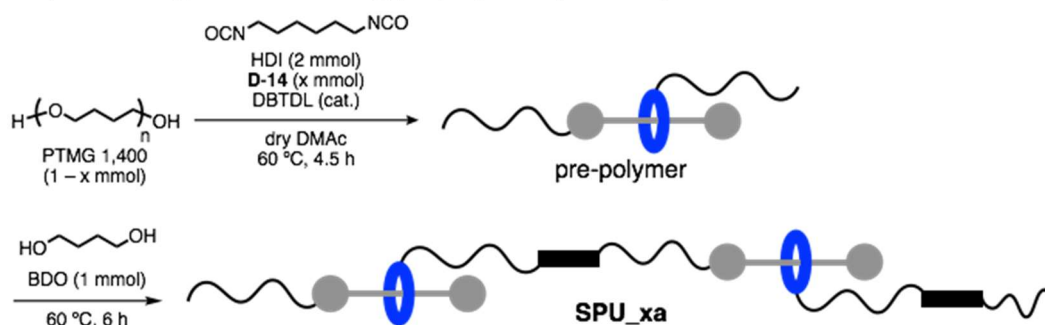
2.2 SPU エラストマーフィルムの力学物性

SPUエラストマーへのロタキサン構造の導入が力学物性に与える影響を調べるため、はじめに引張試験を行った (Fig. 2)。SPU_2.5a、SPU_2.5b は、コントロールであるロタキサンを含まない SPU_0 に比べ、破断ひずみは大きく (90%~)、強靱であった。さらに SPU_2.5b では破断強度 (3.7 MPa) も大きく、S-S 曲線から求めた破断エネルギーは 3.5 MJ/m³ と SPU_0 の 2

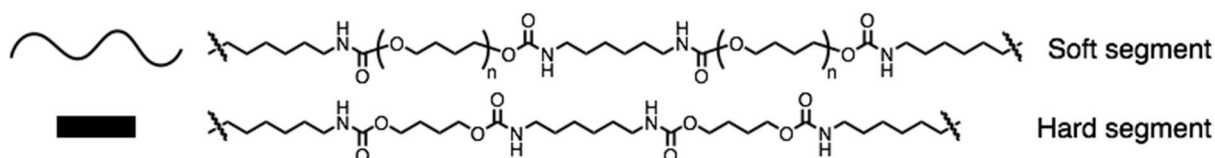
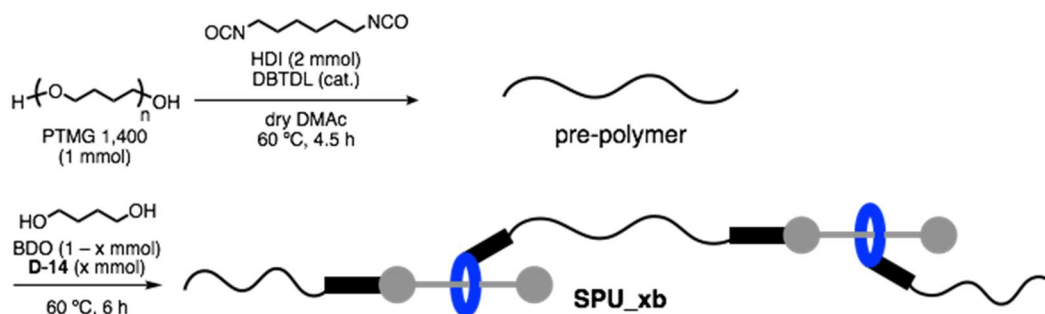
倍であり、本実験で得られた SPU の中で最大であった。始めに述べた Murakami らの例でも、破断エネルギーは増加したが、ロタキサン以外のアンモニウム塩や主鎖の絡み合いの効果が、どの程度この強靱化に影響しているかは不明であった⁴⁾。一方本系では、ロタキサン構造がそれぞれのコンポーネント間に強い相互作用部位や特殊な形状を持たないため、この強靱化はロタキサン構造の特異な可動性のみ由来すると考え

Table 1 Synthesis and characterizations of SPU

Method A (introducing rotaxane during prepolymer synthesis)



Method B (introducing rotaxane during chain-extend reaction)



SPU	Method	x [10 ⁻²]	Yield ^a [%]	M _p ^b [kDa]	M _n ^b [kDa]	M _w ^b [kDa]	PDI ^b
SPU_5.0a	A	5.0	83	40.4	17.3	31.0	1.79
SPU_2.5a	A	2.5	96	42.9	18.1	33.8	1.87
SPU_0	—	0	91	34.8	12.1	24.3	2.01
SPU_2.5b	B	2.5	91	35.4	18.3	28.4	1.55
SPU_5.0b	B	5.0	95	41.8	17.8	33.4	1.87

^a Calculated by the weight after reprecipitation with water. ^b Determined by SEC (eluent: DMF; polystyrene standards).

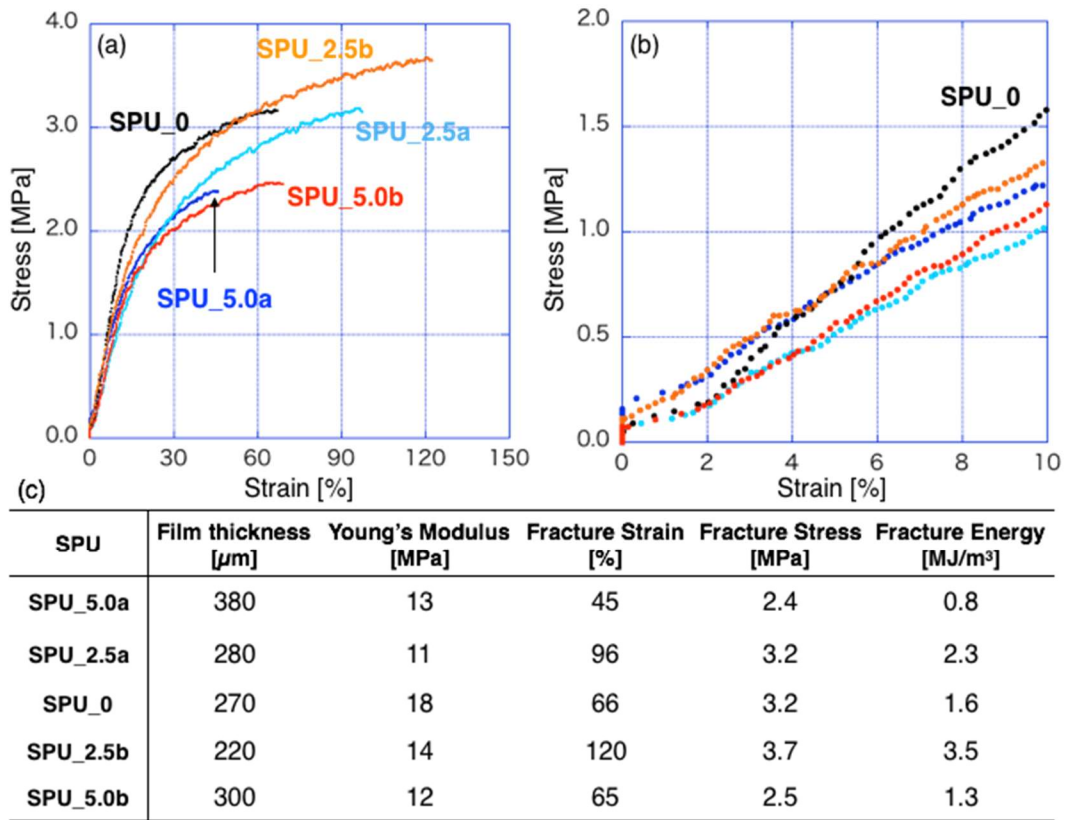


Fig. 2 Results of tensile test (Elongation rate: 40 mm/min; at 25 °C): S-S curves of **SPUs** as (a) whole figure and (b) expanded figure (c) Mechanical properties of **SPU**.

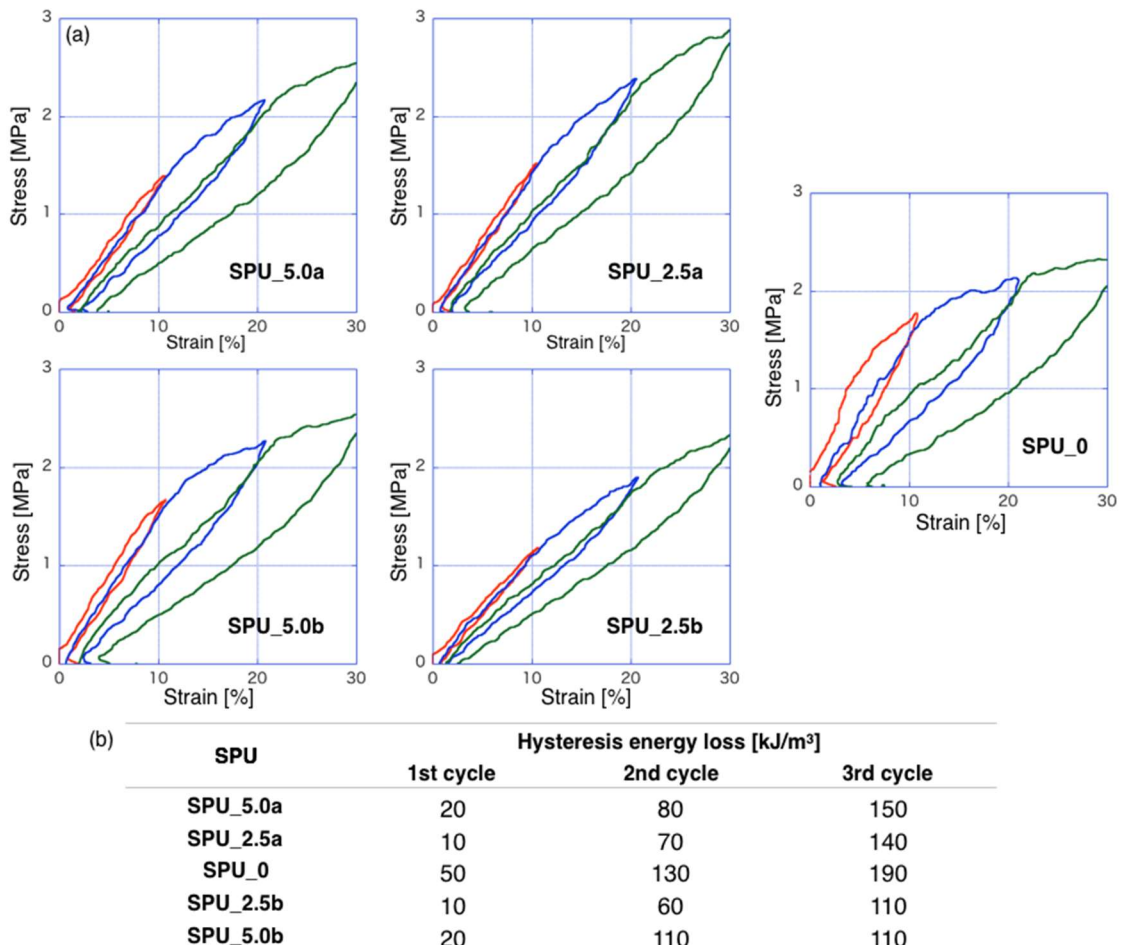


Fig. 3 Results of cycle tensile test of **SPU**: (a) S-S curves. (b) Summary of hysteresis energy loss.

られる。また、ロタキサン導入量が 2.5 mol% と同じであっても、**SPU_2.5b** の方がより強靱であった。Yoshie らは、応力分散部位として多重水素結合点を有する熱可塑性エラストマーにおいて、この多重水素結合点がハードセグメントとソフトセグメントの界面付近に存在するときに最も強靱なエラストマーが得られたことを報告している⁹⁾。本実験でも Method B ではハードセグメントとソフトセグメントの界面付近に応力分散部位であるロタキサン構造が位置していることが予想されるため、**SPU_2.5b** では効率的な強靱化が見られたと推察される。一方、よりロタキサン導入量が多い **SPU_5.0a**, **5.0b** は、優れた力学物性を示さなかった。ロタキサン含有 SPU は **SPU_0** に比べ、弾性率が減少したことや、同じひずみでの応力が下がったことから、ロタキサン構造が可塑剤としてはたらいっていることが

考えられる。**SPU_5.0a**, **5.0b** ではロタキサン構造による応力分散作用よりも可塑剤としての影響が上回ったため、強靱性を示さなかったのではないかと考えられる。続いて、力学特性をさらに詳しく調べるため、サイクル引張試験を行った (Fig. 3)。応力ひずみ曲線より、ロタキサン構造の導入により、明らかにヒステリシスロスが小さくなることがわかった。特に、引張試験より他の SPU に比べ強靱である **SPU_2.5b** は、10% ひずみまでは往復でほとんど同じ曲線を描き、30% ひずみのときのエネルギーロスは 110 kJ/m^3 と **SPU_0** の約半分であった。可動なロタキサン構造の効果が引張試験よりも明白に現れ、物理架橋ネットワークポリマー中においても、応力集中を緩和する効果が現れていることが確認された。

Table 2 Thermal properties of SPU

SPU	TGA		DSC				
	T_{d5} [°C]	T_{d10} [°C]	T_g [°C]	$T_{m,s}$ [°C] ^a	$\Delta H_{m,s}$ [J/g] ^a	$T_{m,h}$ [°C] ^b	$\Delta H_{m,h}$ [J/g] ^b
SPU_5.0a	303	326	-79	16	22	90	10
SPU_2.5a	298	320	-80	11	21	87	5.2
SPU_0	306	329	-81	11	27	86	9.0
SPU_2.5b	307	327	-80	16	23	86	8.7
SPU_5.0b	305	330	-79	16	23	98	11
PTMG	270	286	- ^c	24	84	- ^c	- ^c

2.3 SPU エラストマーフィルムの熱物性

SPU エラストマーの構造に関する情報を得るため、熱物性 (TGA、DSC) を行った (Fig. 2)。5、10% 重量損失温度は、全ての SPU においてそれぞれ 300、325 °C 前後で、PTMG 単体よりも高温であった。DSC チャートからは、全ての SPU においてソフトセグメントのガラス転移と融解、ハードセグメントの融解 (水素結合の乖離) が見られたが、各ピークの温度範囲やエンタルピーの大小に大きな違いは見られなかった。ATR-FT-IR も合わせて行ったが、 3320 cm^{-1} 付近の水素結合性のウレタン NH ピークならびに 1700 cm^{-1} 付近の水素結合性のウレタン C=O ピークが全ての SPU において観測され、NH のピーク強度や 1720 cm^{-1} の非水素結合性の C=O ピークとの強度比は SPU 間で大きな違いは見られなかった。これらの結果から、ロタキサン構造の導入は SPU のマイクロ相分離には影響を及ぼさないことが示唆された。

2.4 SPU エラストマーフィルムのリサイクル性

最後に、SPU エラストマーのリサイクル性を評価した (Fig. 4)。引張試験後の **SPU_2.5b** フィルムを再度 THF に溶解させ、四角形のテフロン製の容器にキャストすることにより四角形のフィルムを得た。このフィルムを細かく刻み、再度 THF に溶解させ、円形のテフロンシャーレにキャストすることにより円形のフィルムを作成した。いずれも均一かつ透明なフィルムが得られ、任意の形状のロタキサン含有 SPU フィルムが作成可能であった。また、得られたフィルムの SEC より算出した分子量と引張試験の結果より、分子量や力学物性の明らかな低下が見られなかったことから、フィルムが破壊される時、主鎖の切断やロタキサン構造の分解は起こらず、再生可能な水素結合による物理架橋点のみの破壊が起きていると考えられる。これより、本ロタキサン含有 SPU は強靱性と良好な成形性、リサイクル性を有していることが明らかとなった。

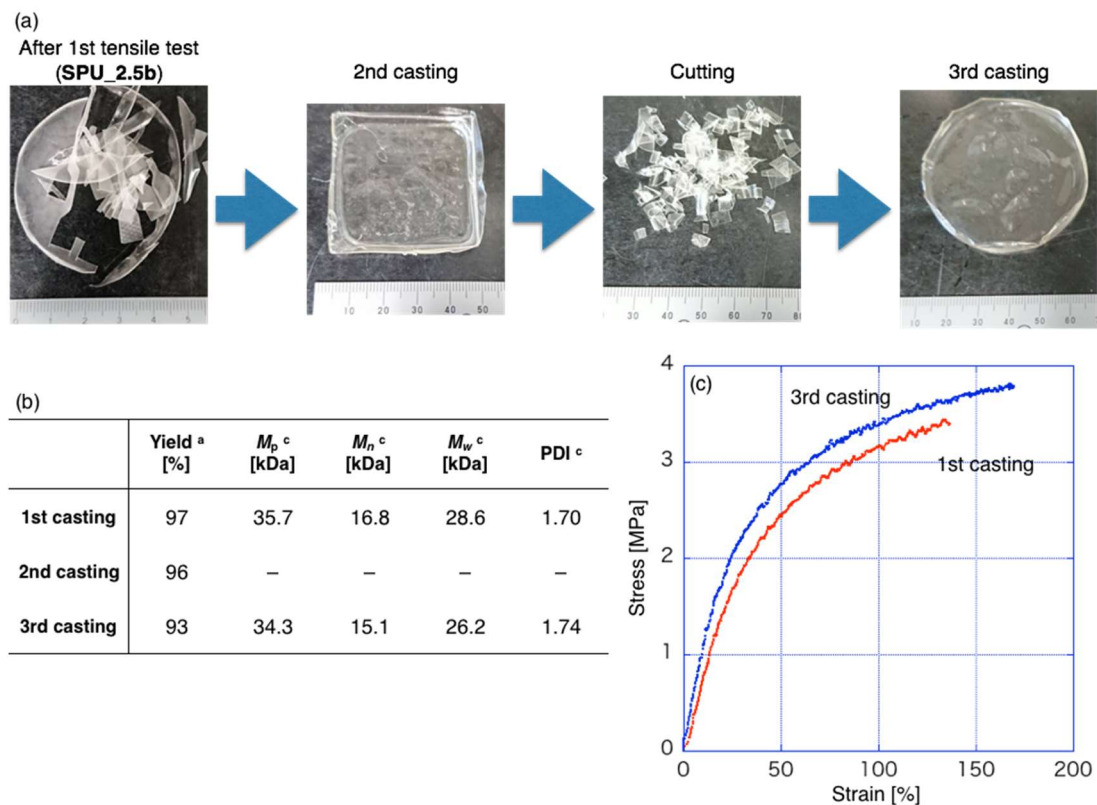


Fig. 4 Recyclability of SPU_2.5b: (a) Photographs of recycling SPU_2.5b, (b) Molecular weight determined by SEC, (c) S-S curves of 1st casting and 3rd casting SPU_2.5b.

3. まとめ

輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を有し、かつ各コンポーネントが自由に運動できる[2]ロタキサンジオールを合成し、プレポリマー法により、ロタキサン含有 SPU を合成した。得られた SPU を成膜し、その力学物性を評価したところ、鎖延長反応時にロタキサンジオールを BDO に対して 2.5 mol% 使用した SPU エラストマー (SPU_2.5b) では、ロタキサン構造を持たない SPU_0 に比べ、破断ひずみは 1.8 倍、破断エネルギーは 2.0 倍と向上した。またサイクル試験の結果から、そのヒステリシスロスが大幅に減少していることも明らかとなり、ロタキサン構造の導入により SPU エラストマーの強靱化が可能であることが示された。

4. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ポリウレタン国際技術振興財団に多くの支援をいただき、深く感謝申し上げます。また共同研究者である、高田十志和先生には的確なご助言をいただきました。澤田隼博士には、研究の

推進に惜しみない協力をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

文 献

- 1) For recent reviews, see: (a) T. Takata, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2019**, *92*, 409–426. (b) Y. Noda, Y. Hayashi, K. Ito, *J. Appl Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–9.
- 2) C. G. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8585–8591.
- 3) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, **2018**, *140*, 1584–1587.
- 4) H. Murakami, R. Nishiide, S. Ohira, A. Ogata, *Polymer* **2014**, *55*, 6239–6244.
- 5) S. Yoshida, H. Ejima, N. Yoshie, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701670