

アミノ化ポリロタキサンで架橋した ポリウレタンエラストマーの開発

村上裕人

長崎大学 大学院工学研究科
〒852-8521 長崎市文教町 1-14

Development of Polyurethane Elastomers Crosslinked by Polyrotaxanes Containing Aminocyclodextrin

Hiroto Murakami

Nagasaki University, 1-14 Bunkyo, Nagasaki 852-8521

A polyurethane (PU) crosslinked by a polyrotaxane (PRX), which consists of monoamino- α -cyclodextrin (monoamino-CyD) and poly(ethylene glycol) (PEG), was designed to decrease the formation of multiple crosslinking from one CyD that plays as a chemical crosslink point. The capping reaction of a pseudo-PRX containing the monoamino-CyD was achieved by a click reaction. The inclusion ratio of monoamino-CyD in the PRX was *ca.* 74%. A PU crosslinked by the PRX was prepared by a modified prepolymer method. The thermal and physical properties of the obtained PU (PU-PRX4000NH₂(74)) were compared with those of PU-PRX4000Me(43) and PU-PRX4000Me(63). Here, Me, NH₂, and the number in the parenthesis indicate half-methylated CyD, monoamino-CyD, and inclusion ratio of CyD, respectively. The swelling ratio of PU-PRX4000NH₂(74) was *ca.* 1.3-fold larger than those of PU-PRX4000s, suggesting the decrease in the number of the chemical crosslinking. The DSC measurements and dynamic viscoelastic measurements revealed that a unique relaxation occurred after the glass transition of PU-PRX4000NH₂(74) and in a wide temperature range. This relaxation might be due to an interconversion between a tightly-packed structure and loosely-packed one of CyD in the PRX. In the tensile test results, PU-PRX4000NH₂(74) showed the best elongation; however, the toughness of PU-PRX4000NH₂(74) decreased compared to those of PU-PRX4000s. This result is also the evidence of the decrease of chemical crosslinking.

KEYWORDS: polyurethane, polyrotaxane, mechanical crosslink, click reaction

1. はじめに

ポリウレタン (PU) は工業的に重要な高分子の一つであり、その用途はフィルムや繊維から発泡素材、塗料、免震材料まで多岐に渡る。このような応用は、PUの優れた熱物性や機械物性に起因しており、これらの物性はPUの出発原料の種類 (ジイソシアネート、長鎖ジオール、短鎖ジオールなど) のみならず、架橋構造 (共有結合による化学架橋や水素結合による物理架橋) にも由来している。したがって、新たな構造骨格や架橋様式をPUに組み込むことができれば、PUのエラストマー物性のさらなる向上や新たな機能発現につながると考えられる。

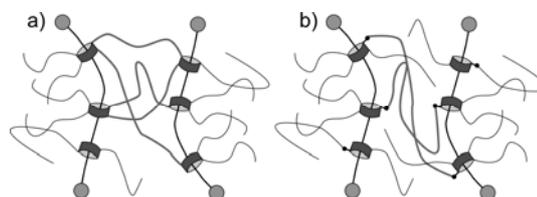


Fig.1 Cartoon of (a) a PU-PRX in which multiple crosslinks are formed from one CyD in a PRX and (b) a PU-PRX in which one crosslink is formed from one CyD in a PRX.

ところで、ポリロタキサン (PRX) は、複数の環状分子が両端に嵩高い置換基をもつダンベル状の軸高分子にインターロックされた構造をもつ。

環状分子と軸高分子の間に共有結合が無い場合、環状分子は軸高分子に沿って自由に回転・並進運動できる。このような結合は、“機械結合”と呼ばれている。したがって、PRX 構造を PU に導入することで機械結合による架橋点形成が可能となり、PRX 構造由来の性質が付与された新たな PU の開発が期待できる。

我々の研究室では、環状分子に α -シクロデキストリン (CyD)、軸高分子に長さ (分子量) の異なるポリエチレングリコール (PEG) からなる PRX を架橋点とする PU (PU-PRX) (Fig. 1a) の開発を行ってきた^{1,2)}。これまでに、PU-PRX の熱的物性は PEG の長さよりむしろ CyD の包接率に依存すること、特に、CyD の包接率が約 60%程度の PRX で架橋した PU-PRX は、ガラス転移以降で特異な緩和を起こすことが分かってきている。これに対し、伸張挙動は PEG の長さ、もしくは PU-PRX 中の PRX の体積分率に依存していることも分かってきている。

しかしながら、我々の PU-PRX には潜在的な問題点が存在することも分かっている。それは、PRX 中の 1 つの CyD から複数の架橋が形成されることである (Fig. 1a)。これが化学架橋として働き、結果として PRX の機械結合架橋によるユニークな挙動を阻害していると考えている。もし、1 つの CyD から 1 つの架橋を形成する PU-PRX (Fig. 1b) を開発することができれば、機械結合架橋の寄与がさらに顕著になり、伸張挙動や緩和挙動のさらなる改善が期待できる。

そこで我々は、PRX 中の CyD からの架橋数ができる限り 1 つとなるような仕掛けとして、CyD の水酸基の 1 つをイソシアネートとの反応性が水酸基より高いアミノ基に置換した CyD を環状化合物とする PRX を架橋点にすることを考えた。モノアミノ CyD を用いることで、最初にアミノ基間で架橋を形成させ、次に残りのアミノ基と水酸基をウレタン鎖でグラフトすることで、架橋数を制御した PRX-PU が合成できると考えた。本報告では、モノアミノ CyD からなる PRX の合成と、これを用いた PU-PRX (PU-PRX4000NH₂(74)) の合成、および PU-PRX4000NH₂(74) の諸物性について述べる。諸物性は、PU-PRX4000Me(43)、および PU-PRX4000Me(63)と比較した。ここで、4000 は PRX の軸高分子であるポリエチレングリコールの分子量を示す。Me および NH₂ は CyD の水酸基が水酸基がメチル化 (約 50%) またはモノアミノ化

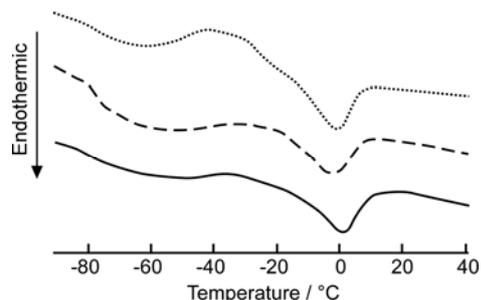


Fig.2 DSC thermograms of PU-PRX4000NH₂(74) (solid line), PU-PRX4000Me(43) (dotted line), and PU-PRX4000Me(63) (broken line).

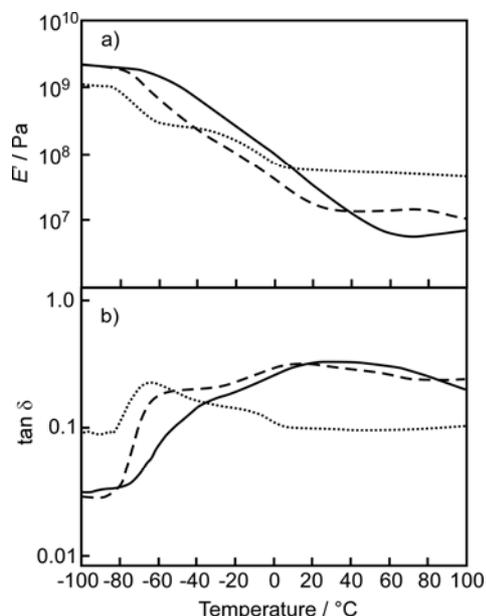


Fig.3 Temperature dependence of (a) storage modulus and (b) loss tangent for PU-PRX 4000NH₂(74) (solid line), PU-PRX4000Me(43) (dotted line), and PU-PRX4000Me(63) (broken line).

されているとことを意味する。括弧内の数字は CyD の包接率である。

2. 合成

CyD の水酸基 1 つをトシルクロリドでモノトシル化し、次にナトリウムアジドでトシル基をアジド基に置換し、最後にアジド基を還元してアミノ基とすることでモノアミノ CyD を得た³⁾。クリック反応⁴⁾によるキャップ化を行うために、両末端にプロパギル基をもつポリエチレングリコール 4000 (PEG4000-(Propargyl)₂) と 3,5-ジメチルベンジルアジ

ドを合成した。これらを用いて、モノアミノ CyD の包接率が 74% のアミノ化 PRX を得た。PU-PRX の合成はプレポリマー法⁵⁾により行った。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) とポリテトラメチレングリコール 2000 (PTMG2000) からプレポリマー ([NCO]/[OH] = 3.0) を合成した。次にアミノ化 PRX の DMF 溶液にプレポリマーを [NCO]/[NH₂] = 0.3 の割合で加え、2 時間反応させた。最後に、プレポリマーを [NCO]/([NH₂]+[OH]) = 1.5 の割合になるように加え、95°C で 24 時間反応させた。反応後、過剰のイソシアネート基はメタノールで失活させた。シャーレ上で乾燥し、フィルム状のエラストマーを得た。物性評価は膨潤試験、DSC 測定、動的粘弾性測定、および引張試験により行なった。

3. 結果と考察

トルエンを溶媒として膨潤試験を行った結果、膨潤率は PU-PRX4000Me(43) で 202%、PU-PRX4000Me(63) で 218%、PU-PRX4000NH₂(74) で 260% であった。膨潤度は、架橋密度とソフトセグメント導入量に依存すると考えられる。CyD の包接率が増加すれば、ソフトセグメントとなるプレポリマーの導入量も多くなるため、CyD の包接率の増加に伴い、膨潤率が増加したと考えている。また、化学架橋を極力減らした設計により、PU-PRX4000NH₂(74) で膨潤率がより高くなったと考えている。

DSC 測定の結果を Fig.2 に示す。すべての PU-PRX は -75°C 付近にソフトセグメント部位のガラス転移に帰属されるベースラインシフトを与えた。ガラス転移温度 (T_g) より大きくなる。 T_g 以降、PU-PRX4000Me(43) は、ソフトセグメント部位の再配向結晶化に帰属される発熱ピークと結晶化した部位の融解に帰属される吸熱ピークを、それぞれ -37°C と -1°C に与えた。これに対し、PU-PRX4000Me(63) と PU-PRX4000NH₂(74) は、やや不明瞭な発熱ピークと急熱ピークを、それぞれ -36°C と -4°C、および -36°C と 1°C に与えた。この不明瞭な発熱ピークと急熱ピークは、CyD の包接率が中程度 (50~60%) の PRX で架橋された PU-PRX でしばしば観測される現象^{1,2)}である。

動的粘弾性測定から得られて貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を Fig.3 に示す。PU-PRX4000Me(43) の E' は、-80°C 付近から減少し、-60°C 付近で平坦となり、-40°C 付近から再度

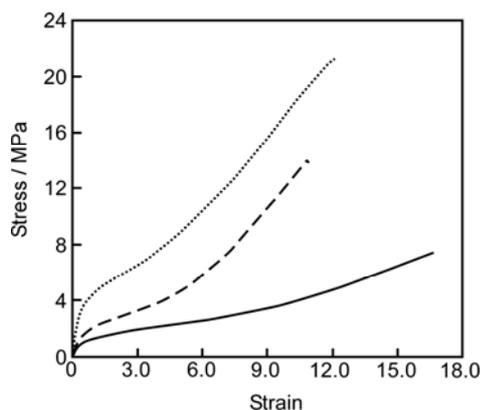


Fig.4 Stress-strain curves of PU-PRX 4000NH₂(74) (solid line), PU-PRX4000Me(43) (dotted line), and PU-PRX4000Me(63) (broken line).

減少した。そして、0°C 付近から再度平坦となった。これらの変化は、それぞれソフトセグメント部位のガラス転移、再配向結晶化、結晶化した部位の融解、そしてゴム状平坦領域に帰属される。興味深いことに、PU-PRX4000Me(63) と PU-PRX4000NH₂(74) の E' は、それぞれのガラス転移温度である -75°C と -70°C 付近からほぼ直線的に減少した。この結果は、 $\tan \delta$ 曲線にも顕著に反映されている。すなわち、PU-PRX4000Me(43) の $\tan \delta$ 曲線はガラス転移温度と再配向結晶化したソフトセグメントの融解温度でピークを与えたのに対し、PU-PRX4000Me(63) と PU-PRX4000NH₂(74) の $\tan \delta$ 曲線はガラス転移温度付近から上昇し、その後減少せず 100°C まで 0.2~0.3 の $\tan \delta$ 値を維持していた。これは、何らかの緩和挙動がガラス転移温度以降から 100°C まで継続的に起こっていることを示唆している。また、DSC 測定の結果と同様に、この挙動も CyD の包接率が中程度 (50~60%) の PRX で架橋された PU-PRX でしばしば観測される現象^{1,2)}である。したがって、現在のところこの挙動は、CyD の包接率が中程度の場合、PRX 中に CyD が粗に詰まった部分と密に詰まった部分が存在しており、PRX 中を CyD が移動することで、粗-密構造間の相互変換が起こり、これが幅広い温度領域で継続的に緩和を起していると考えている。

Fig.4 に引張試験の結果を示す。PU-PRX4000NH₂(74) の破断伸びは 1662% であり、PU-PRX4000Me(43) の 1079% と

PU-PRX4000Me(63)の1210%に比べ400~600%増加した。この結果は、我々の設計通り、1つのCyDからの架橋数を減らしたことで機械結合の影響が顕著になったためである。伸びとは対照的にPU-PRX4000NH₂(74)の強靱さはPU-PRX4000Me(43)とPU-PRX4000Me(63)の強靱さに比べ明らかに減少した。PU-PRX4000Me(43)とPU-PRX4000Me(63)には1つのCyDから複数の架橋が形成した化学架橋が存在すると考えられるため、強靱さも向上すると予想できる。したがって、この結果もまた、1つのCyDからの架橋数が減ったことの証拠である。

4. まとめ

PU-PRXにおいて、PRXの1つの環状分子から架橋が1本のみ形成する仕掛けとして、モノアミノCyDを環状分子とするPRX(軸高分子:PEG4000、モノアミノCyDの包接率:約74%)を合成し、これとMDIとPTMG2000のプレポリマーを用いてPU-PRX(PU-PRX4000NH₂(74))を合成した。DSCと動的粘弾性測定の結果は、CyDの包接率が中程度の(50~60%)のPRXで架橋されたPU-PRXでしばしば観測される現象と類似していた。この現象は、ガラス転移温度以降の幅広い温度領域で、PRX中のCyDの粗密構造間の相互変換が起こっているためと考えている。引っ張り試験の結果、PU-PRX4000NH₂(74)の破断伸びはこれまでのPU-PRXにそれに比べ約1.4倍となり、架橋数の制御ができていることを示唆している。ま

た、これまでのPU-PRXの強靱さに比べPU-PRX4000NH₂(74)のそれは低下し、よりゴムのな応力-歪み曲線を示した。このことから、架橋数の制御ができていることが示唆される。

謝辞

この研究は、2014年唐崎研究助成財団先鋭研究助成金「細胞内タンパク質の分子寿命を延長する機構に関する研究」の助成金交付により研究を遂行することができました。さらに本財団には、翌2015年に継続研究費の助成をしていただきました。それらにより研究が進展し完成させることができました。さらに、この論文のかたちで研究を公表が可能となりました。この場をかりて御礼申し上げます。

また、第二回ポリウレタン国際技術振興財団研究助成を受けたものです。

文献

- [1] H. Murakami, R. Baba, M. Fukushima, N. Nonaka, *Polymer*, 2015, **56**, 368-374.
- [2] H. Murakami, T. Kondo, R. Baba, N. Nonaka, *e-J Soft Mater.*, 2014, **10**, 9-15.
- [3] W. Tang, S. -C. Ng, *Nat. Protoc.*, 2008, **3**, 691-697.
- [4] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. Barry Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2853-2855.
- [5] K. Kojio, S. Nakashima, M. Furukawa, *Polymer*, 2007, **48**, 997-1004.