

ポリロタキサン架橋ポリウレタンエラストマーの 架橋数制御とそれらの物性評価

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

Control of the number of crosslink points on Polyurethane Elastomers Crosslinked by Polyrotaxanes and their Physical Properties

Hiroto Murakami

Graduate School of Engineering, Nagasaki University
1-14 Bunkyo, Nagasaki 852-8521, Japan

To control the number of crosslink points on a polyurethane crosslinked by polyrotaxane (PU-PRX) we attempted to synthesize a PRX containing monohydroxyl-methylated α -cyclodextrin (CyDOH). CyDOH was efficiently synthesizable by the treatment of permethylated CyD with diisobutylaluminium hydride (DIBAL-H). It was found that the synthesis of the PRX containing CyDOH by a solid-state end-capping method requires solving some technical problems. We also investigated the optimal synthesis conditions for a PRX containing monoamino-CyD (PRXNH₂) and the dynamic viscoelasticity of PU-PRXNH₂(74) we synthesized previously. The optimal synthesis conditions for PRXNH₂ are as follows: solvent, dry DMF; catalyst, CuBr; temperature, 50 °C; reaction time, 72 h. The frequency dependence and heating rate dependence of the dynamic viscoelasticity of PU-PRXNH₂(74) revealed that the characteristic behaviors of dynamic storage modulus and $\tan \delta$ come from the sliding of the CyD in PRX by heat.

KEYWORDS: polyurethane, polyrotaxane, crosslinking, master curve

1. はじめに

ポリウレタン (PU) の架橋点は、PU のエラストマー物性に大きな影響を与える因子の 1 つである。したがって、架橋点に特異な性質をもつ分子構造を導入することで、PU にユニークな物性を付与することができる。

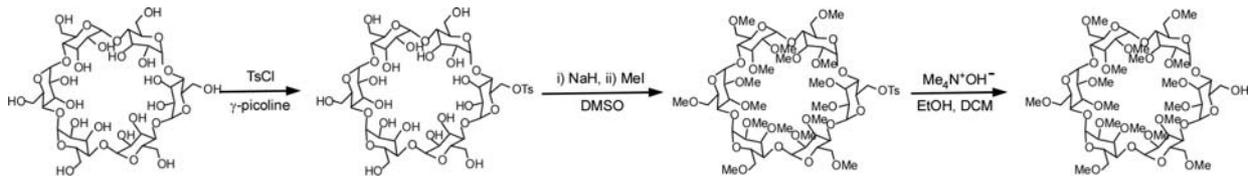
ポリロタキサン (PRX) とは、複数の環状分子が軸となる線状高分子に機械的に閉じこめられた構造 (機械結合) を持つ。環状分子と軸高分子の間には共有結合が存在しないため、環状分子は軸高分子に沿って自由に並進・回転運動することができる。この PRX 構造を PU に導入することができれば、PRX の性質に由来する緩和挙動を PU 物性に付与することができ、PU の

免震材料や自己修復材料はもちろん、クッション材料としての更なる機能向上が期待できる。

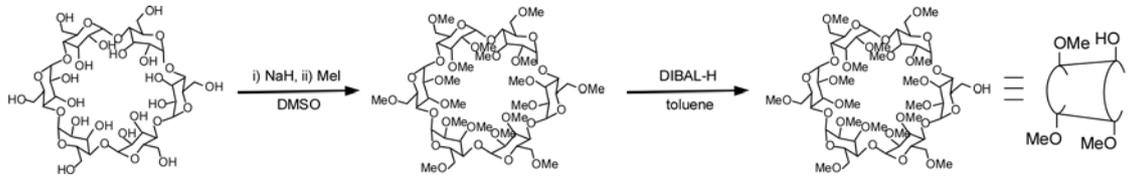
我々の研究室では、 α -シクロデキストリン (CyD) とポリエチレングリコール (PEG) からなる PRX を架橋点とする PU (PU-PRX) の合成と、それらの物性評価に取り組んでいる。これまでに、種々の長さで CyD 包接率を持つ PRX を架橋部位とする PU-PRX の合成方法を確立した。また、これらの熱的物性が PEG の長さよりむしろ CyD の包接率に依存すること、伸張挙動は PEG の長さ、もしくは PU-PRX 中の PRX の体積分率に依存していることを報告した^{1,2)}。

ところで、我々が合成した PU-PRX には、PRX 中の 1 つの CyD から複数の架橋、すなわち化学架橋で形成されているという潜在的な問題点がある。このため、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られる。この問題点を克服するために、CyD の 1

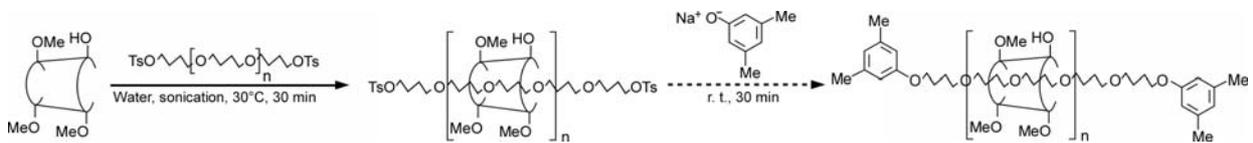
E-mail: hiroto@nagasaki-u.ac.jp



Scheme 1. Synthesis route of CyDOH via tosylated CyD.



Scheme 2. Synthesis route of CyDOH via permethylated CyD.



Scheme 3. Synthesis route of PRX containing CyDOH.

つの水酸基をイソシアネートとの反応性が高いアミノ基に変換したモノアミノ CyD (CyDNH₂) からなる PRX (PRXNH₂) を合成し、これを架橋点とする PU (PU-PRXNH₂(74): 74 は PRX 中の CyD の包接率を表す) を合成した (貴財団第 2 回研究助成成果)。PU-PRXNH₂(74) は、従来の PU-PRX より優れた膨潤特性と引張挙動を示しており、これは 1 つの CyD からの化学架橋の数が減少しているためと考えている。また、CyD の包接率が中程度の PRX を架橋点とする PU-PRX に特徴的な動的貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ の温度依存性も示した。

以上のように、PRX 中の 1 つの CyD からの架橋数を減らすことができれば、PRX のユニークな物性を PU 物性に効率よく付与できることがわかった。しかしながら、CyDNH₂ には 17 個の水酸基が残っているため、これまでの PU 合成法を利用する限りにおいては共有結合架橋点の形成は除外できない。この問題点を解決するために、(i) 水酸基を 1 つ残し、他の水酸基を全てメチル化した CyDOH を利用すること、(ii) CyDNH₂ のアミノ基のみで架橋させることを考えた。ただし、(i) を検討するためには CyDOH 含有 PRX の合成法の確立が必須である。また、(ii) を検討するためには PRXNH₂ の合成方法の最適化による収率向上が必須である。

そこで本報告では、CyDOH の戦略的合成と CyDOH

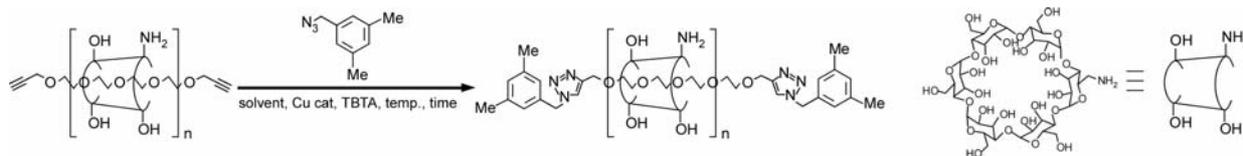
を用いた PRX の合成の試み、および PRXNH₂ の合成方法の最適化条件の探索について述べる。また、PU-PRXNH₂(74) の動的粘弾性についてさらなる検討を行ったので合わせて報告する。

2. CyDOH 含有 PRX の合成の試み

2.1 CyDOH の合成

CyDNH₂ の合成方法にならない、スキーム 1 により CyDOH の合成を行った。既知の方法³⁾でモノトシル化 CyD を合成し、次に残りの水酸基を全てヨウ化メチルと反応⁴⁾させてモノトシル-メチル化 CyD を合成した。最後に水酸化テトラメチルアンモニウムでトシル基を加水分解し、目的物である CyDOH を得た。モノトシル-メチル化 CyD は収率 90% 以上で合成できたものの、始めのトシル化は反応点制御とカラムクロマトグラフィーによる精製のため、収率が約 5% であり、最後の加水分解も収率が約 50% 程度であった。このためトータル収率は約 3% であった。

トータル収率向上のためにステップ数の少ないスキーム 2 にしたがって合成を行った。CyD の水酸基を全てヨウ化メチルでメチル化⁴⁾し、次に水素化ジソブチルアルミニウム (DIBAL-H) で処理⁵⁾して、目的物である CyDOH を得た。全メチル化 CyD は収率 90% 以上で合成できた。また、DIBAL-H 処理後はカラムクロマトグラフィーによる精製が必要であるが、20%程



Scheme 4. Synthesis route of PRX containing CyDNH2.

度の収率で合成できた。結果、スキーム 2 で合成したときのトータル収率は約 18%でありスキーム 1 に比べ収率よく CyDOH を合成することができた。また、DIBAL-H 処理後のカラムクロマトグラフィー精製では未反応の全メチル化 CyD も一緒に精製できるため、再度 CyDOH の合成に利用でき、この点も合成効率の向上の要因となった。

2-2 RRX の合成の試み

一般に PRX は、所定の濃度に調整した CyD 水溶液に PEG の水溶液を混ぜ、析出した疑 PRX を回収し、有機溶媒中でキャップ化反応を行うことで得られる^{1,2)}。一方、高田らはモノアセチルメチル化 CyD とポリテトラメチレングリコール (PTMG2000) を水中で混ぜ、析出した疑 PRX を回収し、乳鉢上、固相系でイソシアネート誘導体とキャップ化反応を行うことで PRX を得ている⁹⁾。固相でキャップ化反応を行う理由は、疑 PRX を有機溶媒に入れると直ちに包接錯体形成が解消されるためである。

CyDOH を直接 PRX の合成に用いることができれば合成ステップ数を減らせると考えた。ただし、CyDOH を用いる限りにおいては、キャップ化反応でイソシアネート誘導体を用いることができない。そこで高田らの方法を改良して PRX の合成を試みた (スキーム 3)。CyDOH と両端をトシル化した PTMG2000 を水中で混ぜ、超音波処理を行うと疑 RRX の白色固体が析出した。この白色固体を回収し、十分に乾燥させた後、乳鉢上で別途調整した 3,5-ジメチルフェノールのナトリウム塩と反応させた。反応混合物の精製を試みたが、最終的には全て水に溶けてしまい、目的物である PRX を得ることができなかった。原因としては、(1) CyD 中に残っている水酸基からのプロトンの引き抜き、(2) 固相中における求核置換反応の起こりにくさ、(3) 固相反応実験手法の不備などが考えられる。しかしながら、(1) の方法は有機溶媒中で PRX を合成する一般的な手法であることから、(1) の可能性は低い。高田らはキャップ化反応に付加反応を用いている。高田らの合成手法をトレースすることで原因説明ができ

るであろう。

3. PRXNH2 合成の最適条件の検討

PRXNH2 の合成はスキーム 4 にしたがって行った。溶媒として乾燥 DMF, 乾燥 DMSO, 水/DMSO, 触媒として硫酸銅, 塩化銅, 臭化銅を用い、反応温度を 40 と 50°C, 反応時間を 12, 24, 72 時間として検討を行った。このとき、触媒の配位子にはトリス[(1-ベンジル-1H-1,2,3-トリアゾール-4-イル)メチル]アミン (TBTA), 触媒の還元剤として L-アスコルビン酸ナトリウムを用いた。また、CyDNH2 の包接率が 40% および 20% を目指した条件で PRXNH2 合成を行った。結果として、CyDNH2 の包接率が 40% を目指した条件では、全ての合成で目的物を得ることができなかった。これに対し、CyDNH2 の包接率が 20% を目指した条件において、溶媒に乾燥 DMF, 触媒に臭化銅, 反応温度 50°C, 反応時間 72 時間で合成を行うと収率約 10% で PRXNH2 を得ることができた。しかしながら、CyDNH2 の包接率が 20% になるように合成を行ったにも関わらず包接率は約 50% となっていた。通常の疑 PRX に比べ疑 PRXNH2 の DMF への溶解性は著しく低下していた。アミノ基の導入により CyD 同士の水素結合が強くなっており、これにより効率よく包接錯体形成が起こったため、PRXNH2 の合成においては包接率の制御が難しくなったと考えている。

4. PRXNH2(74)の動的粘弾性

昇温速度 10°C/min, 周波数 1.0 Hz で測定したときの PU-PRXNH2(74)の動的粘弾性測定結果を図 1 (実線) に示す。E' は、ガラス転移温度である -65°C 付近からほぼ直線的に減少した。この結果は、tan δ 曲線にも顕著に反映されており、tan δ 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 の値を維持していた。これらの挙動の原因は、PRX 中の CyD の熱運動によって、ソフトセグメントの再配向結晶化とその融解が観測されにくくなったためと考えて

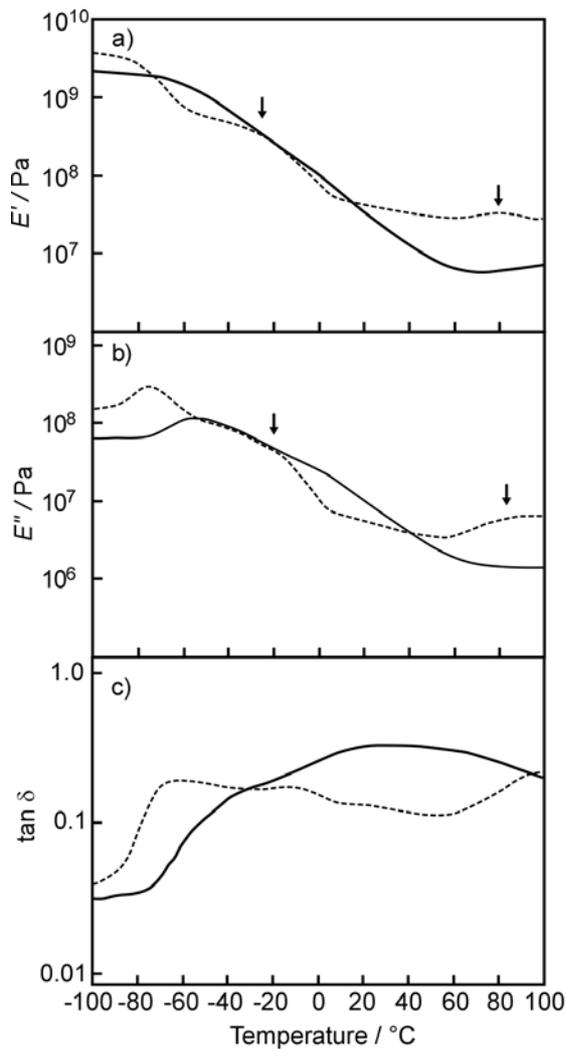


Fig.1. Temperature dependence of (a) storage modulus, (b) loss modulus, and (c) loss tangent of PU-PRX4000NH2(74). Heating rates are 10 (solid line) and 2 °C/min (broken line).

いる。この挙動をさらに検討するために-80~100°Cまで、1~20 Hz の間で周波数依存性測定を行い、マスターカーブを作成した。マスターカーブは基準温度-15°Cとし、他の温度の曲線を平行移動させて作成した(図2)。

E' と E'' のマスターカーブには、ガラス転移の他に図1a, b (実線) では観測されていなかった2つの変化点(図2a, b (矢印) が観測された。また、 $\tan \delta$ のマスターカーブは図1c (実線) と同様に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0.1以上の値を維持していた。そこで、より遅い昇温速度で動的粘弾性の温度依存性測定を行えば、マスターカーブで観測さ

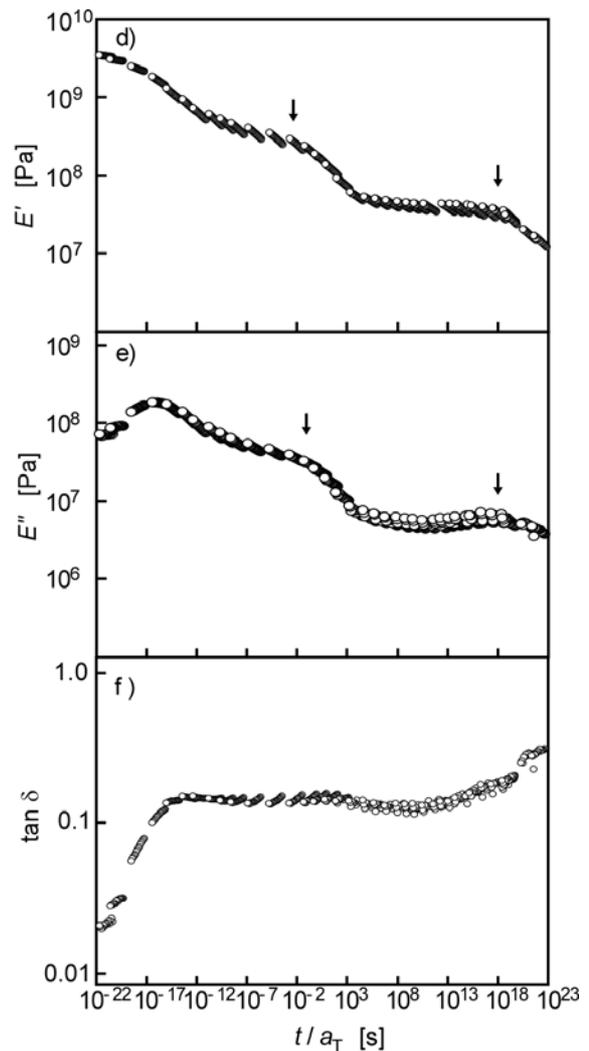


Fig.2. Master curves for (a) storage modulus, (b) loss modulus, and (c) loss tangent of PU-PRX-4000NH2(74). Reference temperature: 278 K.

れた2つの変化点が観測されるのでは考え、昇温速度2°C/min、周波数1.0 HzでPU-PRXNH2(74)の動的粘弾性の温度依存性測定を行った。結果を図1(破線)に示す。

E' 、動的損失弾性率(E'')、 $\tan \delta$ は図2のマスターカーブのそれらと同じような曲線を示した。すなわち、 E' と E'' には0°C付近と80°C付近に2つ変化点(図1a, b (矢印) が観測された。0°C付近の変化点の出現は、10°C/minでは追従できなかったソフトセグメントの再配向結晶化とその融解が、2°C/minでは追従でき観測できたことを示唆している。また、80°C付近の変化点は、分子鎖が激しい運動をすることによりPRX中のCyD

が凝集および結晶化したことを示唆している。実際、長さの異なる PRX を熱硬化樹脂に導入した系について、同じ温度域で PRX 由来の硬化ピークが観測されている。これらの硬化はスライディング弾性と呼ばれ PRX 特有の現象である⁷⁾。

3. まとめ

PU-PRX の架橋数の制御を目的とし、水酸基を 1 つ残し、他の水酸基を全てメチル化した CyDOH の合成とこれを用いた PRX の合成を行った。CyDOH の合成は全メチル化 CyD を経由した合成ルートを用いることで収率を約 7 倍にすることができた。固相法により CyDOH 含有 PRX の合成を試みたが、現時点でまだ得られていない。高田らの方法を再度検証することで合成できると考えている。

PU-PRXNH₂ についてさらなる検討を行った。PRXNH₂ の合成方法の最適化では、乾燥 DMF 中、触媒に臭化銅、反応温度 50°C、反応時間 72 時間で合成を行うことで従来の 2~3 倍の収率で PRXNH₂ を得ることに成功した。PU-PRXNH₂(74)の動的粘弾性の周波数依存性と昇温速度依存性の検討を行った結果、これまでに観測されていた E' の温度依存性の直線的な低下や $\tan \delta$ のガラス転移以降低下しない減少は、PRX 中の CyD の熱運動性に起因していることが示唆された。

謝辞

本研究はポリウレタン国際技術振興財団の第 5 回研究助成を受けたものです。また、動的粘弾性の周波数依存性測定は一般財団法人化学物質評価研究機構の岩瀬由佳氏にご協力いただきました。ここに感謝いたします。

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) J. Szejtli, A. Lipták, I. Jodál, P. Fügedi, P. Nánási, A. Neszmélyi, *Starch*, 1980, **32**, 165-169.
- 5) B. de Roizel, J. -P. Baltaze, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 2371-2373.
- 6) N. Kihara, K. Hinoue, T. Takata, *Macromolecules*, 2005, **38**, 223-226.
- 7) X. -S. Wang, H. -K. Kim, Y. Fujita, S. Sudo, N. Nishida, T. Endo, *Macromolecules*, 2006, **39**, 1046-1052.