

機関番号：17301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550191

研究課題名（和文） ロタキサン型機械結合架橋点を導入したポリウレタン
エラストマーの開発研究課題名（英文） Development of Polyurethane Elastomers Crosslinked by Rotaxane and
Polyrotaxane

研究代表者

村上 裕人 (MURAKAMI HIROTO)

長崎大学・生産科学研究科・助教

研究者番号：30274624

研究成果の概要（和文）：本研究では、クラウンエーテルがアゾ基を介して2個つながった8字型化合物で架橋したポリウレタンと約12個のシクロデキストリンがネックレス状につながったポリロタキサンが架橋部位となるポリウレタンを分子設計・合成し、ロタキサン構造の特徴がポリウレタンの物性にどのような影響を与えるかについて調べた。8字クラウン化合物で架橋したポリウレタンは、環状分子のスライディング効果による高い伸張性を示した。また、ポリロタキサンで架橋したポリウレタンは、導入した比較的剛直なポリロタキサンがフィラー様の働きを示すことで、高温領域までゴム物性を維持した。

研究成果の概要（英文）：Polyurethanes crosslinked by an eight-figure shaped azobis(crown ether) and a necklace shaped polyrotaxane, which consists of 12 cyclodextrins and poly(ethylene oxide), were synthesized and characterized. The polyurethane crosslinked by the eight-figure shaped bis(crown ether) showed high elongation performance because of sliding effect arisen from the rotaxane structure. Introduction of the relatively-rigid polyrotaxane as the crosslink points to the polyurethane structure resulted in keeping of the elastic performance in high temperature region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ポリウレタン、ポリロタキサン、架橋高分子

1. 研究開始当初の背景

ポリウレタンは、シーリング材、接着剤、繊維などに使われる有用な高分子材料の1つである。このような用途へと導くポリウレタンの特徴的な性質は、ウレタン結合部の水素結合により架橋されたハードセグメント

ドメインに由来する。すなわち、ポリウレタンのハードセグメントを形成する繰り返し単位の化学構造次第で、架橋の強度が変化し、ポリウレタンのエラストマー物性は大きく変化する。言い換えると、ハードセグメント架橋を自在に設計することで、ポリウレタンのエ

ラストマー物性を自由にコントロールすることができる。

ロタキサンとは、インターロック分子の1つであり、環状分子がダンベル状軸分子に機械的に閉じこめられた構造を持つ。環状分子とダンベル状軸分子の間に共有結合が存在しない（しかし、両者を物理的に分離できない。このような結合を機械結合と呼んでいる。）ため、環状分子はダンベル状軸分子に沿って自由に並進移動することができる。この特徴は、ナノレベルで駆動する分子機械を構築する上で重要な役割を果たしており、実際、本申請者はこの特徴を利用した分子機械（ここでは分子シャトル）の開発に取り組み、これまでに光や熱など多刺激で駆動する分子シャトルを発表している。

ところで、最近、ロタキサン構造を架橋点として導入した高分子3次元ネットワーク構造の構築に関する研究が盛んに行われている。国内外の研究例として、東大の伊藤らやフランスの Hadziionnou らは、機械結合を架橋点とすることで優れた伸張性や高い膨潤度を持つ高分子ゲルを開発しており、それらはコンタクトレンズなどのウエットな材料として応用展開されている。

ポリウレタンにロタキサン構造を付与した研究も行われている。例えば、アメリカの Beckham らはポリウレタン主鎖に環状化合物としてクラウンエーテルを貫通させたポリロタキサンを合成している。この場合、環状化合物が数個から数十個、数珠状につながった部分がハードセグメントとして機能していると言われている。しかしながら、これらの研究において、機械結合の特徴である環状分子の並進移動は生かされていない。また、機械結合架橋点をハードセグメントとして導入することでドライな材料であるポリウレタンのエラストマーとしての性質がどのように変化するかは大変興味深い、これまでに報告例はない。

2. 研究の目的

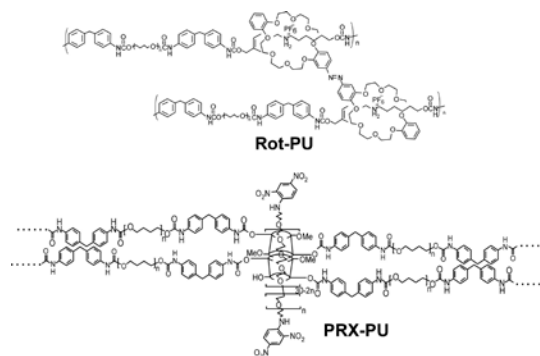
本研究では、ロタキサン構造を機械結合架

橋点とする2種類のポリウレタンエラストマーの分子設計・合成とそのエラストマー物性の詳細な評価を行い、ポリウレタンのエラストマー物性に対する機械結合の影響・役割について明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 環状分子としてアゾビスベンゾ-24-クラウン-8 エーテル (AB24C8)、軸分子としてジヒドロキシアニモニウム誘導体からなる擬[3]ロタキサンと 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナト(MDI)とポリ(テトラメチレンオキシド1000)(PTMG1000)からなるプレポリマーを用いたロタキサン型機械結合架橋ポリウレタン(Rot-PU)を合成し、その構造と物性について検討を行った。

(2) α -シクロデキストリン (CyD) とポリエチレンオキシド (PEG) からなるポリロタキサンを合成した後、溶解性の向上のため CyD の水酸基を部分的にメチル化した。次いで、メチル化したポリロタキサンを MDI と PTMG2000 からなる前駆体ポリマーからポリウレタン(PRX-PU)を合成し、その構造と物性について検討を行った。



4. 研究成果

(1) AB24C8 と軸分子の割合を変えてポリウレタンの合成を行った。¹H NMR スペクトル測定から求めた得られたポリウレタン中のビスクラウン架橋の導入割合から **Rot-PU0**, **Rot-PU11**, **Rot-PU33** と命名した。

ATR-FT-IR スペクトル測定から、ビスクラウンが存在することでウレタン結合間の水素結合形成が阻害されることがわかった。

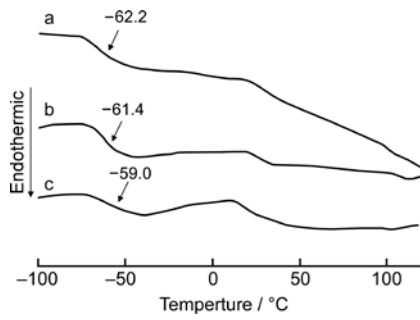


Figure 1. DSC thermograms of Rot-PU0 (a), Rot-PU11 (b), and Rot-PU33 (c).

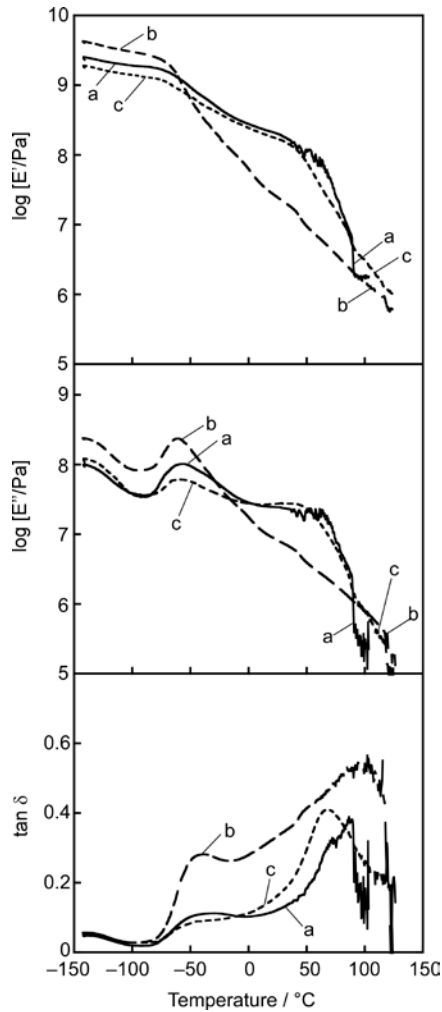


Figure 2. Temperature dependence of dynamic storage modulus (E'), loss modulus (E'') and loss tangent ($\tan \delta$) of Rot-PU0 (a: solid line), Rot-PU11 (b: dashed line) and Rot-PU33 (c: dotted line).

DSC 測定より Rot-PU0 と Rot-PU11、Rot-PU33 のガラス転移温度(T_g)はほぼ同じであることがわかった(Figure 1)。これはビスクラウン架橋がソフトセグメントにほとんど影響を与えないことを示唆している。TGA 測

定の結果からビスクラウンの有無で熱安定性が変化することがわかった。動的粘弾性測定の結果、Rot-PU0 と Rot-PU33 にはゴム状平坦領域が観測され、Rot-PU11 には観測されなかった(Figure 2)。これは、Rot-PU0 と Rot-PU33 は架橋構造を持ち、Rot-PU11 は架橋構造の割合が少ないことを示している。また、ポリマー流動領域の温度の違いはビスクラウン架橋によるものだろう。引張試験において Rot-PU0 の破断ひずみが 36 %であったのに対し、Rot-PU33 は 306 %であった(Figure 3)。以上のことから、ビスクラウンによるロタキサン架橋の存在がポリウレタンの従来のハードセグメント構成要素の水素結合を阻害させ、熱的、力学的物性を変化させることがわかった。

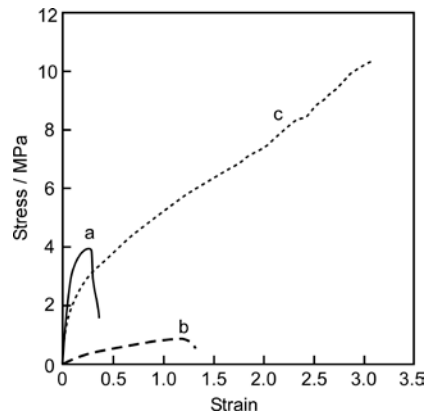


Figure 3. Stress vs. strain curves for PU0 (a: solid line), PU11 (b: dashed line) and PU33 (c: dotted line) at 20 °C.

(2) ポリロタキサン架橋のポリウレタン(PRX-PU)を合成した。比較として、1,4-ブタンジオール(BD)及びメチル化した CyD でつなげたポリウレタン(BD-PU と CD-PU)も合成した。

ATR-FT-IR スペクトル測定では、水素結合した C=O 伸縮振動とフリーの C=O 伸縮振動が観測された。CD の立体障害により BD-PU に比べ PRX-PU、CD-PU の C=O 伸縮の水素結合形成の割合が減少した。DSC 測定の結果、BD-PU では明確なガラス転移温度(T_g)、結晶化温度(T_c)、融点(T_m)が観測されたが、CD-PU

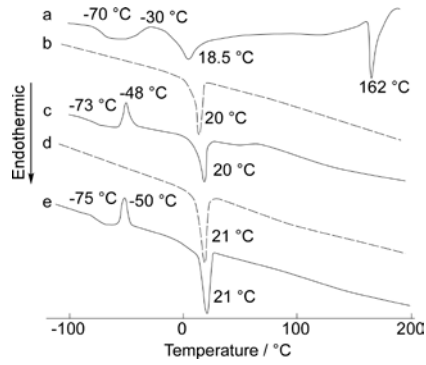


Figure 4. DSC thermograms of BU-PU (a), PRX-PU (b, slow cooling), PRX-PU (c, rapid cooling), CD-PU (d, slow cooling), and CD-PU (e, rapid cooling).

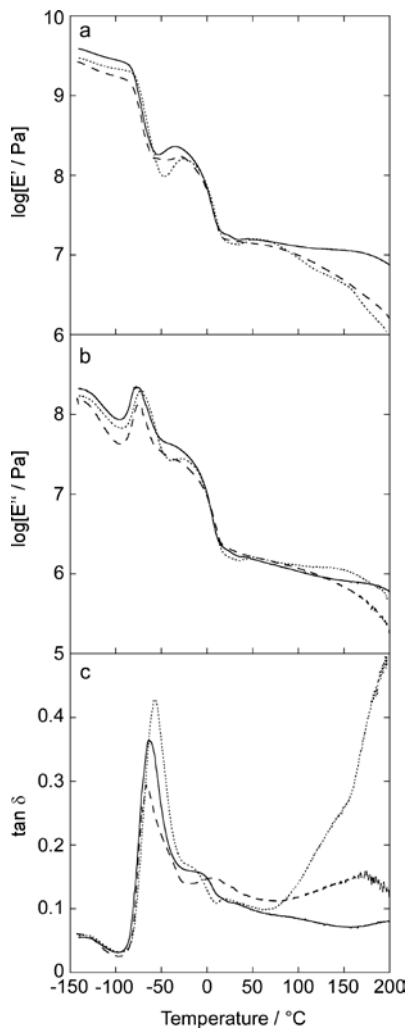


Figure 5. Temperature dependence of dynamic storage modulus (E')(a), loss modulus (E'')(b) and loss tangent ($\tan \delta$)(c) of PRX-PU (solid line), CD-PU (dashed line) and BU-PU (dotted line).

と PRX-PU では急冷しなければこれらの温

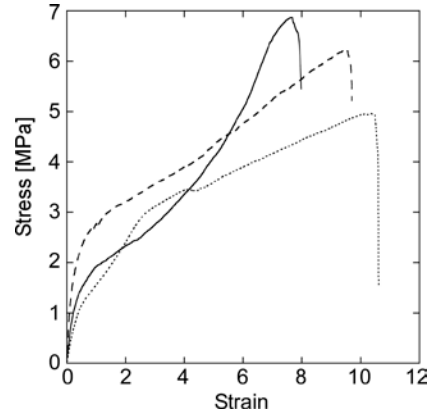


Figure 6. Stress vs. strain curves for PRX-PU (solid line), CD-PU (dashed line) and BU-PU (dotted line) at 20 °C.

度のピークが明確に見られなかった(Figure 4)。PRX-PU と CD-PU のソフトセグメントは BD-PU のソフトセグメントより結晶化しやすい構造となっていることが示唆された。

動的粘弾性測定を行い、BD-PU、CD-PU、PRX-PU の E' (貯蔵弾性率)、 E'' (損失弾性率)、 $\tan \delta$ (損失正接) における挙動を比較した(Figure 5)。BD-PU、PRX-PU、CD-PU の $\tan \delta$ には、 α 緩和に帰属できるピークがそれぞれ -56.8°C 、 -63.7°C 、 -63.6°C に観測された。このピークの温度は DSC 測定でのソフトセグメントの T_g とほぼ一致した。 E' では、PRX-PU において -20°C 付近に再結晶化のピークが見られた。また、PRX-PU の E' のゴム状平坦領域は BD-PU と CD-PU のそれと比べ、高温領域まで維持していた。これは、ポリロタキサンの剛直なカラム構造がフィラーのような役割を果たすことで、PRX-PU の強度が高くなったからであると考えた。このことは、Table 1 の引張試験における PRX-PU のヤング率が BD-PU より高いことから言える。また、PRX-PU と CD-PU のヤング率は BD-PU のそれより大きな値であった。これは、マルチ共有結合架橋とソフトセグメントの結晶化起因している。PRX-PU の応力-歪み曲線には 2 段階の伸びが観測された(Figure 6)。BD-PU や CD-PU には観測されていないことから、この挙動は PRX-PU のロタキサン架橋部の環状分子の並進運動の効果であると観察した。

Table 1. Mechanical properties of PUs.

	Young's modulus	Tensile strength [MPa]	Strain at break [%]
PRX-PU	6.5	6.9	790
CD-PU	14.0	6.2	970
BU-PU	3.6	4.9	1050

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 15 件)

- ① 村上裕人、草野亮介、大平慎士、古川睦久、小椎尾謙、相樂隆正、ロタキサン架橋を導入したポリウレタンの合成とその物性評価、日本ゴム協会2008年年次大会、2008.5.22、東京
- ② 大平慎士、草野亮介、小椎尾謙、古川睦久、相樂隆正、村上裕人、ロタキサン架橋ポリウレタンに関する研究、第57回高分子学会年次大会、2008.5.29、横浜
- ③ 村上裕人、草野亮介、大平慎士、古川睦久、小椎尾謙、相樂隆正、Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Linked via Rotaxane、The 10th Joint Symposium of Cheju National University and Nagasaki University on Science and Technology、2008.6.5、Cheju
- ④ 村上裕人、草野亮介、大平慎士、古川睦久、小椎尾謙、相樂隆正、Synthesis and Physical Properties of Rotaxane Cross-linked Polyurethanes、The Asian Workshop on Polymer Processing 2008、2008.8.29、東京
- ⑤ 村上裕人、草野亮介、大平慎士、古川睦久、小椎尾謙、相樂隆正、Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes Containing an Azobiscrown Compound as a Crosslink Point、Yamada Conference 2008 “Topological Molecules”、2008.9.2、淡路島
- ⑥ 村上裕人、草野亮介、大平慎士、古川睦久、小椎尾謙、相樂隆正、8字架橋ポリウレタ

ンの物性評価、第16回プラスチック成形加工学会秋季大会、2008.10.30、福井

⑦ 村上裕人、草野亮介、大平慎士、古川睦久、小椎尾謙、相樂隆正、Physical and Mechanical Properties of Polyurethanes Crosslinked by [3]Rotaxane、Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2009、2009.1.27、長崎

⑧ 村上裕人、スイッチングをキーワードにした材料開発、プラスチック成形加工学会第102回企画員会講演会、2010.3.29、東京

⑨ 村上裕人、福島恵、小椎尾謙、ポリロタキサン架橋ポリウレタンの合成と物性評価、日本ゴム協会、2010 年年次大会、2010.5.20、東京

⑩ 村上裕人、福島恵、小椎尾謙、ポリロタキサン架橋ポリウレタンの合成、第59回高分子学会年次大会、2010.5.29、横浜

⑪ 福島恵、小椎尾謙、村上裕人、ポリロタキサンを導入したポリウレタンの合成、第47回化学関連支部合同九州大会、2010.7.10、北九州

⑫ 村上裕人、福島恵、小椎尾謙、ポリロタキサンをマルチ架橋点とするポリウレタンの合成と物性評価、第 59 回高分子討論会、2010.9.16、札幌

⑬ 福島恵、小椎尾謙、村上裕人、Synthesis and Property of a Novel Polyurethane Crosslinked by a Polyrotaxane、Asian Workshop on Polymer Processing in Hanoi 2010、2010.12.08、ハノイ

⑭ 福島恵、小椎尾謙、村上裕人、Synthesis and Property of a Novel Polyurethane Crosslinked by a Poryrotaxane、Japan-Taiwan 4 Universities Joint Symposium on Material Science for Next Generation Energy and Nano Science、2011.1.20、長崎

⑮ 村上裕人、福島恵、小椎尾謙、シクロデキストリン含有ポリロタキサンを架橋点にもつポリウレタンの合成と物性評価、日本ゴム協会九州支部事例発表会、2011.3.11、久留米

[その他]

ホームページ等

<http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp/dspace/handle/10069/9852>

<http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp/dspace/handle/10069/21328>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 裕人 (MURAKAMI HIROTO)

長崎大学・大学院生産科学研究科・准教授

研究者番号：30274624