
移動架橋を有するネットワーク高分子の合成研究

18550109

平成18年度～平成19年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成20年5月

研究代表者 久保雅敬
(三重大学大学院工学研究科准教授)

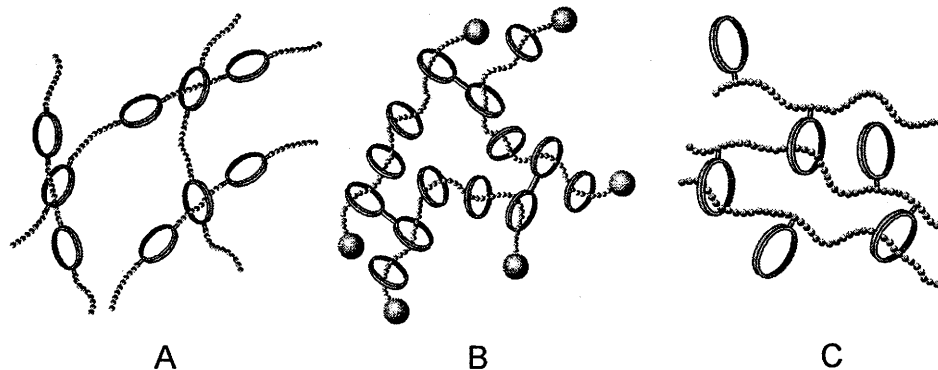
はしがき

本報告書は、平成18年度から平成19年度の文部科学省科学研究費補助金の援助により行われた研究の成果を要約したものである。

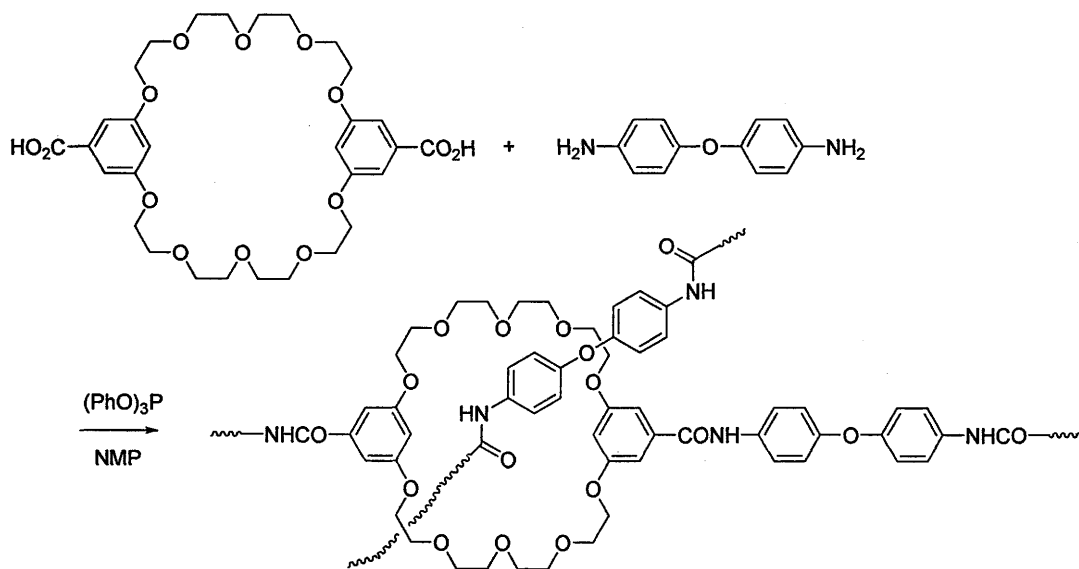
架橋高分子は、高分子鎖同士が化学結合によってお互いが拘束され、3次元的なネットワーク構造を形成しているものである。直鎖状高分子で起こりうる溶媒への溶解性や加熱による融解の性質が失われ、不溶・不融の性質を示す。古くは、フェノールとホルムアルデヒドから得られるフェノール樹脂やメラミンとホルムアルデヒドから得られるメラミン樹脂がよく知られているが、最近では、このような硬い材料に加え、シリコンゴムや高吸水性高分子、あるいは、外部刺激（温度、pH、溶媒組成、磁場）に対して応答を示すスマートゲル（インテリジェントゲル）のような高機能性ソフトマテリアルとして注目を集めている。

3次元構造を形成するための架橋反応は、化学的架橋と物理的架橋に大別される。化学的架橋は、高分子鎖を共有結合によって結びつけるものであり、通常は、多官能性化合物を重合系に添加し、架橋剤として作用することによって、ネットワーク構造が形成する。一方、物理的架橋の場合、高分子鎖を結びつけているのは、共有結合よりも弱い可逆的な相互作用である。直鎖状高分子鎖の局所的な規則構造、例えば、結晶構造やヘリックス構造あるいは高分子鎖と溶媒との相互作用によってネットワーク構造が形成されている。すなわち、疎水相互作用、イオン相互作用、水素結合あるいは配位相互作用が架橋に関与している。

最近になって、化学的架橋や物理的架橋とは異なる新しい範疇に属する架橋構造が提案された。その構造を図1に示す。このような架橋形式は、機械的架橋あるいはトポロジカルな架橋と呼ばれており、環状分子への糸通しが重要な役割を果たしている。すなわち、環状分子に幹高分子が糸通しすることによって、機械的な連結が形成され、高分子鎖同士が拘束されている。高分子鎖間に共有結合をはじめとする化学結合が存在しないにもかかわらず、3次元構造が形成されている。このようにして得られた3次元構造においては、架橋点が移動することができるので、高分子の鎖セグメントの運動性が高く、良好な膨潤性や耐衝撃性の優れた材料として機能することが期待される。

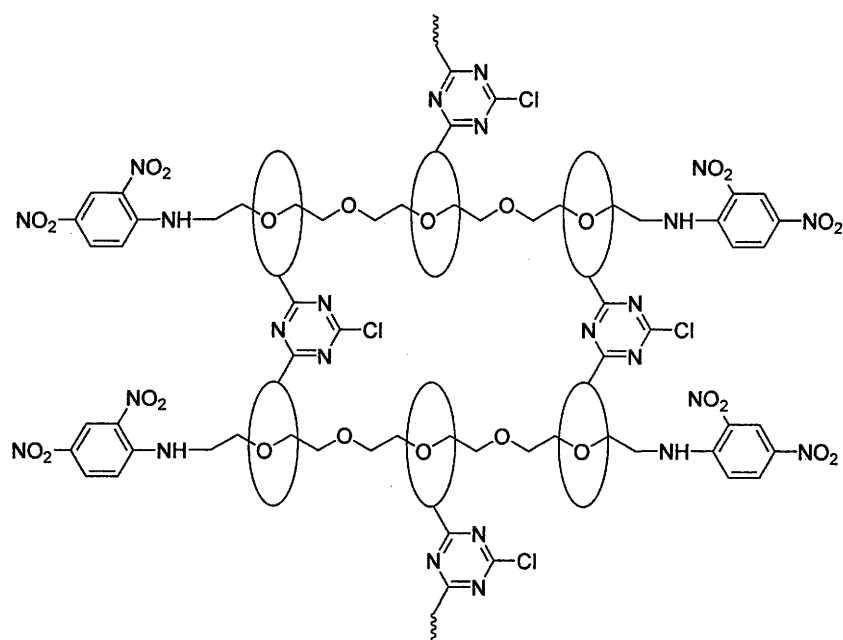


機械的な架橋構造を網目状高分子に導入する手法としては、その架橋構造に応じて、いくつかのやり方が提案されている。タイプAの場合には、糸通し可能な十分な大きさの内孔を有する2官能性モノマーを利用する縮合重合が有効である。例えば、Gibsonらは、32員環クラウンエーテル部位を有するジカルボン酸と芳香族ジアミンとの重縮合を行った。重合中にポリマー鎖セグメントがクラウンエーテル部位を糸通しすることによって、ネットワーク構造が形成される。すなわち、クラウンエーテルを含むジカルボン酸が、結果的には、非結合型の架橋剤として機能していることになる。

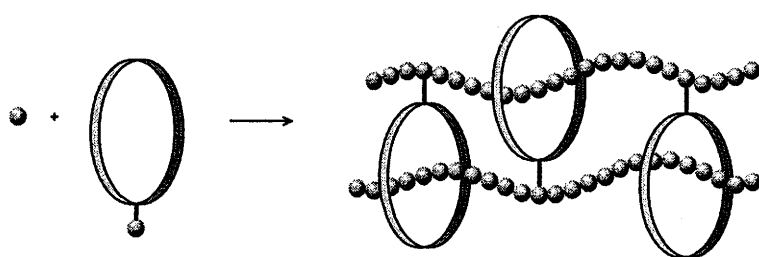


タイプBの架橋構造については、あらかじめ可溶性のポリロタキサンを調製し、環状部位同士を多官能性試薬で結合することによって得ることができる。伊藤らは、ポリエチレングリコールと α -シクロデキストリンの反応によって生成する擬ポリロタキサンの両末端をジニトロフェニル基のようなサイズの大きい置換基で止めてから、塩化シアヌルと反応させ、

ロタキサン鎖同士が8の字架橋点によって拘束された3次元構造を得た。

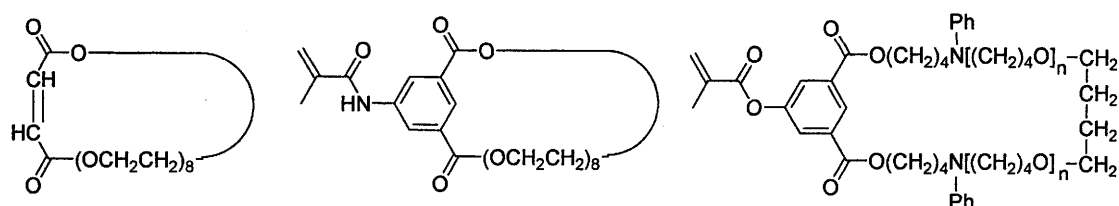


タイプCの架橋構造については、大環状部位と重合性官能基を有する化合物を非結合型架橋剤として利用することで得られる。非結合型架橋剤は、環状ポリマー中に重合性官能基が含まれているので、環状マクロモノマーに相当する。重合成長鎖が環状部位を糸通しすると、結果として機械的な架橋構造が形成されるというものである。このような手法は、いったん環状マクロモノマーを合成すれば、比較的多くのビニルモノマーに応用できるので、移動架橋を有するネットワークポリマーを合成するための一般性の高い手法であると考えられる。

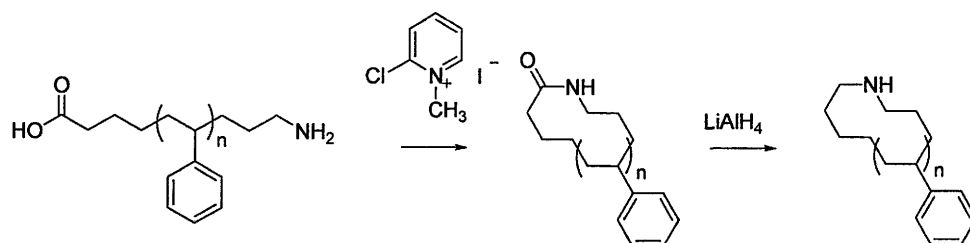


これまでのところ、この方法によって機械的な架橋高分子を合成した報告例は少なく、イスラエルの Zilkha らの研究グループと東京工業大学の手塚らの研究グループが報告しているに過ぎない。Zilkha らは、オリゴエチレングリコールとマレイン酸との1:1縮合によって合成した環状モノマーとスチレンあるいはメタクリル酸メチルとのラジカル共重合によってゲル形成を報告した。さらに、手塚らは環状ポリテトラヒドロフラン中に重合性官能基と

してメタクリル基を導入し、メタクリル酸メチルとのラジカル共重合によってゲル形成を観測した。いずれのゲルにおいても大きな膨潤挙動が確認されている。

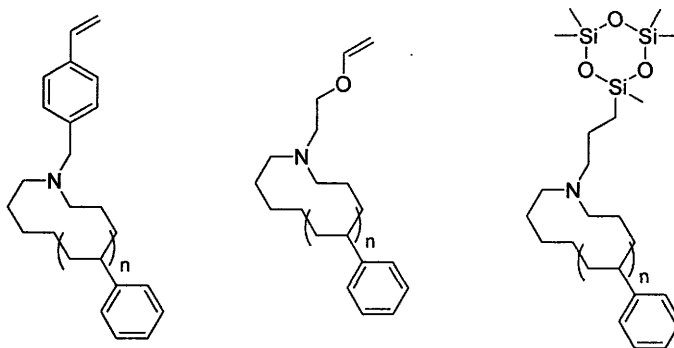


機械的な結合を形成するための環状部位へ糸通しは、配位相互作用や水素結合などの補助的な相互作用を利用しているわけではないので、糸通しが効率よく起こるためには、環状部位が比較的硬い構造をしている方が有利であると考えられる。そこで、当研究室では、脂肪族ポリエーテルよりも剛直なポリスチレンに着目し、環状ポリスチレンに基づいた環状マクロモノマーを分子設計した。その基礎となるのが、アミノ基を含有する環状ポリスチレンである。具体的には、官能性開始剤及び官能性停止剤を用いたスチレンのリビングアニオン重合によって、アミノ基とカルボキシル基を両末端に有するポリスチレンを調製し、高度希釈条件下における分子内アミド化反応によって環化させた後、アミド官能基をヒドリド還元することで、アミノ基を含有する環状ポリスチレンを合成した。

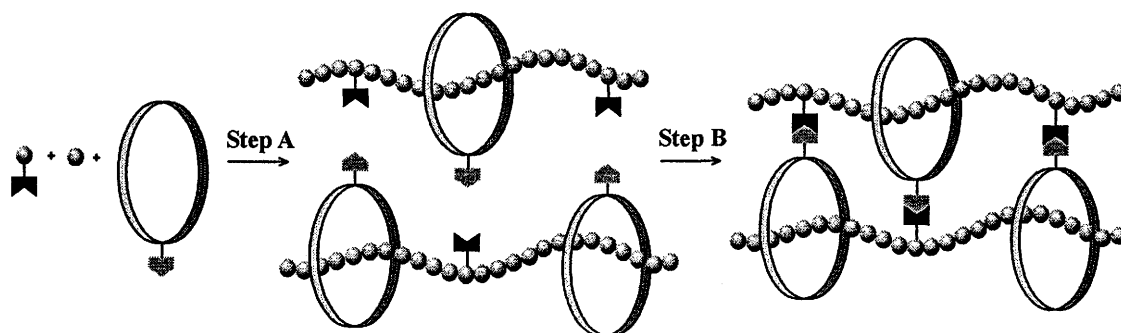


アミノ基含有環状ポリスチレンのアミノ基の求核反応性を利用し、種々の重合性官能基を導入することが可能である。例えば、ビニルベンジルクロリドと反応することによって合成した環状マクロモノマーは共役型のビニルモノマーに分類されるので、アクリル酸 *t*-ブチルやスチレンとのラジカル共重合を行うことで、機械的な架橋構造を有するポリアクリル酸 *t*-ブチルやポリスチレンを調製することができた。また、クロロメチルビニルエーテルと反応させる型ビニルモノマーである酢酸ビニルとの共重合によって、機械的に架橋されたポリ酢

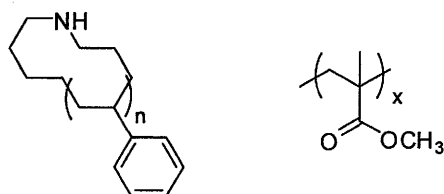
酸ビニルが得られた。また、得られた架橋ポリマーは、容易に、ヒドロゲルであるポリビニルアルコールへ誘導することが可能である。さらに、アミノ基含有ポリスチレンとアリルブロミドとの縮合を行い、アリル基を導入してから、ペンタメチルシクロトリシロキサンとのヒドロシリル化反応を行うことで、シクロトリシロキサンを重合性官能基として有する環状マクロモノマーを調製した。この環状マクロモノマーとヘキサメチルシクロトリシロキサン (D_3) あるいはオクタメチルシクロテトラシロキサン (D_4) とのアニオン共重合を行うことで、機械的な架橋反応によって形成されたポリジメチルシロキサンが得られた。



環状マクロモノマーを非結合型の架橋剤として利用する手法は、重合性官能基を有するマクロモノマーを調製できれば、種々のビニルモノマーの架橋が可能になるという点で一般性の高い手法であるが、反応の進行に伴って糸通しが起こり、結果として生じた架橋ポリマーは反応系から析出してくる。したがって、成型性や架橋密度の制御といった観点からは、優れたものではない。このような欠点を補う新しい架橋手法として、擬ポリロタキサンを経由する経路を考案した。すなわち、重合性官能基を持たない環状分子の存在下でビニルモノマーの重合を高濃度で行い、いったん、擬ポリロタキサンを形成させてから、環状部位と幹高分子鎖との間で共有結合を形成して機械的な架橋構造を形成する経路を考案した。



そのような機械的な架橋形成反応を可能とするような化学反応としてアミンとエステルとの間のアミド化反応に着目した。すなわち、エステル部位を有するビニルモノマーのラジカル重合をアミノ基を含む環状ポリスチレン存在下で行い (Step A)、その後の熱処理によるアミド化反応 (Step B) で機械的な架橋反応が進行することが期待される。このような場合、架橋反応として熱反応を利用しているため、加熱温度や加熱時間を調整することによって、架橋密度をコントロールすることが可能になる。すなわち、ひとつのプレポリマーから、さまざまな膨潤特性を有するゲルを調製することができる。本研究では、アミノ基を含有する環状ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルの系における擬ポリロタキサン形成とその熱重合による機械的架橋化反応に関する検討を行った。



なお、これらの研究は、三重大学工学部分子素材工学科高分子設計化学研究室の伊藤敬人教授及び宇野貴浩助教、さらに、研究室所属の大学院生や学生諸君の協力によってなされたものであり、この場を借りてお礼申し上げます。

研究組織

研究代表者 : 久保雅敬 (三重大学大学院工学研究科准教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位: 千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	2500	0	2500
平成19年度	1000	300	1300
総計	3500	300	3800

研究発表

(1) 学会誌等

1. T. Nozaki, T. Uno, T. Itoh, and M. Kubo
Noncovalent Cross-Linking of Poly(methyl methacrylate) via Polypseudorotaxane
submitted for publication (Macromolecules)

(2) 口頭発表

1. 野崎孝英・久保雅敬・宇野貴浩・伊藤敬人
擬ポリロタキサンを経由する機械的な架橋反応
第55回高分子学会年次大会（平成18年5月）
2. 野崎孝英・久保雅敬・宇野貴浩・伊藤敬人
移動架橋を有するポリジメチルシロキサンの合成
第55回高分子討論会（平成18年9月）
3. 三木一也・久保雅敬・宇野貴浩・伊藤敬人
移動架橋を有するポリジメチルシロキサンの合成
第56回高分子年次大会（平成19年5月）
4. 三木一也・久保雅敬・宇野貴浩・伊藤敬人
移動架橋を有する刺激応答ゲルの合成
第56回高分子討論会（平成19年9月）

(3) 著書

1. 久保雅敬
“環状ポリマーを利用した非結合型架橋剤の開発と応用”，架橋・硬化反応のメカニズム・架橋剤の開発と最近の動向, 情報機構, pp 217-224 (2007).

研究成果

官能性開始剤および官能性停止剤を用いるスチレンのリビングアニオン重合を利用して、鎖末端にアミノ基とカルボキシル基を有するヘテロ2官能性ポリスチレンを合成した。その分子内アミド化反応を、高度希釈条件下で行い、アミド結合を有する環状ポリスチレンを合成した。さらに、そのアミド官能基をヒドリド還元することで、アミノ基へ変換した。メタクリル酸メチルの塊状ラジカル重合をアミノ基含有環状ポリスチレンの存在下で行い、可溶性前駆体ポリマーを調製した。この前駆体ポリマーを真空下、180℃で加熱したところ、テトラヒドロフランに溶解しないゲルへ変化した。このゲルの膨潤度を測定したところ、加熱時間が長いほど、また、アミノ基含有環状ポリスチレンの濃度が高いほど、低下することがわかった。さらに、加熱後の不溶性ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定したところ、アミド結合に由来するカルボニル基の吸収を確認することができた。

対照実験として、アミノ基を含有しない環状ポリスチレンの存在下でメタクリル酸メチルの重合を行った前駆体ポリマーとポリメタクリル酸メチルとアミノ基含有ポリスチレンの混合物を加熱したところ、いずれの場合も溶媒に可溶のまま、三次元構造が形成されていないことがわかった。

以上の実験結果は、いったん、環状ポリスチレンに糸通ししたポリメタクリル酸メチルが生成し、その後の熱処理で、アミノ基とメチルエステルとの間でアミド化反応が進行し、線状主鎖と糸通しした環状部位との間に共有結合が形成されることによって、結果として、非共有結合型の架橋反応が進行したものと結論できる。

