

架橋鎖にカテナン構造を有する架橋ポリマーの合成と物性 Synthesis and Properties of Novel Network Polymer Having a Catenane Structure

○大久保洋佑¹, 星徹², 澤口孝志², 萩原俊紀²*Yosuke Okubo¹, Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi², Toshiki Hagiwara²

Abstract: Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two or more cyclic moieties. Each cyclic components interlock like the chain rings, without any covalent bonds. By introducing the catenane structure in polymer chain, it is expected that novel polymers having some unique properties are obtained. In this study, novel network polymer having a catenane structure was synthesized and its physical properties were measured. It was revealed that the properties of the network polymer depend on the catenane structure of its crosslinking chain.

1. 緒言

カテナンとは複数の環状分子が共有結合せずに鎖のように繋がった化合物で、高い運動性を持つと期待されている。その運動性を明らかにするためには、比較的合成が容易な[2]カテナンをポリマー中に導入して、カテナン構造がポリマーの物性に与える影響を調査することが有効であると考えられる。

本研究では、主鎖からカテナン構造を介して架橋したポリマーを合成し、カテナン構造がポリマーの物性に与える影響を調査することを目的とする。今回は、主鎖中にエチニル基を有するポリマーとアジド基を有する[2]カテナンとの 1,3-双極子環化付加反応 (クリック反応) によってカテナン構造によって架橋されたポリマーを合成し、その物性評価を試みた。

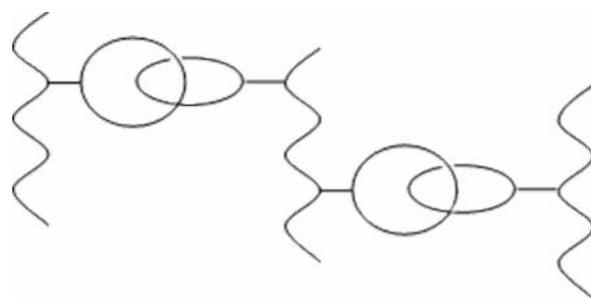
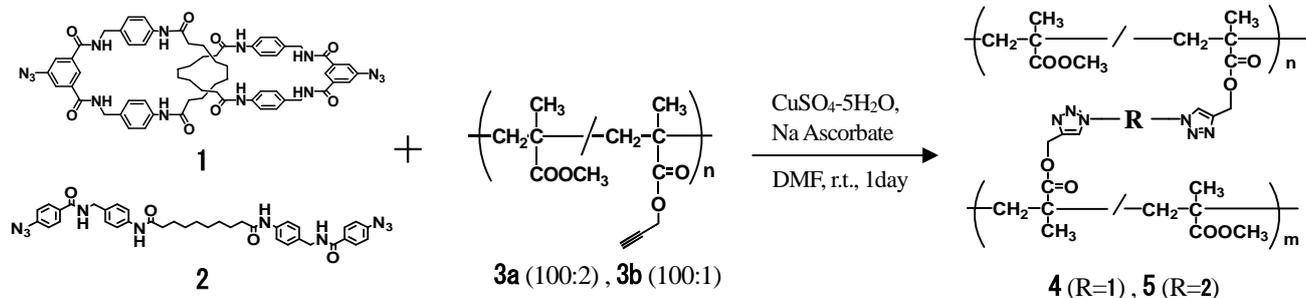


Fig.1 Network polymers cross-linked by catenane

2. 実験



Scheme 1 Preparation of crosslinked polymers

アジド基を有するアジド[2]カテナン **1** を合成し、エチニル基を有するポリマーであるメタクリル酸メチル (MMA)-メタクリル酸プロパルギル (PgMA) 共重合体 **3** と 1,3-双極子環化付加反応させて、カテナン構造を持つ架橋ポリマー **4** の合成を試みた。MMA-PgMA 共重合体 **3a** (MMA:PgMA=100:2, 0.5 g, エチニル基として 4.88×10^{-2} mmol: $M_n=2.0 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.0$), 硫酸銅五水和物 (18.3 mg), 及びアスコルビン酸ナトリウム (28.9 mg) を脱水 DMF (2.3 ml) にあらかじめ溶解したのち、カテナン **1** (28.4 mg, 2.44×10^{-2} mmol) を加え、厚さ 1mm の金属棒に流し込み、室温で一日放置した。反応後、生成物 **4a** はゲル化したので DMF に浸漬し、可溶部を除去した。ゲル部分の収率は 78%であった。

架橋度の異なるポリマーについても、MMA-PgMA 共重合体 **3b** (MMA:PgMA=100:1, 0.5 g, エチニル基として 2.44×10^{-2} mmol: $M_n=2.0 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.0$), カテナン **1** (14.2 mg, 1.22×10^{-2} mmol) を用いて同様に反応させた。生成物 **4b** のゲル部分の収率は 64%であった。

1 : 日大理工・院(前)・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

ゲル化した生成物の **4** の DMF 可溶部分について GPC 測定を行ったところ, MMA-PgMA 共重合体 **3** に比べ高分子量化が認められたことから, 不溶のゲル部はさらに高分子量化していることが考えられ, カテナンによる架橋構造が形成されていることが示唆された. また, 架橋ポリマーの IR 測定ではアジド基の吸収が消失しており, このことから架橋ポリマーの生成が示された. 調製した厚さ 1mm の平板状のゲルを用いて, 膨潤度測定および TMA による圧縮強度測定を試みた. **4a** (100:2) における時間に対する膨潤度の変化を Table 1 と Fig.2 に示す. カテナン架橋ポリマー**4a**, および同様に調製したカテナン構造をもたない鎖状アミド架橋ポリマー**5a**, いずれのゲルも時間とともに膨潤度が低下したが, カテナン構造を持つ**4a**のほうが持たない**5a**に比べて変化量は小さかった. 一方, 圧縮強度測定の結果 (Fig.3) からは, カテナン架橋ポリマー**4a**のほうが鎖状アミド架橋ポリマー**5a**よりも応力に対して歪みの値が大きく, 柔らかいゲルであることが分かった. これらの結果は, 鎖状アミド架橋ポリマー**5a**ではアミド基同士の水素結合のため, 分子間相互作用が優勢となり, 収縮しやすい硬いゲルを形成するのに対し, カテナン架橋ポリマー**4a**ではカテナン環同士が分子内で水素結合するため, 収縮しにくい柔らかいゲルを形成しているものと考えられる.

次に架橋度の変化がポリマー物性におよぼす影響を調査するために, 架橋度の低いポリマー (100 : 1) についても同様に検討した. 膨潤度の変化を Table 2 と Fig.2 に示す. カテナン架橋ポリマー**4b**, 鎖状アミド架橋ポリマー**5b**の膨潤度測定では, 100:2 の**4a**, **5a**と比べると膨潤度が高くなったが, やはり時間とともに収縮し, **4b**のほうが**5b**に比べて変化量は小さかった. また, 圧縮強度測定の結果 (Fig.3) からは, 100:1 においてもカテナン**4b**のほうが鎖状アミド**5b**よりも柔らかいゲルであり, 100:2 の**4a**と**5a**と比べると強度が低い脆いゲルであることが分かった. これらの結果は, 100:2 に比べると 100:1 は架橋密度が低いので, 膨潤度が向上し強度が低下したこと, また 100:1 においても 100:2 と同様に, カテナンと鎖状アミド架橋鎖の分子間水素結合の強さの違いが現れていることで説明できる.

今後はさらに架橋度の高いポリマーやカテナンの環同士の分子内水素結合を切断した架橋ポリマーの検討が必要である.

Table 1 Swelling ratio of crosslinked polymers (100:2) in DMF

	1日後	7日後	14日後	21日後
カテナン架橋ポリマー 4a	992%	632%	602%	462%
鎖状アミド架橋ポリマー 5a	894%	453%	193%	169%

Table 2 Swelling ratio of crosslinked polymers (100:1) in DMF

	1日後	7日後	14日後	21日後
カテナン架橋ポリマー 4b	2920%	1836%	1606%	1229%
鎖状アミド架橋ポリマー 5b	1731%	714%	628%	209%

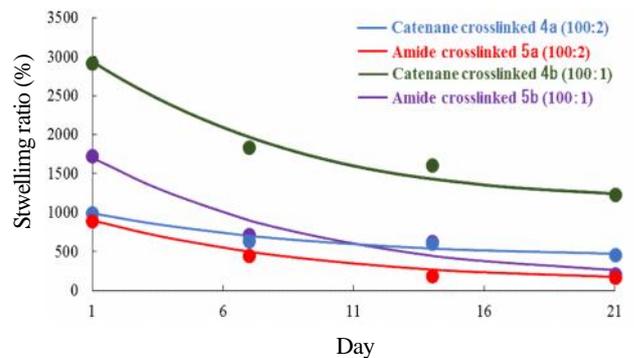


Fig.2 Swelling ratio of catenane crosslinked polymer **4** and amide crosslinked polymer **5** in DMF

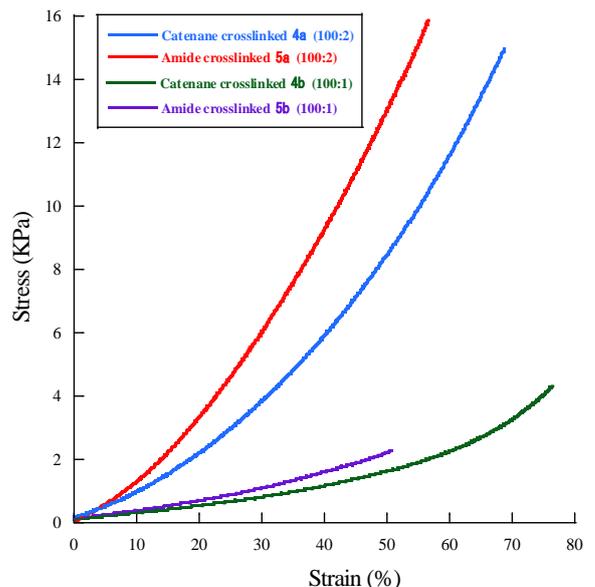


Fig.3 TMA curves of catenane crosslinked polymer **4** and amide crosslinked polymer **5** swelled in DMF (after 1day, n=3)