T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサン架橋による架橋高分子の強靭化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	澤田隼
Author(English)	Jun Sawada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11153号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,大塚 英幸,手塚 育志,中嶋 健,淺井 茂雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11153号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

2018 年度　博士論文

ロタキサン架橋による
架橋高分子の強靭化に関する研究

東京工業大学

物質理工学院

応用化学系　応用化学コース

澤田　隼

ロタキサン架橋による架橋高分子の強靭化に関する研究

目次

第 1 章

緒論

1. 架橋高分子 -1-
2. 強靭な架橋高分子 -1-
3. ロタキサン架橋高分子（RCP） -8-
4. 本研究の目的・意義と概要 -21-
5. 参考文献 -23-

第 2 章

ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域が架橋高分子の物性に与える効果

第 1 節　緒言 -25-

第 2 節　結果と考察

第 1 項　Rotaxane-from 法の開始剤となる擬[2]ロタキサンの軸成分ならびに輪成分の合成 -29-

第 2 項　輪成分の可動領域が異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤の合成 -31-

第 3 項　高分子共有結合型架橋剤の合成 -34-

第 4 項　輪成分の可動領域がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響 -36-

第 5 項　可動領域がさらに大きい架橋高分子の物性評価 -46-

第 3 節　結論 -49-

第 4 節　実験 -50-

参考文献 -54-

第 3 章

ロタキサン架橋点における輪成分の可動性が架橋高分子の物性に与える効果

第 1 節　緒言 -55-

第 2 節　結果と考察

第 1 項　嵩高さの異なる置換基を有する六員環環状カーボネートの合成 -59-

第 2 項　軸成分の太さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤の合成 -59-

第 3 項　高分子共有結合型架橋剤の合成 -61-

第 4 項　軸成分の太さが異なる高分子[2]ロタキサンにおける輪成分の可動性の評価 -63-

第 5 項　輪成分の可動性がロタキサン架橋高分子に与える影響 -67-

第 3 節　結論 -71-

第 4 節　実験 -72-

参考文献 -75-

第 4 章

ロタキサン架橋点における軸末端構造、空間結合数が架橋高分子の物性に与える効果

第 1 節　緒言 -77-

第 2 節　結果と考察

第 1 項　軸末端構造が異なる低分子[2]ロタキサン架橋剤の合成 -79-

第 2 項　空間結合数が異なる低分子[3]ロタキサン架橋剤の合成 -84-

第 3 項　軸末端構造がロタキサン架橋高分子に与える影響 -87-

第 4 項　空間結合数がロタキサン架橋高分子に与える影響 -92-

第 3 節　結論 -97-

第 4 節　実験 -98-

参考文献 -104-

第 5 章　総括

-105-

■測定機器および試薬・溶媒、スペクトルチャート

-111-

■研究業績

-113-

補遺 1　ロタキサンをジオール成分として用いた
ロタキサン含有セグメント化ポリウレタンの合成と物性評価

第 1 節　緒言 -119-
第 2 節　結果と考察
第 1 項　[2]ロタキサンジオールの合成

-120-

第 2 項　SPU の合成

-122-

第 3 項　SPU エラストマーフィルムの調製

-124-

第 4 項　SPU エラストマーフィルムの力学物性

-126-

第 5 項　SPU エラストマーフィルムの熱物性および FT-IR 測定

-128-

第 6 項　SPU エラストマーフィルムのリサイクル性

-130-

第 3 節　結論 -131-
第 4 節　実験 -131-
参考文献 -135-

補遺 2　ロタキサン架橋高分子における共有結合架橋の共存効果

-137-

謝辞

第 1 章　緒論

1. 架橋高分子 [1)]

架橋高分子は高分子鎖間を架橋することにより三次元網目構造を形成し、事実上分子量が無限大となった高分子であり、あらゆる溶媒に不溶・不融であると定義されている。架橋高分子のうち、溶媒に膨潤したものをゲル、溶媒を含まずゴム状であるものをエラストマーと呼ぶ。ゲルはソフトコンタクトレンズといった身近な製品から、近年盛んに研究が行われているドラッグデリバリーシステムや生体材料などへ応用されている [2)]。一方、エラストマーも輪ゴムやタイヤ、ゴム手袋、パッキン、免震材料など身の回りの多くの製品に用いられている。

また、架橋高分子はその架橋方法によっても主に 2 種類に分けられる。すなわち、物理架橋体と化学架橋体である。物理架橋は高分子鎖どうしの絡み合いや水素結合、疎水性相互作用といった弱い引力的相互作用からなるのに対し、化学架橋は強固な共有結合からなる。「架橋は材料に命を吹き込む」と言われるように、少量でも大きな変化、例えば耐熱性や耐久性、耐薬品性といった優れた特性を賦与する。架橋の歴史は古く、1839 年に Goodyear が生ゴムを硫黄で架橋（加硫）したのが始まりとされている。架橋高分子の代表例であるタイヤを含む既存の高分子材料はすべて何らかの架橋構造が含まれているといっても過言ではない。しかしながら、架橋反応は多くの場合構造不均一性を発生させ、それ故に架橋された高分子は、本来高分子鎖が有する力を十分に発揮することができない。すなわち、不均一な架橋構造を有する架橋高分子に応力を与えた場合、架橋点間距離が小さい高分子鎖に応力が集中することで、容易に破断してしまう。この架橋の不均一性による応力集中を解消することで、より多くの優れた物性を発現する高分子材料の創成が可能であると考えられる。

2. 強靭な架橋高分子

上述のように、高分子材料に架橋点を導入することで優れた特性を賦与することができるが、架橋点を導入することで生じる架橋構造の不均一性による応力集中は、ときに高分子材料の機械的特性を低下させてしまう。近年、特殊な架橋構造を用いることで応力集中を防ぎ、架橋高分子に強靭性を賦与する試みが多数なされてきた。

応力集中を防ぐ戦略として、架橋体を作成する際に生じる架橋の不均一性を極力抑え、そもそも応力集中が起こりにくいように設計することが考えられる。

2008 年に Sakai らは、すべての末端をアミノ基または活性エステル基で修飾された、分子量の揃った 4 本の poly(ethylene glycol) (PEG)からなる腕鎖を有する、4 分岐スターポリマー（Tetra-PEG）をそれぞれ合成し、それらを連結させることでダングリング鎖の生成や同一分子内反応によるループ化などの不均一構造が生じにくいヒドロゲルを合成している（Figure 1-1）[3)]。

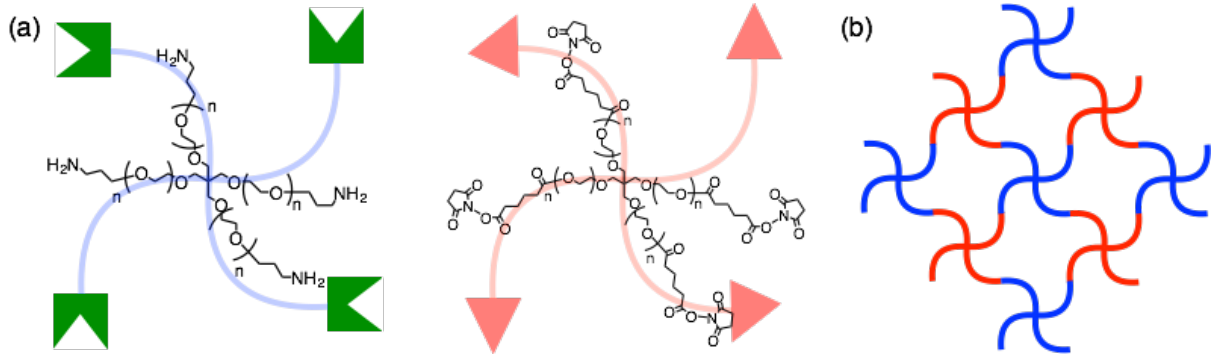


Figure 1-1. (a) Chemical structures of Tetra-PEG with different terminal group. (b) Illustrated structure of Tetra-PEG gel.

Tetra-PEG ゲルと名づけられた架橋体は架橋構造の均一性が非常に高いため、変形を加えた際に応力集中が起こりにくく高い強度を示している。また、理想網目に極めて近い構造をとっていると考えられるため、これまでに構築されてきた架橋高分子についての理論物性を確かめるための実験モデルとして活用されている [4]。実際に架橋高分子を材料として使用する場合、理論と実験のすり合わせは材料設計の指針を立てる上で非常に重要であり、Tetra-PEG ゲルはこの一端を担う有用なモデルとして期待されている。

この分子量の揃った腕鎖を有する分岐ポリマーを連結させるという概念は、PEG 以外にも適応可能であり有用である。例えば Oshima らは、原子移動ラジカル重合を利用し、末端がアルキンとアジドからなる長さの揃ったビニルポリマー腕鎖を有する 4 分岐スターポリマーをそれぞれ合成し、Huisgen 環化付加反応によりヒドロゲルが得られることを報告している [5]。しかしながら、スターポリマーの合成には煩雑な精密重合が必要であり、また大量合成にも向かない。

応力集中を防ぐ別の戦略として、架橋体中に非共有結合を導入し、それらが開裂することでエネルギーを分散させる方法が考えられる。

2002 年に Haraguchi らは、層状剥離した無機粘土鉱物（クレイナノ粒子、30 nmϕ x 1 nm 厚）存在下で *N*-isopropylacrylamide (NIPAm)の *in situ* ラジカル重合を行い、優れた力学物性を示すナノコンポジットゲル（NC ゲル）を合成している。クレイナノ粒子は、超多官能架橋剤として働き、隣接したクレイ層間を主に水素結合により多数の高分子鎖を介して連結する。架橋点となるクレイがゲル中に均一に分散していることに加え、変形時に水素結合の開裂により応力が分散することで、NC ゲルは強靭性を示すと考えられる（Figure 1-2）[6]。

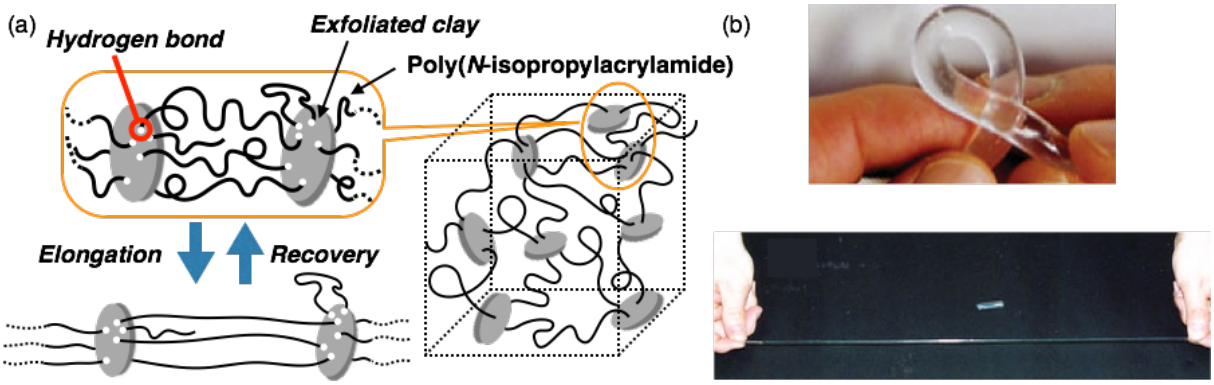


Figure 1-2. (a) Illustrated structure of original and elongated NC gel. (b) Extensibility and flexibility of NC gel. Reproduced with permission from ref 6a. Copyright 2002 Wiley-VCH.

同様にクレイナノ粒子を用い、Aida らは高含水率（約 95%）と高剛性（せん断弾性率: 0.5 MPa）を併せ持ち、形状保持性と自己修復性を持つ透明なヒドロゲルを開発しアクアマテリアルゲルと名づけている。その合成方法は次の通りである。積層しているクレイナノシート（CNS）を sodium polyacrylate (SPA)により電荷を与えることで水中に均一に分散させ、撹拌しながら親水性の PEG 鎖の両末端がグアニジニウムカチオンを有するデンドロン基で修飾された G3-binder を加える。すると、グアニジニウムカチオンは多数のオキシアニオンの存在するクレイナノシートの表面と相互作用することで、PEG 鎖を介してクレイナノシート間を連結し物理架橋点を形成することにより、透明で高剛性を有するヒドロゲルが生成する（Figure 1-3）。クレイナノシートと G3-binder は多数の可逆的な非共有結合で結びついているため、変形時の応力分散を助ける他、一度切断されても断面どうしを接触させることですぐに接着する自己修復性を有することを明らかにしている [7]。

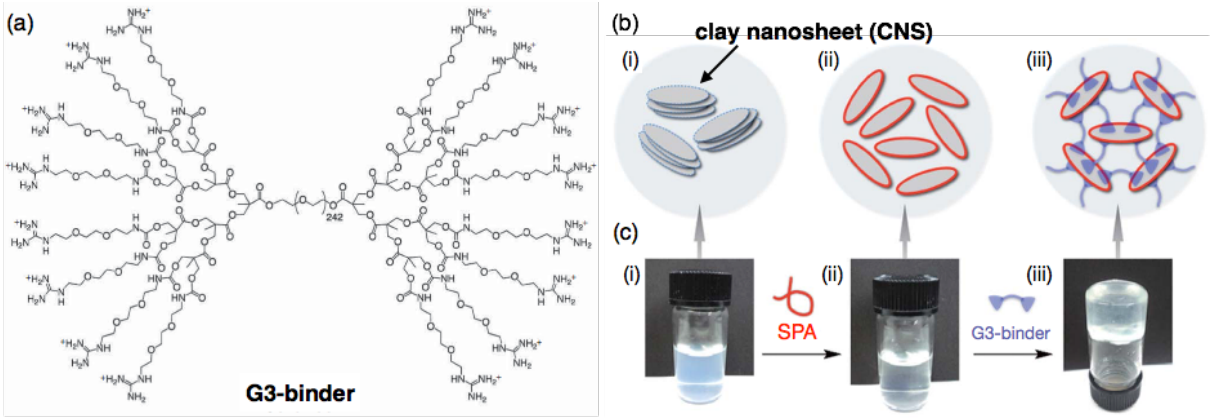


Figure 1-3. (a) Chemical structure of G3-binder. (b) Illustrated structure of (i) CNSs entangled with one another, (ii) CNSs dispersed homogeneously by interaction of their positive-charged edge parts with anionic SPA, and (iii) 3D network cross-linked with G3-binder. (c) Optical images of (i) aqueous suspension of CNSs, (ii) aqueous dispersion of CNSs and SPA, and (iii) physical gel upon addition of G3-binder to the dispersion. Adapted with permission from ref 7a. Copyright 2010 Nature.

他にもシリカ粒子 [8]や Graphene oxide[9]、活性炭 [10]、磁気粒子（酸化鉄）[11]などをクレイに替わるナノ構造体として用いたナノコンポジットゲルも存在する。これらのナノコンポジットゲルでは、いずれも架橋点となるナノ構造体が均一に分散していることに加え、そのナノ構造体と高分子鎖間の多数の非共有結合が変形により開裂し応力を分散することで、強靭性を示すと考えられている。

また、クレイ粒子のようなナノ構造体との複合体ではなく、非共有結合による強靭化が達成された例もある。Shull らは、poly(methyl methacrylate)-*block*-poly(methacrylic acid)-*block*-poly (methyl methacrylate) (PMMA-*b*-PMAc-*b*-PMMA)の ABA トリブロックコポリマーからなるヒドロゲルに金属イオン（Na^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}）を添加し、その力学特性を引張試験により評価している（Figure 1-4）。1 価のカチオンである Na^+を添加しても、その力学特性は変化しない一方で、Ca^{2+}, Zn^{2+}のような 2 価のカチオンはミドルブロックの PMAc 鎖どうしをイオン結合により架橋できるため、力学特性が向上することを報告している [12]。

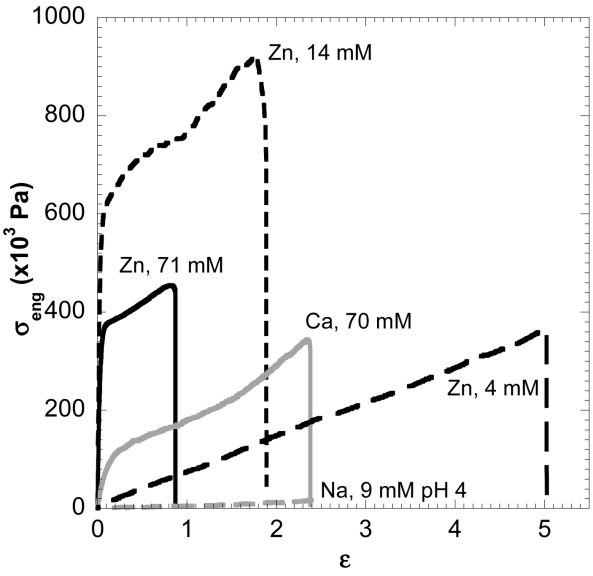


Figure 1-4. Stress(σ)-strain(ε) curves of ion-cross-linked gels. Reproduced with permission from ref 12. Copyright 2010 American Chemical Society.

その他、長鎖アルキル基による疎水性相互作用 [13] やアルギン酸と多数のカルシウムイオンによる zipper-like のイオン性相互作用（Figure 1-5）[14]、あるいはコイル状のタンパク質がほどける際のエネルギー散逸（Figure 1-6）[15] などを利用した強靭なヒドロゲルの報告例もある。

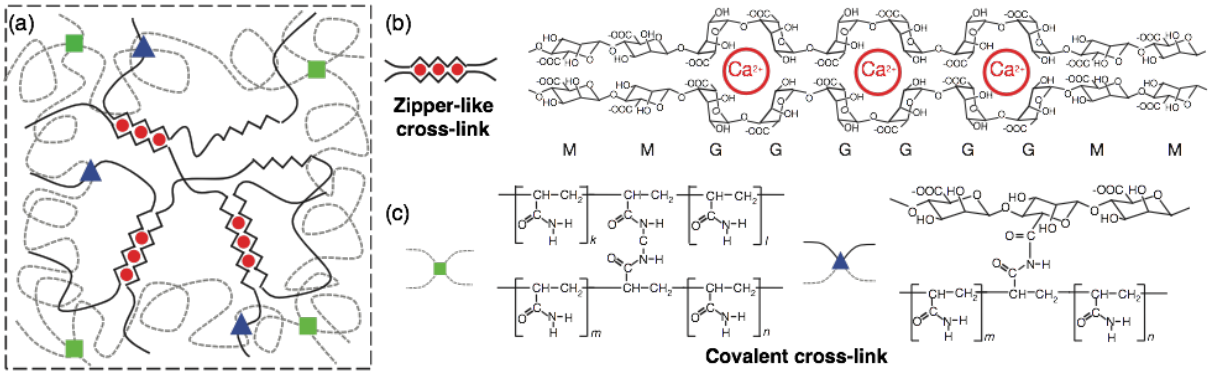


Figure 1-5. (a) Illustrated structure of tough hydrogel with zipper-like cross-link. Chemical structures of (b) zipper-like cross-link, and (c) two kinds of covalent cross-link. Adapted with permission from ref 14. Copyright 2012 Nature.

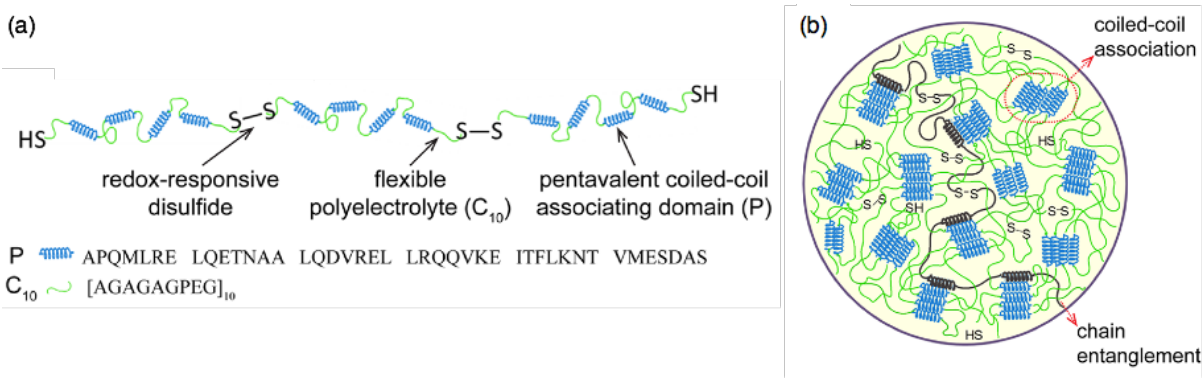


Figure 1-6. Illustrated structures of (a) engineered proteins with coiled-coil associating domain, and (b) protein hydrogel combining coiled-coil association and chain entanglement. Reproduced with permission from ref 15. Copyright 2014 American Chemical Society.

ここまで挙げた例は、溶媒として水を含むヒドロゲルであったが、溶媒を含まないエラストマーを非共有結合により強靭化した例もある。

Noro, Matsushita らは、RAFT 重合を用いて Figure 1-7a に示すような、A セグメントが poly(4-vinyl pyridine) (PVP)、B セグメントが *n*-butyl acrylate (BA)と acrylamide (AAm)のランダムコポリマーからなる ABA ブロックコポリマー（**P-Ba-P**）を合成している。このブロックコポリマーは、ハードセグメントである PVP どうしが自己集合することで物理架橋を形成する熱可塑性エラストマーである。中央のソフトセグメントにランダムに導入された AAm 部位は、互いに水素結合を形成しており、変形等によりこれが切断されることで応力が分散される。その結果、AAm を含まない **P-B-P** よりも、**P-Ba-P** は破断ひずみがおよそ 7 倍の 200%、破断強度は 20 倍以上の 2.6 MPa と高靭性を示すことが報告されている（Figure 1-7）[16)]。

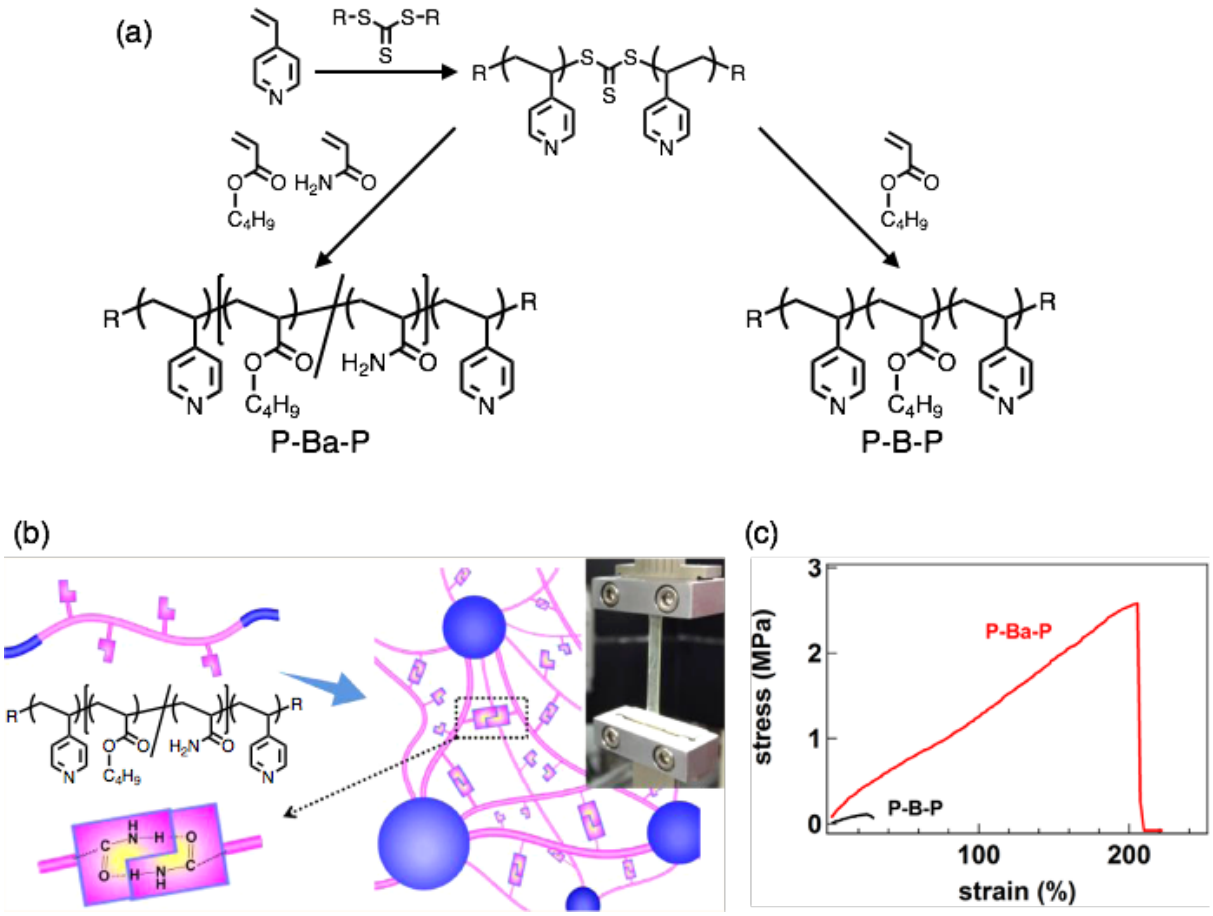


Figure 1-7. (a) Synthetic scheme of ABA triblock copolymers P-Ba-P and P-B-P. (b) Illustrated structure of P-Ba-P polymer. (c) Stress–strain curves of P–B–P and P–Ba–P. Panel b and c are adapted with permission from ref 16. Copyright 2015 American Chemical Society.

Xu らは、チオール–エン反応を用いて部分的にカルボキシ基を導入した poly(butadiene) (PB) が、3 つのアミノ基を有する分子（TAA）を添加することで、イオン性水素結合により強靭化されることを報告している（Figure 1-8）[17]。

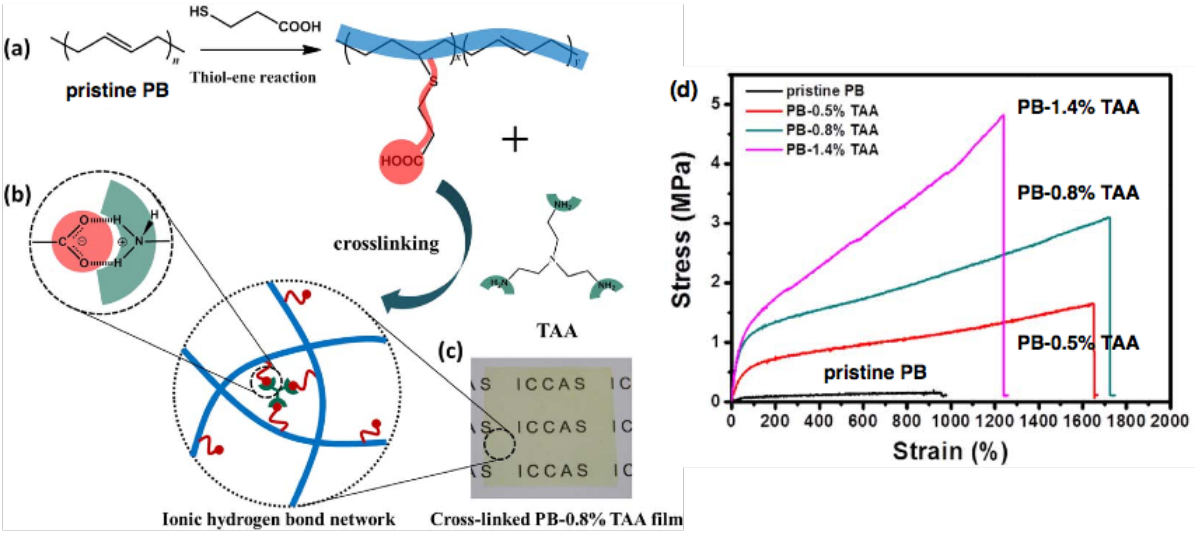


Figure 1-8. (a) Synthetic scheme of PB functionalized by thiol-ene reaction. (b) Illustrated structure of cross-linking the functionalized PB by ionic hydrogen bonds. (c) Photograph of the cross-linked PB film. (d) Stress-strain curves of PB-TAAs with different cross-linking densities. Adapted with permission from ref 17. Copyright 2015 Wiley-VCH.

他にも Yoshie らは、相互作用部位として強力な 4 重水素結合を形成する 2-ureido-4[1H]-pyrimidinone を用いた強靭なエラストマーの合成を報告している [18]。

ここまでの例は、単一な網目構造に応力分散部位を導入し、強靭化したものであった。一方、2 種類の網目が相互に貫入し絡み合った構造を持つ架橋高分子は IPN（Interpenetrating polymer network）と呼ばれ、それぞれの網目鎖が単独で示す性質とは異なった性質を示すことが知られている。この IPN の構造を巧みに活かし、強靭化を図った例もある。

2003 年に Gong らは、剛直で密に架橋されている 1st network (PAMPS: poly(2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid))と柔軟で疎に架橋されている 2nd network (PAAm)を特定の比率で組み合わせることにより、強度が著しく向上した IPN ゲルを合成し、ダブルネットワークゲル（DN ゲル）と命名している。DN ゲルの強靭性は次のようなメカニズムで発現すると考えられている。DN ゲルに応力がかかると、剛直で密な 1st network が局所的かつ犠牲的に切断されゲルが降伏する。この切断がゲル内の各所で起こることにより、応力によってゲル内に与えられたエネルギーは散逸される。次に柔軟で疎な 2nd network の切断が起こるには、剛直な 1st network の切断がある程度広がる必要があり、そのためゲル全体として見るとマクロな破断は起こりにくく、DN ゲルは非常に強靭である（Figure 1-9）[19]。

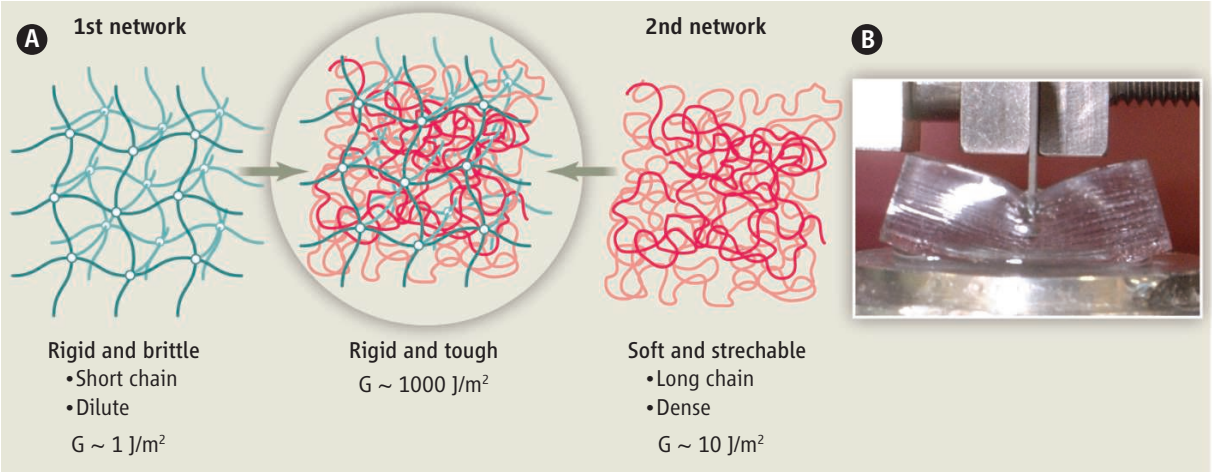


Figure 1-9. (a) Illustrated structure of DN gel. (b) Photograph of DN gel containing 90 wt% of water. Reproduced with permission from ref 19b. Copyright 2014 Science.

犠牲結合により強靭化を図る戦略は数多く利用されており、結合の開裂により発光する分子構造を犠牲結合として用いることで強靭化と破断の様子の可視化を達成した例[20]や、クレイナノロッド[21]や導電性高分子[22]を導入した例、1st network に不可逆な共有結合ではなく可逆なイオン結合を用い繰り返しの利用を可能にした例[23]、triple, quadruple と更に多くのネットワークを組み合わせた例[24]などが報告されている。

以上のように 2000 年代初頭に発見された、結合の開裂という応力分散機構により架橋体を強靭化するという考え方は、15 年ほど経過した現在では様々な高分子に応用される普遍的なものになっており、今後この考え方に基づいた高分子材料のさらなる開発が期待されている[25]。

3. ロタキサン架橋高分子（RCP）

3.1 環動ゲル

2.では均一網目鎖の構築や結合の開裂による応力分散により架橋高分子を強靭化する例について述べた。一方、同様な目的に対し架橋点に可動な空間結合を導入する例が報告されている。これらは、外力が加えられた際に、結合の開裂ではなく架橋点の可動性により応力を分散し、強靭性を示す。de Gennes は 1999 年に 2 本の高分子鎖が大環状分子によって束ねられた架橋高分子”Sliding Gel”の概念を提唱しており [26]、この Sliding Gel は化学架橋および物理架橋によって形成された架橋高分子とは異なる性質を有することが期待された。実際に Ito らは 2001 年に、α-cyclodextrin (CD)と PEG 鎖からなるポリロタキサンの CD どうしを塩化シアヌル等で架橋することで形成する 8 字型の架橋点により高分子鎖が自由に動くことができる架橋高分子を合成し、環動ゲルと命名している（Figure 1-10）[27]。

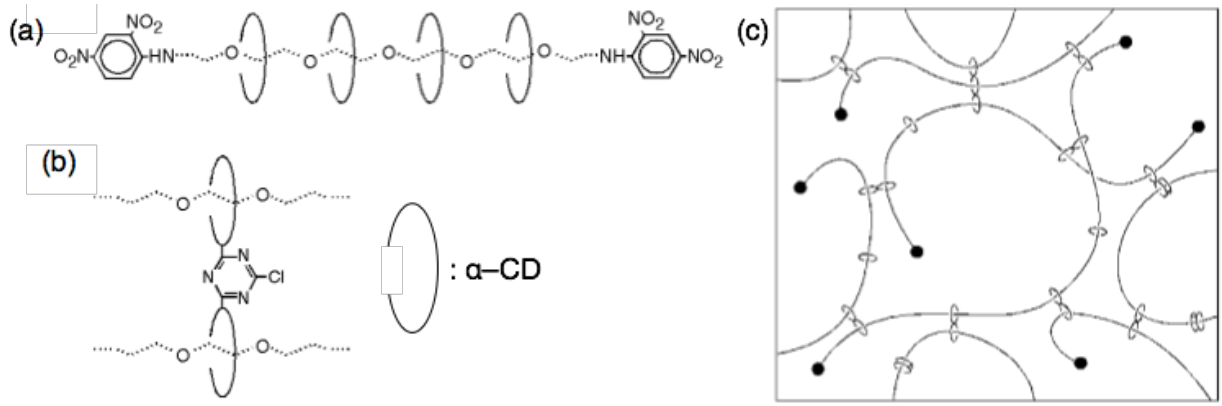


Figure 1-10. Illustrated structures of (a) polyrotaxane consisting of α-CD and PEG, (b) figure-of-eight cross-link: covalently cross-linked CDs, and (c) slide-ring gel. Reproduced with permission from ref 27a. Copyright 2001 Wiley-VCH.

可動な架橋構造を持つ環動ゲルは、共有結合型の化学架橋剤で架橋された化学ゲルとは異なる性質を示す。化学ゲルと環動ゲルを伸長した際の模式図を Figure 1-11 に示す。化学ゲルでは動くことのできない化学架橋点により、本来 1 本だった高分子鎖は力学的には別々で長さの異なる高分子鎖に分割される。そのため、外部からの応力が最も短い高分子鎖に集中することで、高分子鎖の潜在的強度を活かすことなく容易に破断する。一方、環動ゲルでは可動な架橋点のため、架橋構造を有していながら力学的に高分子鎖は元の 1 本の鎖として振る舞うことができる。この効果は 1 本の高分子鎖内にとどまらず、架橋点を介してつながっている隣り合った高分子鎖どうしでも有効なため、ゲル全体の構造および応力の不均一を解消することで高伸張性を示すと考えられている [27b]。引張による構造の均一化は、小角中性子散乱測定により環動ゲルがノーマルバタフライパターンを与えたこと [27c]や伸張誘起膨潤が観測されたこと [27d]などから確かめられている。

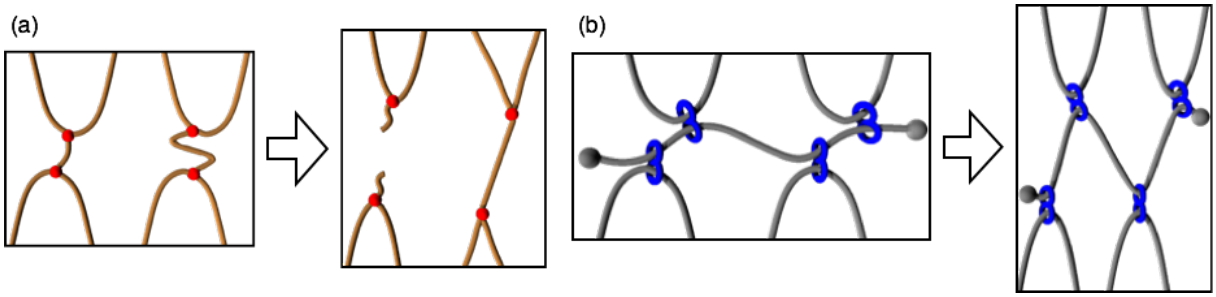
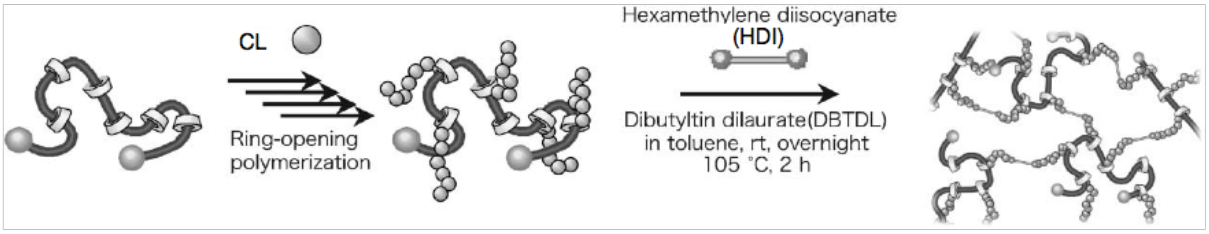


Figure 1-11 Illustrations before and after elongation of (a) chemical gel and (b) slide-ring gel.

さらに、Ito らはポリロタキサンの輪成分である α-CD の水酸基から ε-caprolactone (CL)を重合し、その末端を hexamethylene diisocyanate (HDI)で連結することで、poly(CL)を主成分とする環動エラストマーの合成も報告している（Scheme 1-1）[28)]。

Scheme 1-1. Schematic illustration of the preparation of a sliding elastomer. Reproduced from Ref. 28a with permission from The Royal Society of Chemistry.



環動ゲルや環動エラストマーを機能性架橋体に応用した例もいくつかある。Seki らは環動ゲルの輪成分にアゾベンゼンユニットを導入することで、光照射により膨潤収縮を示す環動ゲルを合成している。この環動ゲルは最大で 20%と、化学架橋ゲルでは実現されていない大きな割合で体積変化が起き、これは可動な架橋点によるゲル内部の構造の均一性が効いていると考えられている（Figure 1-12）[29)]。

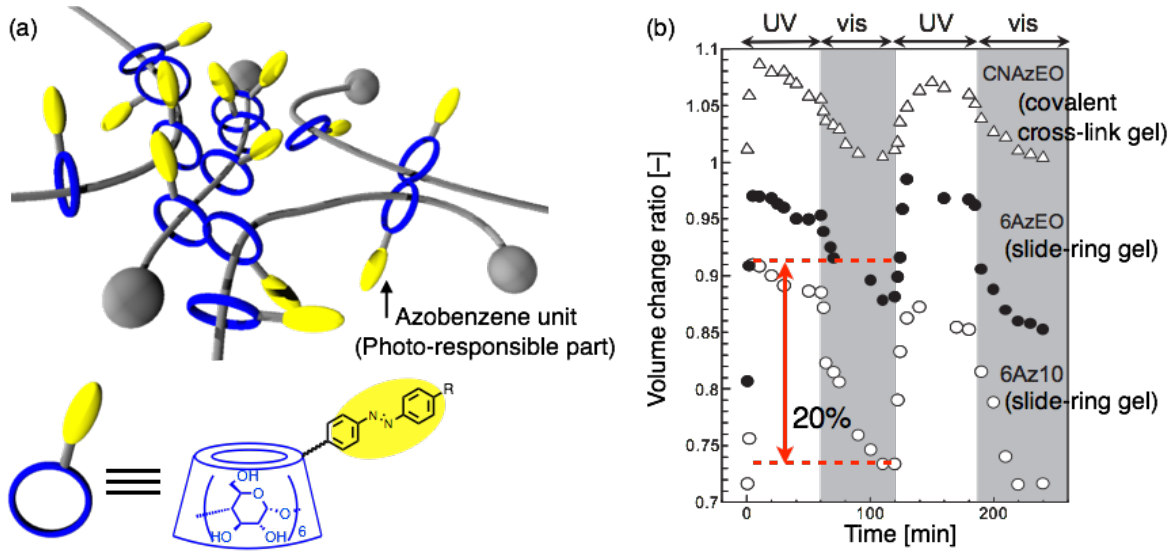


Figure 1-12. (a) Illustrated structure of photo-responsible slide-ring gel. (b) Swelling behavior of slide-ring gels in DMSO upon alternate UV and visible light irradiation. Panel b was adapted with permission from ref 29. Copyright 2007 Wiley-VCH.

他にも Shimomura らは、溶媒として水の代わりにイオン液体を用いることで、イオン伝導性を有する強靭なイオンゲルを報告している [30)]。Yang らは、環動ゲルを細胞培養に利用することで、その可動性により幹細胞分化が活発になるという報告をしている [31)]。Terashima らは、環動エラストマーと水中プラズマ法により表面修飾した窒化ホウ素を組み合わせることで、柔軟かつ熱伝導性に優れたエラストマーを報告している [32)]。

環動ゲルや環動エラストマーは、架橋によって生じた不均一性を解消することにより、失われていた高分子鎖本来の力を取り戻す可能性を秘めている。この環動ゲルの架橋点に注目すると、それはロタキサン構造であるといえる。もし、空間結合に代表されるロタキサン構造を任意の架橋高分子に導入することが可能になれば、強靭性をあらゆる架橋高分子に賦与することが期待できる。

3.2 マトリックスがロタキサンからなる RCP の合成

ロタキサンは環状分子の内孔をその内孔よりも細い分子が貫通し、末端を嵩高い構造で封鎖したインターロック分子であり、各コンポーネントは互いに共有結合を持たないため、高い運動性を有している（Figure 1-13）。本来、ロタキサンの輪成分と軸成分は別々な動きをしているが、軸成分を固定して考えると輪成分の主な運動モードは、軸成分に沿った並進運動と回転運動、フリッピングフリッピングの 3 種類である [33]。以降本論文では、ロタキサンの運動ついては軸成分を固定したときの輪成分の動きと定義する。3.1 で述べたように、可動なロタキサン構造を架橋高分子に導入することで、強靭性を含めた新たな機能を発現することが期待される。環動ゲルを含め、ロタキサン構造を架橋点に有する架橋高分子のことをロタキサン架橋高分子（RCP: Rotaxane cross-linked polymer）と総称し、以下 RCP と記す。3.2 では、環動ゲルと同様にマトリックスがロタキサンからなる RCP について紹介する。

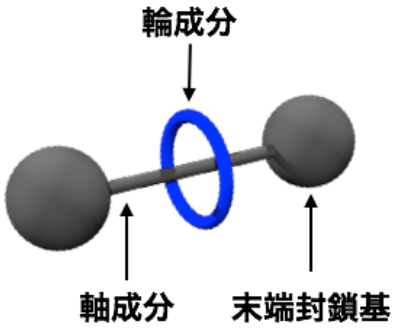


Figure 1-13. Illustrated structure of rotaxane

はじめに、環動ゲルと同じ CD と PEG からなるポリロタキサンの輪成分どうしを架橋することで RCP を得た例を紹介する。

Yui らは、ドラッグデリバリーなどの生体への応用を志向し、加水分解可能なエステル結合で末端封鎖されたポリロタキサンから RCP を合成している（Figure 1-14）。得られた RCP を加水分解条件に付すと、嵩高い末端封鎖基が脱離し、軸末端から輪成分が抜け出ることで、解架橋が進行することが報告されている [34]。

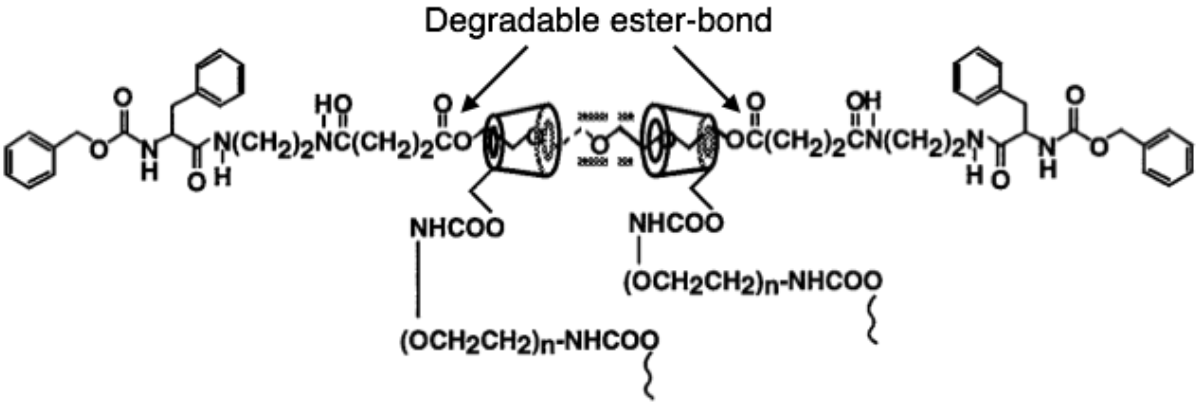


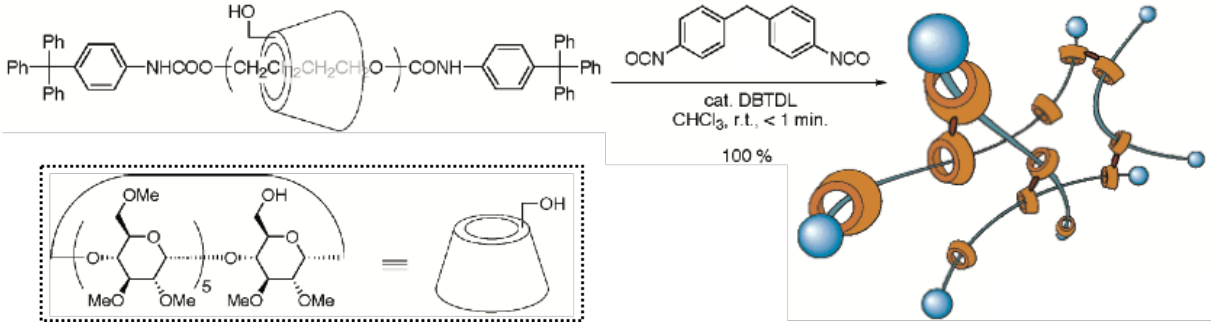
Figure 1-14. Chemical structure of degradable RCP induced by the cleavage of ester bonds. Adapted with permission from ref 34a. Copyright 2000 Taylor & Francis.

なおこの例は、力学物性の評価は行っていないものの、Ito らの環動ゲルよりも先に発表されていることに留意されたい。

ポリロタキサンの輪成分を連結する手法では、CD 上に反応性の等しい水酸基が複数存在するため、8 字型の架橋点だけでなく、1 つの CD に複数の CD が導入された架橋構造も生成してしまうことが容易に予想される。このような架橋点は、共有結合架橋のようにはたらくことで、物性を低下させてしまう可能性がある。

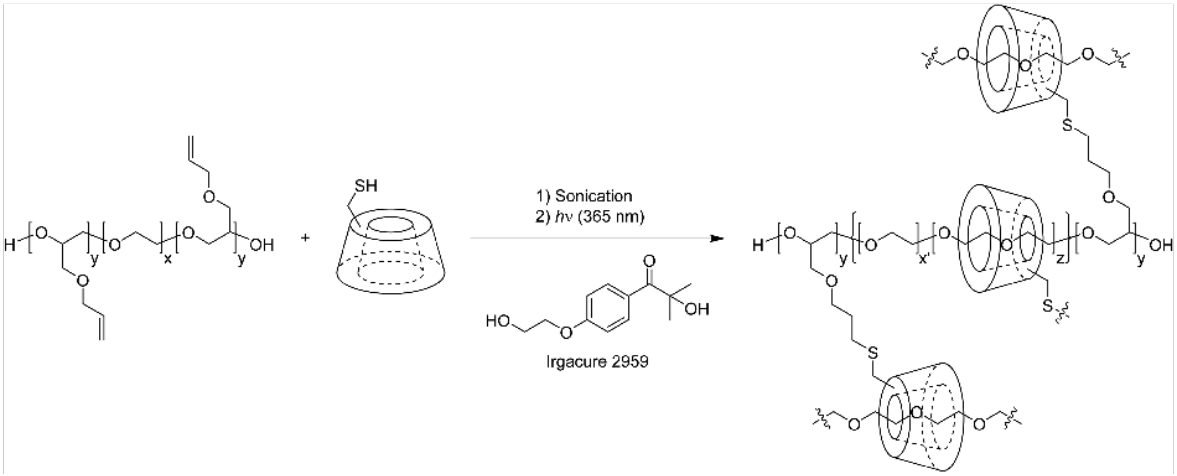
そこで、Takata らは α-CD 上の 18 個の水酸基のうち、1 つ以外をメトキシ化したモノヒドロキシ CD を用いたポリロタキサンを合成し、ジイソシアネートで架橋することで、CD が 1 対 1 で連結された構造がより明確な RCP が得られることを報告している（Scheme 1-2）[35]。

Scheme 1-2. Schematic illustration of RCP obtained by polyrotaxane with mono-hydroxy CDs. Adapted with permission from ref 35. Copyright 2005 American Chemical Society.



他にも Yoshie らは、モノアミノ α-CD と両末端にカルボキシ基を有する PEG 鎖の縮合反応から [36]、Hawker らは両末端に複数のアリル基を有するトリブロックコポリマーとモノメルカプト β-CD のチオール-エン反応（Scheme 1-3）[37]からそれぞれ CD が 1 対 1 で連結された RCP が得られることを報告している。

Scheme 1-3. Synthesis of RCP obtained by polyrotaxane with mono-mercapto CDs. Reproduced with permission from ref 37. Copyright 2015 American Chemical Society.



上記の 3 例では、すべて 1 置換 CD を用いているため、共有結合のように振る舞う架橋構造が含まれる可能性はないが、1 置換 CD の合成を選択的に行うことは困難であるため、これらの方法は一長一短である。また、これらの例は架橋法が異なってはいるが、その構成成分としてみると同じ CD と PEG から構成されているので、物性の多様性は望めない。

例は少なくなるが、軸成分が PEG 以外からなるポリロタキサンを用いた RCP もある。

Hadziioannou らは、α-CD と polyethyleneimine-*block*-PEG-*block*-polyethyleneimine（PEI-*b*-PEG-*b*-PEI）からなるポリロタキサン（Figure 1-15a）の輪成分どうしを連結することで RCP を合成している。この RCP では中性から塩基性条件下では CD は軸上に偏りなく存在するが（Figure 1-15b）、酸性条件下では PEI がイオン化されることにより、CD は中央の PEG 部位にのみ局在する（Figure 1-15c）。2 つの状態では、輪成分の可動性が大きく異なるため、酸塩基により力学物性をスイッチングできる RCP などへの応用が期待できる [38]。

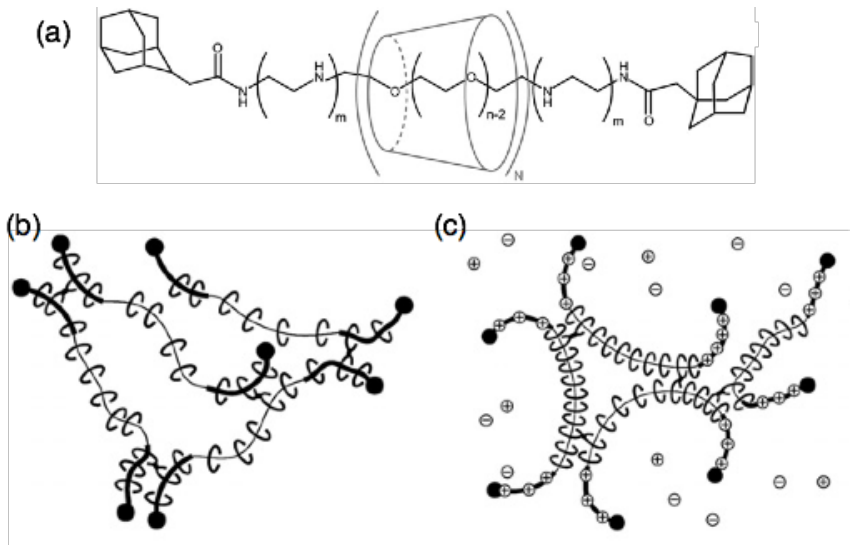
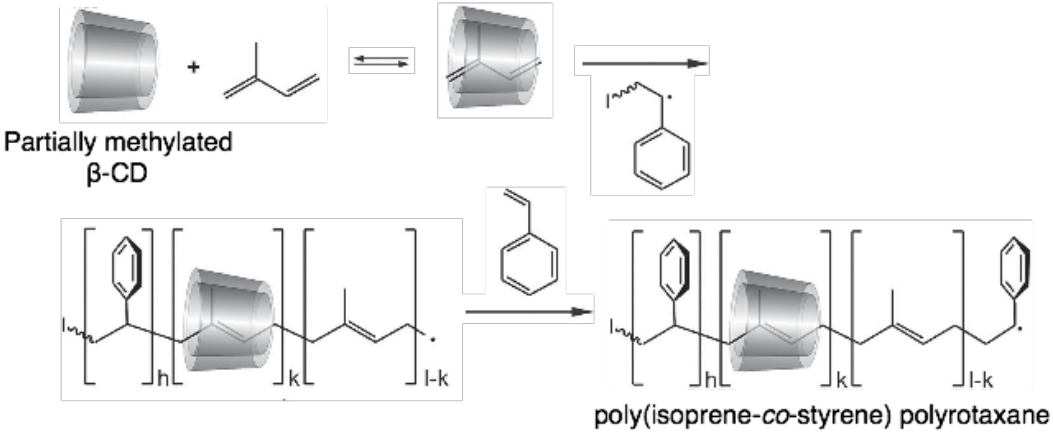


Figure 1-15. (a) Chemical structure of polyrotaxane consisting of PEI-*b*-PEG-*b*-PEI axle. Localization behaviors of its wheels at (b) pH > 7 and (c) pH < 4. Adapted from Ref. 38 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Wenz らは、部分的にメチル化された β-CD と isoprene を水中で錯形成させながら、コモノマーとして styrene とともにフリーラジカル重合条件に付すことで、styrene 部位が嵩高いストッパーとして機能するポリロタキサンを合成した（Scheme 1-4）。得られたポリロタキサンを HDI で架橋することで、主成分が poly(isoprene) (PI)からなる RCP を合成している [39]。

Scheme 1-4. Synthesis of poly(isoprene-*co*-styrene)-based polyrotaxane. Reproduced with permission from ref 39. Copyright 2015 Wiley-VCH.



他にも Ito らは、より空孔の大きな γ-CD を用いることで、主鎖が poly(dimethylsiloxane) (PDMS) からなるポリロタキサンを合成し、HDI により架橋することで、マトリックスポリマーが PDMS からなる環動ゲルを報告している [40]。これらの他にも、PEG 以外のポリマーを軸成分に用いたポリロタキサンの合成例は多数存在し [41]、それらを用いることで、マトリックスポリマーが PEG 以外からなる RCP の合成も工夫次第で可能であると考えられる。

輪成分に CD 以外を用いた例もある。Ogoshi らは、アリル基が修飾されたピラー[5]アレーンを輪成分、poly(tetramethylene glycol)を軸成分とするポリロタキサンを合成し、輪成分上のアリル基どうしをオレフィンメタセシス反応により連結する手法で RCP を得ている [42]。

Takata らは、水酸基を 2 つ有するクラウンエーテルを 2 つ用いた[3]ロタキサンをジイソシアネートと反応させることで RCP を合成している（Figure 1-16a）。この際、軸成分上の置換基 R を輪成分が通り抜けることができる運動性の高い RCP と通り抜けることができない運動性の低い RCP を合成している（Figure 1-16b）。2 つの RCP の膨潤度を比較することで、輪成分の可動領域が大きいものほど RCP の膨潤性も大きいことを明らかにしている [43]。

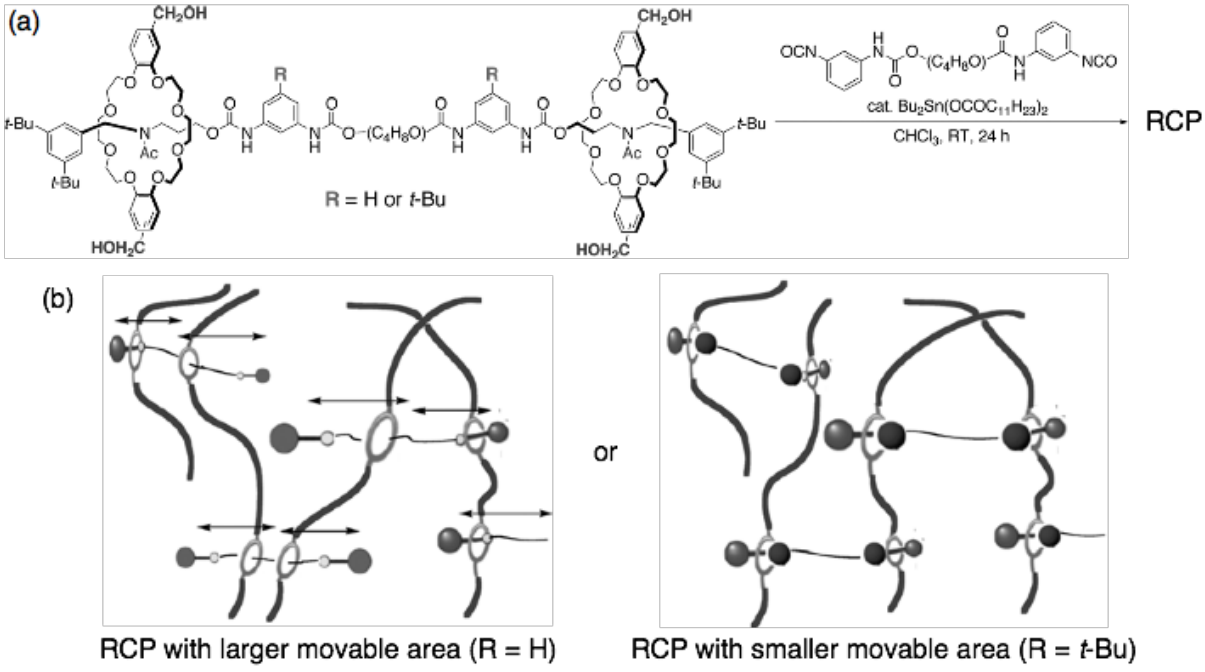


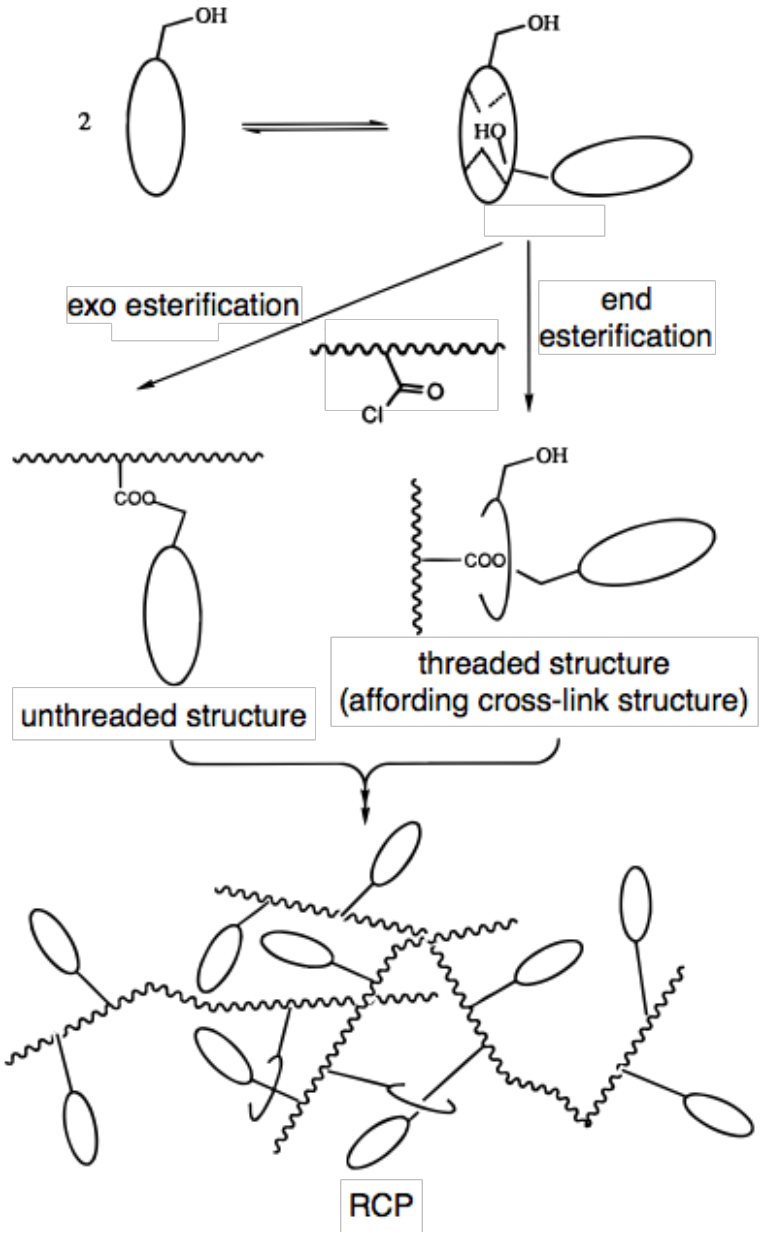
Figure 1-16. (a) Synthesis of RCPs with different movable area. (b) Illustrated structures of resulting RCPs. Adapted with permission from ref 43. Copyright 2012 Wiley-VCH.

続いて、ロタキサンの輪成分どうしを連結するのではなく、輪成分を後から主鎖と結合する、あるいはロタキサン形成反応により架橋することで RCP を合成した例を紹介する。

Gibson らは、カルボキシ基を 2 つ有するクラウンエーテルとジアミンからポリアミドを重合する際に、一部のクラウンエーテルが形成するアミド結合との相互作用により貫通することで、各有機溶媒に不溶な RCP が得られることを報告している [44]。同様な手法で、水酸基を 2 つ有するクラウンエーテルとジイソシアネートを用いてポリウレタンからなる RCP も合成している [45]。

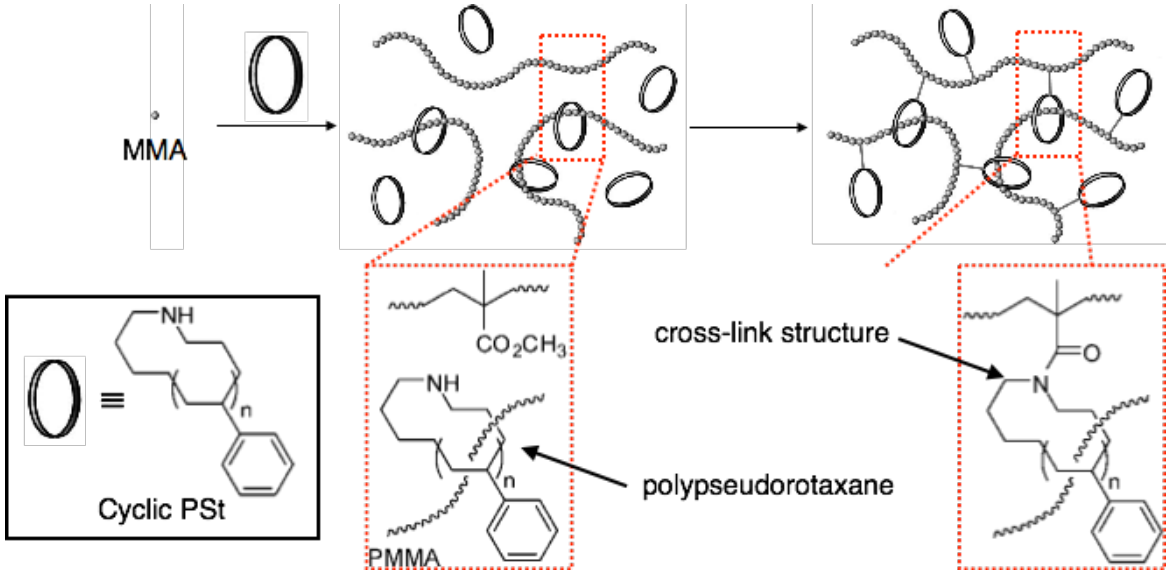
同じく Gibson らは、側鎖に活性エステル部位を有する高分子鎖とモノヒドロキシクラウンエーテルとの高分子反応から RCP を得ている。適切な環員数のクラウンエーテルを用いると、1 つのクラウンエーテル上の水酸基が別のクラウンエーテルに包接され、その状態のまま end 型でエステル化反応が進行することで、側鎖にクラウンエーテルが貫通した高分子鎖が得られる。この側鎖に貫通したクラウンエーテルの水酸基が別の高分子鎖の活性エステルと反応することで、架橋構造を形成し、RCP が得られることも報告している（Scheme 1-5）[46]。

Scheme 1-5. Synthesis of RCP obtained by self-threading esterification. Adapted with permission from ref 46. Copyright 1997 American Chemical Society.



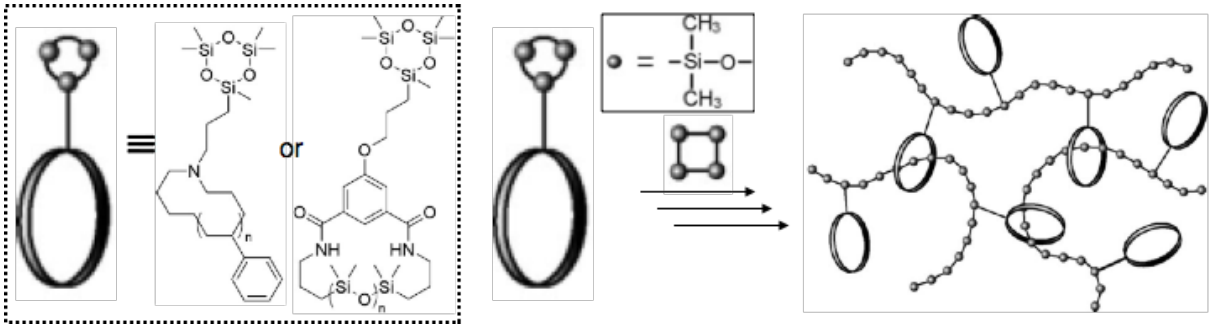
また Kubo らは、2 級アミンを有する環状 poly(styrene) (PSt)を MMA のフリーラジカル重合系に添加することで、偶然貫通によりポリ擬ロタキサンを形成させ、その後輪成分と主鎖を連結することで RCP を得ている（Scheme 1-6）[47)]。

Scheme 1-6. Synthesis of RCP obtained by the *in situ* formation of polypseudorotaxane during free-radical polymerization. Adapted with permission from ref 47. Copyright 2008 American Chemical Society.



同じく Kubo らは、PDMS の重合の際に、モノマーが修飾された環状 PSt または環状 PDMS を添加することで、偶然貫通により RCP が得られることを報告している（Scheme 1-7）[48)]。

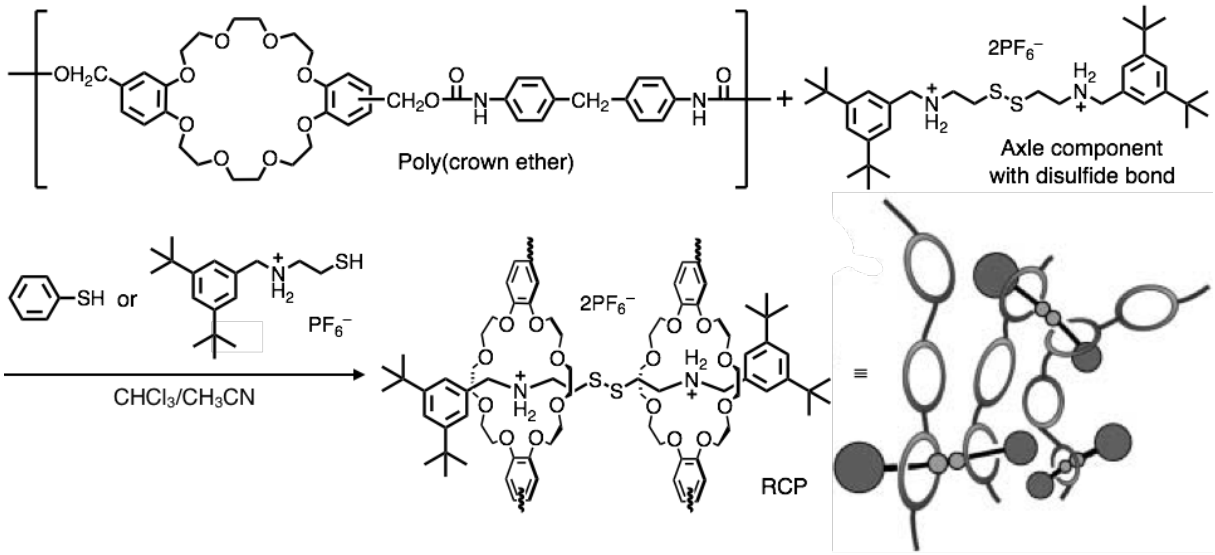
Scheme 1-7. Synthesis of RCP obtained by ring-opening polymerization of cyclic oligodimethylsiloxane monomer. Adapted with permission from ref 48. Copyright 2009 Wiley-VCH.



これらの例は、CD 系では実現できなかったポリマー種を RCP に応用した好例であるが、相互作用がない、あるいは非常に弱いため、輪成分の貫通率はあまり高くなく、かつ制御不能であることが予想でき、改善の余地がある。逆に、強い相互作用を積極的に用いることで、収率よく RCP が得られると考えられる。

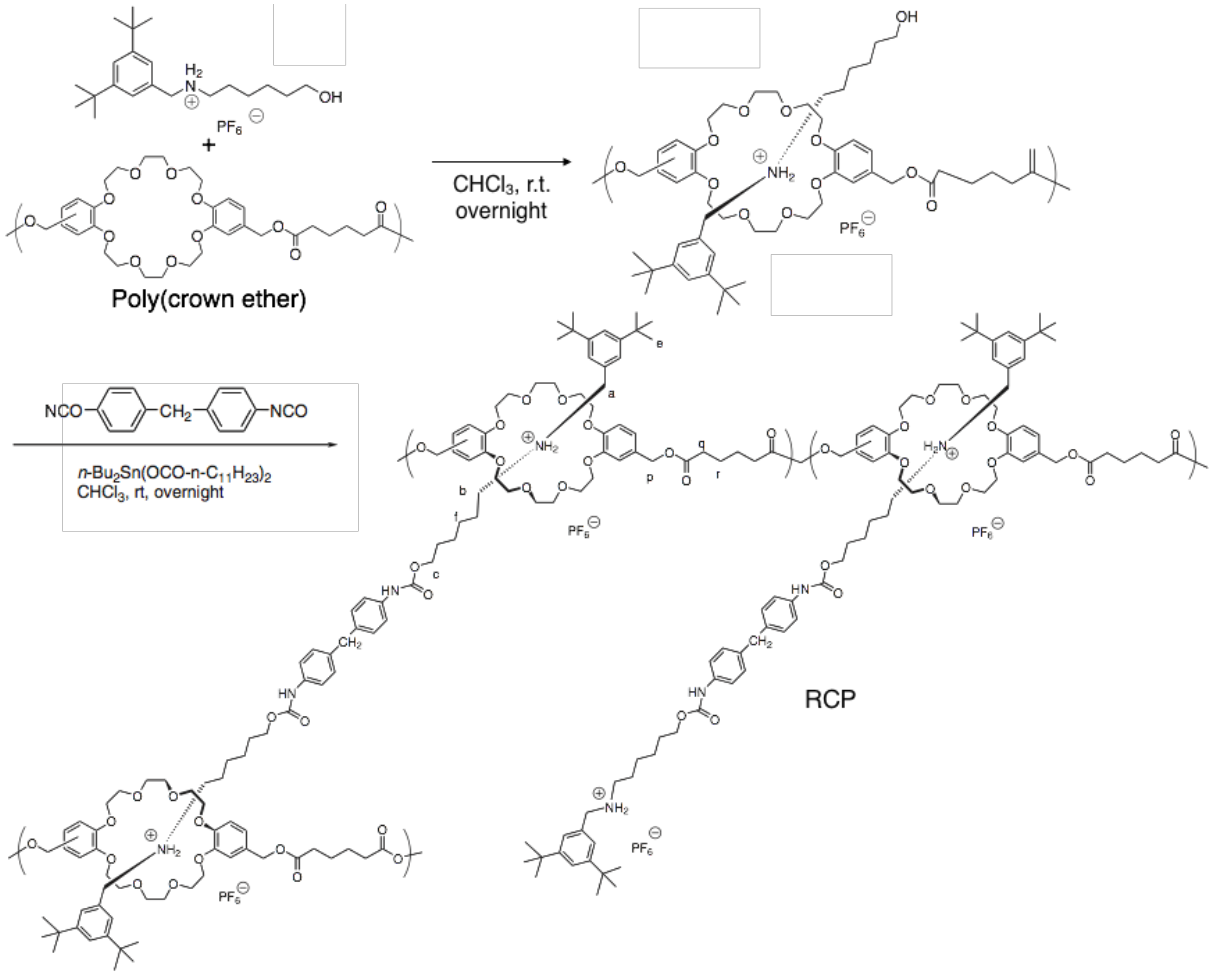
実際に Takata らは、クラウンエーテル / 2 級アンモニウム塩の強固な相互作用を利用し、RCP の合成を行っている。クラウンエーテルがいくつかつながった主鎖型ポリクラウンエーテルと 2 級アンモニウム塩部位を 2 つもち、かつ中央にジスルフィド結合を有する軸成分から、チオール-ジスルフィド交換反応を利用することにより収率 100%で RCP を合成している（Scheme 1-8）。この RCP はベンゼンチオールを過剰量加えることで、ジスルフィド結合の交換により、解架橋が進行することが確認されている。また、RCP の溶解した溶液から再沈殿によりポリクラウンエーテルの定量的な回収が可能であることも確認している [49)]。

Scheme 1-8. Synthesis of recyclable RCP having disulfide bonds. Adapted with permission from ref 49. Copyright 2004 Wiley-VCH.



また Takata らは、同じく主鎖型ポリクラウンエーテルと片末端に嵩高い置換基、もう片末端に水酸基を有する 2 級アンモニウム塩をクロロホルム中で錯形成させ、ジイソシアネートを用いて末端水酸基どうしを連結する方法でも、収率 96%で RCP を得ている（Scheme 1-9）[50]。

Scheme 1-9. Synthesis of RCP obtained by poly(crown ether), *sec*-ammonium salt axle having a bulky group on the end and a hydroxy group on the other end, and diisocyantate. Adapted with permission from ref 50. Copyright 2007 Nature.



さらに Takata らは、Scheme 1-9 の軸成分の末端をクラウンエーテルとほぼ同程度の大きさの末端を有するサイズ相補性のものに変えることで、通常の条件下では安定な架橋高分子でありながら、塩基による中和や tetrabutylammonium fluoride による対アニオン交換など特定の条件により解架橋する RCP も合成している（Figure 1-17）[51)]。

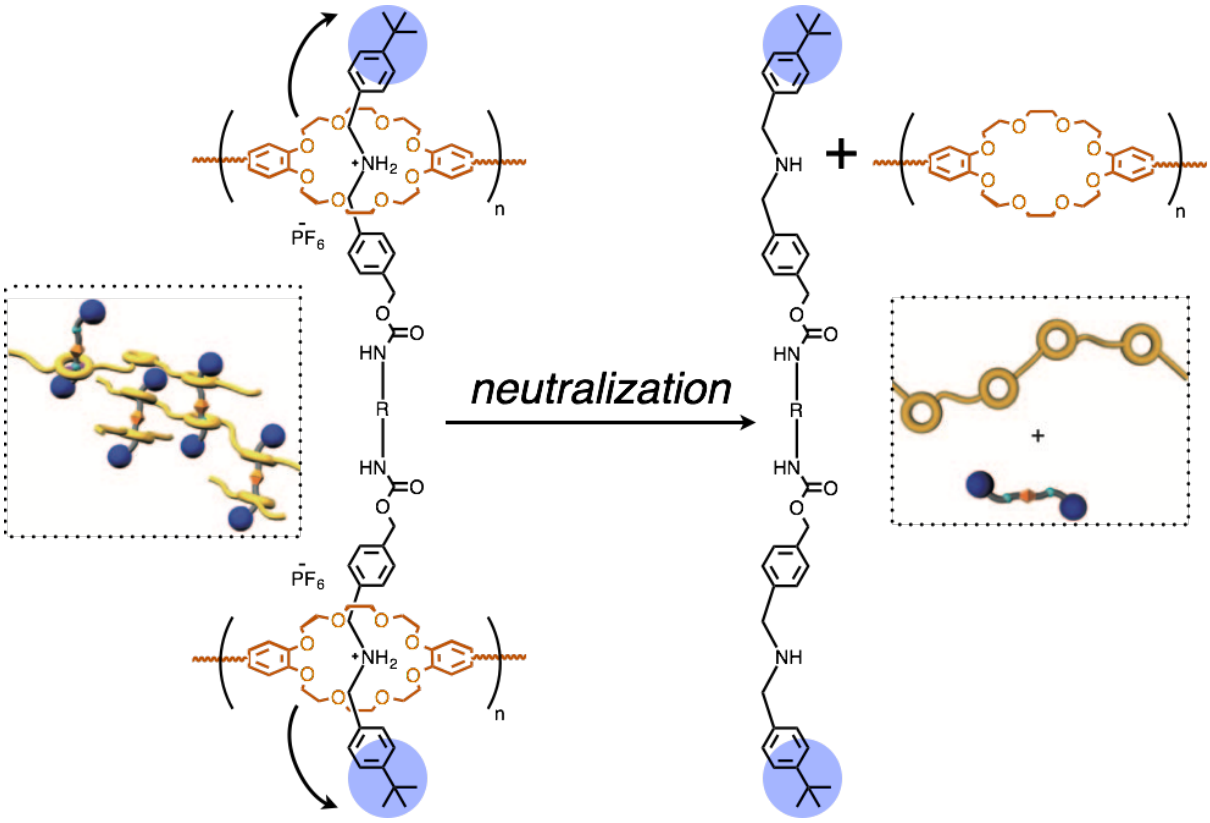


Figure 1-17. Synthetic scheme of RCP having size-complementary end-cap with de-cross-linking capability. Adapted with permission from ref 51. Copyright 2011 Wiley-VCH.

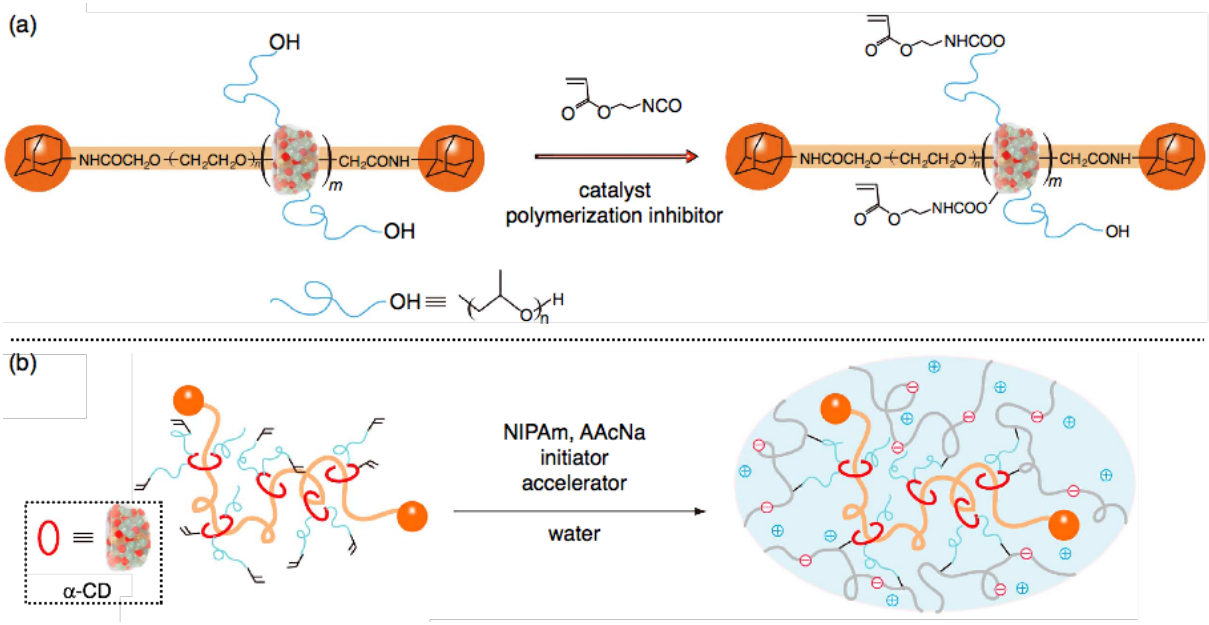
以上のように、クラウンエーテル / 2 級アンモニウム塩の強い相互作用を利用することにより、収率 100%で RCP が得られるだけでなく、その相互作用を除くことで RCP に解架橋性を賦与することも可能となった。しかしながら、環動ゲルの例も含め、ここまで紹介してきた RCP では原料となるロタキサンが大量に必要であり、かつそのマトリックスポリマーはロタキサンを形成する必要があるため、適応できるポリマー種は限定的である。様々な高分子材料が開発されている現在でも、生産される高分子材料のうち大部分を占めるのは汎用ポリマーであることを鑑みると、ロタキサン架橋を汎用ポリマーへと適用することが重要であると考えられる。そのためにはロタキサンに官能基を導入し「架橋剤」として用いることが有効であると考えられる。

3.3 ロタキサンを架橋剤として用いた RCP の合成

3.2 で述べたように、ロタキサン架橋の汎用性を高めるためには、ロタキサンをマトリックスポリマーとしてではなく架橋剤として利用し、マトリックスポリマーを連結することが有効であると考えられる。また、架橋剤として用いることで、合成に時間と費用を要するロタキサン成分を大量に用いる必要がなく、同じ架橋剤を用いても多様なモノマーあるいはポリマーに適用できるといった利点が考えられるため、非常に有用な手法と言える。本項では、ロタキサンを架橋剤として用いている例について述べる。

Takeoka らは poly(propyleneglycol)で修飾された α-CD からなるポリロタキサンに、アクリレート基を導入することでポリロタキサン架橋剤とし、NIPAm, sodium acrylic acid (AAcNa) との共重合により可動な架橋点を有するヒドロゲルを合成している（Scheme 1-10）。このゲルは、化学架橋剤より得られた共有結合架橋高分子（CCP: Covalently cross-linked polymer）よりも強靭であることを確認している [52)]。

Scheme 1-10. Schematic illustration of (a) polyrotaxane cross-linker and (b) hydrogel obtained by radical polymerization with polyrotaxane cross-linker. Adapted with permission from ref 52b. Copyright 2014 Nature.



Takata らは、いくつかの α-CD がつながった α-CD オリゴマー（Oligomacrocycle）と末端に嵩高い置換基、もう片末端にメタクリレート基を有する PEG 鎖（Macromonomer）を水中で混ぜ合わせることで調製されるビニル超分子架橋剤（VSC）を用い、ビニルモノマーと共重合することで主鎖がビニルポリマーからなる RCP を合成している（Figure 1-18a）。RCP の比較として共有結合型架橋からなる CCP も合成し、引張試験を行ったところ、RCP は同程度の架橋密度を有する CCP と比べ、破断ひずみや膨潤度だけでなく弾性率も大きく、VSC より得られた RCP は機械的強度と柔軟性を併せ持つ材料であることを報告している（Figure 1-18b）。一般に機械的強度を上げるために架橋密度を上げると柔軟性は低下してしまうが、この例は可動な架橋点により RCP はその両者を併せ持つ特異な物性を示すことを明らかにしている [53)]。

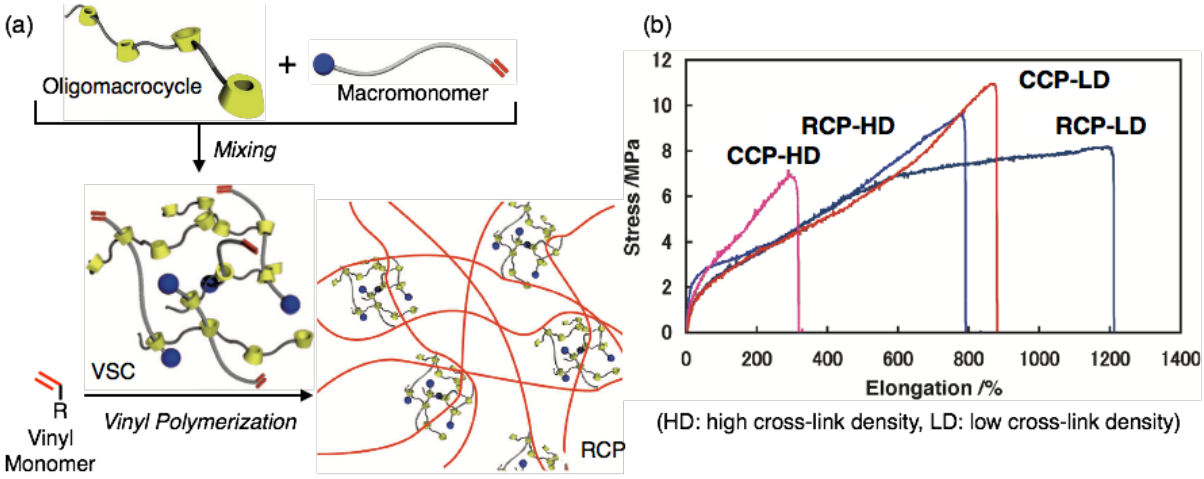
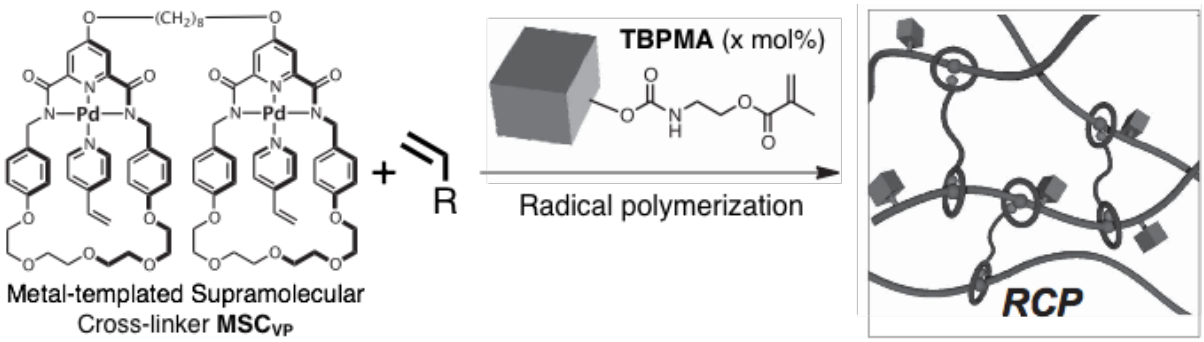


Figure 1-18. (a) Schematic illustration of VSC and RCP. (b) Mechanical property of resulting RCPs. Adapted with permission from ref 53. Copyright 2013 Wiley-VCH.

この VSC は、より構造が明確である α-CD ダイマー、トリマーを用いた系[54]や PEG 鎖を 2 本包接することができる γ-CD を使ったより原料合成が容易な系[55]へも応用されている。

また Takata らは、パラジウムマクロサイクルを 2 つ繋ぎあわせた手錠型マクロサイクルに VP を系中で配位させた **MSC$_{VP}$** と styrene や MMA のようなビニルモノマー、嵩高い置換基のついたストッパーの役割を果たすメタクリレートモノマー（**TBPMA**）を共重合させることで、パラジウムマクロサイクルを可動な架橋点とする RCP を得ている。この系では重合の際に加える **TBPMA** の量を変化させることで、輪成分の可動領域を変化させることが可能であり、実際に **TBPMA** の量を減少させるとそれに伴い可動領域が増加することで、膨潤度は増加する。また **TBPMA** を全く加えずに得られたポリマーは、DMSO 中で加熱することにより、輪成分が抜け出て解架橋することを明らかにしている（Scheme 1-11）[56]。

Scheme 1-11. Schematic illustration of RCPs obtained by the radical copolymerization of vinyl monomer, **MSC$_{VP}$** and **TBPMA**. Adapted with permission from ref 55. Copyright 2011 Nature.



上記 3 つの例はロタキサン架橋をビニルポリマーへと適用し、ロタキサン架橋の汎用性を実現した好例である。しかしながら、Takeoka らの例ではポリロタキサン中の CD の数や CD に導入された重合性官能基の数は平均値までしか分からず、曖昧なままである。VSC の系では 1 本の PEG 鎖に Oligomacrocycle が複数包接することが可能であり、その架橋点の構造は複雑である。パラジウムマクロサイクルの系では、ストッパーがランダムに導入されるため、それぞれにおける輪成分の可動領域を制御することはできない。ロタキサン架橋点の構造が、RCP の物性を決めると考えられるにも拘らず、これらの合成例ではその詳細は不明である。今後 RCP を高分子材料として用途に合わせて意のままに設計・合成するためには、その物性発現メカニズムの解明が必要であり、Tetra-PEG ゲルのような、単純で理想的なモデルが求められる。そのためには、予め構造が分かっているロタキサン架橋剤を用い、構造明確な架橋点を有する RCP を合成する必要がある。

そこで Takata らは、Figure 1-19 に示すようなビニル基を有するクラウンエーテルを用いた構造明確な[3]ロタキサンを合成し、MMA や BA といったビニルモノマーと共重合することで、対応する RCP を得ている。このとき末端封鎖基 R には、クラウンエーテルの内孔に対して十分に嵩高い 3,5-ジメチルフェニル基と、クラウンエーテルのサイズ相補性置換基に該当する *t*-ブチル基を用いたものの 2 種類をそれぞれ合成している。得られた RCP のアンモニウム塩部位を中和し DMF 中で加熱すると、末端が 3,5-ジメチルフェニル基のロタキサン架橋剤から得られた RCP は、その架橋構造を保持することができる。一方で、サイズ相補性末端を有するロタキサン架橋剤から得られた RCP は、DMF に完全に溶解することから解架橋性を有することが確認されている [57]。

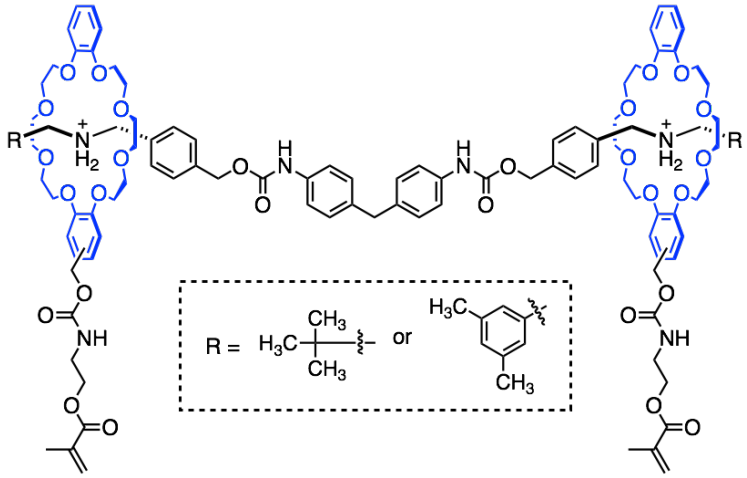


Figure 1-19. Chemical structures of crown ether-type rotaxane cross-linker

以上のように、ロタキサンにビニル基を導入し架橋剤として少量用いることで、ビニルポリマーへ簡便にロタキサン架橋が導入できることが明らかとなっている。また、得られた RCP は環動ゲル同様、CCP と比較して強靭であることも分かっている。さらに、構造明確なロタキサン架橋剤を用いることで、架橋剤の構造や性質を反映したロタキサン架橋点を有する RCP が合成できることも明らかとなっている。

4. 本研究の目的・意義と概要

ここまで、本研究の基盤となる強靭な架橋高分子の設計指針と合成例、ロタキサン架橋高分子（RCP）の合成例について述べた。可動な架橋点は、強靭性などの機能を高分子材料に賦与することが可能である。また、ロタキサンにビニル基を導入し架橋剤としたことで、応用できるポリマーの種類の幅が格段に広がった。しかしながら、現在合成されているほとんどの RCP は架橋構造が複雑であり、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域や可動性、軸末端構造、空間結合数といった RCP の物性を決める上で重要と考えられる因子については詳細に検討されていない。

そこで、本研究ではロタキサン架橋による架橋体の強靭化メカニズムの解明を目的とし、「ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域や可動性、軸末端構造、空間結合数が RCP の物性に与える影響を明らかにすること」を目標とする。可動領域は軸成分の長さ、可動性は軸成分の太さ、軸末端構造は末端封鎖剤の構造、空間結合数は軸成分上の輪成分との相互作用部位の数によりそれぞれ制御可能であると考えられる。まずは、種々のロタキサン架橋剤を合成し、得られた架橋剤をビニルモノマーのラジカル重合系に添加することで、架橋点の構造が明確に制御された RCP を得る。得られた RCP の熱物性、膨潤性、力学物性などを評価し、それらをロタキサン架橋剤の構造と関連付けて考察することで、上記の因子が RCP の物性に与える影響を明らかにする。

本論文は全 5 章で構成されており、本章を第 1 章とする。

第 2 章では、輪成分の可動領域が異なるロタキサン架橋剤の合成、ならびにその因子が RCP の物性に与える影響について述べる。

第 3 章では、輪成分の可動性が異なるロタキサン架橋剤の合成、ならびにその因子が RCP の物性に与える影響について述べる。

第 4 章では、軸末端構造や空間結合数が異なるロタキサン架橋剤の合成、ならびにそれらの因子が RCP の物性に与える影響について述べる。

第 5 章では、本研究を総括し今後の展望を述べる。

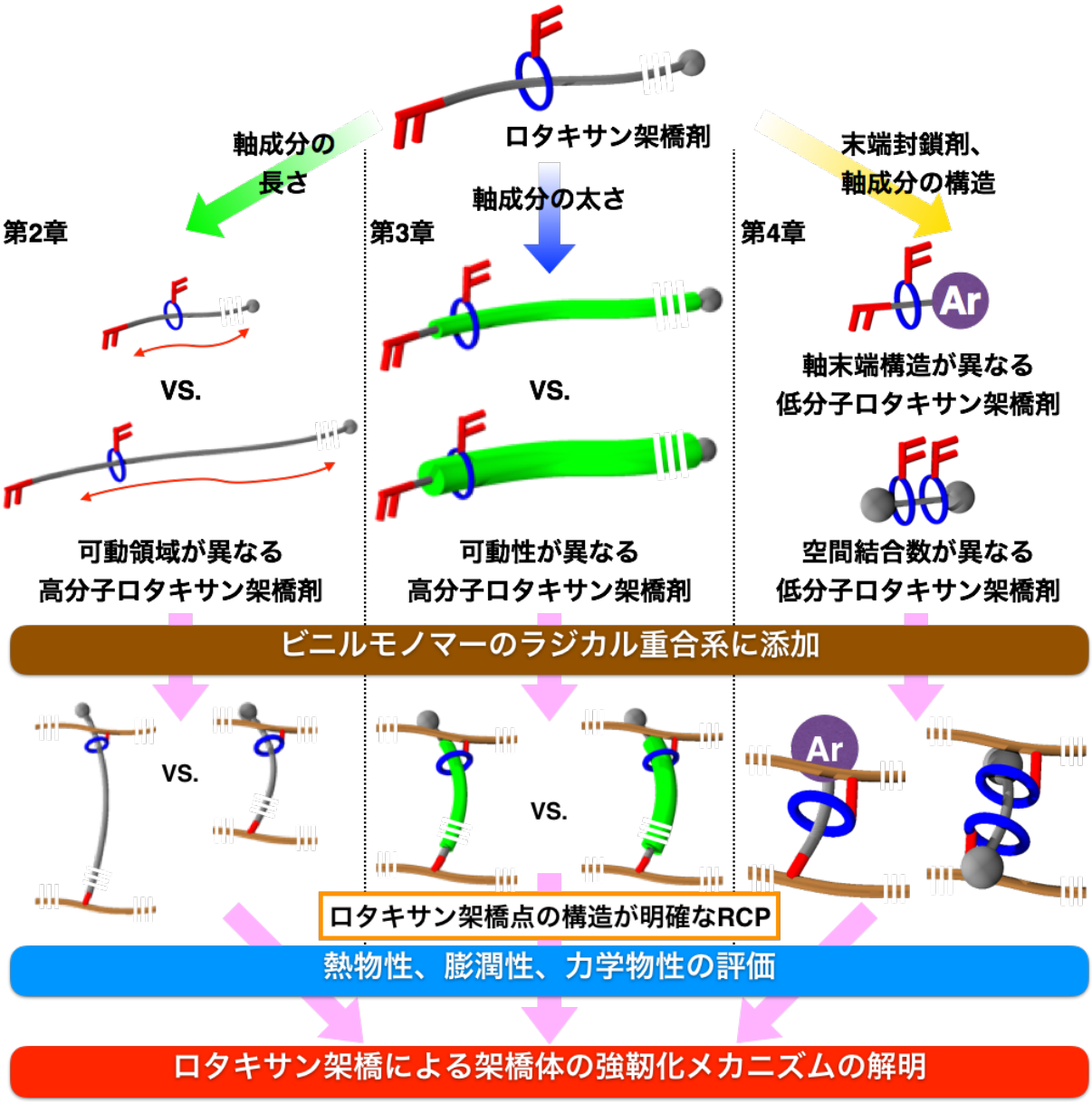


Figure 1-20. Outline of the thesis

参考文献

1) a) 長田義仁, 梶原莞爾, *普及版　ゲルハンドブック*, エヌ・ティー・エス, **2003**, 4–8; b) 情報機構, *架橋・硬化反応のメカニズムと新しい架橋システムの開発*, 情報機構, **2007**, 3–4.

2) a) Y. Murakami, *Kobunshi Ronbunshu* **2007**, *64*, 486–497; b) *Adv Polym Sci*, *Adv. Polym. Sci.*, **2010**, *236*, 203–246; c) N. Annabi, A. Tamayol, J. A. Uquillas, M. Akbari, L. E. Bertassoni, C. Cha, G. Camci-Unal, M. R. Dokmeci, N. A. Peppas, A. Khademhosseini, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 85–124; d) H. W. Ooi, S. Hafeez, C. A. van Blitterswijk, L. Moroni, M. B. Baker, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 1020–1040.

3) a) T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, U. I. Chung, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379–5384; b) 廣川能嗣, 伊田翔平, *機能性ゲルとその応用*, 米田出版, **2014**, 94.

4) a) T. Sakai, M. Kurakazu, Y. Akagi, M. Shibayama, U. Chung, *Soft Matter* **2012**, *8*, 2730–2736; b) T. Sakai, *Polym. J.* **2014**, *46*, 517–523.

5) K. Oshima, T. Fujimoto, E. Minami, Y. Mitsukami, *Macromolecules* **2014**, *47*, 7573–7580.

6) a) K. Haraguchi, T. Takehisa, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1120–1124; b) K. Haraguchi, H. J. Li, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1898–1905; c) 日本化学会編, *驚異のソフトマテリアル*, 化学同人, **2010**, 64‐69.

7) a) Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2010**, *463*, 339–343; b) *科学技術振興機構報 第 707 号*, JST, **2010**.

8) a) A. K. Gaharwar, C. P. Rivera, C. J. Wu, G. Schmidt, *Acta Biomater.* **2011**, *7*, 4139–4148; b) T. Wei, L. J. Lei, H. L. Kang, B. Qiao, Z. Wang, L. Q. Zhang, P. Coates, K. C. Hua, J. Kulig, *Adv. Eng. Mater.* **2012**, *14*, 112–118.

9) R. Q. Liu, S. M. Liang, X. Z. Tang, D. Yan, X. F. Li, Z. Z. Yu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14160–14167.

10) X. H. Liu, B. He, Z. P. Wang, H. F. Tang, T. Su, Q. G. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6673.

11) H. Haider, C. H. Yang, W. J. Zheng, J. H. Yang, M. X. Wang, S. Yang, M. Zrinyi, Y. Osada, Z. G. Suo, Q. Q. Zhang, J. X. Zhou, Y. M. Chen, *Soft Matter* **2015**, *11*, 8253–8261.

12) K. J. Henderson, T. C. Zhou, K. J. Otim, K. R. Shull, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6193–6201.

13) S. Abdurrahmanoglu, M. Cilingir, O. Okay, *Polymer* **2011**, *52*, 694–699.

14) J. Y. Sun, X. H. Zhao, W. R. K. Illeperuma, O. Chaudhuri, K. H. Oh, D. J. Mooney, J. J. Vlassak, Z. G. Suo, *Nature* **2012**, *489*, 133–136.

15) S. C. Tang, M. J. Glassman, S. L. Li, S. Socrate, B. D. Olsen, *Macromolecules* **2014**, *47*, 791–799.

16) M. Hayashi, S. Matsushima, A. Noro, Y. Matsushita, *Macromolecules* **2015**, *48*, 421–431.

17) D. Wang, H. Zhang, B. C. Cheng, Z. C. Qian, W. X. Liu, N. Zhao, J. Xu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1357–1366.

18) S. Yoshida, H. Ejima, N. Yoshie, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701670.

19) a) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1155–1158; b) J. P. Gong, *Science* **2014**, *344*, 161–162; c) T. Nakajima, Y. Tanaka, H. Furukawa, T. Kurokawa, J. P. Gong, *Kobunshi Ronbunshu* **2008**, *65*, 707–715.

20) E. Ducrot, Y. L. Chen, M. Bulters, R. P. Sijbesma, C. Creton, *Science* **2014**, *344*, 186–189.

21) G. R. Gao, G. L. Du, Y. J. Cheng, J. Fu, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 1539–1548.

22) G. L. Du, G. R. Gao, R. X. Hou, Y. J. Cheng, T. Chen, J. Fu, B. Fei, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3522–3529.

23) H. Y. Jia, Z. J. Huang, Z. F. Fei, P. J. Dyson, Z. Zheng, X. L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 31339–31347.

24) S. S. Es-haghi, R. A. Weiss, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8980–8987.

25) C. Creton, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8297–8316.

26) P. G. de Gennes, *Phys. A* **1999**, *271*, 231–237.

27) a) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485–487; b) K. Ito, *Polym. J.* **2007**, *39*, 489–499; c) T. Karino, M. Shibayama, K. Ito, *Phys. B* **2006**, *385*, 692–696; d) N. Murata, A. Konda, K. Urayama, T. Takigawa, M. Kidowaki, K. Ito, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8485–8491.

28) a) J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Soft Matter* **2008**, *4*, 245–249; b) M. Inutsuka, K. Inoue, Y. Hayashi, A. Inomata, Y. Sakai, H. Yokoyama, K. Ito, *Polymer* **2015**, *59*, 10–15; c) K. Minato, K. Mayumi, R. Maeda, K. Kato, H. Yokoyama, K. Ito, *Polymer* **2017**, *128*, 386–391.

29) T. Sakai, H. Murayama, S. Nagano, Y. Takeoka, M. Kidowaki, K. Ito, T. Seki, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2023–2025.

30) a) T. Moriyasu, T. Sakamoto, N. Sugihara, Y. Sasa, Y. Ota, T. Shimomura, Y. Sakai, K. Ito, *Polymer* **2013**, *54*, 1490–1496; b) N. Sugihara, Y. Tominaga, T. Shimomura, K. Ito, *Electrochim. Acta* **2015**, *169*, 433–439.

31) X. M. Tong, F. Yang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7257–7263.

32) T. Goto, M. Iida, H. Tan, C. Liu, K. Mayumi, R. Maeda, K. Kitahara, K. Hatakeyama, T. Ito, Y. Shimizu, H. Yokoyama, K. Kimura, K. Ito, Y. Hakuta, K. Terashima, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 101901.

33) a) I. Rau, F. Kajzar, *Rev. Chim. (Bucharest, Rom.)* **2007**, *58*, 861–865; b) S. J. Loeb, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 226–235.

34) a) J. Watanabe, T. Ooya, K. D. Park, Y. H. Kim, N. Yui, *J. Biomater. Sci., Polymer. Ed.* **2000**, *11*, 1333–1345; b) T. Ichi, J. Watanabe, T. Ooya, N. Yui, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 204–210.

35) N. Kihara, K. Hinoue, T. Takata, *Macromolecules* **2005**, *38*, 223–226.

36) K. Tamura, K. Hatanaka, N. Yoshie, *Polym Int* **2007**, *56*, 1115–1121.

37) T. Murakami, B. V. K. J. Schmidt, H. R. Brown, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7774–7781.

38) K. Karaky, C. Brochon, G. Schlatter, G. Hadziioannou, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1165–1168.

39) G. Kali, H. Eisenbarth, G. Wenz, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 67–72.

40) K. Kato, K. Inoue, M. Kidowaki, K. Ito, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7129–7136.

41) J. Araki, K. Ito, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1456–1473.

42) T. Ogoshi, T. Aoki, S. Ueda, Y. Tamura, T. A. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6607–6609.

43) A. Harada, *Supramolecular Polymer Chemistry*, Wiley-VCH, **2012**, 331–346.

44) Y. Delaviz, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4859–4862.

45) C. G. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8585–8591.

46) C. G. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5862–5866.

47) T. Nozaki, T. Uno, T. Itoh, M. Kubo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5186–5190.

48) K. Miki, Y. Inamoto, S. Inoue, T. Uno, T. Itoh, M. Kubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5882–5890.

49) T. Oku, Y. Furusho, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 966–969.

50) Y. Kohsaka, G. Konishi, T. Takata, *Polym. J.* **2007**, *39*, 861–873.

51) Y. Kohsaka, K. Nakazono, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4872–4875.

52) a) A. Bin Imran, T. Seki, T. Kataoka, M. Kidowaki, K. Ito, Y. Takeoka, *Chem. Commun.* **2008**, 5227–5229; b) A. Bin Imran, K. Esaki, H. Gotoh, T. Seki, K. Ito, Y. Sakai, Y. Takeoka, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5124.

53) T. Arai, K. Jang, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5917–5923.

54) K. Iijima, D. Aoki, H. Sogawa, S. Asai, T. Takata, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3492–3495.

55) a) K. Iijima, D. Aoki, H. Otsuka, T. Takata, *Polymer* **2017**, *128*, 392–396; b) K. Jang, K. Iijima, Y. Koyama, S. Uchida, S. Asai, T. Takata, *Polymer* **2017**, *128*, 379–385.

56) a) M. Ogawa, A. Kawasaki, Y. Koyama, T. Takata, *Polym. J.* **2011**, *43*, 909–915; b) M. Ogawa, H. Sogawa, Y. Koyama, T. Takata, *Polym. J.* **2015**, *47*, 580–584.

57) K. Iijima, Y. Kohsaka, Y. Koyama, K. Nakazono, S. Uchida, S. Asai, T. Takata, *Polym. J.* **2014**, *46*, 67–72.

第 2 章　ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域が架橋高分子の物性に与える効果

第 1 節　緒言

第 1 章で述べたように、架橋点にロタキサン構造を有するロタキサン架橋高分子（RCP）は、物理架橋や化学架橋からなる架橋高分子（CP）とは異なる性質を有し、新たな機能性材料としての応用が期待される。しかしながら、現在合成されている RCP の架橋構造は複雑であり、ロタキサン架橋点による架橋体の強靭化において、どのような因子が鍵となるのかは、未だに明らかになっていない。本章では、それらの因子と考えられるもののうち架橋点における輪成分の「可動領域」に注目し、RCP の物性に与える影響について議論する。

環動ゲルや環動エラストマーにおいて輪成分の可動領域は、用いるポリロタキサンの輪成分の導入量（包接率）により制御可能であると考えられる。実際に Ito らは、poly(ethylene glycol) (PEG) の両末端に輪成分である α-cyclodextrin (CD)の貫通を抑制できる嵩高い置換基を有する **PEG-S** を用いることで、低包接率（5%）のポリロタキサン **PR-05** を合成している（Figure A-1a）。**PR-05** または、従来の高包接率（25%）ポリロタキサン **PR-25** の α-CD どうしを DMSO 中でそれぞれ 1,1'-carbonyldiimidazole により連結させることで、架橋密度の異なるいくつかの **PR-05 gel**, **PR-25 gel** を合成している。得られたゲルの引張試験を行い、弾性率がほぼ等しい 2 種類のゲルを比較したところ、輪成分の可動領域が大きいと考えられる低包接率のポリロタキサンを用いた **PR-05 gel** の方が破断ひずみは格段に大きいことを明らかにしている（Figure A-1b）[1)]。

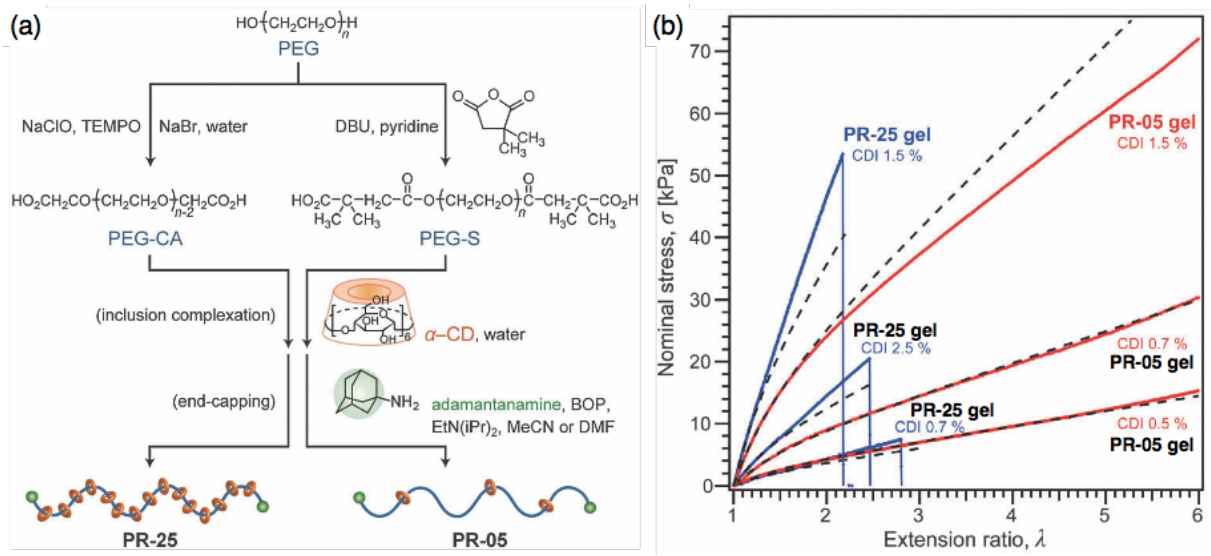
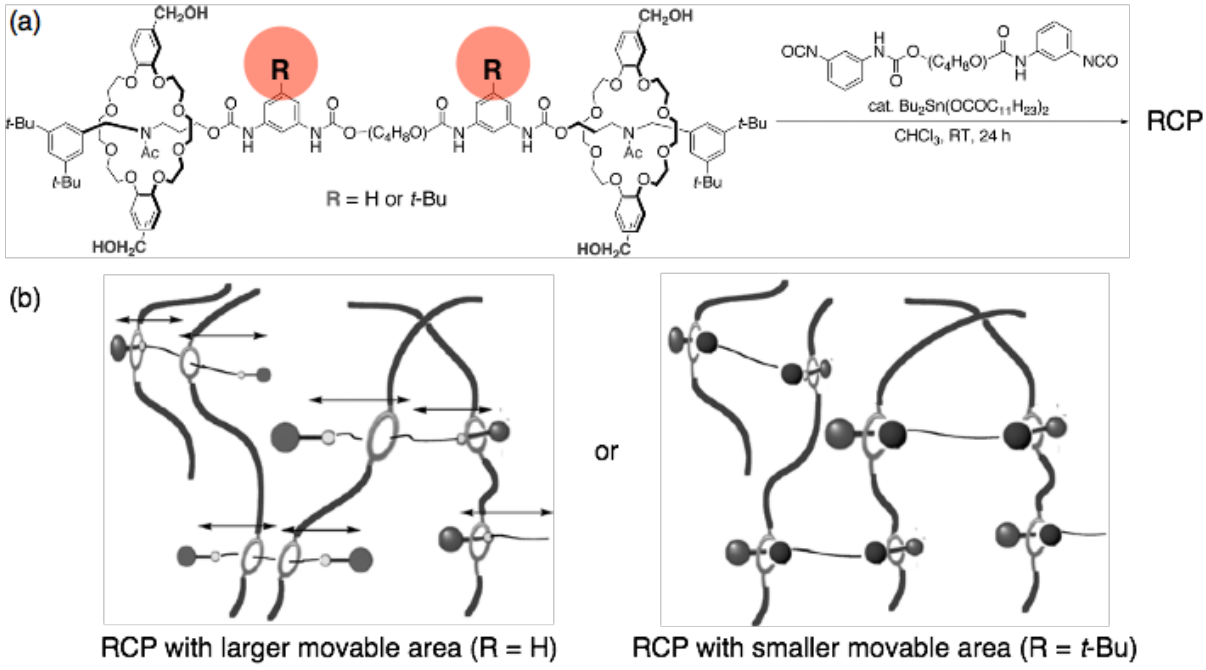


Figure A-1. (a) Synthetic scheme of two polyrotaxanes with different coverage ratio. (b) Stress-strain curves of several **PR-05 gel** and **PR-25 gel**. Reproduced from ref. 1 with permission from The Royal Society of Chemistry.

さらに Ito らは、酵素を用いたより低包接率（2%）のポリロタキサン合成も報告しており、それにより得られた環動ゲルはさらに高伸張性を示している [2)]。また、環動エラストマーにおいても、低包接率のポリロタキサンを用いることで、ゲルのときほど顕著ではないが同様に高伸張性を示すことも明らかにしている [3)]。

Takata らは、水酸基を 2 つ有する 2 つのクラウンエーテルからなる[3]ロタキサンと、同じ[3]ロタキサンの軸成分に輪成分が通り抜けることができないほど嵩高い置換基 R を導入したものをそれぞれ合成し、ジイソシアネートと反応させることで RCP を得ている（Figure A-2a）。前者より得られた RCP の輪成分は軸成分上を自由に運動できる一方で、後者より得られた RCP の輪成分は、嵩高い置換基により可動領域が制限されている（Figure A-2b）。2 つの RCP の膨潤度を比較すると、輪成分の可動領域が大きい RCP の方が膨潤度は大きく、輪成分の可動領域が大きい RCP ほど、膨潤性が高いことを明らかにしている（Figure A-2c）[4]。

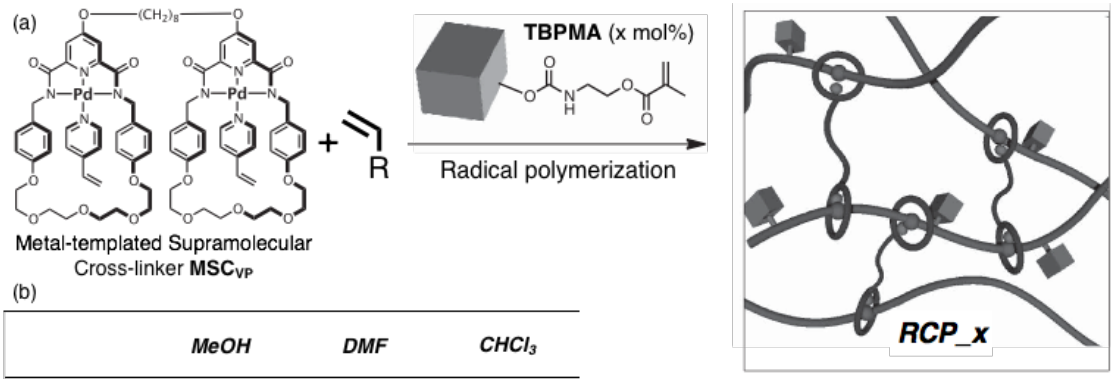


(c)

	DMF	DMSO	$CHCl_3$	CH_3CN	MeOH
RCP with larger movable area	1400	550	2500	130	140
RCP with smaller movable area	530	260	1100	140	140

Figure A-2. (a) Synthesis of RCPs with different movable area. (b) Illustrated structures of resulting RCPs. (c) Swelling ratios of resulting RCPs. Adapted with permission from ref 4. Copyright 2012 Wiley-VCH.

また Takata らは、パラジウムマクロサイクルを 2 つ繋ぎあわせた手錠型マクロサイクルに 4-vinyl pyridine を系中で配位させた **MSC_{VP}** と styrene や MMA のようなビニルモノマー、嵩高い置換基のついたストッパーの役割を果たすメタクリレートモノマー（**TBPMA**）を共重合させることで、パラジウムマクロサイクルを可動な架橋点とする RCP を得ている（Figure A-3a）。この系では重合の際に加える **TBPMA** の量を変化させることで、輪成分の可動領域を変化させることが可能である。実際に **TBPMA** の量を減少させるとそれに伴い可動領域が増加することで、膨潤度は増加する。また **TBPMA** を全く加えずに得られたポリマーは、DMSO 中で加熱することにより、輪成分が抜け出て解架橋することを明らかにしている（Figure A-3b）[5]。



(b)

	MeOH	*DMF*	*$CHCl_3$*
RCP_10	40	110	1500
RCP_2	40	670	1900

Figure A-3. (a) Schematic illustration of RCPs obtained by the radical copolymerization of vinyl monomer, **MSC_{VP}** and **TBPMA**. (b) Swelling ratios of resulting RCPs. Adapted with permission from ref 5. Copyright 2011 Nature.

さらに Takata らは、末端に嵩高い置換基、もう片末端にメタクリレート基を有する長さの異なる poly(tetrahydrofuran) (PTHF) (**TBM**)と PTHF を 2 本包接することができる γ-CD を水中で混ぜ合わせることで、ビニル超分子架橋剤（**VSC**）を調製し、*N,N*-dimethylacrylamide (DMAAM)と共重合することで RCP を合成している（Figure A-4a）。RCP の膨潤度試験ならびに引張試験を行ったところ、可動領域がより大きいすなわち分子量の大きい **TBM** を用いた **VSC** より得られた RCP は、膨潤度、破断ひずみが大きいことを明らかにしている（Figure A-4b, c）[6]。

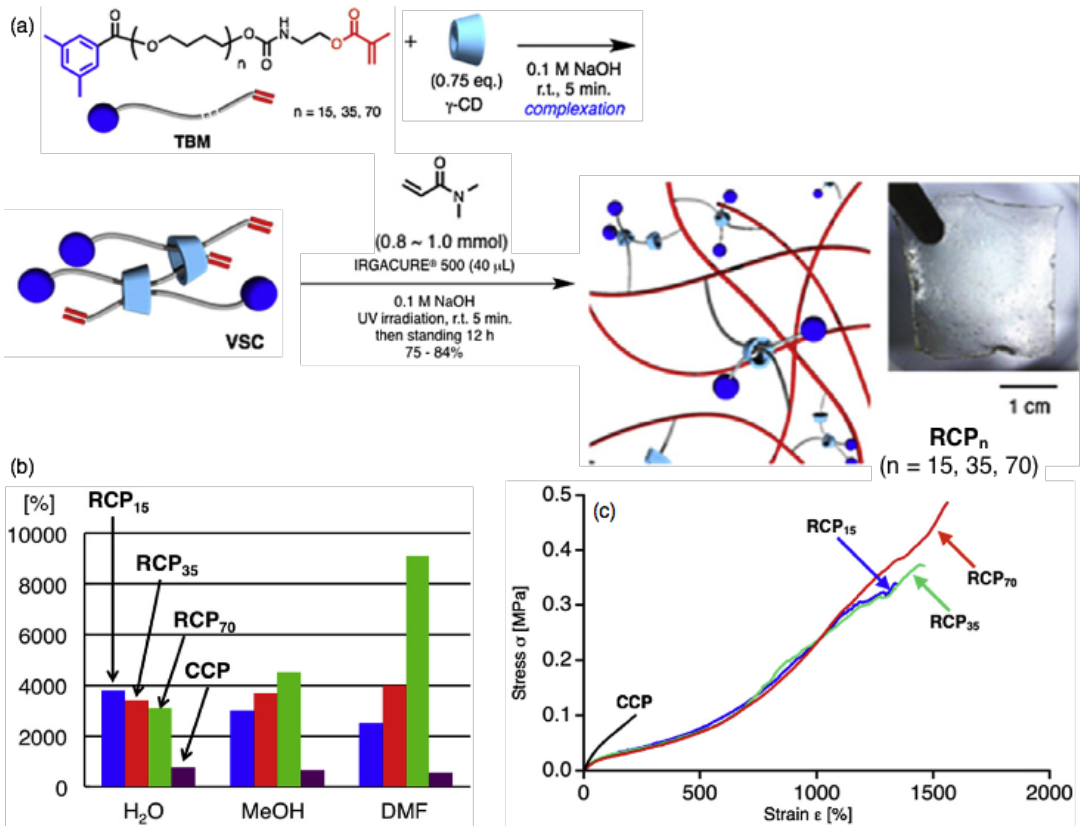


Figure A-4. (a) Schematic illustration of RCPs obtained by radical copolymerization of DMAAM and **VSC**. (b) Swelling ratios of resulting RCPs. (c) Stress-strain curves of resulting RCPs. Adapted with permission from ref 6. Copyright 2017 Elsevier.

これらは、輪成分の可動領域が RCP の物性に与える影響を評価した例である。しかしながら、環動ゲル（エラストマー）やパラジウムマクロサイクル、VSC の系では、あくまでも平均的な輪成分の可動領域しか分からない。また[3]ロタキサンの系も含め、隣接する輪成分の影響も無視できない。可動領域が RCP の物性に与える影響を精査するためには、より単純な軸成分にただ 1 つだけの輪成分が貫通したロタキサン構造を架橋点に有する RCP の合成が求められる。

近年、ロタキサンの合成技術の向上から、軸成分が高分子量体であり、かつそのなかに 1 つだけ輪成分を含む高分子[2]ロタキサンの合成が可能となっている。Takata らは、擬[2]ロタキサンの軸末端を開始点とし、擬ロタキサン構造を保ったまま軸成分からポリマー鎖を生長させ末端封鎖を行うことで、軸成分が高分子量体である高分子[2]ロタキサンを簡便かつ高収率で合成する手法を開発し Rotaxane-form 法と名付けている [7]。この手法では、開始剤とモノマーの比により、重合度すなわち軸成分の長さが制御可能である。輪成分を 1 つのみ有する[2]ロタキサンでは、軸成分の長さがそのまま輪成分 1 つあたりの可動領域と考えられる。つまり、この手法を用いることで、輪成分の可動領域が明確に定義された高分子[2]ロタキサンの合成が可能である。

そこで本章では、この Rotaxane-from 法を用いた構造明確な高分子[2]ロタキサンの合成法を高分子[2]ロタキサン架橋剤（MRC）の合成に適応させることで、軸成分の長さが明確に制御された MRC を得る。得られた MRC とビニルモノマーの共重合により RCP を合成し、それらの物性を比較することで、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域が RCP の物性に与える影響を明らかにする。

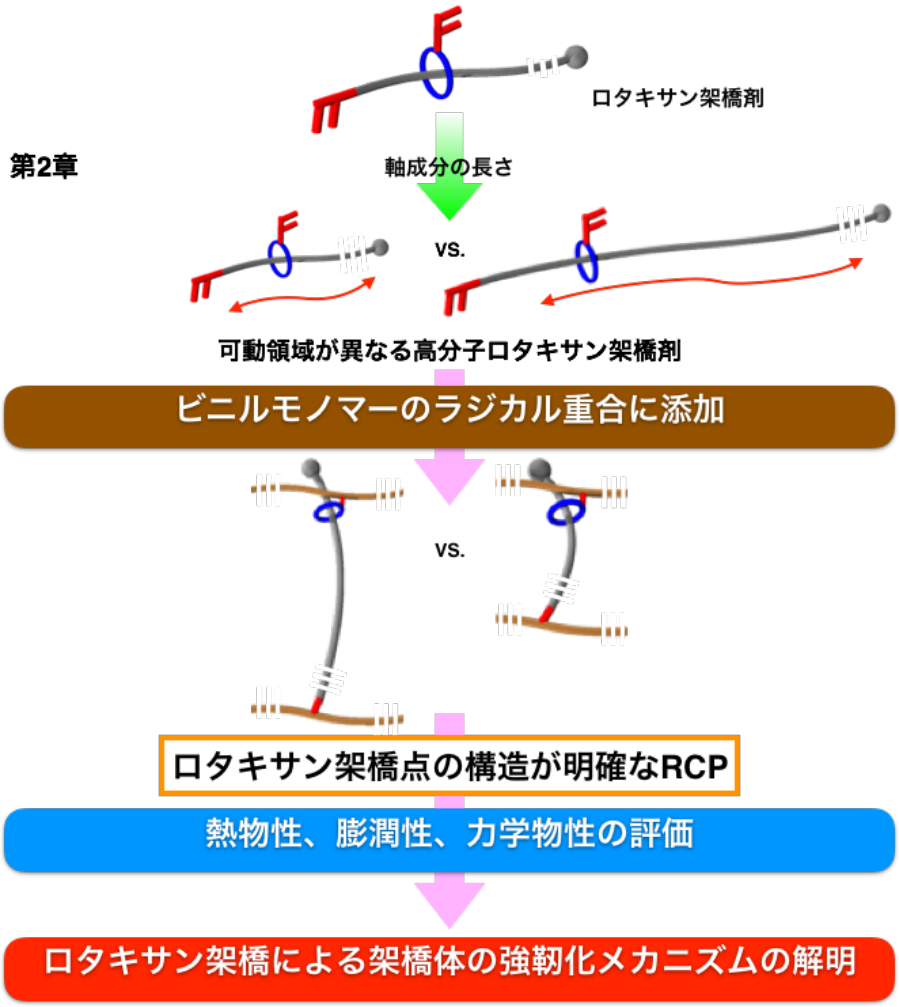


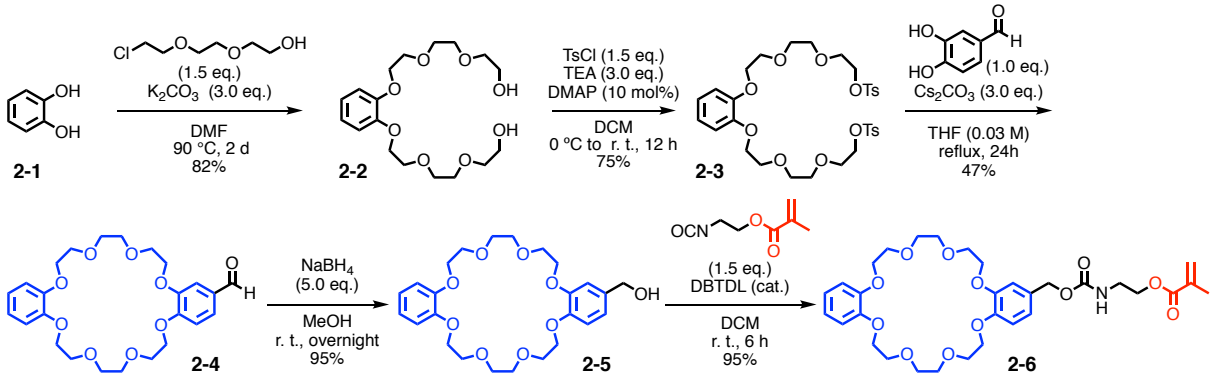
Figure 2-1. Outline of Chapter 2

第 2 節　結果と考察

第 1 項　Rotaxane-from 法の開始剤となる擬[2]ロタキサンの軸成分ならびに輪成分の合成

既報に従い、メタクリレート基を有するクラウンエーテル型輪成分 **2-6** [7]、ならびに 2 級アンモニウム塩型軸成分 **2-14** [8]を合成した（Scheme 2-1, 2-2）。**2-14** は片末端に輪成分が抜け出ないような嵩高い置換基、もう片末端に重合開始点となる水酸基を有する軸成分として分子設計した。

Scheme 2-1. Synthesis of wheel component **2-6**



Scheme 2-1 に従い輪成分 **2-6** を合成した。catechol **2-1** を 2-[2-(2-chloroethoxy)ethoxy] ethanol と反応させ、ジオール **2-2** を得た。得られた **2-2** を *p*-toluenesulfonyl chloride を用いてトシル化し、ジトシラート **2-3** を得た。得られた **2-3** を 3,4-dihydroxybenzaldehyde と高希釈条件下（0.03 M）で反応させ分子内環化することで、モノホルミルクラウンエーテル **2-4** を得た。得られた **2-4** を sodium borohydride により還元し（**2-5**）、2-isocyanatoethyl methacrylate を付加させることで、メタクリレート基を有するクラウンエーテル型輪成分 **2-6** を **2-1** から 5 steps、全収率 26%で合成した。各化合物の構造は ^{1}H NMR で確認した。**2-6** の ^{1}H NMR スペクトルを Figure 2-2 に示す。

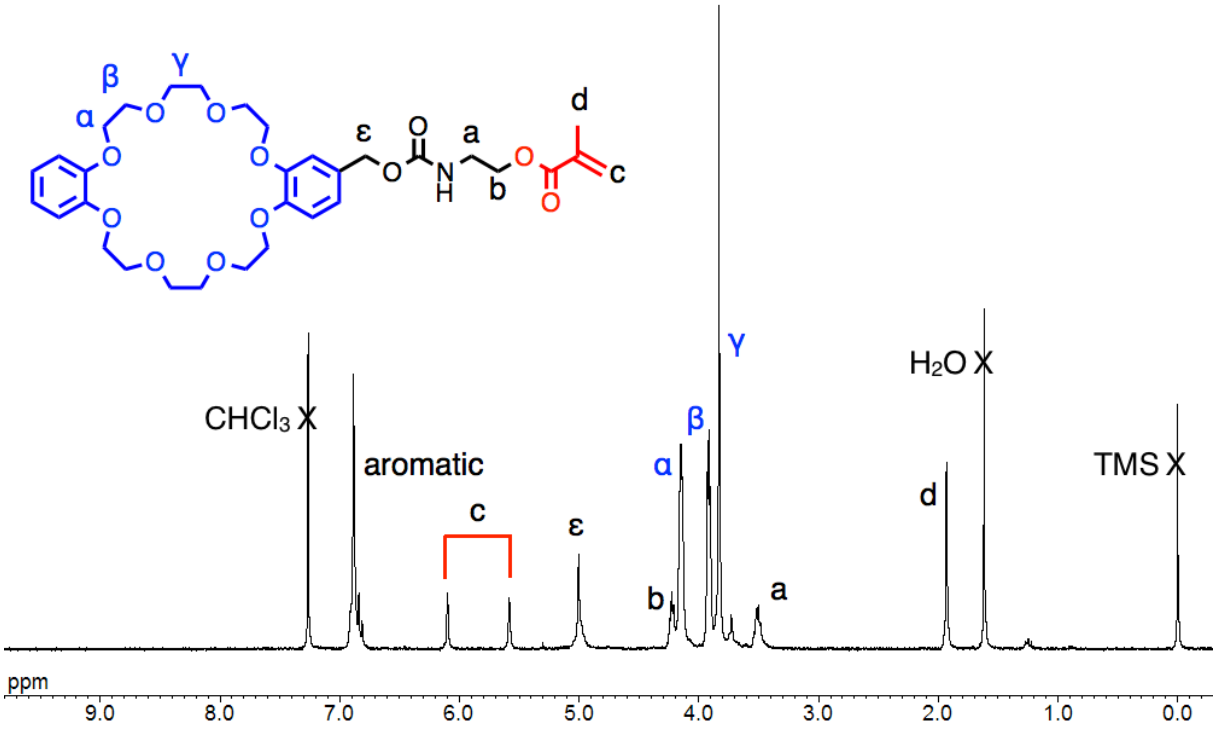
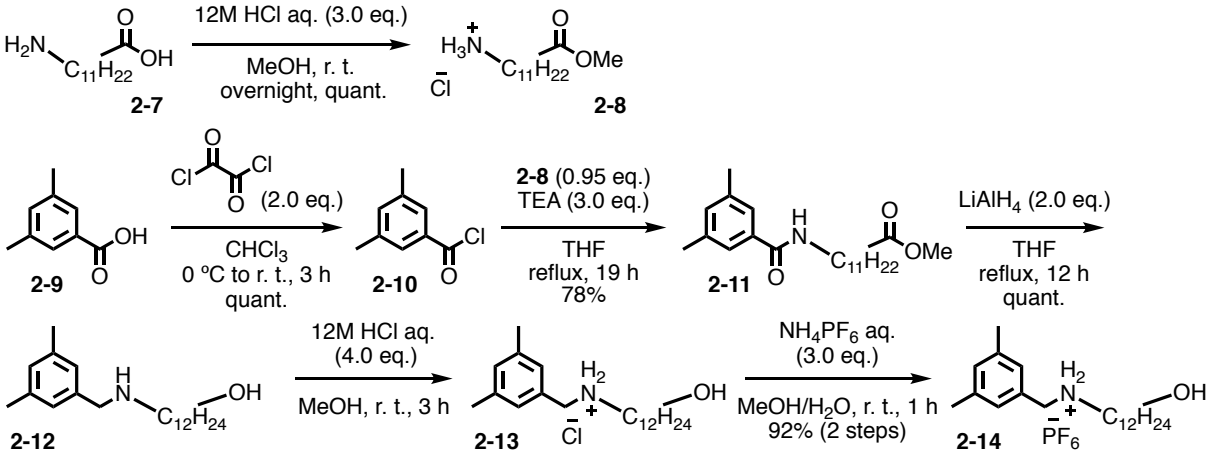


Figure 2-2. ^{1}H NMR spectrum of **2-6** (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

Scheme 2-2. Synthesis of axle component **2-14**



続いて Scheme 2-2 に従い軸成分 **2-14** を合成した。12-aminododecanoic acid **2-7** を濃塩酸で処理することで、メチルエステル塩酸塩 **2-8** を定量的に得た。次に 3,5-dimethylbenzoic acid **2-9** を oxalyl dichloride により酸塩化物 **2-10** とし、先ほどの **2-8** と反応させることで、片末端に嵩高い置換基を有するメチルエステル **2-11** を得た。得られた **2-11** のアミド部位ならびにエステル部位を lithium aluminium hydride により還元することで軸成分前駆体 **2-12** を得た。最後に、**2-12** を濃塩酸によって処理することで塩酸塩 **2-13** とし、さらに ammonium hexafluorophosphate 水溶液を用い塩交換することで、片末端に嵩高い置換基、もう片末端に水酸基を有する 2 級アンモニウム塩型軸成分 **2-14** を **2-9** から 5 steps、全収率 72%で合成した。各化合物の構造は ^{1}H NMR で確認した。**2-14** の ^{1}H NMR スペクトルを Figure 2-3 に示す。

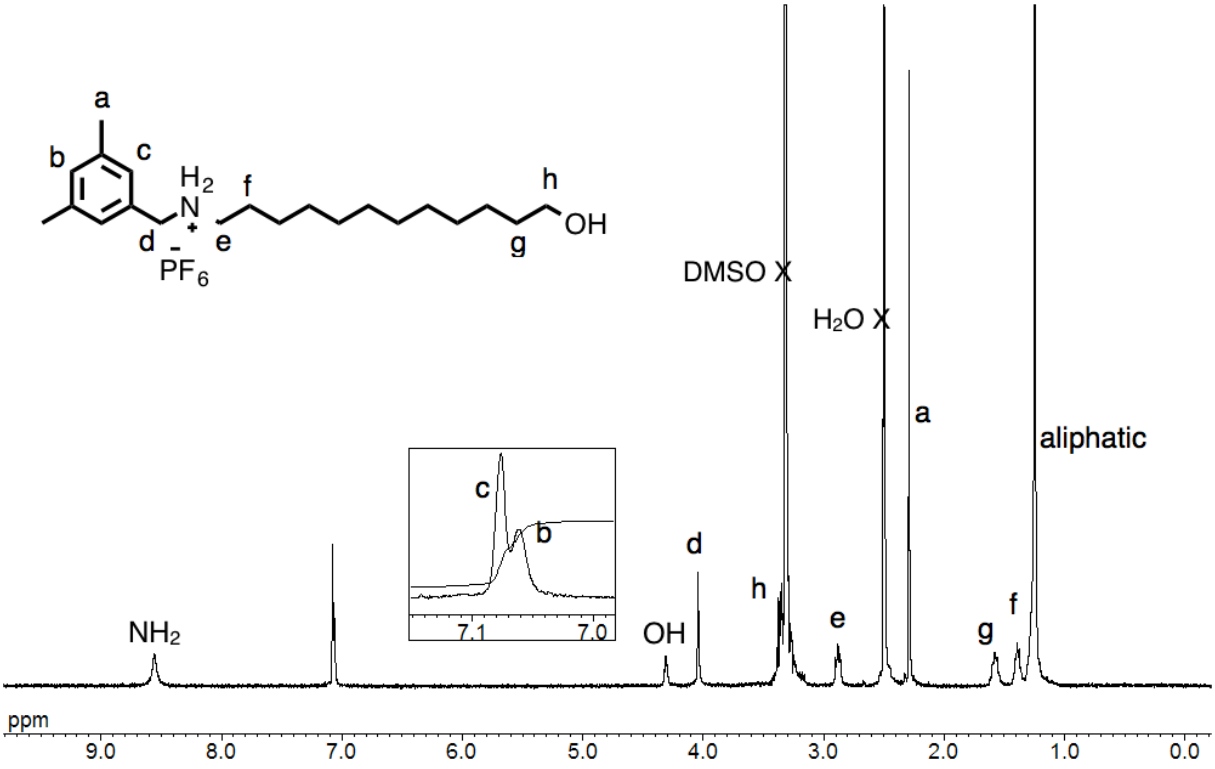
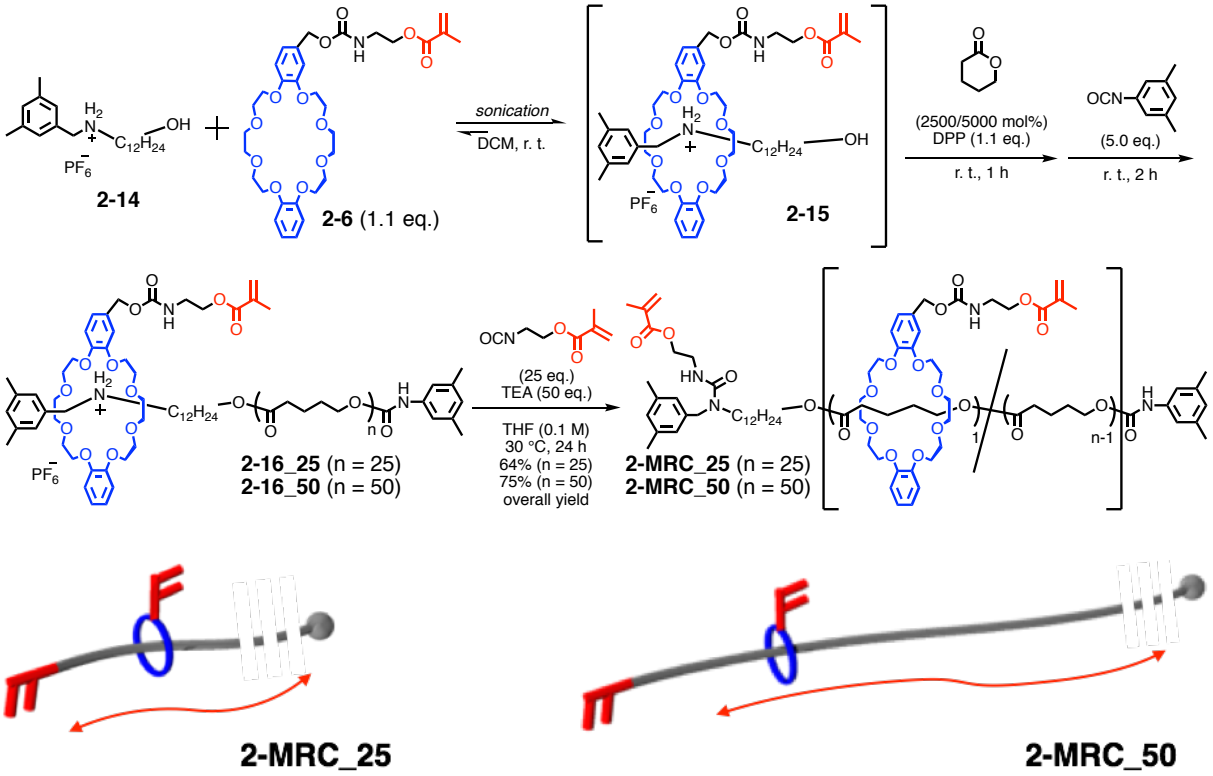


Figure 2-3. ^{1}H NMR spectrum of **2-14** (400 MHz, DMSO-d_6, 298 K)

第 2 項　輪成分の可動領域が異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤の合成

前項で合成した輪成分 **2-6** と軸成分 **2-14** を用い、Rotaxane-from 法により擬[2]ロタキサンから高分子[2]ロタキサン架橋剤 **2-MRC** を合成した（Scheme 2-3）。**2-MRC** は輪成分と軸成分にそれぞれラジカル重合性基であるメタクリレート基を 1 つずつ有し、輪成分の可動領域の異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤として設計した。

Scheme 2-3. Synthesis of macromolecular [2]rotaxane cross-linkers **2-MRC**



軸成分 **2-14** と 1.1 当量の輪成分 **2-6** に脱水 DCM を加え、超音波照射することで 2 級アンモニウム / クラウンエーテル相互作用を駆動力とした錯形成により擬[2]ロタキサン開始剤 **2-15** を得た。このとき **2-14** は DCM に難溶であるが、擬ロタキサンを形成することで可溶となるため、均一溶液になるまで室温で超音波を照射した。**2-15** は **2-6** を 10 mol%ほど過剰に加える事で、ほぼ定量的に得られ、また diphenyl phosphate (DPP)のような弱い有機酸存在下でも安定に存在する。**2-15** を開始剤とし、DPP を触媒とする *δ*-valerolactone (VL)のリビング開環重合を行い、重合末端の水酸基に嵩高い置換基を有するイソシアネートを反応させることで、軸成分が poly(VL) (PVL)からなる高分子[2]ロタキサン **2-16** を得た。本重合系では開始剤 **2-15** に対する VL の仕込み比を変えることで、得られる高分子[2]ロタキサン **2-16** の軸成分の重合度、すなわち軸成分の長さが制御可能である。今回は VL の仕込み量が 25, 50 のものをそれぞれ合成した。続いて、**2-16** の 2 級アンモニウム塩部位を 2-isocyanatoethyl methacrylate と反応させることで、輪成分と軸成分にそれぞれメタクリレート基を 1 つずつ有する **2-MRC** を得た。**2-16** および **2-MRC** の末尾の数字は、開始剤に対する仕込みのモノマー比を示す。**2-MRC** の ^{1}H NMR ならびに MALDI-TOF-MS を Figure 2-4, 2-5 に示す。

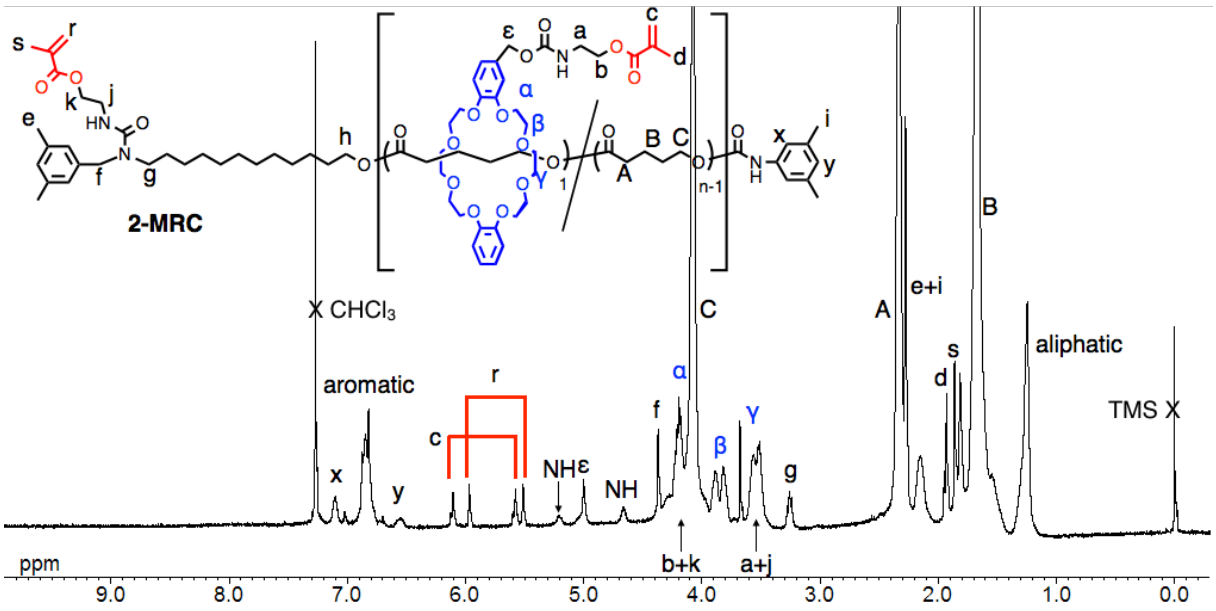


Figure 2-4 ^{1}H NMR spectrum of **2-MRC** (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

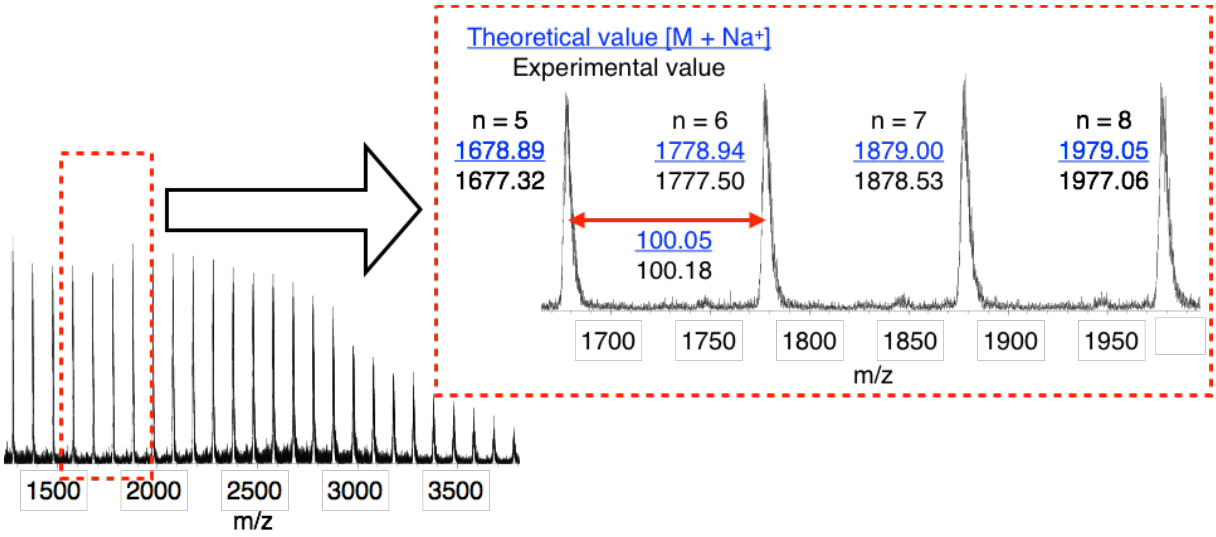


Figure 2-5. MALDI-TOF-MS of **2-MRC_50** (Matrix: dithranol, Mode: linear)

Figure 2-4 の ^{1}H NMR より、6.2–5.5 ppm にかけてメタクリレート基のエキソメチレン水素に由来する 4 つのピーク（c, r）が確認されたことと、Figure 2-5 の MALDI-TOF-MS の理論分子量と実測値が一致したことから、**2-MRC** の合成をそれぞれ確認した。

得られた **2-MRC** の構造情報を Table 2-1 にまとめる。SEC から算出した分子量分布は比較的狭く、^{1}H NMR より算出した重合度は仕込み比とよく一致しており、収率も高かったことから重合が **2-15** を開始剤としてリビング的に進行したことを確認した。

Table 2-1. Characterizations of **2-MRC**

Cross-linker	Yield [%]	$M_{n\ SEC}$ [a] [kDa]	M_w/M_n [a]	DP_n [b]	$M_{n\ NMR}$ [b] [kDa]
2-MRC_25 (n = 25)	64	6.0	1.2	23	3.5
2-MRC_50 (n = 50)	75	8.3	1.1	50	6.2

[a] Determined by SEC with RI detector on the basis of polystyrene standards. [b] Determined by ^{1}H NMR.

次に得られた **2-MRC** の DSC 測定の結果を Figure 2-6 に示す。これより、–50 ºC 付近と 40 ºC 付近にそれぞれ PVL のガラス転移点ならびに融点を観測した [7]。さらに **2-MRC_25** では PVL の過冷却現象による発熱ピークが –5 ºC 付近に見られる。軸成分の結晶化は輪成分の並進運動により阻害されることが知られており [9]、その効果は軸成分が短いものほど顕著であるため、**2-MRC_25** では冷却時に完全な結晶化が起こらず、過冷却のピークが観測されたと考えられる。

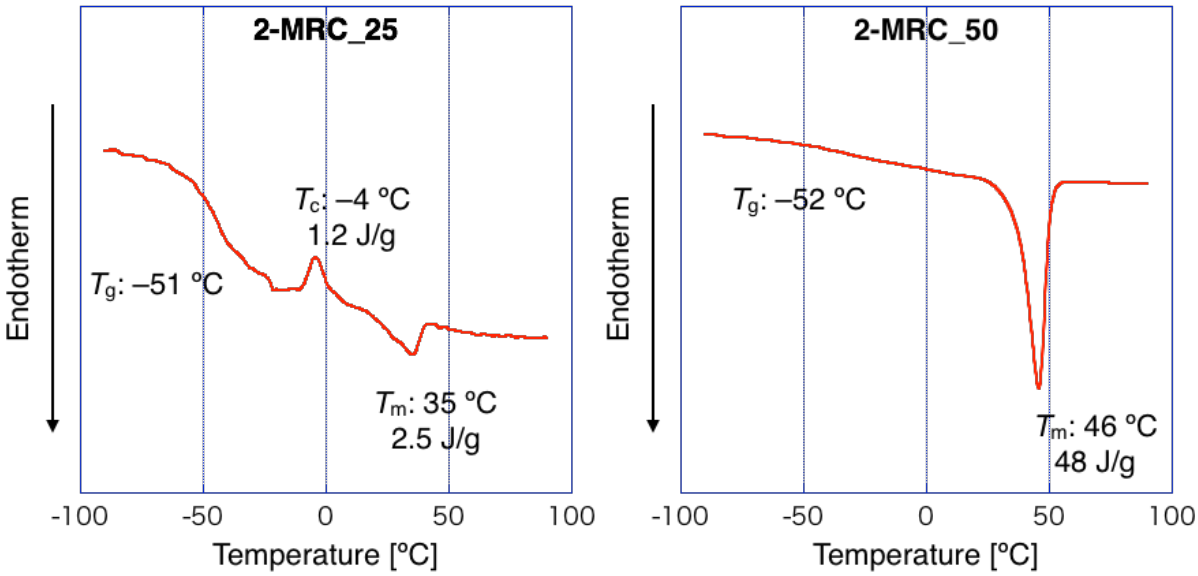


Figure 2-6. DSC charts of **2-MRC** (Heating rate: 10 ºC/min, 2nd heating, under N_2)

最後に **2-MRC_25** の簡単な力場計算の結果を Figure 2-7 に示す。これより輪成分の可動領域は、輪成分の大きさよりも十分に大きいことを確認した。

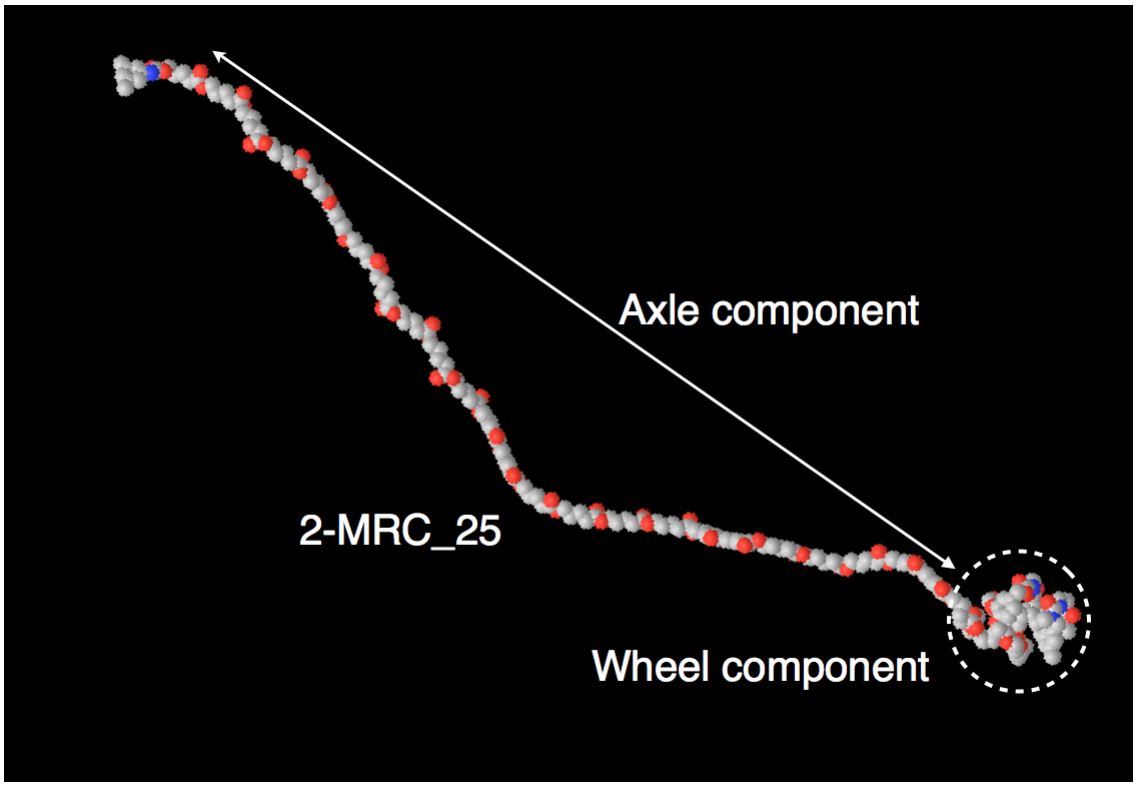


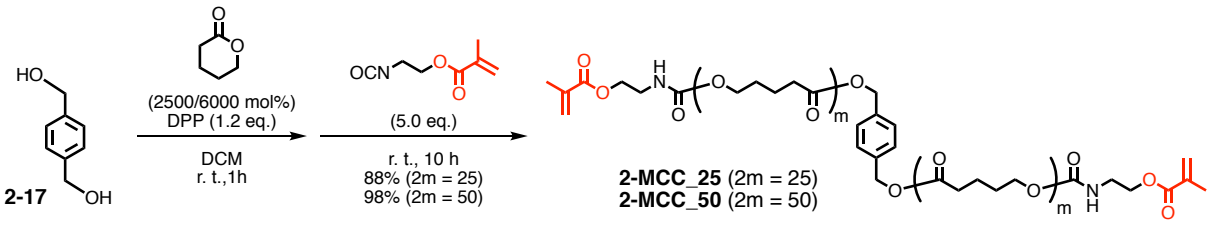
Figure 2-7. Calculated structure of **2-MRC_25** using OPLS2005 force field (Macromodel®)

第 3 項　高分子共有結合型架橋剤の合成

前項では MRC の合成について述べた。本項では、そのロタキサン架橋剤の比較となる、主鎖が同じ重合度の PVL からなる高分子共有結合型架橋剤（MCC）の合成について述べる。

Scheme 2-4 に従い **2-MCC** を合成した。**2-MRC** の合成と同じく DPP を触媒とし、1,4-benzenedimethanol **2-17** を開始剤に用いて VL のリビング開環重合を行い、重合後の水酸基末端に 2-isocyanatoethyl methacrylate を反応させることで、**2-MCC** を合成した。末尾の数字は開始剤に対する仕込みのモノマー比を表す。**2-MCC** の ^{1}H NMR ならびに MALDI-TOF-MS を Figure 2-8, 2-9 に示す。

Scheme 2-4. Synthesis of macromolecular covalent cross-linkers **2-MCC**



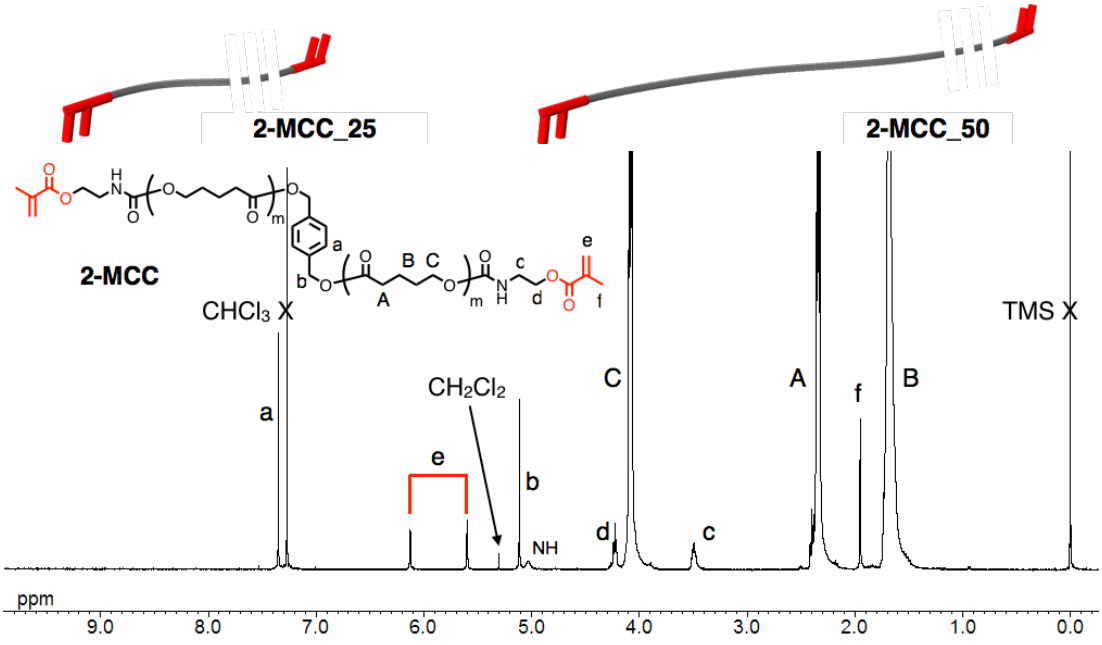


Figure 2-8 ^{1}H NMR spectrum of **2-MCC** (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

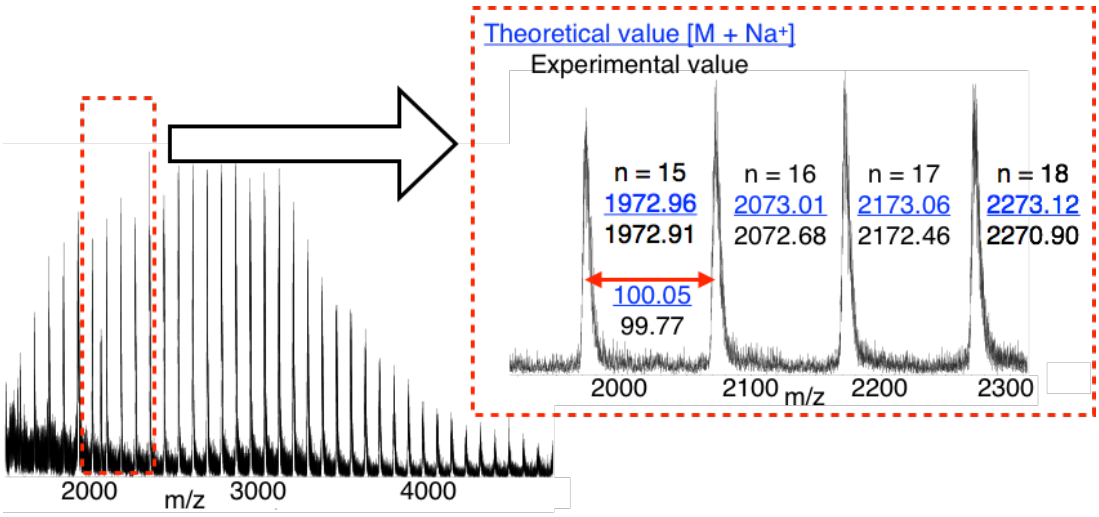


Figure 2-9. MALDI-TOF-MS of **2-MCC_50** (Matrix: dithranol, Mode: linear)

Figure 2-8 の ^{1}H NMR より、すべてのピークが明確に帰属できたことと、Figure 2-9 の MALDI-TOF-MS の理論分子量と実測値が一致したことから、**2-MCC** の合成を確認した。

得られた **2-MCC** の構造情報を Table 2-2 にまとめる。**2-MRC** と同様 ^{1}H NMR より算出した重合度は **2-MRC** とおよそ一致し、高収率で得られた。

Table 2-2. Characterizations of **2-MCC**

Cross-linker	Yield [%]	$M_{n\ SEC}$ [a] [kDa]	M_w/M_n [a]	DP_n [b]	$M_{n\ NMR}$ [b] [kDa]
2-MCC_25 (2m = 25)	88	5.2	1.3	20	2.4
2-MCC_50 (2m = 50)	98	9.5	1.2	52	5.6

[a] Determined by SEC with RI detector on the basis of polystyrene standards. [b] Determined by ^{1}H NMR.

次に得られた **2-MCC** の DSC 測定の結果を Figure 2-10 に示す。これより、**2-MRC** 同様の PVL 由来のガラス転移点ならび融点を観測した。**2-MCC_50** において小さな過冷却のピークが見られたが、これは **2-MCC_50** の結晶化度が他の高分子架橋剤よりも高く、そのため冷却過程で完全な結晶化が起こらなかったためと考えられる。

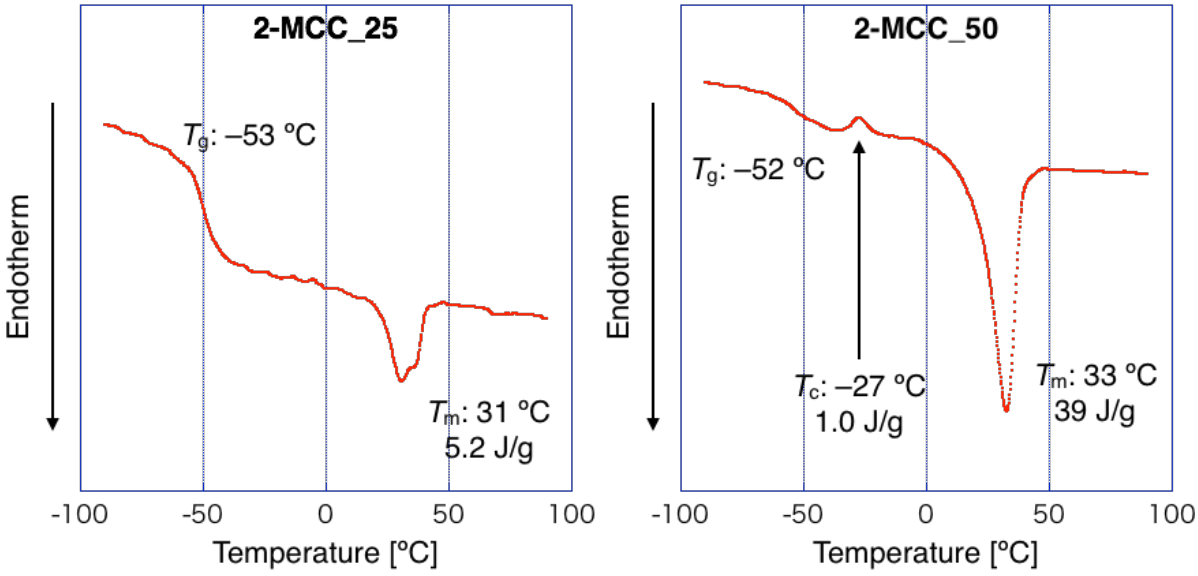


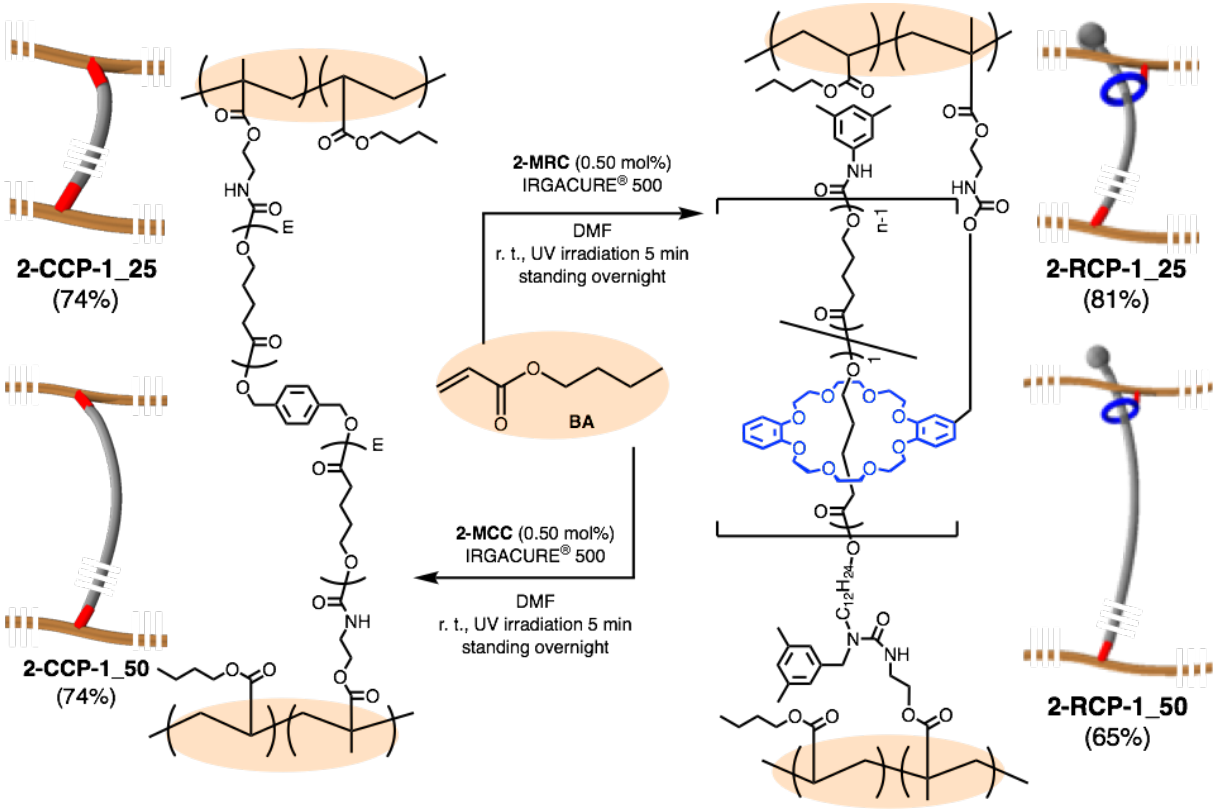
Figure 2-10. DSC charts of **2-MCC** (Heating rate: 10 °C/min, 2nd heating, under N_2)

第 4 項　輪成分の可動領域がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響

本項では、前項、前々項で合成した高分子架橋剤（**2-MRC** および **2-MCC**）をビニルモノマーと共重合することで、ビニルポリマーからなる RCP ならびに CCP の合成を試みた。ビニルモノマーには、力学物性の評価を行う室温において、ロタキサン架橋点が運動しやすいことを期待し、ポリマーのガラス転移点が室温より十分低い、*n*-butyl acrylate (BA)を用いることとした。

Scheme 2-5 に従い、CP の合成を行った。反応容器に BA、モノマーに対して 0.50 mol%の架橋剤、モノマーと架橋剤の相溶性を上げるための少量の DMF、および光ラジカル発生剤である IRGACURE® 500 を加え、凍結脱気を行った。溶液をテフロンシャーレに移し、UV を室温で 5 分間照射し、暗所で 12 時間以上静置した。生成物を DCM、メタノールで交互に 3 時間以上、2 回ずつ浸漬させることで、未反応のモノマー等を除き、自然乾燥の後に、真空オーブンで乾燥することでフィルム状の CP（**2-CP-1**: **2-RCP-1_x**, **2-CCP-1_x** の総称。以下同様に表す）をそれぞれ収率 65–81%で得た。末尾の数字は用いた架橋剤に対応している。Figure 2-11 に RCP の外観を示す。ここには載せていないが、CCP も類似の外見をしていた。

Scheme 2-5. Synthesis of cross-linked polymers **2-CP-1**



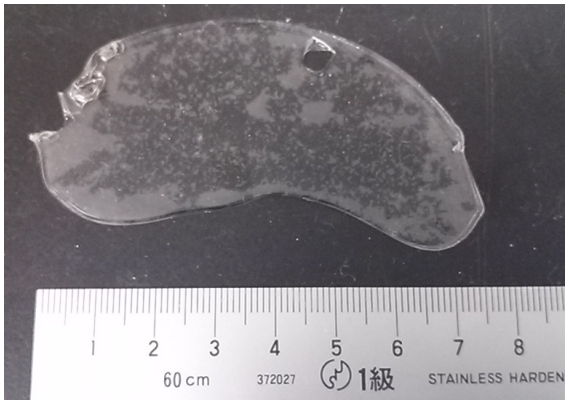


Figure 2-11. Photograph of obtained RCP

はじめに、**2-CP-1** の DSC 測定を行った（Figure 2-12）。架橋構造がマトリックスである poly(BA) (PBA)の熱物性に与える影響を調べるために、架橋されていない PBA も比較として合成した。PBA は Scheme 2-5 と同様の条件で架橋剤を入れずに重合することで得られ、室温では高粘性体であった。**2-CP-1** はいずれも PBA と同様、–50 ºC 付近のガラス転移点のみが観測された。**2-CP-1** では、重量分率で最大 15 wt%ほどの架橋剤が存在するが、架橋剤でみられた 40 ºC 付近の結晶性ポリマーである PVL に由来する融解のピークは観測されなかった。このことから、架橋剤の導入はマトリックスポリマーの熱物性に影響を与えないことを確認した。

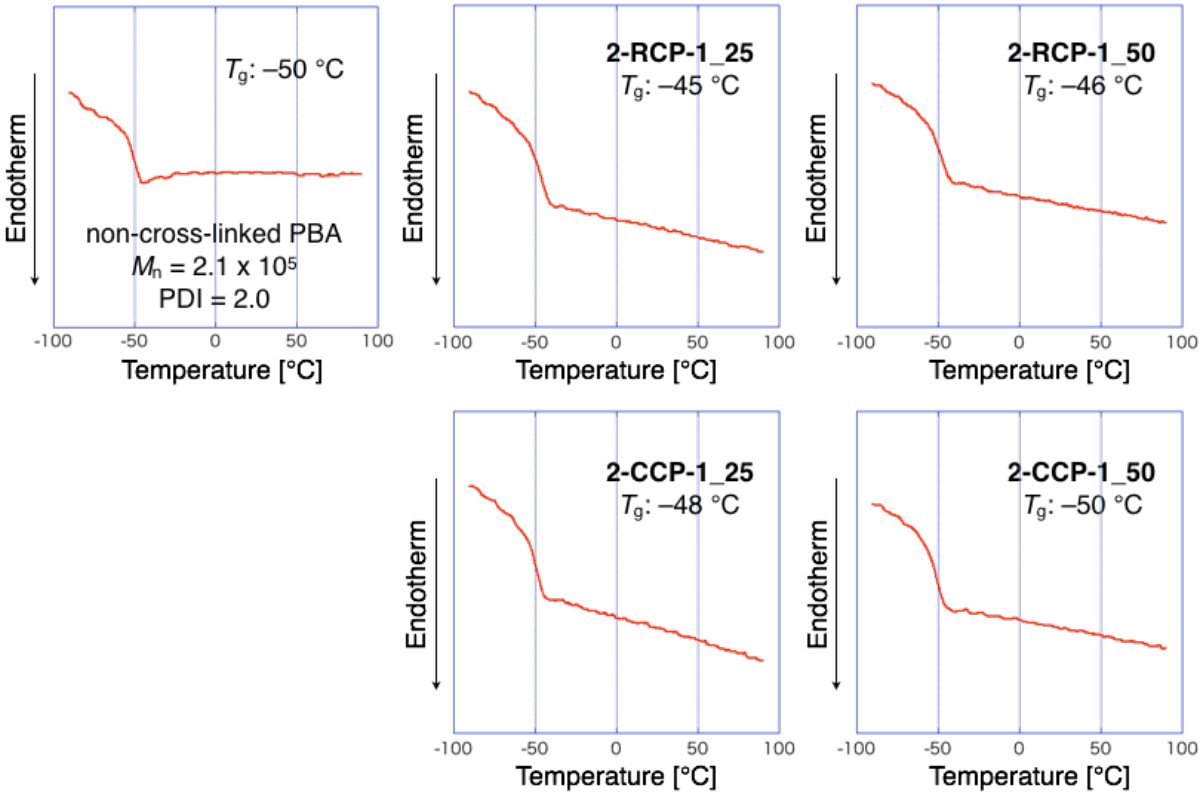


Figure 2-12. DSC charts of PBA and **2-CP-1** (Heating rate: 10 ºC/min, 2nd heating, under N_2)

続いて、**2-CP-1** の重量膨潤度（以下、単に膨潤度）試験を行った。溶媒は PBA の良溶媒であるクロロホルム、DMF、THF と貧溶媒であるメタノールの 4 種を用いた。膨潤度の差が最も顕著であったクロロホルムでの結果ならびに **2-RCP-1_25** の膨潤時の写真を Figure 2-13 に示す。Figure 2-13b より、膨潤時は透明であったことが分かる。Figure 2-13a より、RCP は対応する CCP（用いた架橋剤の PVL の重合度が同程度）に比べ膨潤度が大きいことが分かった。この理由は次のように推察される。架橋反応はフリーラジカル重合で進行するため、CP は乾燥状態においていずれも不均一な架橋構造となっていると考えられる。CP を良溶媒に浸漬させると、溶媒からの浸透圧を受けることで膨潤する。このとき CCP の場合、架橋点は共有結合で繋がれているため浸透圧を受けても架橋構造は変化せず不均一なままであることにより膨潤が制限される。一方 RCP の場合、溶媒の浸透圧を受けることで可動な架橋点が移動し、膨潤前よりも均一な架橋構造に近づくことができ、そのため CCP よりも膨潤したと考えられる。この効果のことを本論文では、「不均一性解消効果」と呼ぶ。

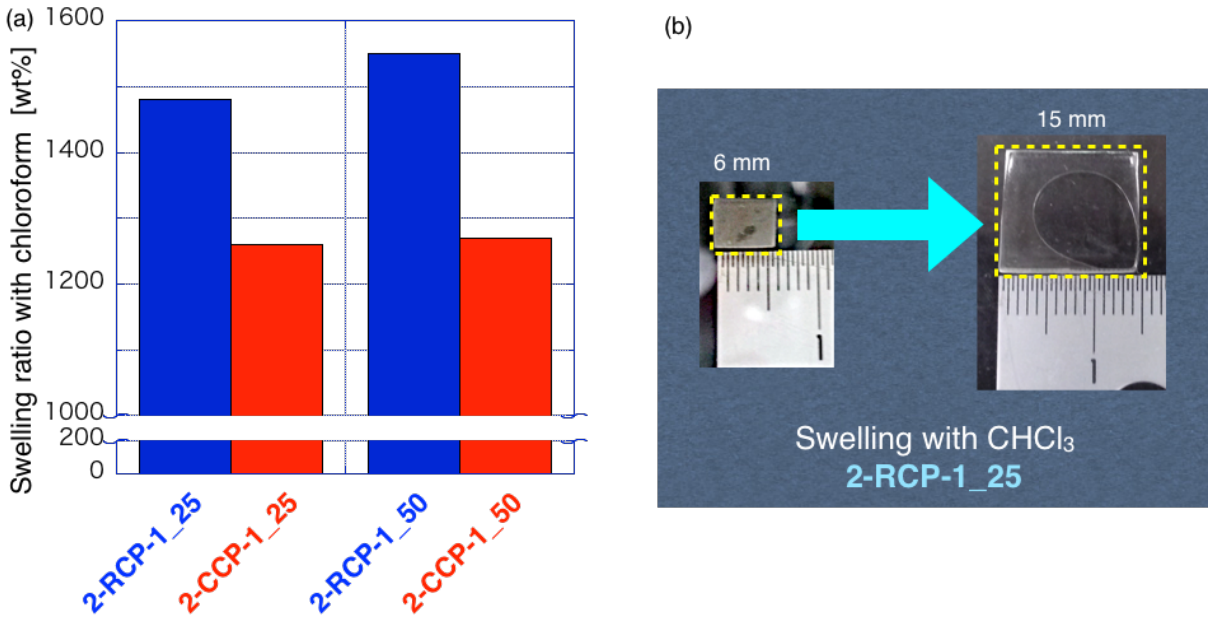


Figure 2-13. (a) Swelling ratios of **2-CP-1** with chloroform.
(b) Photographs of **2-RCP-1_25** before and after swelling with chloroform.

次に、**2-CP-1** の力学物性を引張試験により評価した（Table 2-3）。その際の写真を Figure 2-14、応力ひずみ曲線を Figure 2-15 に示す。両 RCP は対応する CCP に比べ、破断ひずみ・強度が大きく、強靭性を示すことが分かった。例えば、**2-RCP-1_50** の破断エネルギーは 7.5 MJ/m^3 で、対応する **2-CCP-1_50**（破断エネルギー: 2.6 MJ/m^3）の約 3 倍であった。これは、Ito らの環動ゲル（Figure 2-16a）[10]と同様、RCP では可動な架橋構造により応力集中が避けられた結果と考えられる。また、2 つの CCP では初期の立ち上がりに相当する弾性率が **2-CCP-1_50** の方が 0.10 MPa 程度大きい。これは、**2-CCP-1_25** に比べ **2-CCP-1_50** は架橋剤の重量分率が 2 倍程度大きく、DSC（Figure 2-12）では観測することのできないサイズの硬い結晶が CP 中で物理架橋点として存在するためではないかと推察している。一方、RCP ではこのような挙動がみられない。これは RCP に外力を加えた際に初期のもっとも弱い力で動き出すのは、マトリックスの主鎖ではなく可動な架橋点であり、この架橋点の動き出しが RCP の弾性率に寄与しているためと考えられる。つまり、2 つの RCP の軸成分は共に PVL であるために、架橋点の動き出しの挙動も同じであると考えられることから、CCP とは異なり弾性率に差が現れなかったと考察している。また、**2-RCP-1_50** は **2-RCP-1_25** に比べ破断ひずみが大きい。これは、加えられた外力が膨潤度試験の際の浸透圧と同じようにはたらくことで不均一性解消効果を生み出し、この効果は可動距離の大きい **2-RCP-1_50** の方がより顕著に現れたためと考えられる（Figure 2-16b, c）。

Table 2-3. Mechanical properties of **2-CP-1**

	Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [a]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m^3]
2-RCP-1_25	620	0.37	450	1.0	2.2
2-RCP-1_50	620	0.34	890	1.9	7.5
2-CCP-1_25	670	0.37	150	0.4	0.3
2-CCP-1_50	680	0.49	440	1.1	2.6

[a] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

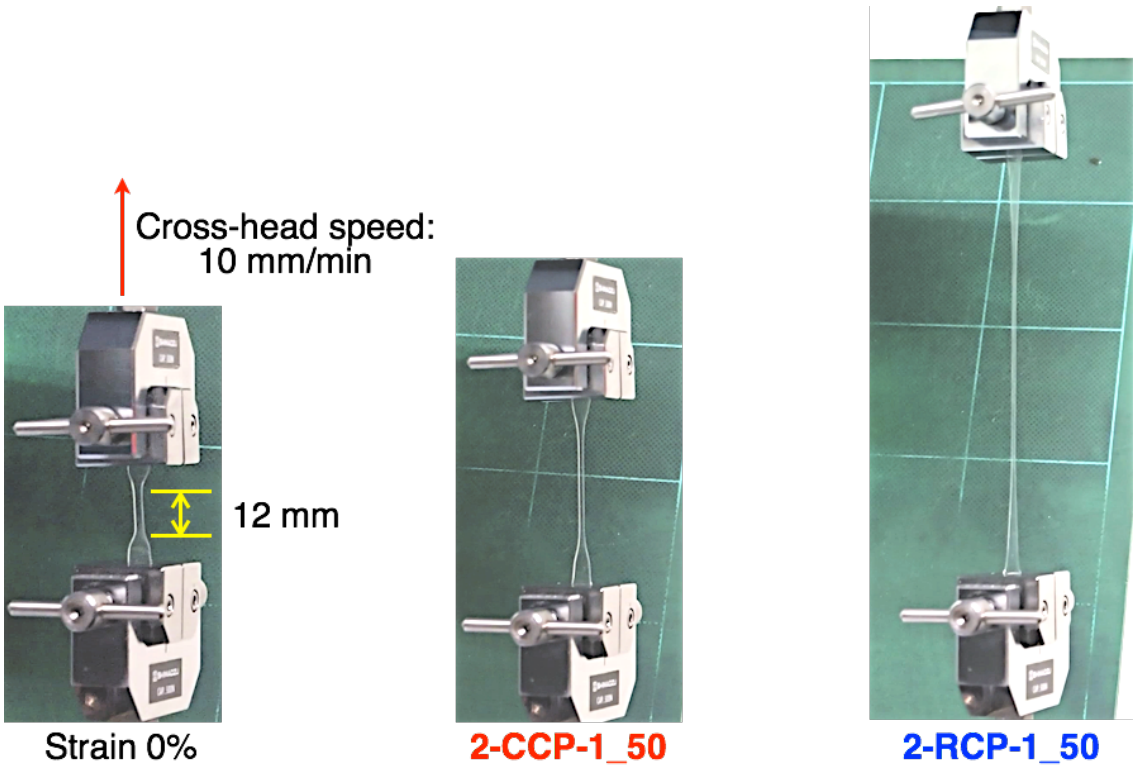


Figure 2-14. Photographs of tensile test

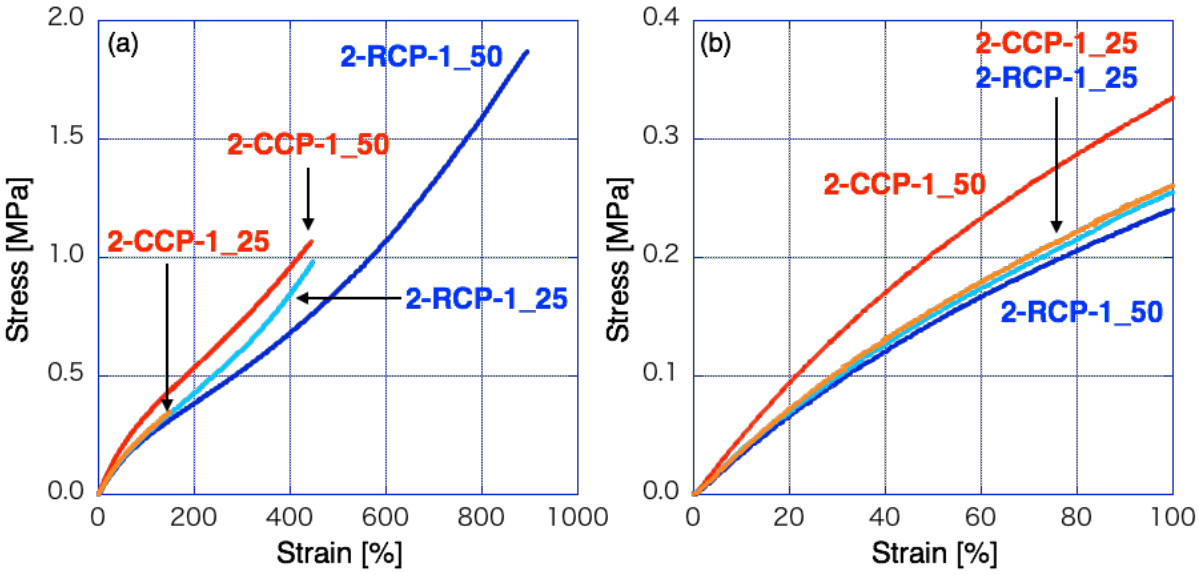


Figure 2-15. Stress-strain curves of **2-CP-1** as (a) whole figure and (b) expanded figure

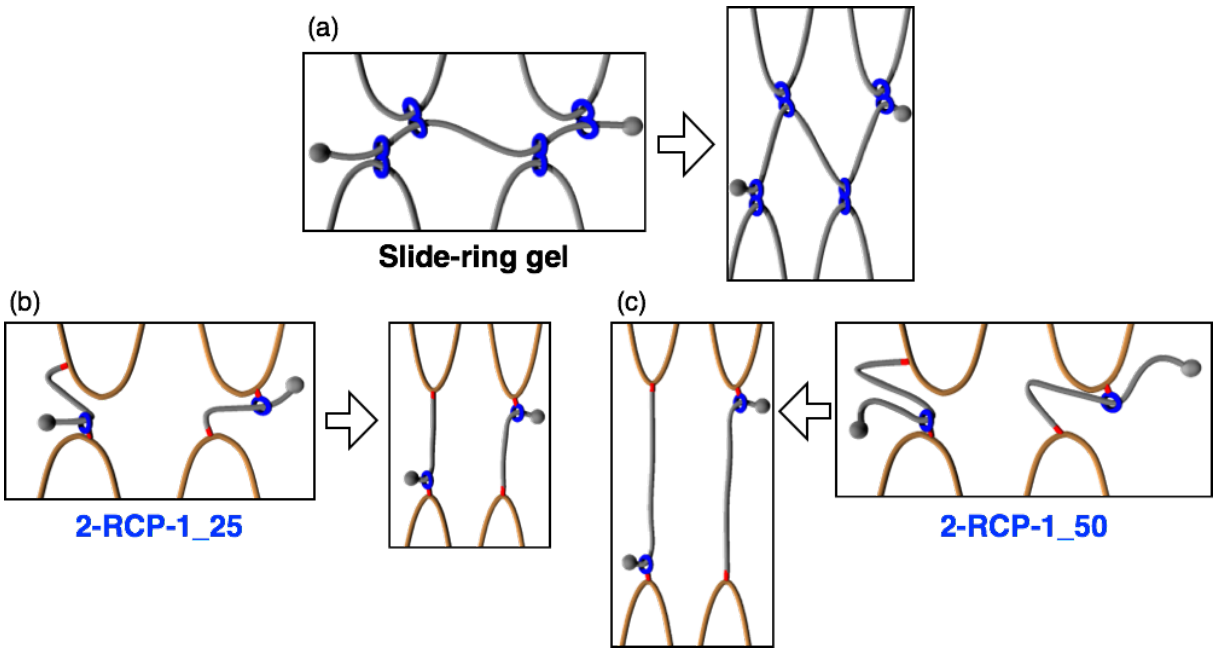


Figure 2-16. Illustrations before and after elongation of
(a) slide-ring gel, (b) **2-RCP-1_25**, and (c) **2-RCP-1_50**

続いて、**2-RCP-1** のサイクル引張試験を行った（Figure 2-17）。サイクル引張試験は、引張速度を前述の引張試験と同様に 10 mm/min とし、各サイクルにおける最大ひずみを 400%まで段階的に増やすことで行った。各ステップの最大ひずみを図中（↓）に示す。ここから、いずれの RCP も 400%ひずみまでほとんどエネルギーロスが生ず、弾性的であることが分かった。

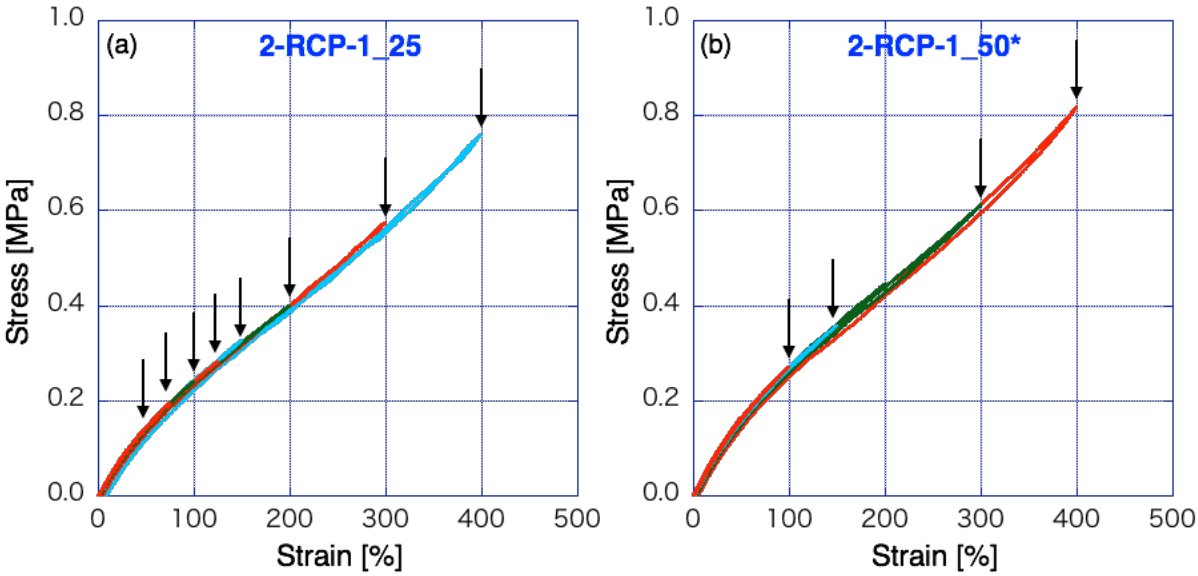


Figure 2-17. Results of cycle tensile test of **2-RCP-1**

※**2-RCP-1_50***は、同組成であるが他の試験を行った **2-RCP-1_50** とは異なるフィルムである。

さらに、**2-CP-1** に対し、アフィン変形を仮定した neo-Hookean 式によるフィッティングを行った（Figure 2-18）。neo-Hookean 式は、応力を σ、せん断弾性率を G、伸長比を λ とし、

$$\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2})$$

で表される関係式である。せん断弾性率 G は、Figure 2-15 の応力ひずみ曲線を基に、σ を $\lambda-\lambda^{-2}$ に対してプロットしたときの初期の傾きとした。Figure 2-18 より、CCP は全領域においてほとんど neo-Hookean 式に従った一方で、RCP ではある点を境に neo-Hookean 式から逸脱することが分かった。図中には逸脱する点（↓）を表している。興味深いことに、RCP における逸脱点は、対応する CCP の破断点に近いことも分かった。アフィン変形は、ネットワーク鎖の変形（架橋点の位置の変化）が材料全体の変形と相似になるような変形であり、その間は試料全体に均一に力がかかっていると考えられる。従って CCP では、アフィン変形から非アフィン変形へ移行し、不均一に応力がかかりはじめると、直ちに巨視的な破壊が起こったのではないかと考えられる。一方で RCP では、CCP が破断するひずみ付近でアフィン変形から非アフィン変形へ移行し始めるが、すぐには破断せず、伸び切り鎖効果により応力が立ち上がりながら破断することが分かった。このことから、ロタキサン架橋は、特に引張後期で顕著にはたらき CP を強靭化することが示唆された。また、アフィン変形から逸脱する点までのひずみ量は、可動領域のより大きい **2-RCP-1_50** の方が大きかった。このことから、可動領域が大きいものほど、不均一性解消効果が大きくより高ひずみまでアフィン変形が起こったことが示唆された。

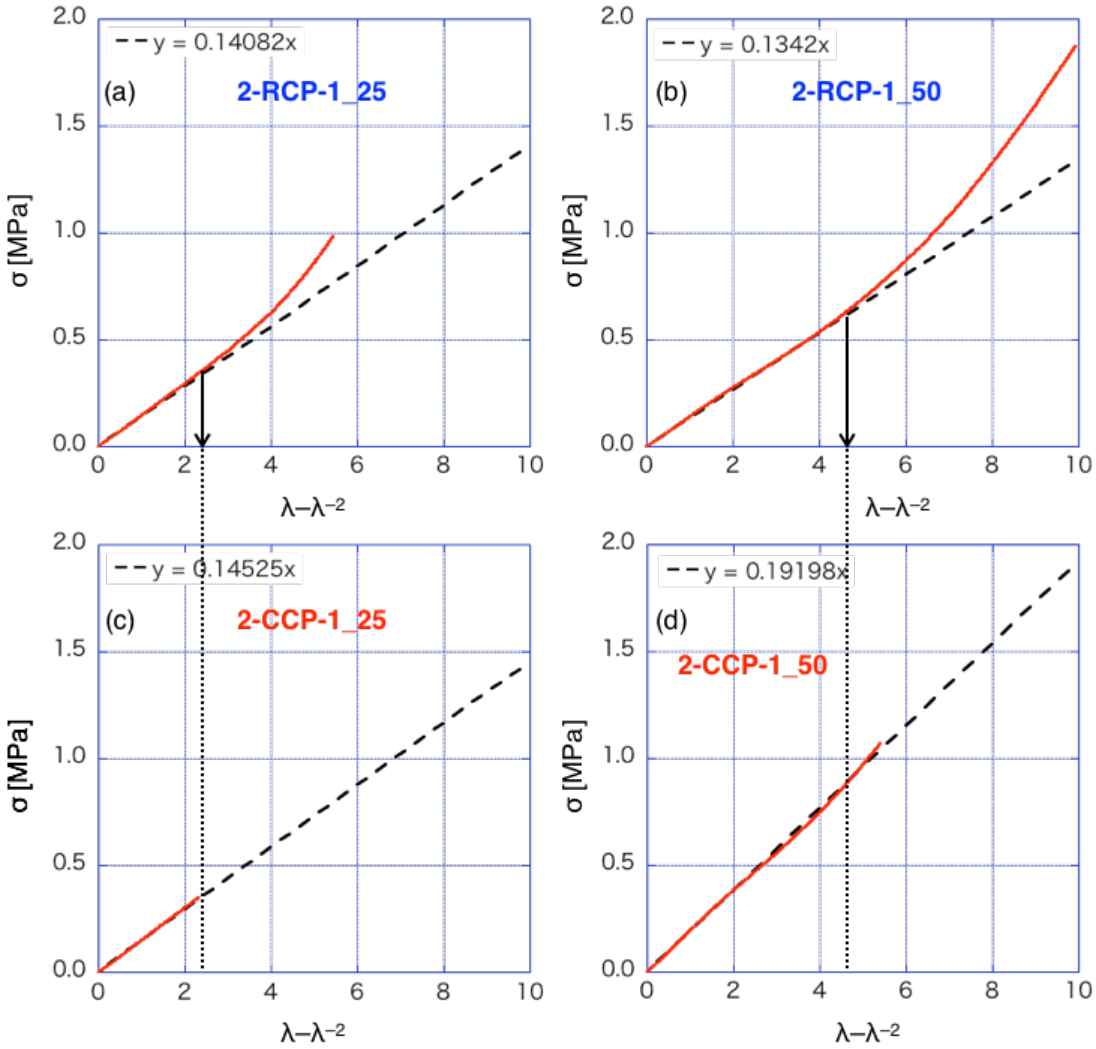


Figure 2-18. σ vs $\lambda-\lambda^{-2}$ and neo-Hookean model fitting of **2-CP-1**

また、架橋密度が架橋体に与える影響を調べるため、仕込みの架橋剤の量を BA に対して 0.50 mol%から半分の 0.25 mol%に減らし、それ以外は Scheme 2-5 と同様の条件で CP (**2-CP-2**)を合成した。架橋剤の量を減らしたことで、架橋効率が低下し、架橋体の収率が若干低下する傾向が見られたが、いずれの条件でも CP を得ることができた。**2-CP-1**, **2-CP-2** の膨潤度と力学物性のまとめを Table 2-4 に、架橋剤の PVL の重合度が 25 の CP の応力ひずみ曲線を Figure 2-19、架橋剤の PVL の重合度が 50 の CP の応力ひずみ曲線を Figure 2-20 にそれぞれ示す。**2-CP-2** は、対応する架橋剤仕込み量の多い **2-CP-1** よりも、膨潤度・破断ひずみが大きく、弾性率は小さかったことから、RCP においても一般的な CP の物性と架橋密度の関係性が見られることを確認した。また、仕込みの架橋剤量が半分になっても、ロタキサン架橋により RCP は CCP よりも強靭であることを確認した。

Table 2-4. Physical properties of **2-CP-1** and **2-CP-2**

Cross-linked polymer	Cross-linker	Feed ratio [mol%]	Yield [a] [%]	Swelling ratio [wt%]				Tensile test				
				$CHCl_3$	DMF	THF	MeOH	Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [b]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m^3]
2-RCP-1_25	**2-MRC_25**	0.50	81	1480	460	700	150	620	0.37	450	1.0	2.2
2-RCP-2_25		0.25	46	1870	570	970	150	530	0.22	1100	1.6	7.0
2-RCP-1_50	**2-MRC_50**	0.50	65	1550	490	780	150	620	0.34	890	1.9	7.5
2-RCP-2_50		0.25	51	1960	600	980	140	550	0.19	1000	1.4	6.1
2-CCP-1_25	**2-MCC_25**	0.50	74	1260	440	650	130	670	0.37	150	0.4	0.3
2-CCP-2_25		0.25	52	1510	520	810	140	560	0.24	390	0.5	1.2
2-CCP-2_50	**2-MCC_50**	0.50	74	1270	459	650	159	680	0.49	440	1.1	2.6
2-CCP-2_50		0.25	74	1540	520	770	160	600	0.30	680	1.2	4.1

[a] Calculated by weight. [b] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

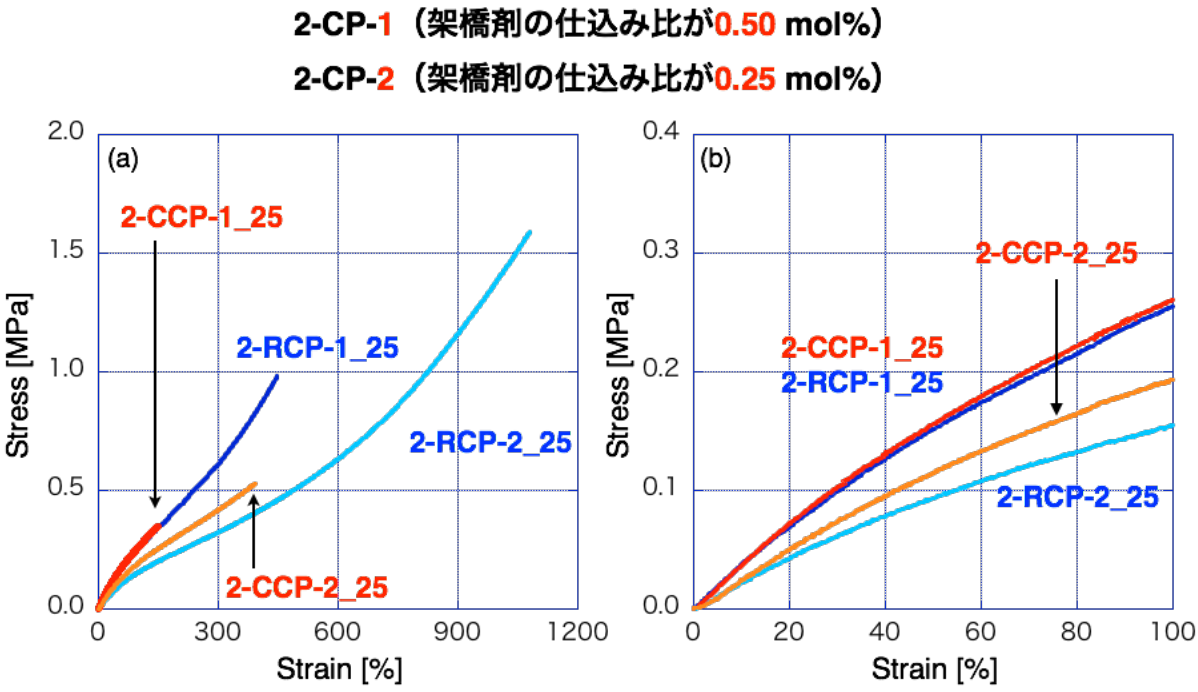


Figure 2-19. Stress-strain curves of **2-CP-1_25** and **2-CP-2_25** as (a) whole figure and (b) expanded figure

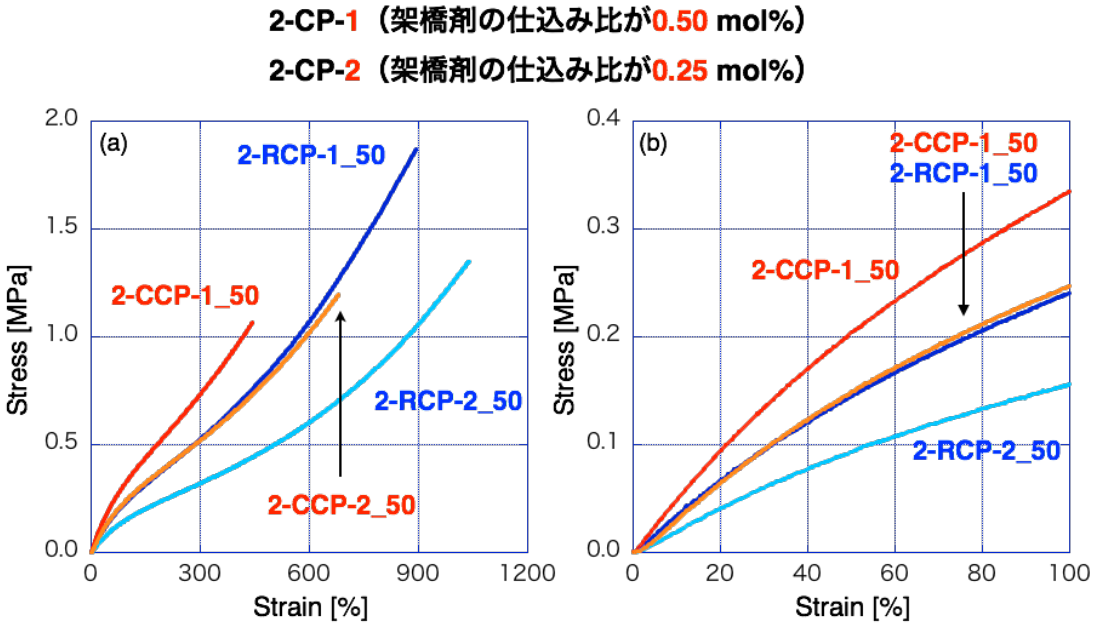
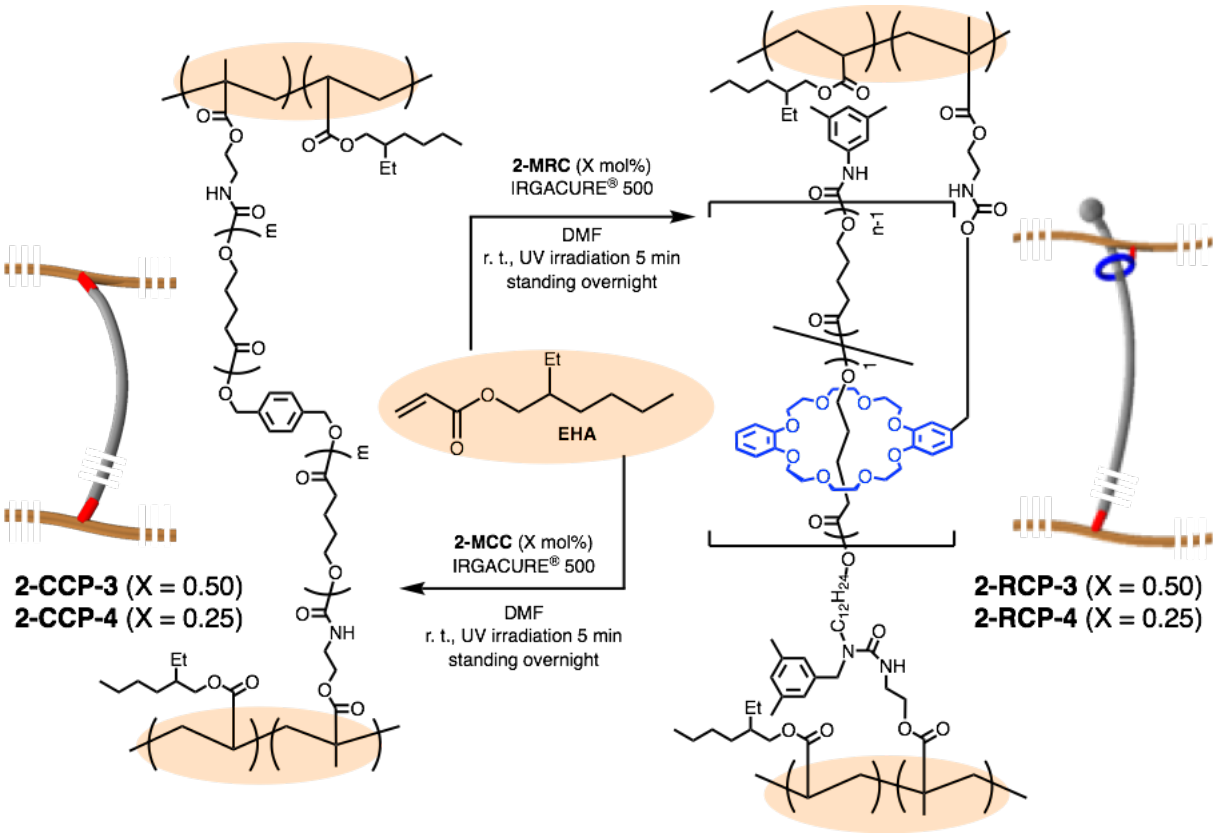


Figure 2-20. Stress-strain curves of **2-CP-1_50** and **2-CP-2_50** as (a) whole figure and (b) expanded figure

Scheme 2-6. Synthesis of cross-linked polymers **2-CP-3**, **2-CP-4**



最後に、ここまでで見られた RCP の物性の普遍性を確認するために、BA と同様にポリマーのガラス転移点が室温より十分に低い、2-ethylhexyl acrylate (EHA)を用いた CP を合成した（Scheme 2-6）。CP の合成は、EHA を用いた以外は **2-CP-1**, **2-CP-2** と同様な条件で行うことで、**2-CP-3**（架橋剤量が EHA に対して 0.50 mol%）と **2-CP-4**（同 0.25 mol%）をそれぞれ収率 53–76%で得た。UV 照射前は均一の溶液であったが、PEHA は PBA に比べ PVL との相溶性が悪く、PVL の重量比が大きい CP では透明性が悪かった。

2-CP-3, **2-CP-4_50** の DSC 測定の結果を Figure 2-21, 2-22 に示す。**2-CP-3_50** では、小さいながらも架橋剤自身で観測された結晶化や融解のピークが観測された。このとからも、PBA と PEHA の相溶性の悪さが示唆された。また、仕込みの架橋剤量を減らすことで、ピークの熱量は減少し、相溶性が向上することを確認した（Figure 2-22）。

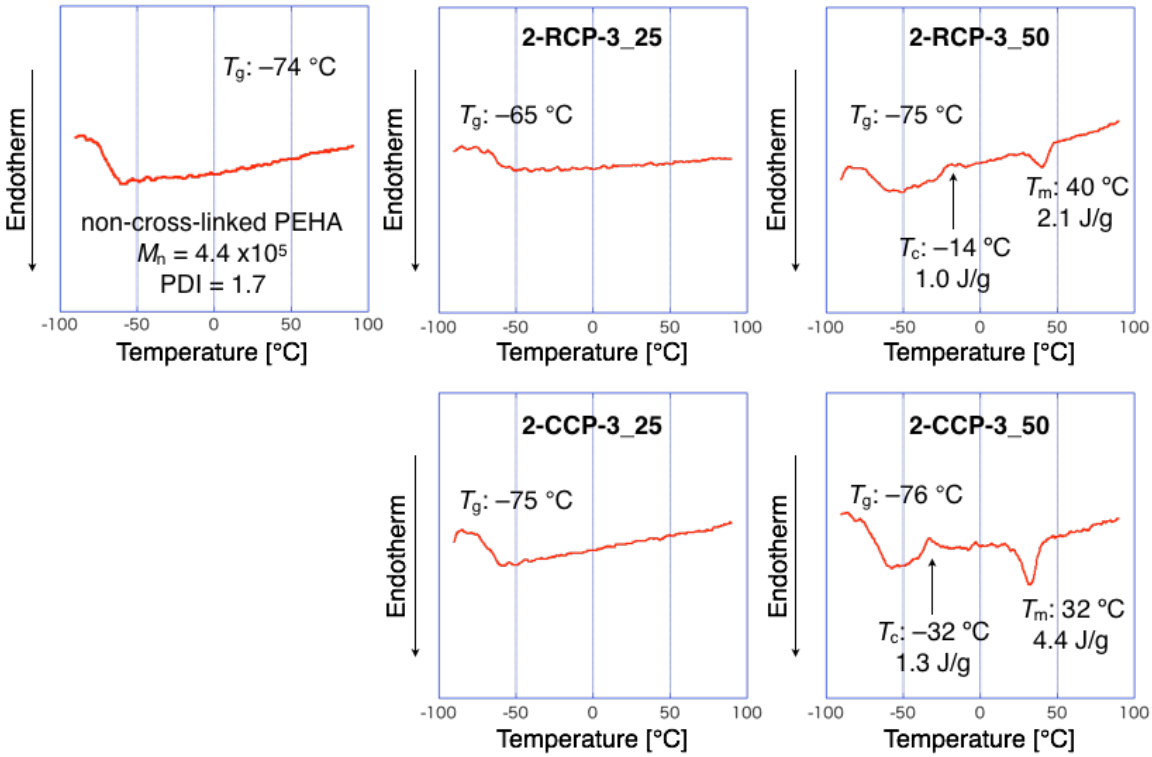


Figure 2-21. DSC charts of PEHA and **2-CP-3** (Heating rate: 10 ºC/min, 2nd heating, under N_2)

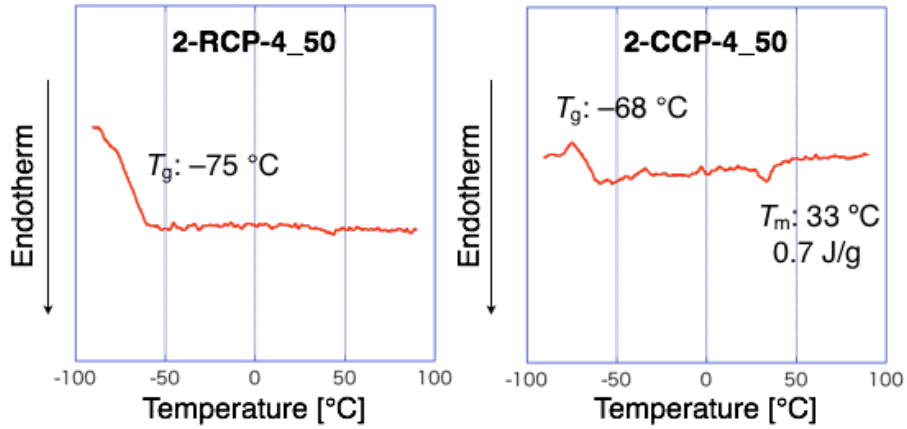


Figure 2-22. DSC charts of **2-CP-4_50** (Heating rate: 10 ºC/min, 2nd heating, under N_2)

続いて **2-CP-3**, **2-CP-4** の膨潤度と力学物性のまとめを Table 2-5 に、応力ひずみ曲線をそれぞれ Figure 2-23, 2-24 に示す。DSC からは、架橋剤由来の結晶化や融解のピークが観測されたが、RCP の力学物性は PBA をマトリックスとしたときと同様に、膨潤度、破断ひずみ・強度・エネルギーが CCP に比べ大きいという傾向が見られた。このことから、ロタキサン架橋による CP の強靭化は PBA のみならず、PEHA でも達成されることを明らかにした。しかしながら、PBA では破断エネルギーは最大 7.5 MJ/m^3 (**2-RCP-1_50**) であったが、PEHA では 3.8 MJ/m^3 (**2-RCP-4_50**) と半分程度であったことからも、マトリックスポリマーとロタキサン架橋点の相溶性が RCP の強靭化に大きな影響を与えていることが示唆された。

Table 2-5. Physical properties of **2-CP-3** and **2-CP-4**

Cross-linked polymer	Cross-linker	Feed ratio [mol%]	Yield [a] [%]	Swelling ratio [wt%]				Tensile test				
				$CHCl_3$	DMF	THF	MeOH	Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [b]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m^3]
2-RCP-3_25	**2-MRC_25**	0.50	63	1430	170	780	120	550	0.19	560	0.8	2.0
2-RCP-4_25		0.25	55	1820	160	990	120	550	0.12	900	0.8	3.0
2-RCP-3_50	**2-MRC_50**	0.50	62	1880	170	990	120	570	0.23	760	1.1	3.6
2-RCP-4_50		0.25	53	2610	160	1380	120	510	0.12	1200	0.8	3.8
2-CCP-3_25	**2-MCC_25**	0.50	45	1220	150	650	120	600	0.24	130	0.3	0.2
2-CCP-4_25		0.25	54	1510	150	810	110	610	0.19	280	0.3	0.5
2-CCP-3_50	**2-MCC_50**	0.50	76	1400	180	760	120	620	0.26	490	0.7	1.8
2-CCP-4_50		0.25	62	1730	150	940	120	610	0.19	680	0.7	2.2

[a] Calculated by weight. [b] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

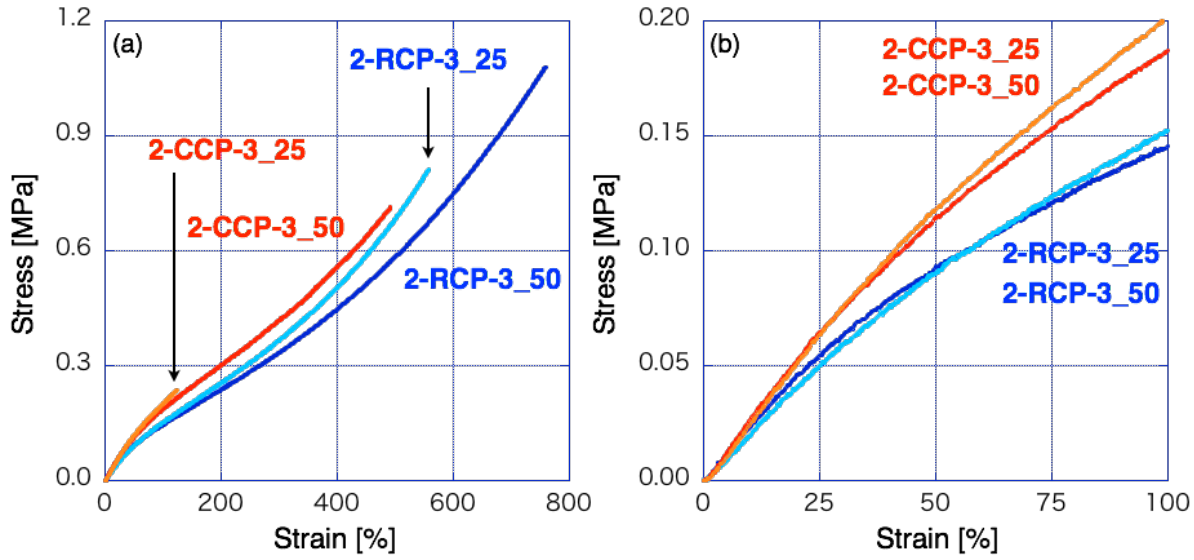


Figure 2-23. Stress-strain curves of **2-CP-3** as (a) whole figure and (b) expanded figure

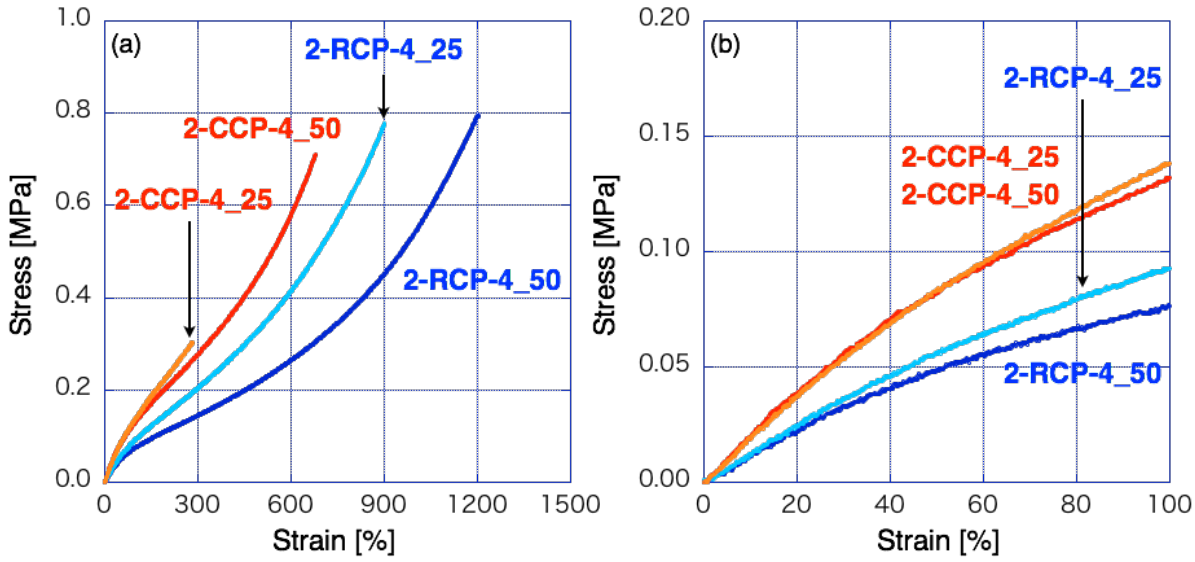


Figure 2-24. Stress-strain curves of **2-CP-4** as (a) whole figure and (b) expanded figure

第 5 項　可動領域がさらに大きい架橋高分子の物性評価

第 4 項より、RCP において輪成分の可動距離が大きいほど、強靭性を示すことを述べた。本項では、さらなる強靭性の向上を期待し、PVL の重合度がより大きい MRC から CP を合成し、その物性を評価した。

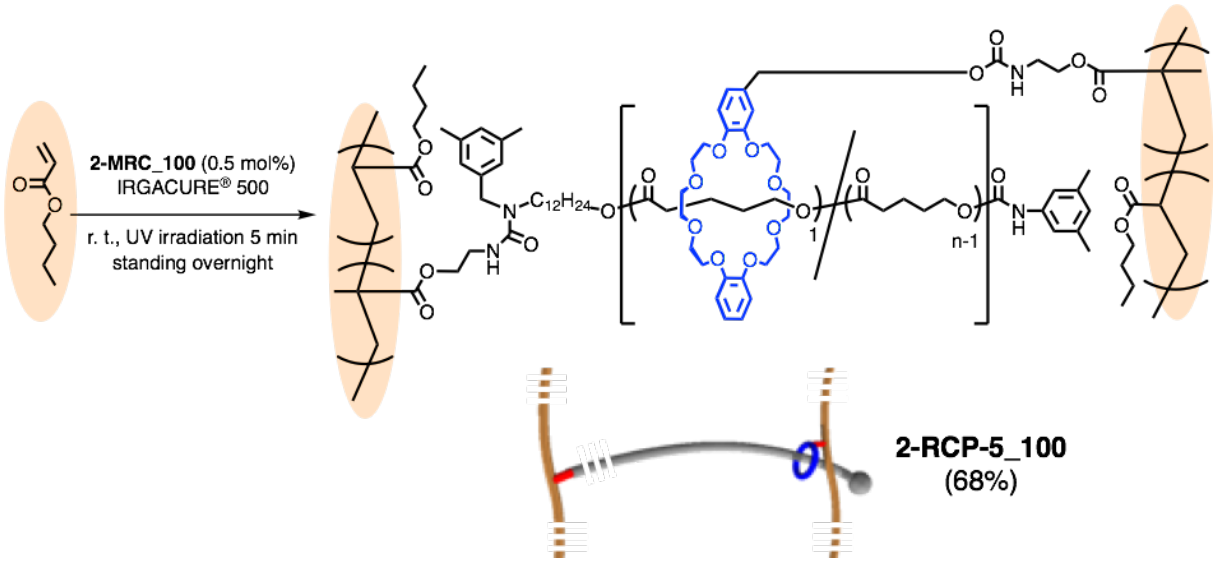
Scheme 2-3 に倣い、PVL の重合度が 100 程度の **2-MRC_100** を合成した。ここまでの MRC と合わせ得られた架橋剤の構造情報を Table 2-6 にまとめる。

Table 2-6. Characterizations of **2-MRC**

Cross-linker	Yield [%]	$M_{n\ SEC}$ [a] [kDa]	M_w/M_n [a]	DP_n [b]	$M_{n\ NMR}$ [b] [kDa]
2-MRC_25 (n = 25)	64	6.0	1.2	23	3.5
2-MRC_50 (n = 50)	75	8.3	1.1	50	6.2
2-MRC_100 (n = 100)	89	11	1.2	90	10

[a] Determined by SEC with RI detector on the basis of polystyrene standards. [b] Determined by ^{1}H NMR.

Scheme 2-7. Synthesis of cross-linked polymers **2-RCP-5_100**



続いて、用いる架橋剤以外は **2-CP-1** の合成と同様な反応条件で、**2-RCP-5_100** を収率 68%で得た（Scheme 2-7）。

はじめに、**2-RCP-5_100** の力学物性を引張試験により評価し（Table 2-7）、応力ひずみ曲線を Figure 2-25 に示す。

Table 2-7. Physical properties of **2-RCP-1** and **2-RCP-5_100**

Cross-linked polymer	Yield [a] [%]	Swelling ratio [wt%]				Tensile test				
		$CHCl_3$	DMF	THF	MeOH	Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [b]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m^3]
2-RCP-1_25	81	1480	460	700	150	620	0.37	450	1.0	2.2
2-RCP-1_50	65	1550	490	780	150	620	0.34	890	1.9	7.5
2-RCP-5_100	68	2000	640	960	130	670	0.33	400	0.5	1.1

[a] Calculated by weight. [b] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

Figure 2-25 から、可動領域がさらに大きいことが期待される **2-RCP-5_100** は予想とは異なり、対応する RCP と比べて脆弱であることが分かった。RCP では、MRC の PVL の重合度 50 から 100 となると、破断ひずみ・強度が共に減少し、**2-RCP-5_100** の破断エネルギーは 1.1 MJ/m^3 と **2-RCP-1_50** の約 1/7 となった。また、**2-RCP-5_100** の弾性率は 0.33 MPa であり、**2-RCP-1_25** や **2-RCP-1_50** の弾性率（0.37, 0.34 MPa）と同程度であることも分かった。これは前述の通り RCP では、輪成分の滑り出しが弾性率に寄与しているためと考えられる。

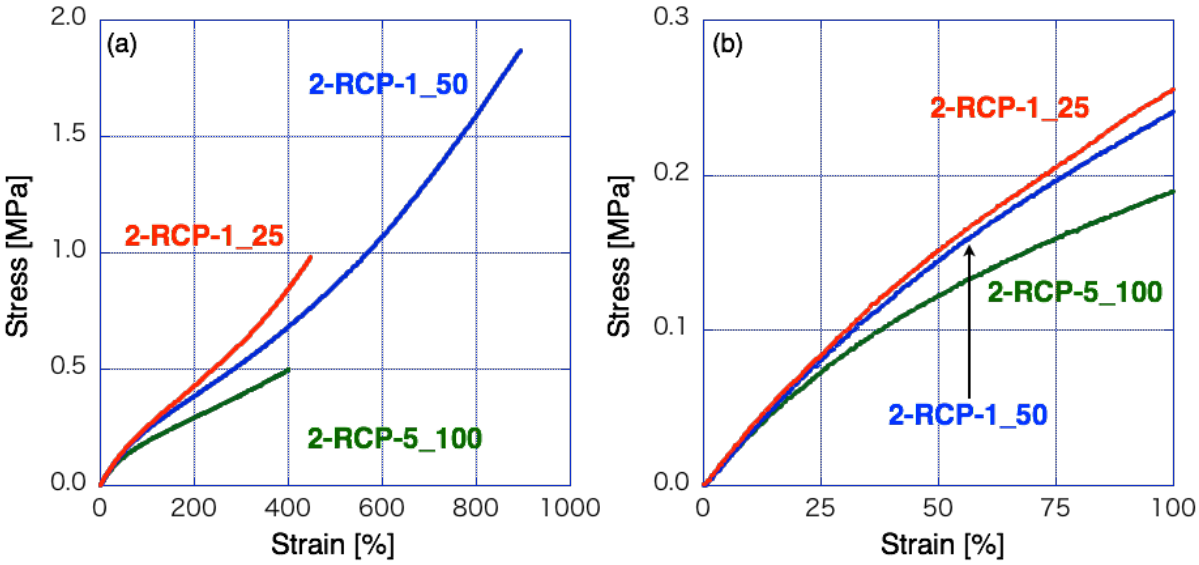


Figure 2-25. S-S curves of **2-RCP-1** and **2-RCP-5_100** as (a) whole figure and (b) expanded figure

2-MRC_100 を用いた場合、期待するような架橋体の強靭化が起こらなかった原因を調べるため、**2-MRC_100** と **2-RCP-5_100** の熱物性評価を行った。**2-MRC_100** と **2-RCP-5_100** の 2nd heating ならびに、25 ºC 付近から測定を開始した **2-MRC_100** の 1st heating の DSC チャートを示す（Figure 2-26）。**2-MRC_100** は、PVL の重合度が 25, 50 の架橋剤（Figure 2-6）とほぼ同じガラス転移点（約–50 ºC）と融点（約 50 ºC）を示した。一方で **2-RCP-5_100** の 2nd heating においては、これまで PBA をマトリックスとした架橋体では見られなかった融解ピーク（1.0 J/g）がわずかながら 40 °C 付近に見られた。ピーク位置から、これは架橋剤自身、つまり PVL に由来すると考えられる。さらに 1st heating では、同じ位置により顕著な融解ピーク（11 J/g）が観測された。**2-RCP-1** と **2-RCP-5_100** では、仕込みの架橋剤の物質量比は同じである一方で、**2-RCP-5_100** は **2-RCP-1_50** と比べ、約 1.5 倍にあたる 28 wt%の架橋剤が含まれている。つまり、PVL の重量分率が増したことで、架橋体中で PVL と PBA のミクロ相分離が起こり、PVL 単体に由来する熱的挙動が見られたと考えられる。また、1st heating でより大きな融解ピークが見られたが、これは DSC 測定前のサンプルをガラス転移点よりも高い室温で、長時間保管したためと考えられる。引張試験を行っているサンプルは、真空乾燥（80 ºC）後にある程度の時間室温で保管したものを使用しているため、**2-RCP-5_100** においては PVL の結晶ドメインが存在していると考えられる。

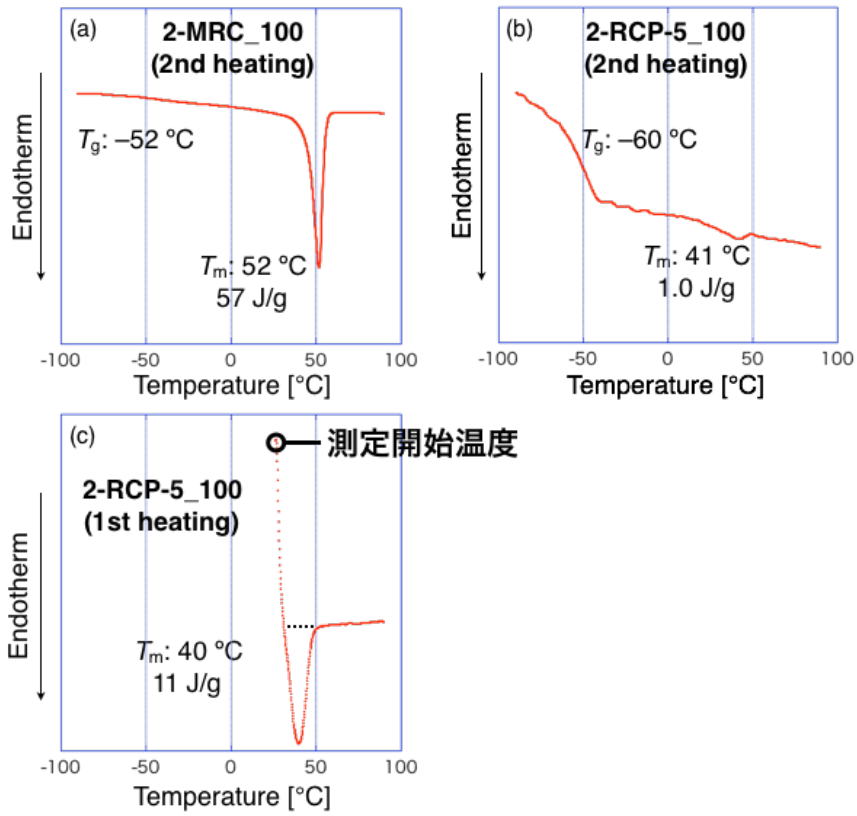


Figure 2-26. DSC charts of **2-MRC_100** and **2-RCP-5_100** (Heating rate: 10 ºC/min, under N_2, a, b: 2nd heating; c: 1st heating)

以上を踏まえ、本項の結果を次のように考察している。結晶化した軸成分は、輪成分の可動領域を制限すると考えられるため、引張試験において **2-RCP-5_100** は破断ひずみが小さく、**2-RCP-5_100** の靭性は **2-RCP-1** よりも低くなったと考えられる。一方で、膨潤度試験では **2-RCP-5_100** の膨潤度が 2000 wt%と最も大きいことが分かった（Table 2-7）。これは、架橋体を良溶媒で膨潤させることで、架橋体中に存在していた結晶が溶解し、軸成分の長さに応じた不均一性解消効果がはたらいたためと考えられる。

第 3 節　結論

本章では、(1) Rotaxane-from 法を用いた輪成分と軸成分にそれぞれラジカル重合性基であるメタクリレート基を 1 つずつ有し輪成分の可動領域の異なる構造明確な高分子[2]ロタキサン架橋剤(MRC)の合成と、(2)得られた架橋剤とビニルポリマーからなるロタキサン架橋高分子(RCP)の合成およびその物性について述べた。

第 1 項では、MRC の開始剤となる擬ロタキサンの原料となる輪成分と軸成分の合成について述べた。

第 2 項では、Rotaxane-form 法を用いることで、輪成分と軸成分にそれぞれ 1 つずつメタクリレート基を有し、軸成分の長さが異なるポリバレロラクトン（PVL）を有する MRC の合成について述べた。

第 3 項では、MRC との比較のため、主鎖の重合度が等しい PVL からなる高分子共有結合型架橋剤の合成について述べた。

第 4 項では、MRC を用いたビニルポリマーからなる輪成分の可動領域の異なる RCP の合成、ならびに共有結合架橋高分子（CCP）と比較した際の RCP の物性について述べた。RCP は CCP に比べ、可動な架橋点による架橋構造の不均一性解消効果により高膨潤性、強靭性を示すことを明らかにした。また、可動領域が大きい RCP ほど、より大きな膨潤度、強靭性を示すことを明らかにした。

第 5 項では、さらなる架橋体の強靭性の向上を期待し、PVL の重合度がより大きい MRC から CP を合成し、その物性について述べた。得られた RCP は、最も優れた膨潤性を有していた一方で、引張試験においてはより軸成分が短い MRC より得られた RCP よりも脆弱であることを明らかにした。これは MRC の重量分率が大きくなることで、MRC 中の PVL が結晶化し、輪成分の可動領域を制限したためと考えられる。

これらの結果、以下に示す結論が得られる。Rotaxane-from 法は、軸成分の長さの異なる構造明確な MRC の有力な合成法であることが分かり、またそれを用いることで架橋点におけるロタキサン構造が明確なビニルポリマーからなる RCP の合成が可能であった。得られた RCP は CCP に比べ、可動な架橋点による架橋構造の不均一性解消効果により高い膨潤度、強靭性を示すことが分かった。さらに、可動領域の大きな RCP の方が不均一性解消効果は大きく、膨潤度、破断エネルギーがより大きいことを明らかにした。一方で、MRC の重量分率が大きくなりすぎるとマトリックスポリマー中で PVL の結晶化が起きるため、ロタキサン架橋の効果が十分に発揮されないことも明らかにした。つまり、マトリックスポリマーとロタキサン架橋点の相分離や共有結合架橋が共存しない理想的な状況下において、RCP の伸張性は架橋点の可動領域において制御可能であり、可動領域が明確な MRC を用いることで、任意の伸張性を有する RCP の合成が期待される。

第 4 節　実験

1. ジオール **2-2** の合成 (No. 707)

catechol **2-1** (22 g, 0.20 mol), potassium carbonate (83 g, 0.60 mol)に DMF (0.40 L)を加え、さらに 2-[2-(2-chloroethoxy)ethoxy]ethanol (0.10 kg, 0.60 mmol)を加え、90 °C で 2 日撹拌した。反応溶液を減圧留去し、残渣に純水を加え、抽出（クロロホルム 100 mL x4)、洗浄（1M 程度の塩酸 x1, 重曹水 x1）を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / メタノール = 9/1 (v/v))で精製することにより **2-2** (62 g, 0.17 mol, 82%)の粗生成物を褐色オイルとして得た。

2-2 (brown oil): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 6.92 (*m*, 4H), 4.18 (*t*, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.88 (*t*, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.77–3.58 (*m*, 16H), 3.14 (*br*, 2H) ppm.

2. ジトシラート **2-3** の合成 (No. 708)

2-2 (17 g, 45 mmol), TEA (28 g, 0.27 mol)を DCM (80 mL)に溶解させ、氷浴下で *p*-toluenesulfonyl chloride (26 g, 0.14 mol)を加え、*N,N*-dimethyl-4-aminopyridine (DMAP) (90 mg, 0.73 mmol)の DCM 溶液（10 mL）を滴下し、室温で 12 時間撹拌した。^{1}H NMR により反応の進行を確認し、反応溶液を洗浄（重曹水 x2, brine x1)、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン= 1/1→2/1 (v/v))で精製することにより **2-3** (23 g, 34 mmol, 75%)を淡黄色オイルとして得た。

2-3 (light yellow oil): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.82 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.33 (*d*, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6.91 (*s*, 4H), 4.17–4.12 (*m*, 8H), 3.83–3.80 (*m*, 4H), 3.71–3.65 (*m*, 8H), 3.62–3.59 (*m*, 4H), 2.42 (*s*, 6H) ppm.

3. モノホルミルクラウンエーテル **2-4** の合成 (No. 766)

2-3 (18 g, 27 mmol), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (3.7 g, 27 mmol), cesium carbonate (17 g, 53 mmol)を乾燥 THF (0.89 L)に溶解させ、24 時間還流した。^{1}H NMR（9.82 ppm の出現）により反応の完了を確認し、減圧留去により溶媒を減らし、濾過後シリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル）で精製することにより **2-4** (6.0 g, 13 mmol, 47%)を白色固体として得た。

2-4 (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 9.82 (s, 1H), 7.43 (*d*, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.41 (*d*, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.37 (*d*, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.91–6.85 (*m*, 4H), 4.17–4.12 (*m*, 8H), 3.98–3.90 (*m*, 8H), 3.84–3.82 (*m*, 8H) ppm.

4. モノヒドロキシクラウンエーテル **2-5** の合成 (No. 771)

2-4 (6.0 g, 13 mmol)をメタノール (100 mL)に溶解させ、sodium borohydride (2.4 g, 64 mmol)を氷浴下でゆっくり加え、室温で一晩撹拌した。TLC（酢酸エチル, R_f: 0.2）より反応の完了を確認し、反応溶液を減圧留去し、残渣に純水を加え、抽出（クロロホルム x2）した。有機相を洗浄（重曹水 x1, 純水 x1)後、濃縮することにより **2-5** (5.8 g, 12 mmol, 95%)を白色固体として得た。

2-5 (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 6.93–6.82 (*m*, 7H), 4.59 (*d*, *J* = 5.9 Hz, 2H), 4.21–4.11 (*m*, 8H), 3.97–3.88 (*m*, 8H), 3.84–3.82 (*m*, 8H) ppm.

5. メタクリレート基を有するクラウンエーテル型輪成分 **2-6** の合成 (No. 845)

2-5 (4.3 g, 8.9 mmol)を脱水 DCM (50 mL)に溶解させ、氷浴下で 2-isocyanatoethyl methacrylate (2.3 g, 15 mmol)を加え、さらに dibutyltin dilaurate (DBTDL) (3 drops)を滴下し、室温で 6 時間撹拌した。^{1}H NMR（4.59→5.00 ppm）より反応の完了を確認し、混合溶媒（ヘキサン / エタノール = 9/1 (v/v), ca. 300 mL）に滴下し、析出した固体を濾取することにより **2-6** (5.4 g, 8.4 mmol, 95%)を白色固体として得た。

2-6 (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298K, $CDCl_3$) δ 6.92–6.81 (7H, aromatic), 6.10 (*s*, 1H), 5.58 (*s*, 1H), 5.00 (*s*, 2H), 4.23 (*dt*, *J* = 5.3 Hz, 2H), 4.18–4.12 (*m*, 8H), 3.94–3.90 (*m*, 8H), 3.85–3.81 (*m*, 8H), 3.54–3.48 (*d*, 2H), 1.93 (*s*, 3H) ppm.

6. メチルエステル塩酸塩 **2-8** の合成 (No. 519)

12-aminododecanoic acid **2-7** (40 g, 0.19 mol)をメタノール (0.50 L)に溶解させ、濃塩酸 (62 mL, 0.74 mol)を滴下し、室温で一晩撹拌した。反応溶液を減圧留去し、ジエチルエーテルに滴下することで固体を析出させ、濾取、乾燥することにより **2-8** (quant.)を白色固体として得た。

2-8 (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.24 (*br*, 3H), 3.67 (*s*, 3H), 3.05–2.92 (*m*, 2H), 2.35–2.25 (*m*, 2H), 1.81–1.72 (*m,* 2H), 1.43–1.21 (*m*, 16H) ppm.

7. 酸塩化物 **2-10** の合成 (No. 520, 521)

3,5-dimethylbenzoic acid **2-9** (20 g, 0.13 mol)をクロロホルム (0.10 L)に溶解させ、氷浴下で oxalyl dichloride (23 mL, 0.27 mol)を滴下し、さらに触媒として DMF (1 drop)を加え、室温で 3 時間撹拌した。反応溶液を減圧留去することにより **2-10** (quant.)を黄色オイルとして得た。

8. メチルエステル **2-11** の合成 (No. 522)

2-10（上記の粗生成物を全量用いた）、TEA (40 g, 0.40 mol)を脱水 THF (0.30 L)に溶解させ、**2-8** (34 g, 0.13 mol)の脱水 THF 溶液 (0.40 L)をゆっくりと滴下し、19 時間還流させた。反応溶液を濾過後、反応溶液を減圧留去し、残渣をクロロホルムに溶解させ、洗浄（重曹水 x2）した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 1/3 (v/v))で精製することにより **2-11** (38 g, 65 mmol, 78%)の粗生成物を白色固体として得た。

2-11 (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.35 (*s*, 2H), 7.12 (*s*, 1H), 6.05 (*br*, 1H), 3.66 (*s*, 3H), 3.46–3.39 (*m*, 2H), 2.35 (*s*, 3H), 2.30 (*t*, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.67–1.21 (*m*, 18H) ppm.

9. 軸成分前駆体 **2-12** の合成 (No. 523)

lithium aluminium hydride (6.5 g, 0.17 mol)に脱水 THF (0.53 L)を加え、氷浴下で **2-11** (18 g, 50 mmol)の脱水 THF 溶液 (20 mL)を滴下し、12 時間還流させた。飽和硫酸ナトリウム水溶液を用いて反応を停止し、濾過後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル）で精製することにより **2-12** (17 g, 52 mmol, quant.)を白色固体として得た。

2-12 (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 6.93 (*s*, 2H), 6.89 (*s*, 1H), 3.71 (*s*, 2H), 3.64 (*t*, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.62 (*t*, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.29 (*s*, 6H), 2.21–2.08 (*m*, 2H), 1.63–1.19 (*m*, 20H) ppm.

11. 高分子[2]ロタキサン **2-16_25**, **2-16_50** の合成 (No. 824, 825)

軸成分 **2-14** (0.15 g, 0.32 mmol), 輪成分 **2-6** (0.21 g, 0.34 mmol)に脱水 DCM (**2-16_25**: 7.0 mL, **2-16_50**: 6.0 mL)を加え、超音波照射することで **2-15** を得た。続いて VL (**2-16_25**: 0.81 g, 8.1 mmol, **2-16_50**: 1.6 g, 16 mmol), DPP (88 mg, 0.35 mmol)の順で加え、室温で 1 時間撹拌し重合させた。重合後、3,5-dimethyphenyl isocyanate (0.24 g, 1.6 mmol)を加え, さらに室温で 2 時間以上撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液をそのまま混合溶媒 (ヘキサン / エタノール = 9/1)に滴下し、デカンテーションすることにより **2-16** の粗生成物を得た。

2-16_25 (colorless oil), **2-16_50** (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.18–6.62 (*m*, 13H), 6.13 (*s*, 1H), 5.57 (*s*, 1H), 5.00 (*s*, 2H), 4.54–4.44 (*m*, 2H), 4.31–4.14 (*m*, 10H), 4.14–3.96 (*m*, polymeric), 3.94–3.72 (*m*, 8H), 3.70–3.55 (*m*, 6H), 3.54–3.36 (*m*, 4H), 3.08 (*br*, 2H), 2.44–2.21 (*m*, polymeric), 2.29 (*s*, 6H), 2.19 (*s*, 6H), 1.92 (*s*, 3H), 1.80–1.47 (*m*, polymeric), 1.36–0.84 (*m*, 20H) ppm.

12. 高分子[2]ロタキサン架橋剤 **2-MRC_25**, **2-MRC_50** の合成 (No. 824, 825)

2-16_25 (**2-16_50**)（上記の粗生成物を全量用いた）、TEA (1.6 g, 16 mmol), 2-isocyanatoethyl methacrylate (1.3 g, 8.1 mmol)を脱水 THF (3.2 mL)に溶解させ、30 °C で 24 時間撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を純水に滴下した。析出した沈殿を DCM に溶解させ、洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM / 酢酸エチル = 1/1→2/1 (v/v))、分取 SEC（クロロホルム）で精製することにより、高分子[2]ロタキサン架橋剤（**2-MRC_25**: 0.56 g, 46%, **2-MRC_50**: 1.2 g, 61%）を白色固体として得た。

2-MRC_25 (**2-MRC_50**) (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.14–6.55 (*m*, 13H), 6.13 (*s*, 1H), 5.99 (*s*, 1H), 5.57 (*s*, 1H), 5.51 (*s*, 1H), 5.00 (*s*, 2H), 4.38 (*s*, 2H), 4.31–4.14 (*m*, 10H), 4.14–3.96 (*m*, polymeric), 3.94–3.78 (*m*, 8H), 3.70–3.55 (*m*, 2H), 3.64–3.47 (*m*, 8H), 3.30–3.21 (*t*, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.28 (*s*, 6H), 2.44–2.21 (*m*, polymeric), 2.06 (*s*, 6H), 1.92 (*s*, 3H), 1.87 (*s*, 3H), 1.80–1.47 (*m*, polymeric), 1.37–1.18 (*m*, 20H) ppm.

13. 共有結合型高分子架橋剤 **2-MCC_25** の合成 (No. 338)

1,4-benzenedimethanol **2-17** (30 mg, 0.22 mmol), DPP (0.12 g, 0.47 mmol)に脱水 DCM (5.0 mL)を加え、さらに VL (0.54 g, 5.4 mmol)を加え、室温で 1 時間撹拌した。重合後、2-isocyanatoethyl methacrylate (0.67 g, 4.3 mmol)を加え、更に室温で 10 時間撹拌することで末端修飾を行った。MALDI-TOF-MS より末端修飾の完了を確認し、反応溶液をそのまま混合溶媒 (ヘキサン / エタノール = 9/1) に滴下した。析出した沈殿をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル）で精製することにより **2-MCC_25** (0.46 g, 88%)を白色固体として得た。

2-MCC_25 (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.35 (*s*, 4H), 6.13 (*s*, 2H), 5.60 (*s*, 2H), 5.12 (*s*, 4H), 4.22 (*t*, *J* = 5.2 Hz, 4H), 4.14–4.00 (*m*, polymeric), 3.55–3.45 (*m*, 4H), 2.43–2.27 (*m*, polymeric), 1.95 (*s*, 6H), 1.78–1.57 (*m*, polymeric) ppm.

14. 共有結合型高分子架橋剤 **2-MCC_50** の合成 (No. 513)

1,4-benzenedimethanol **2-17** (45 mg, 0.32 mmol), VL (1.9 g, 19 mmol)を脱水 DCM (7.5 mL)に溶解させ、DPP (0.18 g, 0.71 mmol)を加え、室温で 1 時間撹拌した。重合後、2-isocyanatoethyl methacrylate (0.24 g, 1.5 mmol)を加え、更に室温で 4 時間撹拌することで末端修飾を行った。MALDI-TOF-MS より末端修飾の完了を確認し、反応溶液をそのまま混合溶媒 (ヘキサン / エタノール = 9/1)に滴下した。析出した沈殿を DCM に溶解させ再沈殿 (ヘキサン / エタノール = 9/1)を 2 回行うことにより **2-MCC_50** (3.5 g (2 batches), 98%)を白色固体として得た。

2-MCC_50 (white solid): ^{1}H NMR (**2-MCC_25** に同じ)

15. 高分子[2]ロタキサン **2-16_100** の合成 (No. 347)

軸成分 **2-14** (0.15 g, 0.32 mmol), 輪成分 **2-6** (0.22 g, 0.35 mmol)に脱水 DCM (7.5 mL)を加え、超音波照射することで **2-15** を得た。続いて VL (3.2 g, 32 mmol), DPP (88 mg, 0.35 mmol)の順で加え、室温で 1 時間撹拌し重合させた。重合後、3,5-dimethyphenyl isocyanate (0.24 g, 1.6 mmol)を加え，さらに室温で 2 時間以上撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液をそのまま混合溶媒 (ヘキサン / エタノール = 9/1)に滴下し、デカンテーションすることにより **2-16_100** の粗生成物を得た。

2-16_100 (white solid): ^{1}H NMR (**2-16_25**, **2-16_50** に同じ)

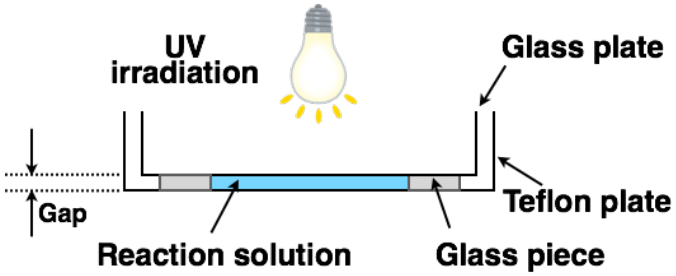
16. 高分子[2]ロタキサン架橋剤 **2-MRC_100** の合成 (No. 348)

2-16_100 (上記の粗生成物を全量用いた), TEA (0.81 g, 8.1 mmol), 2-isocyanatoethyl methacrylate (2.5 g, 16 mmol)を脱水 THF (6.0 mL)に溶解させ、30 °C で 24 時間撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、THF (11 mL)を加えたのち混合溶媒 (ヘキサン / エタノール = 9/1)に滴下した。析出した沈殿をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル）、分取 SEC（クロロホルム）で精製することにより、高分子[2]ロタキサン架橋剤 **2-MRC_100** (2.9 g, 89%)を白色固体として得た。

2-MRC_100 (white solid): ^{1}H NMR (**2-MRC_100** に同じ)

17. 架橋高分子の合成（一般条件）

10 mL ナスフラスコにビニルモノマー (20 mmol), 架橋剤 (0.10 mmol), DMF (0.25 mL)を加え、超音波照射を用い相溶させたのち、さらに IRGACURE® 500 (60 mg)を加えた。続いて凍結脱気を 3 回行い、溶液をテフロンシャーレに乗せ、テフロンシャーレとの隙間が 1.0 mm になるように上からガラスシャーレを被せた（下図を参照）。その状態で UV を 5 分間照射し、暗所で 12 時間以上静置した。得られた架橋体を DCM、メタノールで交互に 3 時間以上、2 回ずつ浸漬させることで、未反応のモノマー等を除き、自然乾燥の後に、真空オーブン（80 ºC）で一晩乾燥することにより、フィルム状の架橋高分子を得た。



※**2-MRC_100** の BA に対する相溶性が悪かったため、DMF を 0.50 mL 用いた。

18. PBA, PEHA の合成

上記の架橋高分子の合成条件で、架橋剤を加えずに合成した。精製は分取 SEC（クロロホルム）により行った。

19. 重量膨潤度測定

真空オーブンにより乾燥させたサンプルをおよそ 3 mm 四方に切断し、乾燥重量を測定した。5 mL のサンプル瓶にフィルム片と溶媒を入れ、1 日以上放置浸漬させた。フィルム片を取り出し重量を測定し、再び 12 時間程度浸漬させることを繰り返し、3 回測定しその平均値を膨潤重量とした。重量膨潤度は次式より算出した。

$$重量膨潤度\ [\mathrm{wt\%}] = \frac{膨潤重量 - 乾燥重量}{乾燥重量} \times 100$$

20. 引張試験

試験片の調製はフィルム状の架橋高分子を型（No. 7, KOBUNSHI KEIKI CO., LTD.）を用い、ダンベル形（JIS 7 号、ISO 37-4、縦 12 mm, 幅 2 mm）に打ち抜いて行った。測定は室温が 25 ±1 ºC、引張速度は 10 mm/min で行った。すべてのサンプルは 3 つ以上の試験片で測定を行い、最も平均的と考えられるものを CP の物性値ならびに応力ひずみ曲線として記した。

なお本章の内容の一部は、J. Sawada, D. Aoki, S. Uchida, H. Otsuka, T. Takata, "*Synthesis of Vinylic Macromolecular Rotaxane Cross-Linkers Endowing Network Polymers with Toughness*", *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 598–601.に掲載されている。

参考文献

1) K. Kato, Y. Okabe, Y. Okazumi, K. Ito, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16180–16183.
2) L. Jiang, C. Liu, K. Mayumi, K. Kato, H. Yokoyama, K. Ito, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5013–5019.
3) K. Kato, A. Hori, K. Ito, *Polymer* **2018**, *147*, 67–73.
4) A. Harada, *Supramolecular Polymer Chemistry*, Wiley-VCH, **2012**, 331–346.
5) M. Ogawa, A. Kawasaki, Y. Koyama, T. Takata, *Polym. J.* **2011**, *43*, 909–915.
6) K. Iijima, D. Aoki, H. Otsuka, T. Takata, *Polymer* **2017**, *128*, 392–396.
7) D. Aoki, S. Uchida, K. Nakazono, Y. Koyama, T. Takata, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 461–465.
8) K. Iijima, Y. Kohsaka, Y. Koyama, K. Nakazono, S. Uchida, S. Asai, T. Takata, *Polym. J.* **2014**, *46*, 67–72.
9) J. Yang, Q. B. Li, Y. Li, L. Jia, Q. Fang, A. Cao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2045–2058.
10) Z. Chen, D. Aoki, S. Uchida, H. Marubayashi, S. Nojima, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2778–2781.

第 3 章　ロタキサン架橋点における輪成分の可動性が架橋高分子の物性に与える効果

第 1 節　緒言

第 2 章では、輪成分と軸成分にメタクリレート基を 1 つずつ有する高分子[2]ロタキサン架橋剤（MRC）を用いることで、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域が明確なロタキサン架橋高分子（RCP）を合成できることを明らかにした。また、マトリックスポリマーと MRC 由来のポリマーの相分離が見られない範囲では、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域が大きいほど、不均一性解消効果が大きく、高い膨潤性、強靭性を示すことも明らかにした。本章では、RCP の物性を決めると考えられる因子のうち、架橋点における輪成分の「可動性」に注目し議論する。

そこでまずは、RCP ではなくロタキサンの輪成分の運動を評価した例について述べる。ロタキサンにおける輪成分の軸成分に沿った並進運動は、1991 年にはじめて報告されている。Stoddart らは、π 電子不足な cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)($CBPQT^{4+}$) を輪成分、π 電子リッチな 2 つのベンゼン環を輪成分との相互作用部位（以下、「ステーション」）とする[2]ロタキサンを合成し、重アセトン中で温度可変 ^{1}H NMR を測定することで、輪成分のステーション間での素早い並進運動を観測している (Figure B-1)[1)]。

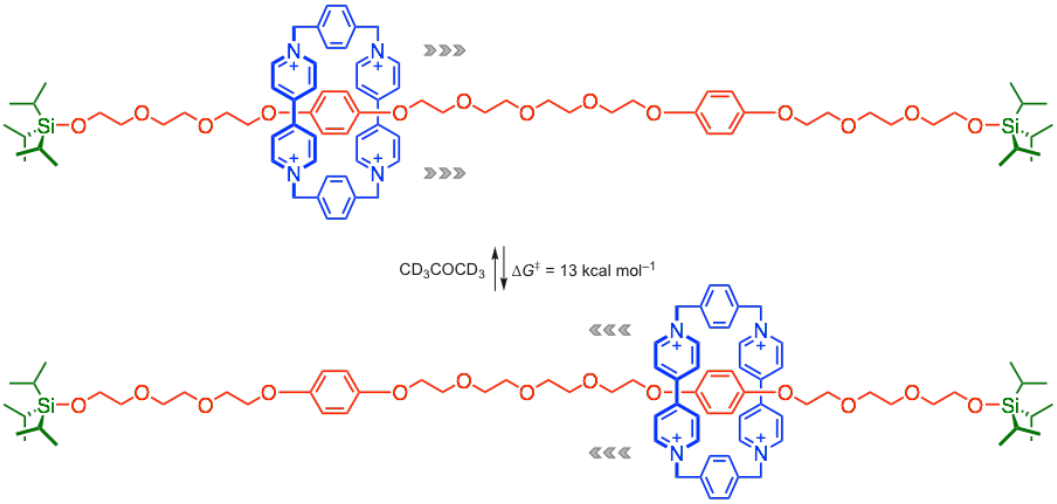
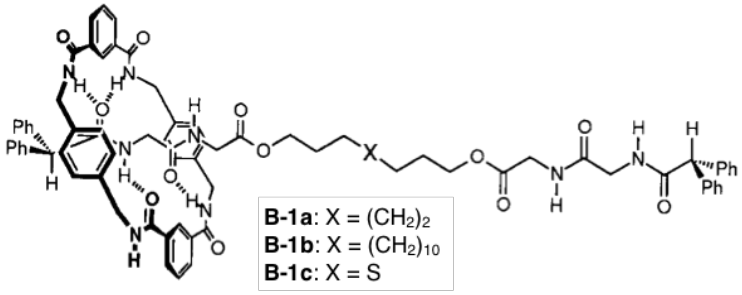


Figure B-1. Shuttling behavior of [2]rotaxane

Leigh らは、グリシンステーション間のアルキル鎖の長さが異なるロタキサン（**B-1a–c**）におけるステーション間の輪成分の並進速度を温度可変 ^{1}H NMR から算出し、その速度がステーション間の距離に依存していることを明らかにしている（Figure B-2）[2)]。



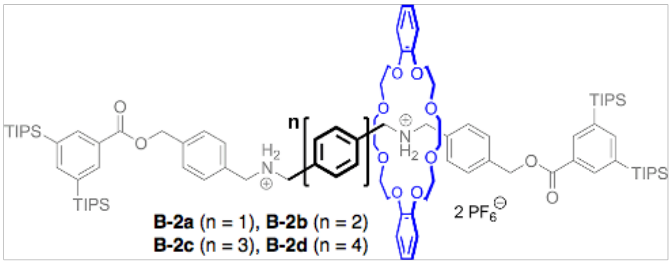
	Frequency [S⁻¹]	ΔG‡ [kcal mol⁻¹]
B-1a	37,000	11.2 ± 0.3
B-1b	5,200	12.4 ± 0.3
B-1c	62,000	10.9 ± 0.3

at 298 K, in $CDCl_3$

Figure B-2. Chemical structures of rotaxanes with different axle length and shuttling speeds.

Reproduced with permission from ref 2. Copyright 2000 Wiley-VCH.

また Hirose らは、電子リッチなクラウンエーテルに対し電子不足な 2 つの 2 級アンモニウム塩をステーションとし、そのステーション間を、長さの異なる剛直なオリゴフェニレン鎖のスペーサーで連結した種々の[2]ロタキサン **B-2a–d** を合成している。これらのロタキサンを用い、スペーサー長と並進速度の関係について評価したところ、スペーサー長が 6.9 (n = 1)から 19.6 (n = 4) Å と大きく異なるにも関わらず、重 DMSO や重 DMF 中では並進運動の活性化エネルギーや速度はほぼ一定であることを明らかにしている（Figure B-3）[3]。



	$\Delta G^{\ddagger}_{303\,K}$ [kcal mol^{-1}]	$\Delta G^{\ddagger}_{353\,K}$ [kcal mol^{-1}]	$\Delta G^{\ddagger}_{393\,K}$ [kcal mol^{-1}]
B-2a	16.0	17.8	19.1
B-2b	15.8	17.4	18.7
B-2c	16.0	17.6	18.8
B-2d	16.0	17.6	18.9

in DMSO-d_6

Figure B-3. Chemical structures of rotaxanes with different axle length and shuttling energies. Reproduced with permission from ref 3. Copyright 2014 American Chemical Society.

これらの結果は、ロタキサンにおける輪成分の並進速度すなわち可動性は、軸成分がアルキル鎖のような比較的柔軟な構造ではその長さに依存する一方で、オリゴフェニレンのような剛直な構造ではその長さに依存しないことを示唆している。

同じく Hirose らは、環サイズが可変な輪成分を用いた[2]ロタキサンを合成し、ステーション間での並進速度を求めたところ、環サイズが大きいときには並進速度が大きく、環サイズが小さいときには並進速度が小さいことも明らかにしている [4]。

さらに、近年の原子間力顕微鏡（AFM）技術の発展により、ロタキサン 1 分子におけるコンポーネントの可動性の評価も行えるようになってきている。Stoddart らは、電子リッチな tetrathiafulvalene (TTF)と 1,5-dioxynaphthalene (DNP)をステーション部位とする軸成分とし、$CBPQT^{4+}$を輪成分とする[2]ロタキサン（Figure B-4a）を合成し、AFM による可動性の評価を行っている。このロタキサンにおいて、輪成分は TTF 部位に局在（**B-3a**）しているが、TTF 部位が酸化されると輪成分との強い静電反発が生じ、輪成分は DNP 部位へ局在（**B-3b**）することが知られている。このロタキサンの DNP 側の軸末端を SiO_2 基板上に、輪成分を AFM のプローブに固定し、基盤とプローブの距離を変化させながらプローブにかかる力を測定したところ、**B-3b** では TTF が完全に酸化されていないことに起因する **B-3a** (**U**)と同様な力学的応答（**O1**）に加え、輪成分と酸化された TTF 部位の静電反発に由来する力学的応答（**O2**）が検出されている（Figure B-4b）[5]。

上記の例は、立体的な嵩高さだけでなく、静電的な相互作用による反発力によっても、輪成分の可動性を制御できることを明らかにしている。

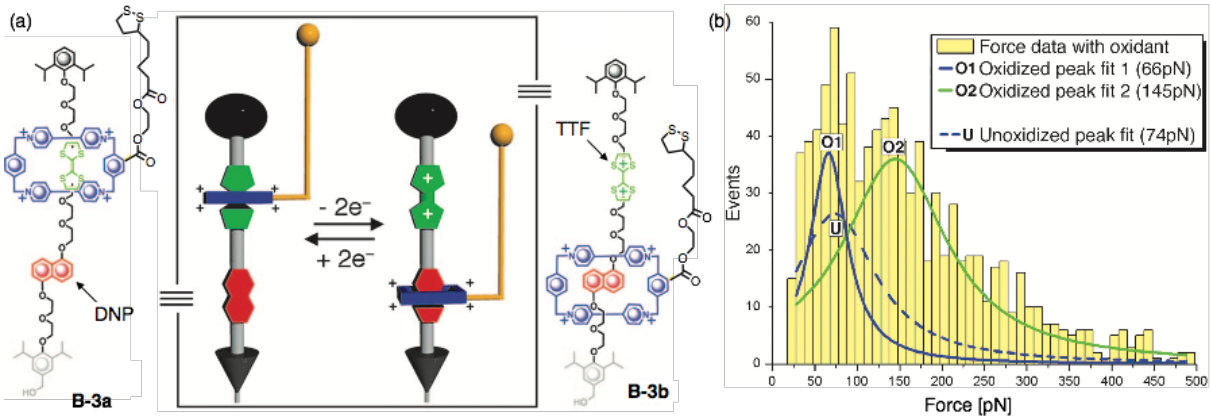


Figure B-4. (a) Chemical structures of rotaxane. (b) Force probe data of **B-3a** and **B-3b**. Adapted with permission from ref 5. Copyright 2006 National Academy of Sciences.

ここまでは、ロタキサン分子そのものにおける可動性の評価であったが、RCP の輪成分の可動性とその力学挙動について検討した例もある。Ito らは、α-cyclodextrin (CD)および γ-CD からなるポリロタキサンからそれぞれ環動ゲルを合成し、その緩和挙動を評価している。より空孔の大きな γ-CD からなる環動ゲルでは、軸成分である poly(ethylene glycol) (PEG)と γ-CD の隙間に溶媒である DMSO が取り込まれることで摩擦力が生じるため、輪成分の可動性が低下し、緩和時間が α-CD からなる環動ゲルよりも長いことを明らかにしている [6]。

環動ゲルの例では、輪成分の可動性を制御することで、RCP の力学物性も制御可能であることを示唆している。そこで輪成分の可動性が異なる構造明確な MRC を合成して RCP を得ることで、輪成分の可動性が RCP の力学物性に与える影響を精査できると考えられる。

MRC における輪成分の可動性は、Stoddart らの例のように静電反発を用いるよりも、Hirose らの例のように輪成分の環サイズと軸成分の太さを変化させる方が、容易であると考えられる。第 2 章でも用いた Rotaxane-from 法の鍵は、弱酸である diphenyl phosphate (DDP)存在下で開始剤が擬ロタキサン構造を保つことができる点である。Kakuchi らは、DPP を触媒とし水酸基末端を開始点とする開環重合反応を、前章で用いた δ-valerolactone (VL)のような環状ラクトンだけでなく、1,3-dioxan-2-one のような六員環環状カーボネートにも適用できることを明らかにしている [7]。また、Endo らは六員環環状カーボネートの 5 位にジメチル基やジエチル基が導入された環状カーボネートの合成を報告している [8]。これらの嵩高さの異なる置換基を有するモノマーを Rotaxane-from 法に適用することで、軸成分の太さが異なる MRC が合成可能であると考えられる。

これらの背景、戦略を踏まえて本章では、まず軸成分の嵩高さが異なる MRC を開発する。得られる MRC をビニルモノマーと共重合することで RCP を合成し、それらの物性を比較することで、ロタキサン架橋点における輪成分の可動性が RCP の物性に与える影響を明らかにする。

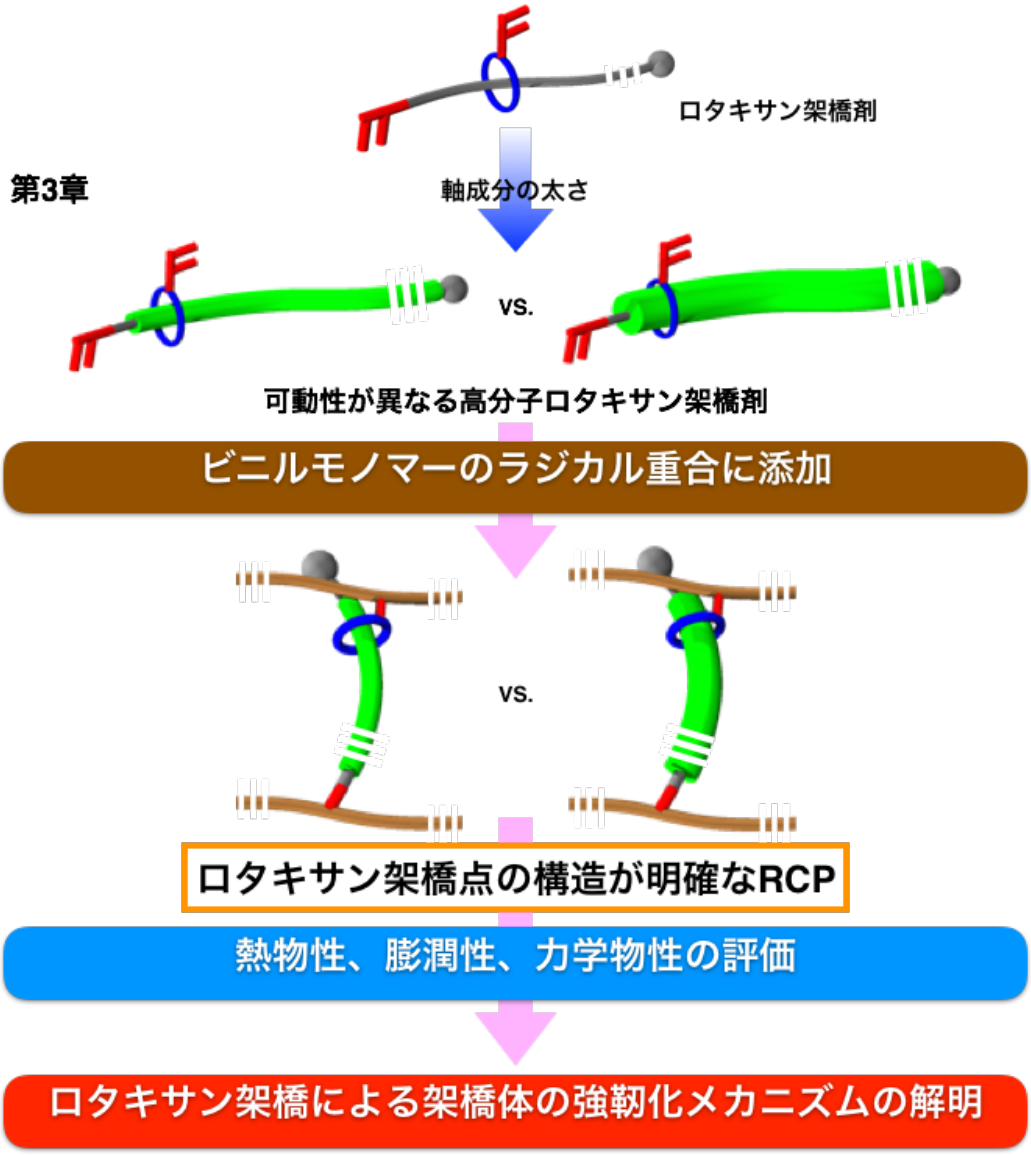


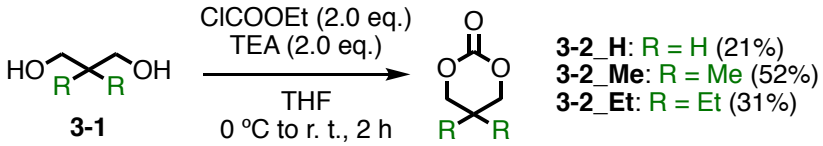
Figure 3-1. Outline of Chapter 3

第 2 節　結果と考察

第 1 項　嵩高さの異なる置換基を有する六員環環状カーボネートの合成

はじめに軸成分の嵩高さの異なる MRC を合成するため、嵩高さの異なる置換基が導入された六員環環状カーボネートモノマーの合成を行った。既報 [8]に従い、種々の置換基を有する 1,3-propanediol **3-1** を ethyl chloroformate により分子内環化を行うことで、5 位の置換基の嵩高さの異なる六員環環状カーボネート **3-2** を合成した（Scheme 3-1）。**3-2** の末尾は 5 位の置換基を表す。各化合物の構造は ^{1}H NMR で確認した。

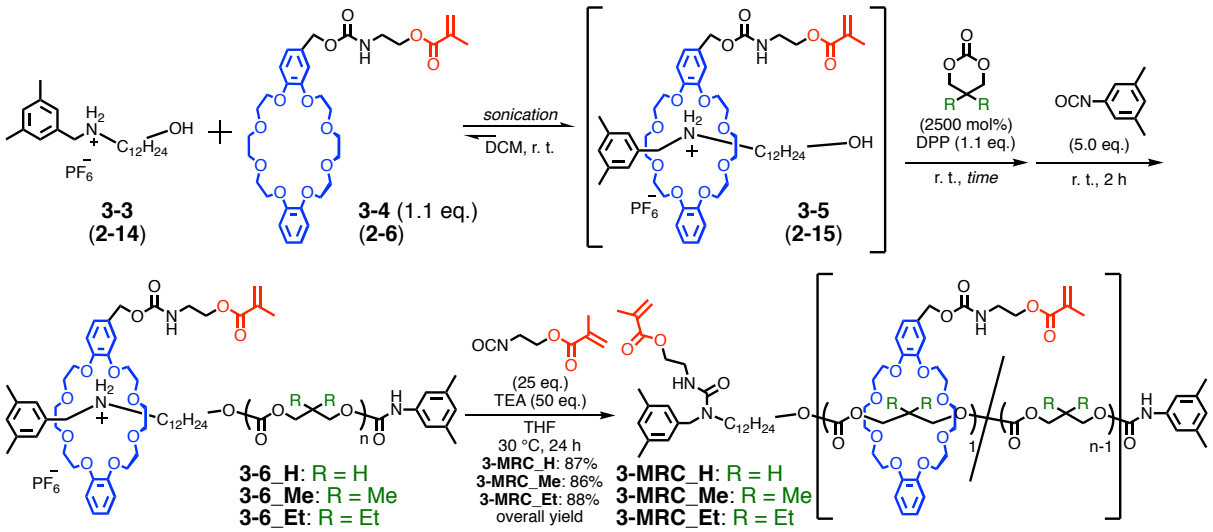
Scheme 3-1. Synthesis of 6-members cyclic carbonates **3-2**



第 2 項　軸成分の太さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤の合成

前章で合成した輪成分 **2-6** (**3-4**)と軸成分 **2-14** (**3-3**)ならびに前項で合成した **3-2** を用い、Rotaxane-from 法により軸成分上の置換基の嵩高さすなわち軸成分の太さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤 **3-MRC** をそれぞれ合成した（Scheme 3-2）。

Scheme 3-2. Synthesis of macromolecular [2]rotaxane cross-linkers **3-MRC**



リビング開環重合は導入された置換基が嵩高いモノマーほどその速度が小さく、^{1}H NMR より算出したモノマー消費率が 90%を超えるまで **3-2_H** では 16 時間、**3-2_Me** では 30 時間、**3-2_Et** では 35 時間を要した。重合後の水酸基末端に嵩高い置換基を有するイソシアネートを反応させ、さらに 2 級アンモニウム塩部位を 2-isocyanatoethyl methacrylate と反応させることで、輪成分と軸成分にそれぞれメタクリレート基を 1 つずつ有し、軸成分の太さが異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤 **3-MRC** を得た。**3-MRC** の末尾は軸成分上の置換基を示す。**3-MRC** の ^{1}H NMR ならびに MALDI-TOF-MS を Figure 3-2, 3-3 に示す。

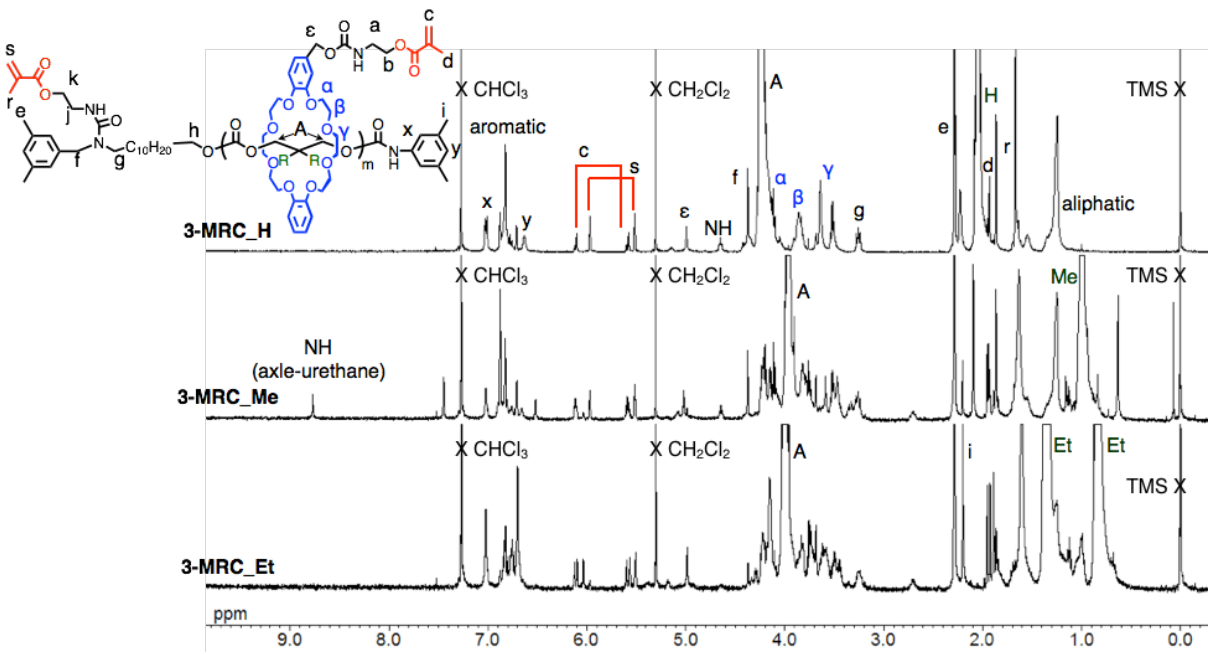


Figure 3-2. ^{1}H NMR spectra of **3-MRC** (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

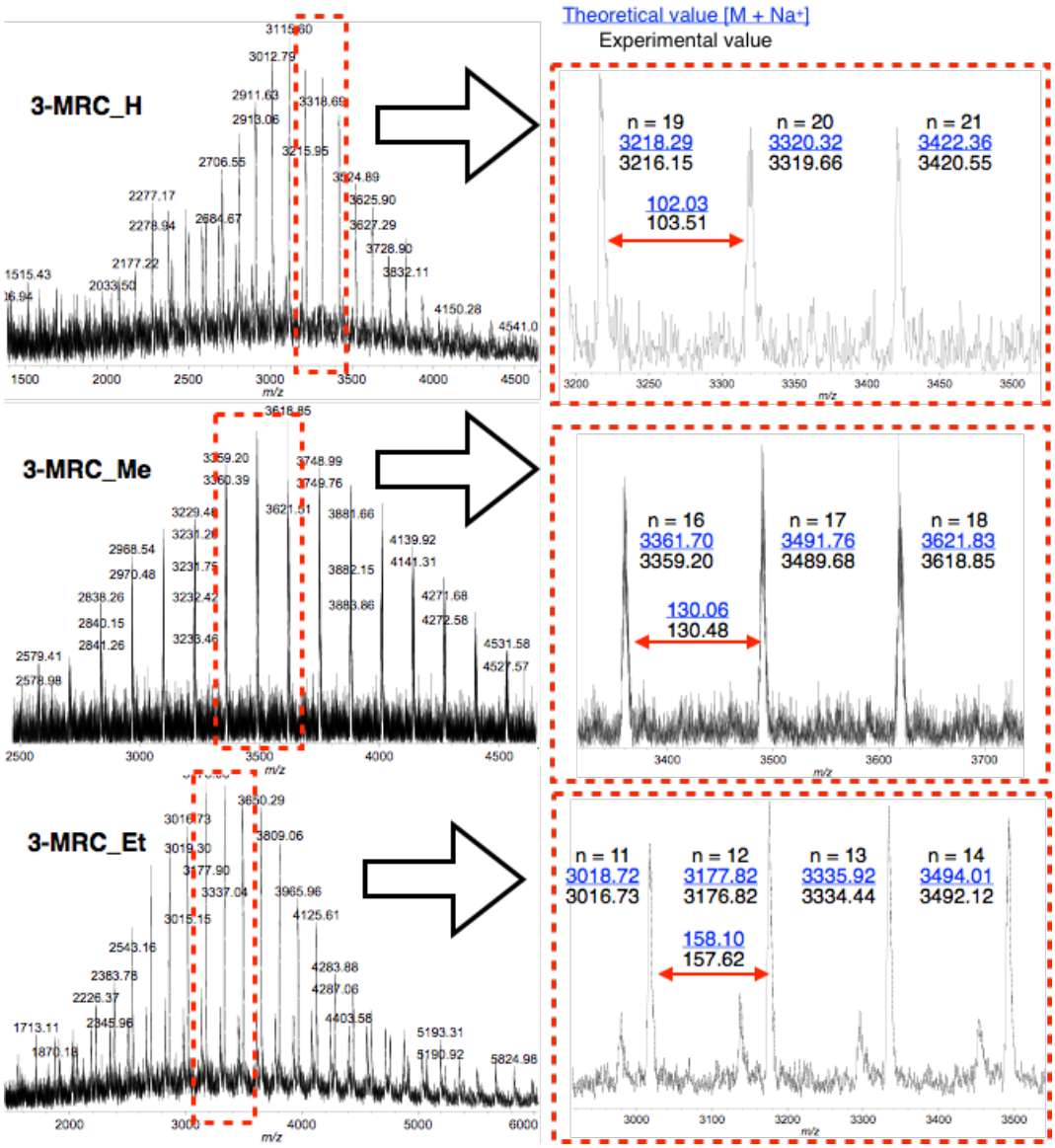


Figure 3-3. MALDI-TOF-MS of **3-MRC** (Matrix: dithranol, Mode: reflectron)

Figure 3-2 の ^{1}H NMR より、6.2–5.5 ppm にかけてメタクリレート基のエキソメチレン水素に由来する 4 つのピーク（c, r）が確認されたことと、Figure 3-3 の MALDI-TOF-MS の理論分子量と実測値が一致したことから、**3-MRC** の合成をそれぞれ確認した。

得られた **3-MRC** の構造情報を Table 3-1 にまとめる。SEC から算出した分子量分布は比較的狭く、^{1}H NMR より算出した重合度は仕込み比とよく一致しており、収率も良好な値を示した。

Table 3-1. Characterizations of **3-MRC**

Cross-linker	Yield [%]	$M_{n\ SEC}$ [a] [kDa]	M_w/M_n [a]	DP_n [b]	$M_{n\ NMR}$ [b] [kDa]
3-MRC_H	87	5.1	1.1	25	3.8
3-MRC_Me	86	4.8	1.1	25	4.2
3-MRC_Et	88	4.2	1.2	25	5.2

[a] Determined by SEC with RI detector on the basis of polystyrene standards. [b] Determined by ^{1}H NMR.

次に得られた **3-MRC** の DSC 測定の結果を Figure 3-4 に示す。これより、各ポリカーボネート由来のガラス転移点（–19 °C, –5.4 °C, –7.0 °C）をそれぞれ観測した。

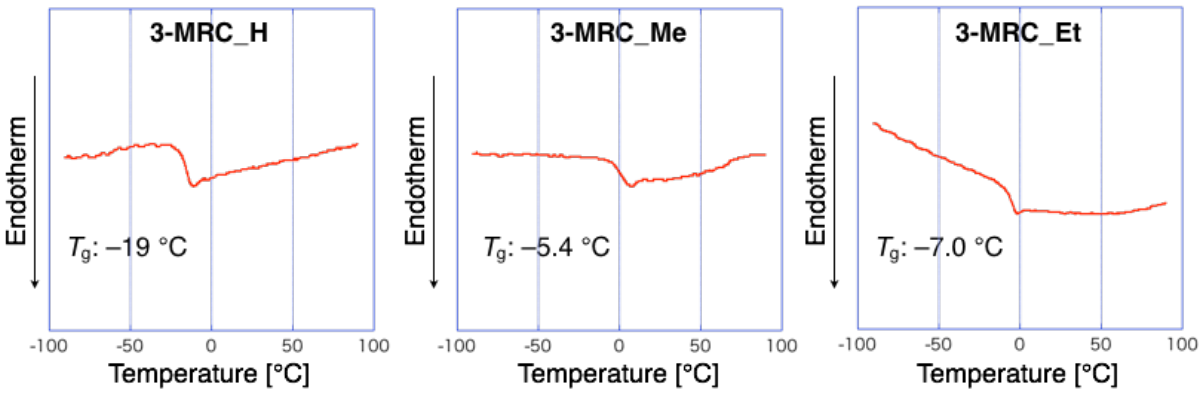


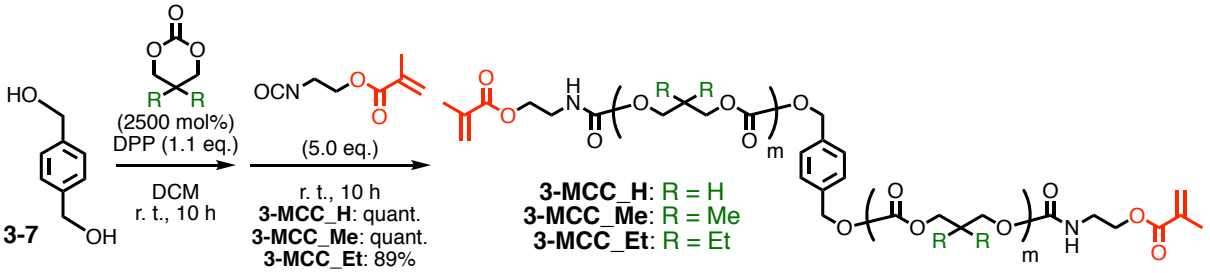
Figure 3-4. DSC charts of **3-MRC** (Heating rate: 10 °C/min, 2nd heating, under N_2)

第 3 項　高分子共有結合型架橋剤の合成

前項では MRC の合成について述べた。本項では、前章と同様にそのロタキサン架橋剤の比較となる、主鎖が同じ重合度のポリカーボネートからなる高分子共有結合型架橋剤（MCC）の合成について述べる。

Scheme 3-3 に従い **3-MCC** を合成した。**3-MRC** の合成と同じく DPP を触媒とし、1,4-benzenedimethanol **3-7** を開始剤に用いた **3-2** のリビング開環重合をそれぞれ行い、重合後の水酸基末端に 2-isocyanatoethyl methacrylate を反応させることで、**3-MCC** を合成した。^{1}H NMR ならびに MALDI-TOF-MS を Figure 3-5, 3-6 に示す。

Scheme 3-3. Synthesis of macromolecular covalent cross-linkers **3-MCC**



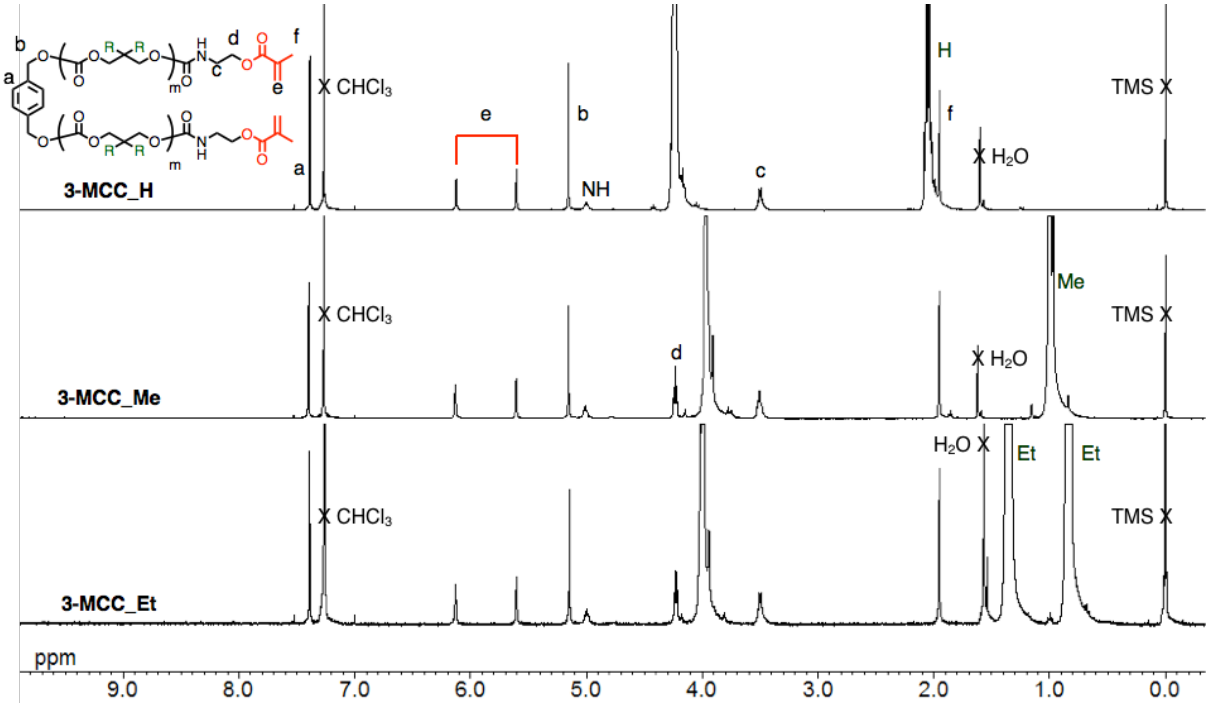


Figure 3-5. ^{1}H NMR spectra of **3-MCC** (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

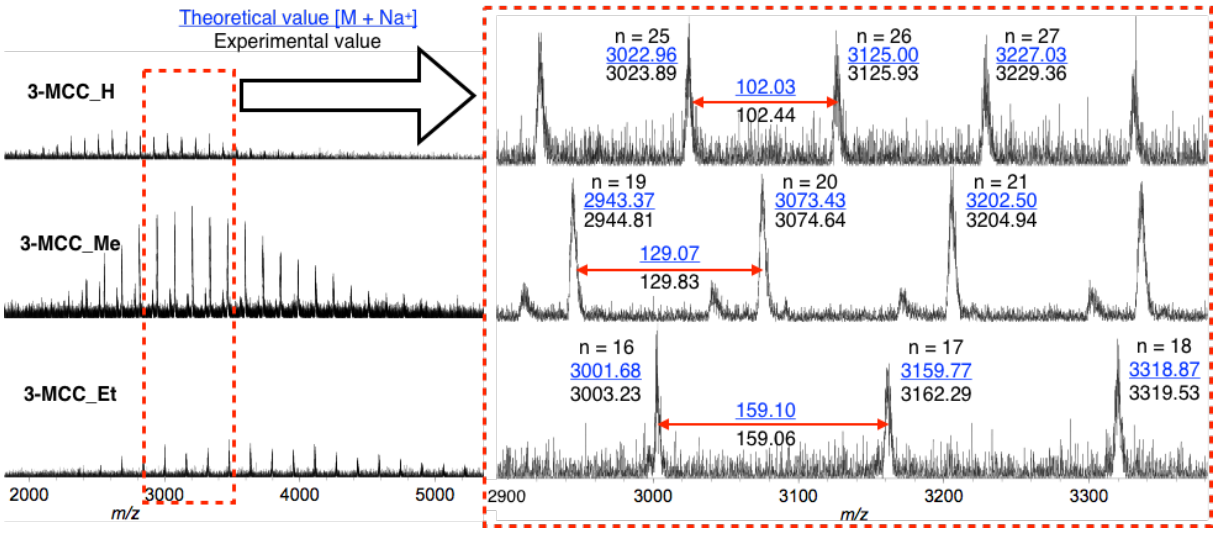


Figure 3-6. MALDI-TOF-MS of **3-MCC** (Matrix: dithranol, Mode: reflectron)

Figure 3-5 の ^{1}H NMR より、すべてのピークが明確に帰属できること、Figure 3-6 の MALDI-TOF-MS の理論分子量と実測値が一致したことから、目的の化合物であることを確認した。

得られた **3-MCC** の構造情報を Table 3-2 にまとめる。**3-MRC** と同様 ^{1}H NMR より算出した重合度は仕込み比とよく一致し、高収率で得られた。

Table 3-2. Characterizations of **3-MCC**

Cross-linker	Yield [%]	$M_{n\ GPC}$ [a] [kDa]	M_w/M_n [a]	DP_n [b]	$M_{n\ NMR}$ [b] [kDa]
3-MCC_H	quant.	7.7	1.1	26	3.1
3-MCC_Me	quant.	7.2	1.1	25	3.6
3-MCC_Et	89	7.1	1.1	24	4.2

[a] Determined by SEC with RI detector on the basis of polystyrene standards. [b] Determined by ^{1}H NMR.

次に得られた **3-MCC** の DSC 測定の結果を Figure 3-7 に示す。これより、**3-MRC** 同様のポリカーボネート由来のガラス転移点（–19 °C, –5.0 °C, –12 °C）を観測した。

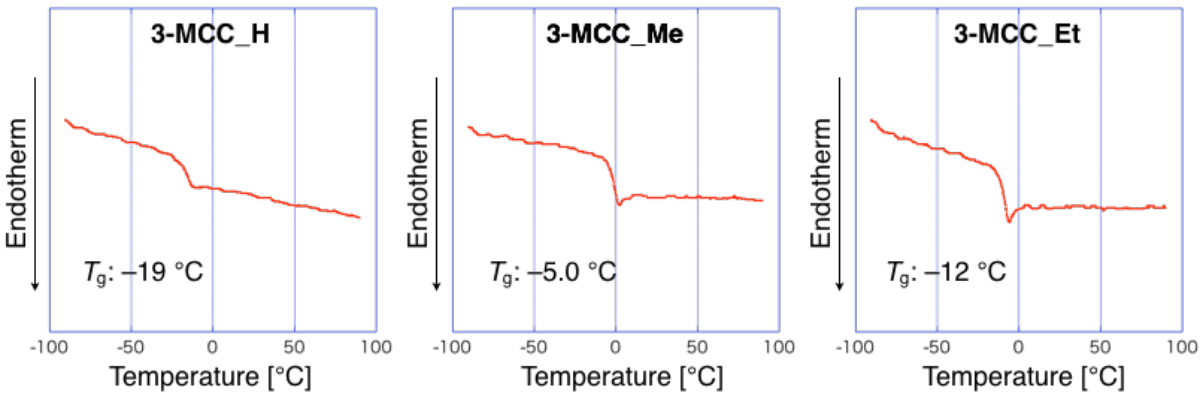
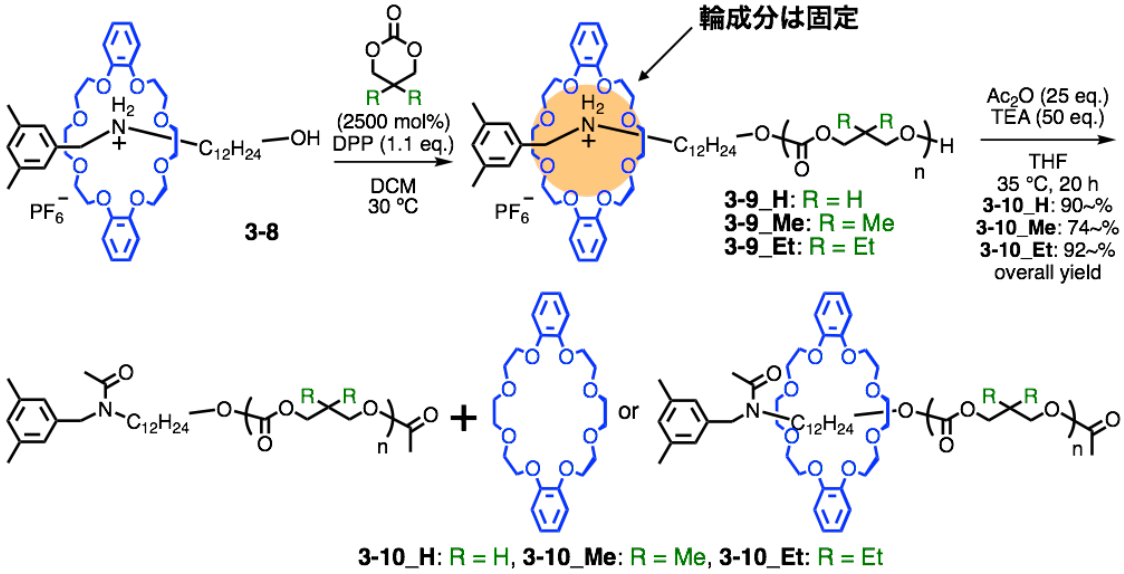


Figure 3-7. DSC charts of 3-**MCC** (Heating rate: 10 °C/min, 2nd heating, under N_2)

第 4 項 軸成分の太さが異なる高分子[2]ロタキサンにおける輪成分の可動性の評価

第 2 項では、Rotaxane-from 法により軸成分上の置換基の嵩高さすなわち軸成分の太さが異なる MRC を合成した。これらのロタキサンでは軸成分の太さにより、輪成分の可動性が異なると考えられる。そこで得られた高分子[2]ロタキサンにおける輪成分の可動性を評価するために、Scheme 3-4 に従い片末端を封鎖していない高分子擬[2]ロタキサン **3-9** をそれぞれ合成した。この状態では、輪成分は軸成分上のアンモニウム部位に固定されている。**3-9** の精製は、精製時に輪成分が抜け出ないよう極性溶媒のメタノールではなく混合溶媒（ヘキサン / エタノール = 9/1 (v/v)）に滴下し、沈殿を回収することにより行った。**3-9** の輪成分と軸成分の相互作用をアンモニウム塩部位のアセチル化によって切断することで輪成分が自由に動ける状態（**3-10**）にしたのちに、輪成分が軸成分から抜け出るか否かで輪成分の可動性の評価を行った。**3-9**, **3-10** の末尾は軸成分上の置換基を表す。

Scheme 3-4. Synthesis of *N*-acetylated un-capped [2]rotaxane **3-10**



アセチル化後の **3-10** の MALDI-TOF-MS を Figure 3-8, 3-9, 3-10 に示す。Figure 3-9 より、軸成分上の置換基がジメチル基である場合アセチル化後の MALDI-TOF-MS は輪成分を含まない軸成分のみの理論分子量と一致した。このことから輪成分は、軸成分上の連続するジメチル基を乗り越えられることが分かった。より軸成分が細い **3-10_H** の場合でも同様の結果が得られた（Figure 3-8）。一方、軸成分上の置換基が最も嵩高いジエチル基である場合、Figure 3-10 に示すように MALDI-TOF-MS は輪成分を含む理論分子量と一致した。この結果から *N*-アセチル化の条件（THF, 35 °C）では、輪成分は軸成分上の連続するジエチル基を乗り越えることができないことが分かった。

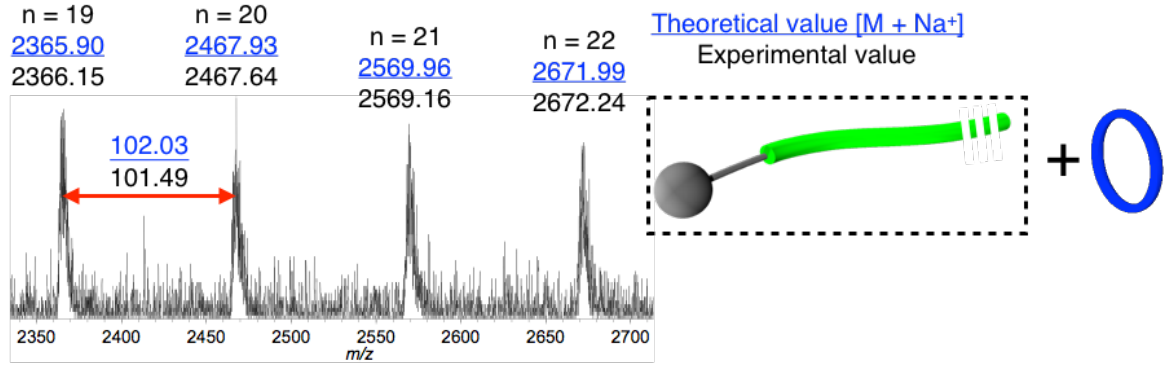


Figure 3-8. MALDI-TOF-MS of **3-10_H** (Matrix: dithranol, Mode: reflectron)

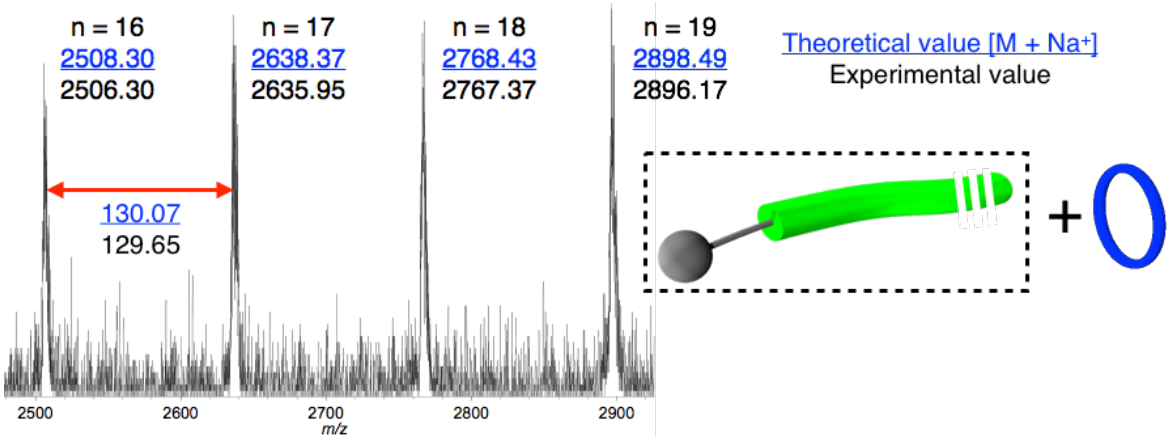


Figure 3-9. MALDI-TOF-MS of **3-10_Me** (Matrix: dithranol, Mode: reflectron)

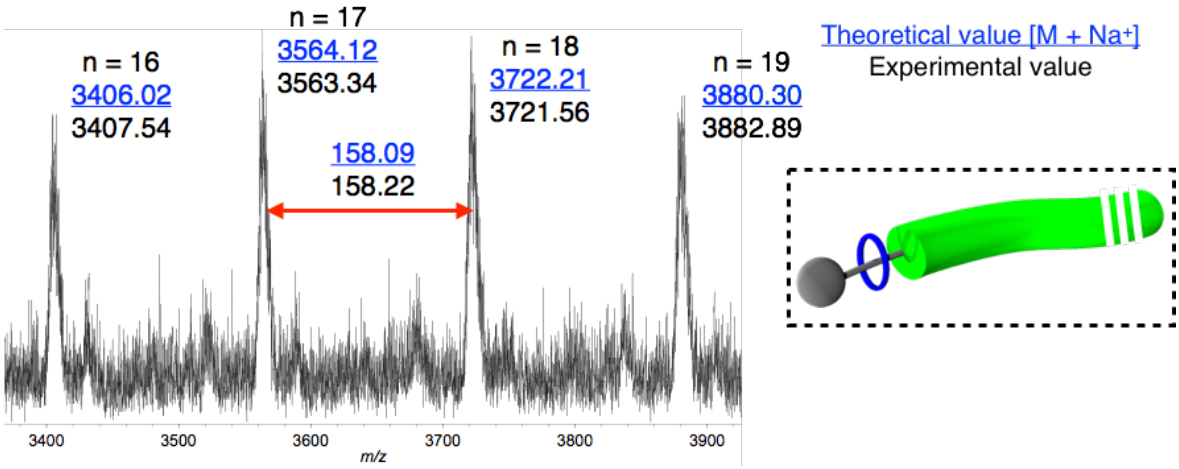


Figure 3-10. MALDI-TOF-MS of **3-10_Et** (Matrix: dithranol, Mode: reflectron)

3-10_Et は、アセチル化の条件（THF, 35 ºC）で輪成分は抜け出なかったものの、より高極性溶媒、高温条件下で輪成分が抜け出す可能性が考えられる。そこで、**3-10_Et** を重 DMSO 中、80 ºC で 1 日間、150 ºC で 3 日間加熱し、その様子を MALDI-TOF-MS により追跡した（Figure 3-11）。これより、重 DMSO 中 80 ºC、24 時間の条件では、加熱前の **3-10_Et** と同じ 1 シリーズのピークが観測されたことから、輪成分は抜け出ていないことが示唆された。一方で、さらに 150 ºC、24 時間加熱すると、輪成分が抜け出た軸成分のみの理論値と一致するピークが出現し始めた。このピークは、3 日後にはさらに大きくなった。この結果から、DMSO 中 150 ºC という過酷な条件では、輪成分はゆっくりであるが軸成分上の連続するジエチル基を乗り越えられることが分かった。しかしながら、後述する引張試験等は室温で行っているため、軸成分上のジエチル基は、輪成分の並進運動に対してストッパーとしてはたらくことが考えられる。

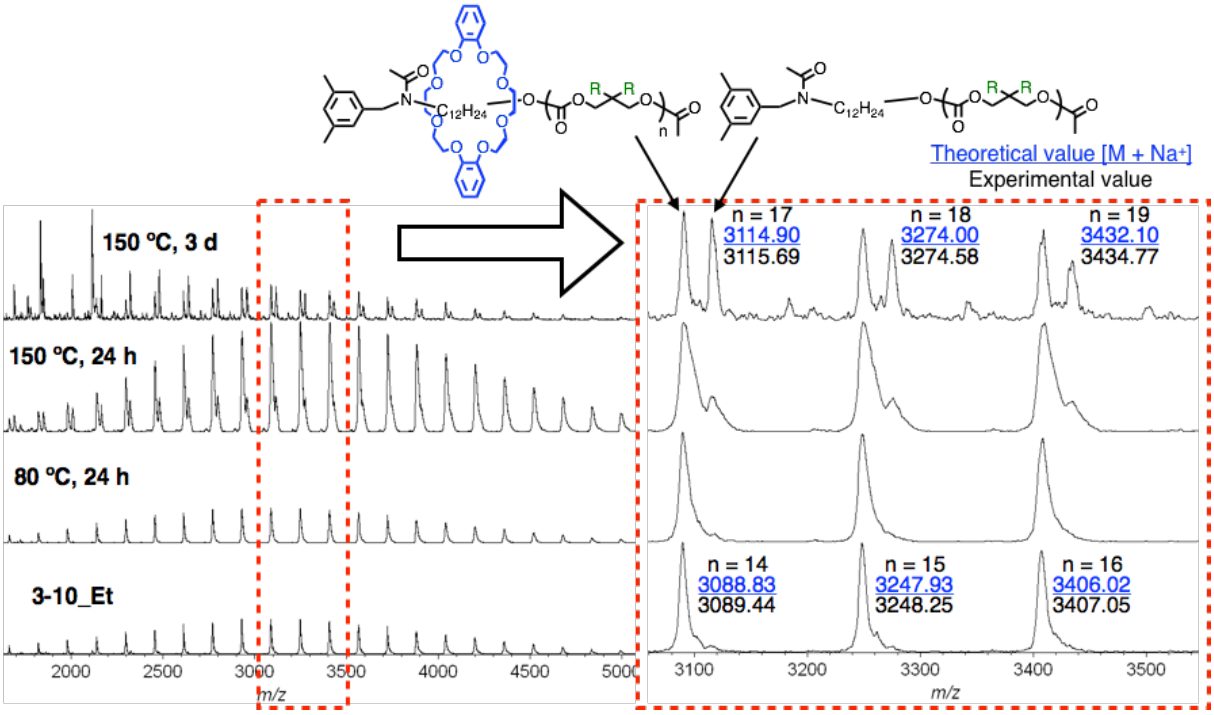


Figure 3-11. MALDI-TOF-MS spectra of **3-10_Et** with different heating time and temperature (Matrix: dithranol, Mode: linear)

また、加熱前と加熱後（150 °C, 3 日間）のサンプル SEC チャートを Figure 3-12 に示す。ここから、加熱後のチャートでは、輪成分単体に由来するピークと軸成分単体に由来すると考えられるピークのみが観測された。軸成分単体のピークは、加熱前に比べて若干分子量が低下しているが、これは輪成分が抜け出たためであると考えられる。高分子成分のピークは加熱前後でその形状や分子量分布がほとんど変わっていないことから、加熱により主鎖は分解していないことが確かめられた。

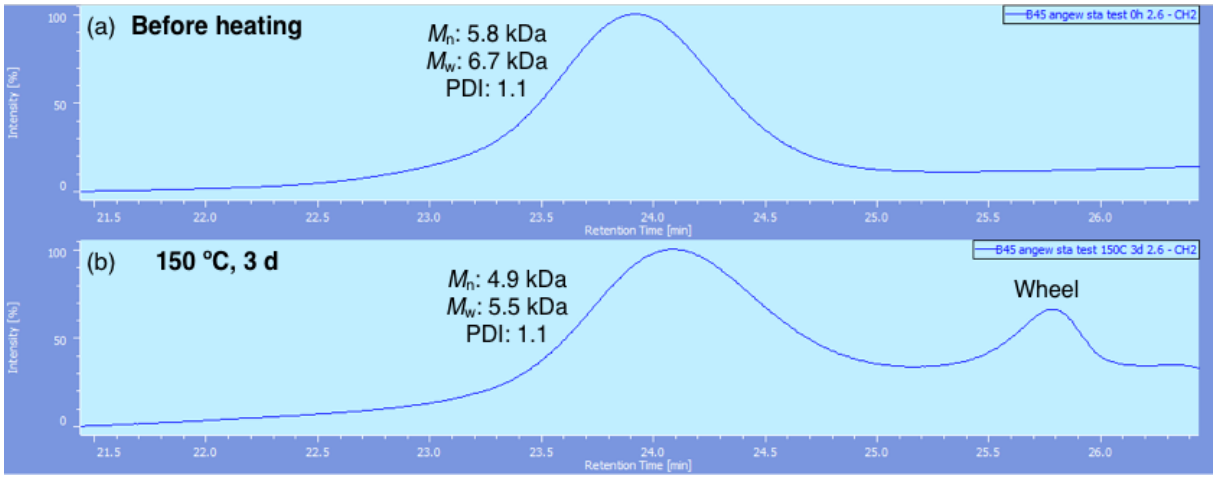


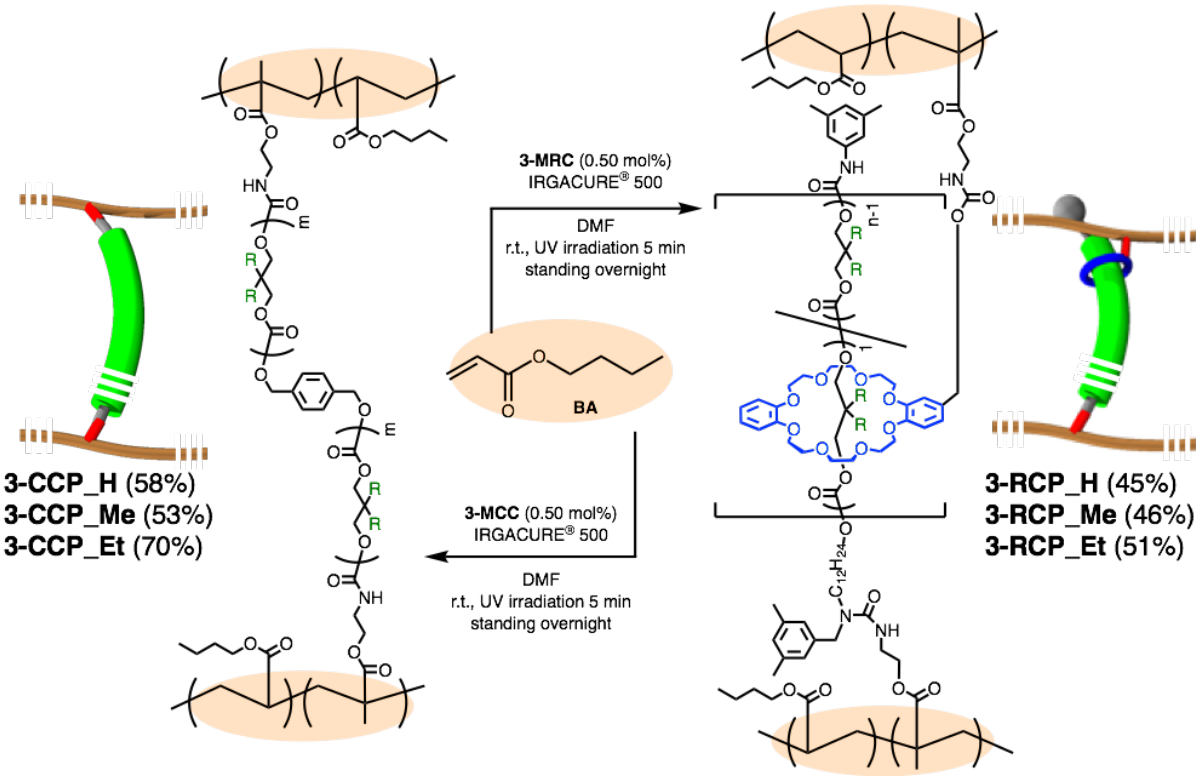
Figure 3-12. SEC charts of **3-10_Et** (a) before and (b) after heating. (Determined by SEC with RI detector on the basis of polystyrene standards)

第 5 項　輪成分の可動性がロタキサン架橋高分子に与える影響

第 2 項、第 3 項で合成した高分子架橋剤（**3-MRC** および **3-MCC**）をビニルモノマーと共重合することでビニルポリマーからなる RCP ならびに共有結合架橋高分子（CCP）を得た。共重合するビニルモノマーは第 2 章と同様、ポリマーのガラス転移点が室温よりも十分に低い *n*-butyl acrylate (BA)を用いた。

Scheme 3-5 に従い、架橋高分子（CP）の合成を行った。反応容器に BA、モノマーに対して 0.5 mol%の架橋剤、モノマーと架橋剤の相溶性を上げるための少量の DMF、光ラジカル発生剤である IRGACURE® 500 を加え、凍結脱気を行った。溶液をテフロンシャーレに移し、UV を室温で 5 分間照射し、暗所で 12 時間以上静置した。得られた架橋体を DCM、メタノールで交互に 3 時間以上、2 回ずつ浸漬させることで、未反応のモノマー等を除き、自然乾燥の後に、真空オーブンで乾燥することでフィルム状の CP（**3-RCP_H**, **3-RCP_Me**, **3-RCP_Et**, **3-CCP_H**, **3-CCP_Me**, **3-CCP_Et**）をそれぞれ収率 45–70%で得た。各 CP の末尾は軸成分上の置換基を表す。

Scheme 3-5. Synthesis of cross-linked polymers **3-CP**



はじめに、得られた CP の DSC 測定を行った（Figure 3-13）。いずれの CP も PBA に由来する –50 ºC 付近のガラス転移点のみが観測されたことから、架橋剤の導入は PBA の熱物性に影響を与えないことを確認した。

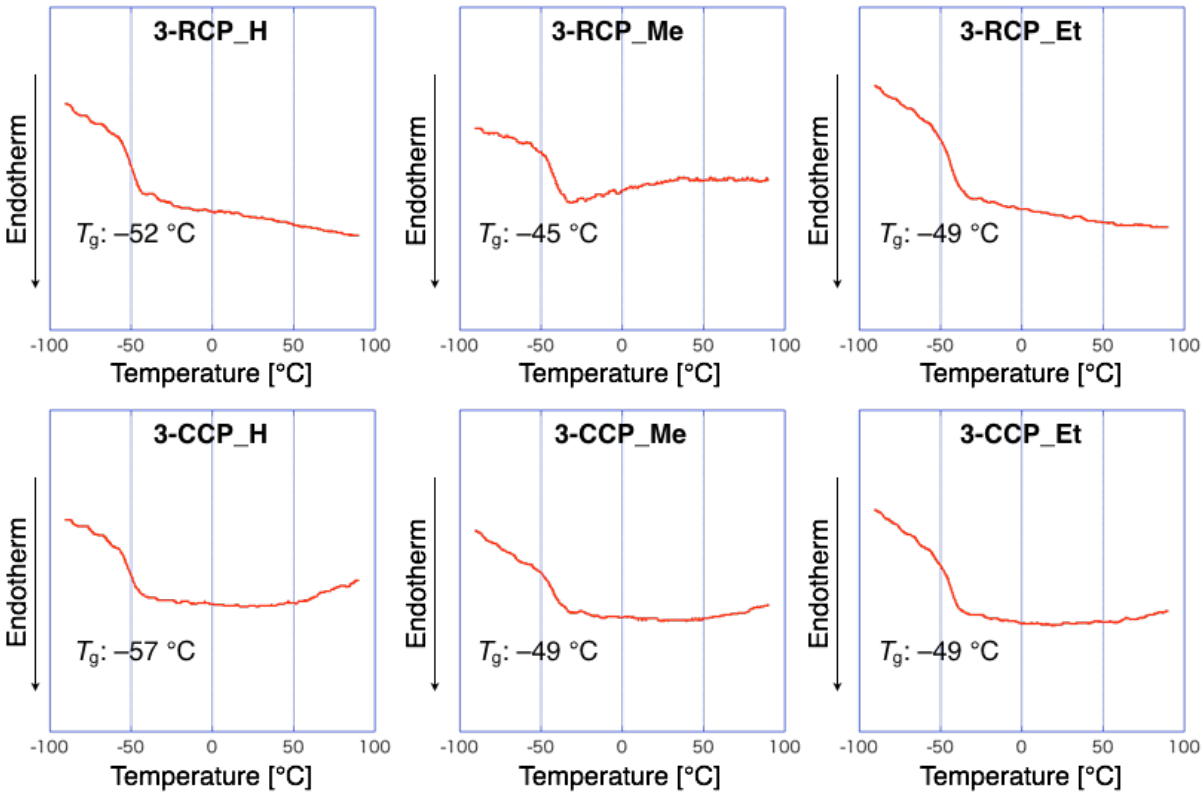


Figure 3-13. DSC charts of **3-CP** (Heating rate: 10 °C/min, 2nd heating, under N_2)

次に、各 CP の引張試験を行った（Table 3-3）。**3-CCP** の応力ひずみ曲線を Figure 3-14a に、**3-RCP** の応力ひずみ曲線を Figure 3-14b にそれぞれ示す。**3-CCP** では破断ひずみ・強度・エネルギーはいずれも、それぞれ約 300%, 0.7 MPa, 1.3 MJ/m^3 とほぼ同程度であったことから、架橋体の力学物性は架橋剤の主鎖構造、すなわちポリカーボネート鎖の太さに依存しないことが分かった。また、**3-RCP** は **3-CCP** に比べいずれも破断ひずみ・強度が大きく強靭であった。これは第 2 章と同じく可動なロタキサン架橋のためと考えられる。一方で、**3-RCP** の力学物性は架橋剤の主鎖構造に大きく依存することが分かった。**3-CCP** の応力ひずみ曲線より架橋剤に用いたポリカーボネート鎖の太さが力学物性に影響を与えないことと、第 4 項の輪成分の可動性評価の結果から、輪成分の可動性が RCP の力学物性の違いを生み出していると考えられる。そこで、Figure 3-13 の応力ひずみ曲線を次のように解釈した。**3-RCP_Et** は他の 2 つの RCP（1200%~）と比べ破断ひずみが 950%と小さい。これは、室温では輪成分が軸成分上の連続するジエチル基を乗り越えることができずに輪成分の可動領域が制限され、不均一性解消効果が他の 2 つの RCP よりも小さかったためと考えられる。また、**3-RCP_H** と **3-RCP_Me** を比較すると、破断ひずみは同程度であるが、**3-RCP_Me** の破断エネルギー（23 MJ/m^3）は **3-RCP_H** の破断エネルギー（14 MJ/m^3）よりも大きい。すなわち、同じひずみを与えるのに必要なエネルギーが **3-RCP_Me** の方が大きい。これはロタキサン架橋点において、軸成分上の置換基が輪成分の運動に対して抵抗としてはたらくためと考えられる。輪成分にとってこの抵抗力は、Ito らの環動ゲル [6]でも報告されている、輪成分の運動を妨げる分子レベルの摩擦力のようなものであると考えられる。つまり、軸成分上の置換基が大きい **3-RCP_Me** ではより大きな摩擦力が生じ、そのため **3-RCP_H** よりも破断エネルギーが大きかったと推察される。以上のように、ロタキサン架橋点における輪成分の可動性は、RCP の力学物性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

Table 3-3. Physical properties of **3-CP**

Cross-linked polymer	Yield [a] [%]	Swelling test [wt%]				Tensile test				
		$CHCl_3$	DMF	THF	MeOH	Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [b]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m³]
3-RCP_H	45	1700	750	900	160	650	0.17	1300	2.8	14
3-RCP_Me	46	1500	490	740	160	670	0.25	1200	5.2	23
3-RCP_Et	51	1800	550	960	120	570	0.15	950	1.8	6.0
3-CCP_H	58	1500	470	720	140	680	0.35	350	0.7	1.3
3-CCP_Me	53	1200	420	650	130	630	0.41	300	0.7	1.2
3-CCP_Et	70	1200	390	360	130	720	0.38	310	0.8	1.3

[a] Calculated by weight. [b] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

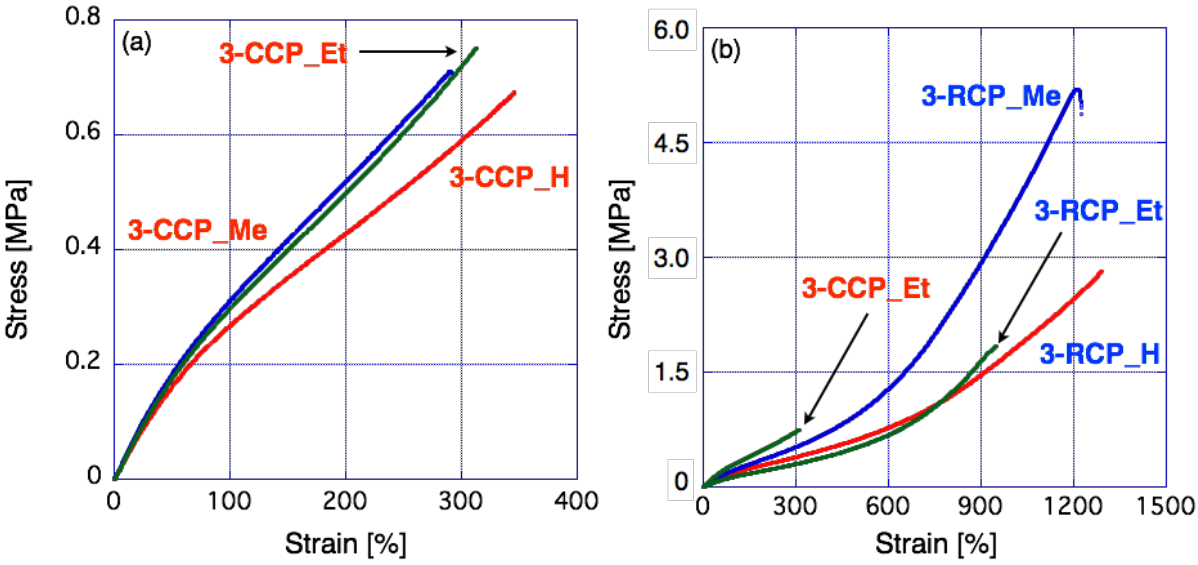


Figure 3-14. Stress–strain curves of (a) **3-CCP** and (b) **3-RCP**

続いて、各架橋体のクロロホルムに対する重量膨潤度試験を行った（Table 3-3）。**3-RCP** は対応する **3-CCP** に比べ、いずれも大きな膨潤度を示したことから不均一性解消効果を発揮していることが示唆された。**3-RCP_Et** は、引張試験においては不均一性解消効果を十分に発揮することができなかったが、これは膨潤度試験では、ゆっくりと外力が加わる（平衡系）のに対して、引張試験ではそれよりも遥かに小さいタイムスケールで外力が加わる（非平衡系）ためであると考えられる。

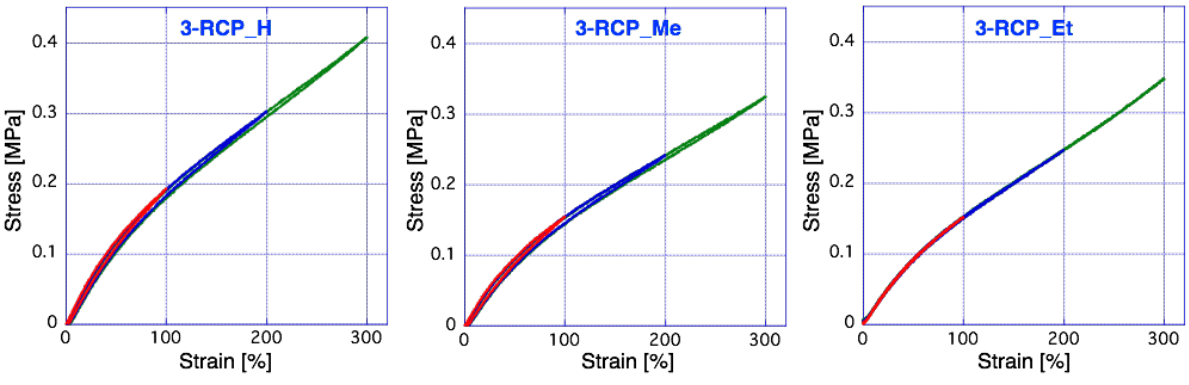


Figure 3-15. Results of cycle tensile test of **3-RCP**

また、**3-RCP** のサイクル引張試験を行った（Figure 3-15）。各サイクルにおける最大ひずみは 100, 200, 300%とした。ここから、いずれの RCP も 300%ひずみまではほとんどエネルギーロスが生じず、弾性的であることを確かめた。

さらに、**3-CP** に対し neo-Hookean 式によるフィッティングを行った（Figure 3-16）。せん断弾性率 G は σ を $\lambda-\lambda^{-2}$ に対してプロットしたときの初期の傾きとした。CCP は全領域において、ほとんど neo-Hookean 式に従った一方で、RCP ではある点を境に neo-Hookean 式から逸脱することが分かった。図中には neo-Hookean 式から逸脱する点（↓）を表している。この逸脱点のひずみ量の大小関係は、**3-RCP_Me** < **3-RCP_Et** < **3-RCP_H** の順であった。**3-RCP_Et** の逸脱点のひずみ量は **3-RCP_H** よりも小さく、これは前述のように、引張試験における **3-RCP_Et** の可動領域が、軸成分上の連続した嵩高いジエチル基によって制限されているためと考えられる。また **3-RCP_H** と **3-RCP_Me** は、同程度の可動領域を有すると考えられるが、**3-RCP_Me** の逸脱点は **3-RCP_H** だけでなく **3-RCP_Et** よりも低ひずみであった。このことから **3-RCP_Me** における逸脱点は、摩擦力を生じ始める点、すなわち輪成分が運動し始めた点であると考察した。一方、**3-RCP_H** では、軸成分が細く、輪成分が運動を始めても摩擦力がほとんど生じないため、逸脱点は応力が大きく加わると考えられる、全ての輪成分が軸末端まで移動しきった点であると推察される。つまり **3-RCP_Me** においての逸脱点は輪成分が運動を開始した点、**3-RCP_Et** においての逸脱点は全ての輪成分が制限されている可動領域分を移動しきった点、**3-RCP_H** においての逸脱点は全ての輪成分が高分子鎖末端まで移動しきった点であると推察した。

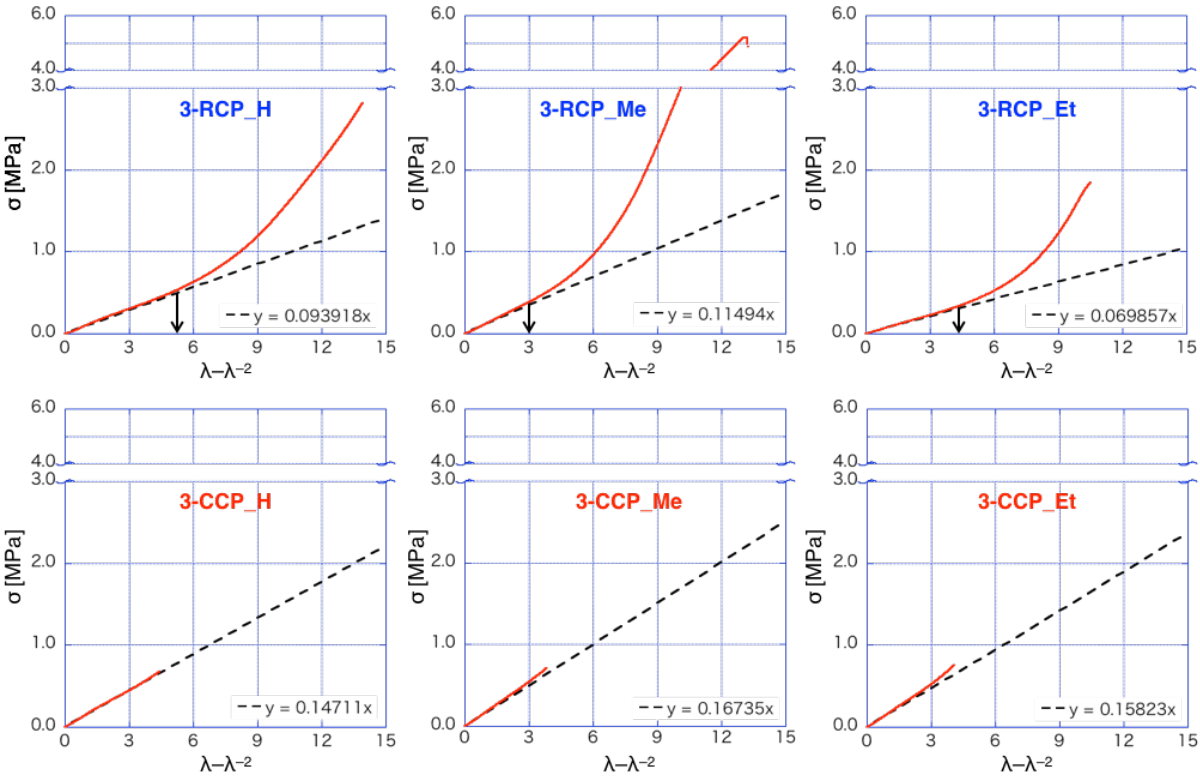


Figure 3-16. σ vs $\lambda-\lambda^{-2}$ and neo-Hookean model of **3-CP**

第 3 節　結論

本章では、(1) 輪成分と軸成分にそれぞれメタクリレート基を 1 つずつ有し輪成分の可動性の異なる高分子[2]ロタキサン架橋剤（MRC）の合成と、(2) 得られた架橋剤とビニルポリマーからなるロタキサン架橋高分子（RCP）の合成およびその物性について述べた。

第 1 項では、軸成分上の置換基の嵩高さが異なる MRC を合成するため、5 位の置換基の嵩高さの異なる六員環環状カーボネートの合成について述べた。

第 2 項では、第 1 項で合成した環状カーボネートを用いることで、Rotaxane-form 法により輪成分と軸成分にそれぞれ 1 つずつメタクリレート基を有し、軸成分上の置換基の嵩高さすなわち軸成分の太さが異なる MRC の合成について述べた。

第 3 項では、MRC との比較のため、主鎖がポリカーボネートからなる高分子共有結合型架橋剤（MCC）の合成について述べた。

第 4 項では、軸成分の太さが異なる高分子[2]ロタキサンにおける輪成分の可動性について述べた。輪成分は軸成分上の水素や連続したジメチル基を乗り越えることができるが、連続したジエチル基は嵩高く、室温では乗り越えられないことを明らかにした。

第 5 項では、MRC を用いたビニルポリマーからなる RCP の合成、ならびに共有結合架橋高分子（CCP）と比較した際の RCP の物性について述べた。いずれの RCP でも CCP に比べ強靭性を示したが、これは第 2 章で述べた可動な架橋点による架橋構造の不均一性解消効果による。また、CCP の力学物性は架橋剤のポリカーボネート鎖の太さに依存しないが、RCP では、輪成分の可動性により異なる力学物性を示した。具体的には、軸成分上の置換基がジメチル基のポリマーは、置換基が水素の系と比べて輪成分が運動する際の分子摩擦が大きいため、運動するのに必要となるエネルギーも大きく、結果として破断エネルギーが大きいことを明らかにした。また、置換基がジエチル基の系では、輪成分の可動距離が制限されることにより不均一性解消効果も小さく、破断ひずみも小さいということを明らかにした。

これらのより結果、以下に示す結論が得られる。嵩高さの異なる置換基を有する環状カーボネートをモノマーとした Rotaxane-from 法は、軸成分の太さが異なる構造明確な MRC の有力な合成法であることが分かった。得られた RCP は、対応する CCP よりも強靭であっただけでなく、ロタキサン架橋点における輪成分の可動性により、不均一性解消効果や輪成分にはたらく摩擦力の大小が変わり、異なる力学物性を示すことを明らかにした。ロタキサン架橋の効果を十分に発揮するためには輪成分の可動領域だけでなく可動性が必要であること、ならびにロタキサン架橋点における輪成分の可動性により、不均一性解消効果や輪成分にはたらく摩擦力の大小が変わり、RCP は異なる力学物性を示すことを明らかにした。本章で得られた知見は、導入するロタキサン構造の輪成分の可動性により、CP の破断エネルギーすなわち CP 中に蓄えることのできるエネルギーを制御できることを明らかにしたという点で意義深いものである。ここで得られた知見を基盤とし、さらに MRC の軸成分を置換基の異なる 2 種類以上の環状カーボネートから得られたコポリマーとすることで、狙い通りの応力ひずみ曲線を描くような CP の合成が期待される。

第 4 節　実験

1. 1,3-dioxan-2-one **3-2_H** の合成 (No. 835)

1,3-propanediol (10 g, 0.13 mol), ethyl chloroformate (25 mL, 0.26 mol) を脱水 THF (0.26 L) に溶解させ、氷浴下で TEA (37 mL, 0.26 mol) を滴下し、室温で 2 時間撹拌した。反応溶液を濾過後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 3/1 (v/v)) を行った。得られた固体を必要最小量の 40 ºC に温めた酢酸エチルで溶解させ（加えすぎた場合は 40 ºC のヘキサンを貧溶媒として加え）、氷浴で冷却し結晶が析出したら溶液をピペットで除いた。同様の操作を 5 回繰り返すことにより **3-2_H** (2.8 g, 27 mmol, 21%) を白色固体として得た。

3-2_H (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 4.46 (*t*, *J* = 5.6 Hz, 4H), 2.16 (*q*, *J* = 5.6 Hz, 2H) ppm.

2. 5 位にメチル基を有する六員環環状カーボネート **3-2_Me** の合成 (No. 837)

2,2-dimethyl-1,3-propanediol (14 g, 0.13 mol), クロロギ酸エチル (25 mL, 0.26 mol) を脱水 THF (0.26 L) に溶解させ、氷浴下で TEA (37 mL, 0.26 mol) を滴下し、室温で 2 時間撹拌した。反応溶液を濾過後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 1/1 (v/v)) を行った。得られた固体を必要最小量の 40 ºC に温めた酢酸エチルで溶解させ（加えすぎた場合は 40 ºC のヘキサンを貧溶媒として加え）、氷浴で冷却し結晶が析出したら溶液をピペットで除いた。同様の操作を 5 回繰り返すことにより **3-2_Me** (8.8 g, 69 mmol, 52%) を白色固体として得た。

3-2_Me (white solid): ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 4.08 (*s*, 4H), 1.13 (*s*, 6H) ppm.

3. 5 位にエチル基を有する六員環環状カーボネート **3-2_Et** の合成 (No. 839)

2,2-diethyl-1,3-propanediol (18 g, 0.13 mol), クロロギ酸エチル (25 mL, 0.26 mol) を脱水 THF (0.26 L) に溶解させ、氷浴下で TEA (37 mL, 0.26 mol) を滴下し、室温で 2 時間撹拌した。反応溶液を濾過後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 1/3 (v/v)) を行った。得られた固体を必要最小量の 40 ºC に温めた酢酸エチルで溶解させ（加えすぎた場合は 40 ºC のヘキサンを貧溶媒として加え）、氷浴で冷却し結晶が析出したら溶液をピペットで除いた。同様の操作を 5 回繰り返すことにより **3-2_Et** (6.3 g, 40 mmol, 31%) を白色固体として得た。

3-2_Et (white solid): ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 4.13 (*s*, 4H), 1.48 (*q*, *J* = 7.6 Hz, 4H), 0.90 (*t*, *J* = 7.6 Hz, 6H) ppm.

4. 高分子[2]ロタキサン架橋剤 **3-MRC** の合成 (No. 655, 657)

軸成分 **3-3** (0.15 g, 0.32 mmol), 輪成分 **3-4** (0.21 g, 0.34 mmol) に脱水ジクロロメタン (1.0 mL) を加え、超音波照射することで **3-5** を得た。続いて DPP (88 mg, 0.35 mmol) , **3-2** (8.0 mmol (**3-MRC_H**: 0.82 g, **3-MRC_Me**: 1.1 g, **3-MRC_Et**: 1.3 g)) の順で加え、25 ºC で撹拌し ^{1}H NMR より算出したモノマー消費率が 90%を超えるまで (**3-6_H**: 16 h, **3-6_Me**: 30 h, **3-6_Et**: 35 h) 重合させた。重合後、3,5-dimethylphenyl isocyanate (0.24 g, 1.6 mmol) を加え, 更に室温で 2 時間以上撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液にジクロロメタン（全量が ca. 7.0 mL になるように）を加え希釈し、氷浴下でメタノールに滴下し沈殿を析出させることにより **3-6** の粗生成物をそれぞれ得た。

得られた **3-6** (上記の粗生成物を全量用いた), TEA (0.46 g, 4.6 mmol), 2-isocyanatoethyl methacrylate (1.2 g, 7.5 mmol) を脱水 THF (6.0 mL) に溶解させ、25 °C で 24 時間撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を氷浴下でメタノールに滴下することで沈殿を析出させることにより、高分子[2]ロタキサン架橋剤（**3-MRC_H**: 1.1 g, 87%, **3-MRC_Me**: 1.3 g, 86%, **3-MRC_Et**: 1.5 g, 88%）を白色固体として得た。

3-MRC_H (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.02 (*d*, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.89–6.69 (*m*, 10H), 6.66–6.62 (*m*, 2H), 6.13 (*s*, 1H), 5.99 (*s*, 1H), 5.57 (*s*, 1H), 5.51 (*s*, 1H), 5.00 (*s*, 2H), 4.38 (*s*, 2H), 4.31–4.20 (*m*, 8H), 4.26–4.20 (*m*, polymeric), 4.20–4.14 (*m*, 2H), 3.94–3.78 (*m*, 8H), 3.70–3.47 (*m*, 10H), 3.25 (*t*, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.28 (*s*, 6H), 2.05 (*m*, polymeric), 2.06 (*s*, 6H), 1.92 (*s*, 3H), 1.87 (*s*, 3H), ppm.

3-MRC_Me (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.77 (*br*, 2H), 7.45 (*s*, 1H), 7.02 (*s,* 2H), 6.92–6.63 (*m*, 10H), 6.13 (*s*, 1H), 5.99 (*s*, 1H), 5.57 (*s*, 1H), 5.51 (*s*, 1H), 5.00 (*s*, 2H), 4.38 (*s*, 2H), 4.31–4.20 (*m*, 8H), 4.20–4.14 (*m*, 2H), 3.94–3.78 (*m*, 8H), 3.97 (*m*, polymeric), 3.70–3.47 (*m*, 10H), 3.25 (*t*, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.28 (*s*, 6H), 2.06 (*s*, 6H), 1.92 (*s*, 3H), 1.87 (*s*, 3H), 1.37–1.18 (*m*, 20H), 1.0 (*m*, polymeric), 0.63 (*s*, 3H) ppm.

3-MRC_Et (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.02 (*s,* 3H), 6.89–6.66 (*m*, 10H), 6.14–5.96 (*m*, 2H), 5.61–5.49 (*m*, 2H), 4.98 (*s*, 2H), 4.38 (*s*, 2H), 4.31–4.20 (*m*, 8H), 4.20–4.14 (*m*, 2H), 4.00 (*m*, polymeric), 3.94–3.78 (*m*, 8H), 3.70–3.47 (*m*, 10H), 3.25 (*t*, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.28 (*s*, 6H), 2.20 (*s*, 6H), 1.92 (*s*, 3H), 1.87 (*s*, 3H), 1.37–1.18 (*m*, 20H), 1.36 (*m*, polymeric), 0.84 (*m*, polymeric) ppm.

5. 共有結合型高分子架橋剤 **3-MCC** の合成 (No. 627, 628)

1,4-benzenedimethanol **3-7** (45 mg, 0.32 mmol), DPP (89 mg, 0.35 mmol) に脱水ジクロロメタン (1.0 mL) を加え、さらに **3-2** (8.0 mmol (**3-MCC_H**: 0.82 g, **3-MCC_Me**: 1.1 g, **3-MCC_Et**: 1.3 g)) を加え、室温で 10 時間撹拌した。重合後、2-isocyanatoethyl methacrylate (0.50 g, 3.2 mmol) を加え、更に室温で 10 時間撹拌することで末端修飾を行った。MALDI-TOF-MS より末端修飾の完了を確認し、反応溶液にジクロロメタン（全量が ca. 7.0 mL になるように）を加え希釈し、氷浴下でメタノールに滴下した。析出した沈殿をジクロロメタンに溶解させ再沈殿（氷浴下、メタノール)を行うことにより **3-MCC** (**3-MCC_H**: 1.2 g, quant., **3-MCC_Me**: 1.3 g, quant., **3-MCC_Et**: 1.3 g, 89%) を白色固体として得た。

3-MCC (white solid): ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.39 (*s*, 4H), 6.13 (*s*, 2H), 5.60 (*s*, 2H), 5.12 (*s*, 4H), 4.22 (*t*, *J* = 5.2 Hz, 4H), 3.45–3.35 (*m*, 4H), 1.95 (*s*, 6H), 1.78–1.57 (*m*, polymeric) ppm.

※ポリマー部分は **3-MRC** を参照

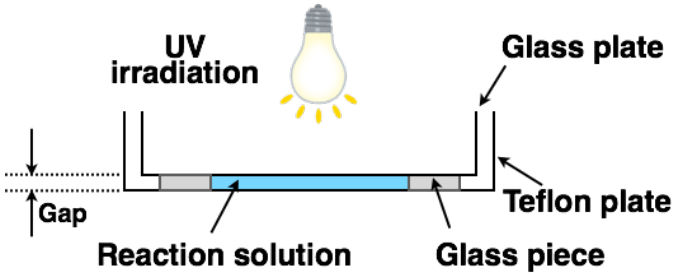
6. 軸成分の嵩高さが異なる高分子[2]ロタキサンにおける可動性の評価 (No. 647, 650)

輪成分 **3-3** (0.15 g, 0.32 mmol), dibenzo-24-crown-8-ether (0.17 g, 0.34 mmol) に脱水ジクロロメタン (1.0 mL) を加え、超音波照射することで **3-8** を得た。続いて DPP (88 mg, 0.35 mmol) , **3-2** (8.0 mmol (**3-9_H**: 0.82 g, **3-9_Me**: 1.1 g, **3-9_Et**: 1.3 g)) の順で加え、25 ºC で撹拌し ^{1}H NMR より算出したモノマー消費率が 90%を超えるまで (**3-9_H**: 8 h, **3-9_Me**: 18 h, **3-9 _Et**: 28 h) 重合させた。重合後、反応溶液にジクロロメタン（全量が ca. 7.0 mL になるように）を加え希釈し、混合溶媒（ヘキサン / エタノール = 9/1）に滴下することで沈殿を析出させることにより **3-9** の粗生成物をそれぞれ得た。

得られた **3-9** (上記の粗生成物を約半分用いた), TEA (1.0 g, 10 mmol), 無水酢酸(0.56 g, 5.5 mol) を脱水 THF (4.5 mL) に溶解させ、35 °C で 20 時間撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を混合溶媒(ヘキサン / エタノール = 9/1) に滴下し沈殿を析出させることにより **3-10** をそれぞれ得た。得られた **3-10** の MALDI-TOF-MS から輪成分の可動性を評価した。

7. 架橋高分子の合成（一般条件）（2 章に同じ）

10 mL ナスフラスコに BA (2.6 g, 20 mmol), 架橋剤 (0.10 mmol), DMF (0.25 mL)を加え、超音波照射を用い相溶させたのち、さらに IRGACURE® 500 (60 µL, 2.3 wt%)を加えた。続いて凍結脱気を 3 回行い、溶液をテフロンシャーレに乗せ、テフロンシャーレとの隙間が 1.0 mm になるように上からガラスシャーレを被せた（下図を参照）。その状態で UV を 5 分間照射し、暗所で 12 時間以上静置した。得られた架橋体を DCM、メタノールで交互に 3 時間以上、2 回ずつ浸漬させることで、未反応のモノマー等を除き、自然乾燥の後に、真空オーブン（80 ºC）で一晩乾燥することにより、フィルム状の架橋高分子を得た。



8. 重量膨潤度測定（2 章に同じ）

真空オーブンにより乾燥させたサンプルをおよそ 3 mm 四方に切断し、乾燥重量を測定した。5 mL のサンプル瓶にフィルム片と溶媒を入れ、1 日以上放置浸漬させた。フィルム片を取り出し重量を測定し、再び 12 時間程度浸漬させることを繰り返し、3 回測定しその平均値を膨潤重量とした。重量膨潤度は次式より算出した。

$$重量膨潤度\ [\mathrm{wt\%}] = \frac{膨潤重量 - 乾燥重量}{乾燥重量} \times 100$$

9. 引張試験（2 章に同じ）

試験片の調製はフィルム状の架橋高分子を型（No. 7, KOBUNSHI KEIKI CO., LTD.）を用い、ダンベル形（JIS 7 号、ISO 37-4、縦 12 mm, 幅 2 mm）に打ち抜いて行った。測定は室温が 25 ±1 ºC、引張速度は 10 mm/min で行った。すべてのサンプルは 3 つ以上の試験片で測定を行い、最も平均的と考えられるものを CP の物性値ならびに応力ひずみ曲線として記した。

なお本章の内容の一部は、J. Sawada, D. Aoki, H. Otsuka, T. Takata, “*A Guiding Principle for Toughening Cross-Linked Polymers: Synthesis and Application of Mobility-Controlling Rotaxane Cross-Linkers*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *accepted,* DOI: 10.1002/anie.201813439.に掲載済みである。

参考文献

1) P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133.

2) D. A. Leigh, A. Troisi, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 350–353.

3) P. G. Young, K. Hirose, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7899–7906.

4) K. Hirose, Y. Shiba, K. Ishibashi, Y. Doi, Y. Tobe, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3427–3433.

5) B. Brough, B. H. Northrop, J. J. Schmidt, H. R. Tseng, K. N. Houk, J. F. Stoddart, C. M. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 8583–8588.

6) K. Kato, K. Karube, N. Nakamura, K. Ito, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2241–2248.

7) K. Makiguchi, Y. Ogasawara, S. Kikuchi, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1772–1782.

8) J. Matsuo, K. Aoki, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4432–4438.

9) D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2419–2428.

第 4 章　ロタキサン架橋点における軸末端構造、空間結合数が架橋高分子の物性に与える効果

第 1 節　緒言

ここまで、高分子[2]ロタキサン架橋剤（MRC）を用い、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域あるいは可動性がロタキサン架橋高分子（RCP）の物性に与える影響について考察し述べてきた。MRC の軸成分の長さや太さは、Rotaxane-from 法に用いるモノマーの量や種類を変えることにより、容易に制御可能であり、得られる架橋体の力学物性の制御も可能である。

少し話は変わるが、ロタキサンと同じインターロック分子の 1 つであるカテナン構造を架橋点に導入し、架橋体の強靭化を達成した例がある。Huang らは、チオール基を有する PEG 鎖（PEG-SH）とアルケンを有する 2 つのマクロサイクルからなる[2]カテナンのチオール-エン反応により、架橋点にカテナン構造を有するカテナンゲルを合成している。カテナンゲルならびに PEG-SH と 2 官能アクリレートから得られた CCP の応力ひずみ曲線を Figure C-1 に示す。カテナンゲルは CCP に比べ強靭であり、これはインターロック構造による系全体の自由度に起因すると考えられている [1]。

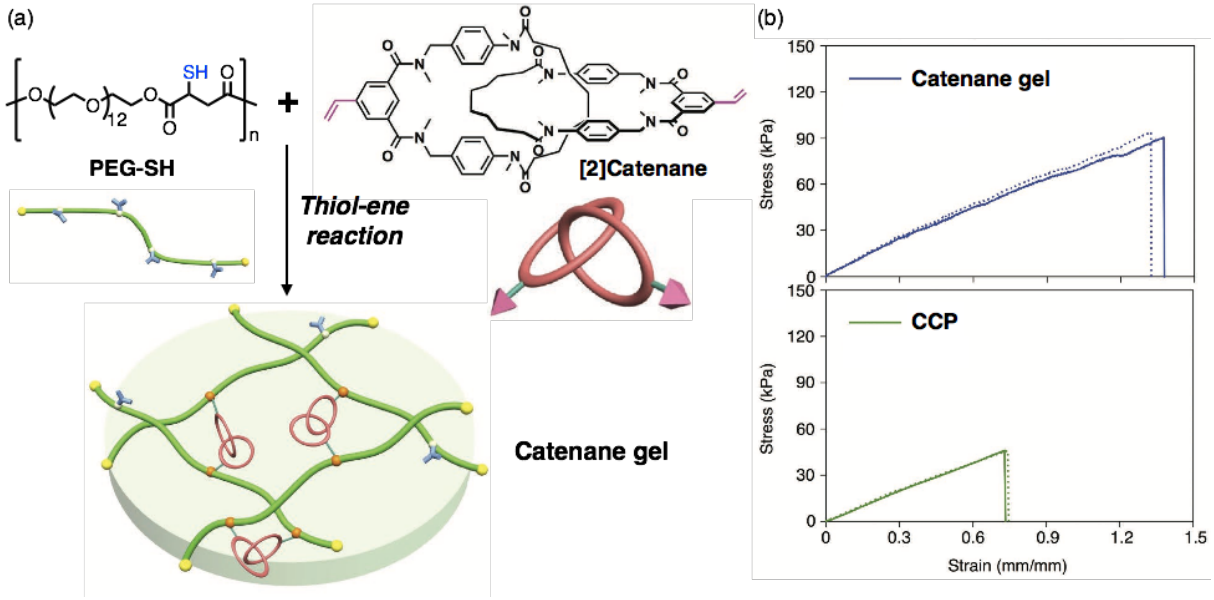


Figure C-1. (a) Synthetic scheme of catenane gel. (b) Stress-strain curves of resulting catenane gel and CCP. Reproduced with permission from ref 1. Copyright 2017 Wiley-VCH.

上記の例は、カテナン構造はロタキサンのような並進運動性がないにも拘らず架橋体の強靭化が可能であることを意味している。そこで、カテナンと同じく、並進運動性がほとんどない可動領域の小さな低分子ロタキサン架橋剤（RC）を用いても、架橋高分子の強靭化が達成できるのではないかと考えた。低分子であれば、多様な構造のロタキサン架橋剤を比較的容易に得られることも期待できる。また、第 2, 3 章での neo-Hookean 式を用いた考察より、ロタキサン架橋は引張後期で顕著にはたらき架橋体を強靭化している可能性について述べた。引張後期では、輪成分は軸成分上を完全に移動し、軸末端に存在すると考えられるため、軸末端での挙動が架橋体強靭化の鍵となっていると推察し、軸末端構造が異なるロタキサン架橋剤から RCP を合成することで、軸末端での挙動が RCP の物性に与える影響を評価できると考えた。

また、カテナンゲルでは、強靭化はインターロック構造による自由度の増大に起因すると考えられている。そこで、空間結合数を 1 つ増やした[3]ロタキサン型架橋剤は、[2]ロタキサン型の架橋剤よりも大きな自由度をもつことが期待できるため、より効果的に架橋体を強靭化できると考えた。

そこで本章では、軸末端構造や空間結合数が異なる、高分子軸成分を含まない RC から RCP を合成する。得られた RCP の物性を比較することで、ロタキサン架橋点における軸末端構造や空間結合数が RCP の物性に与える影響を明らかにする。

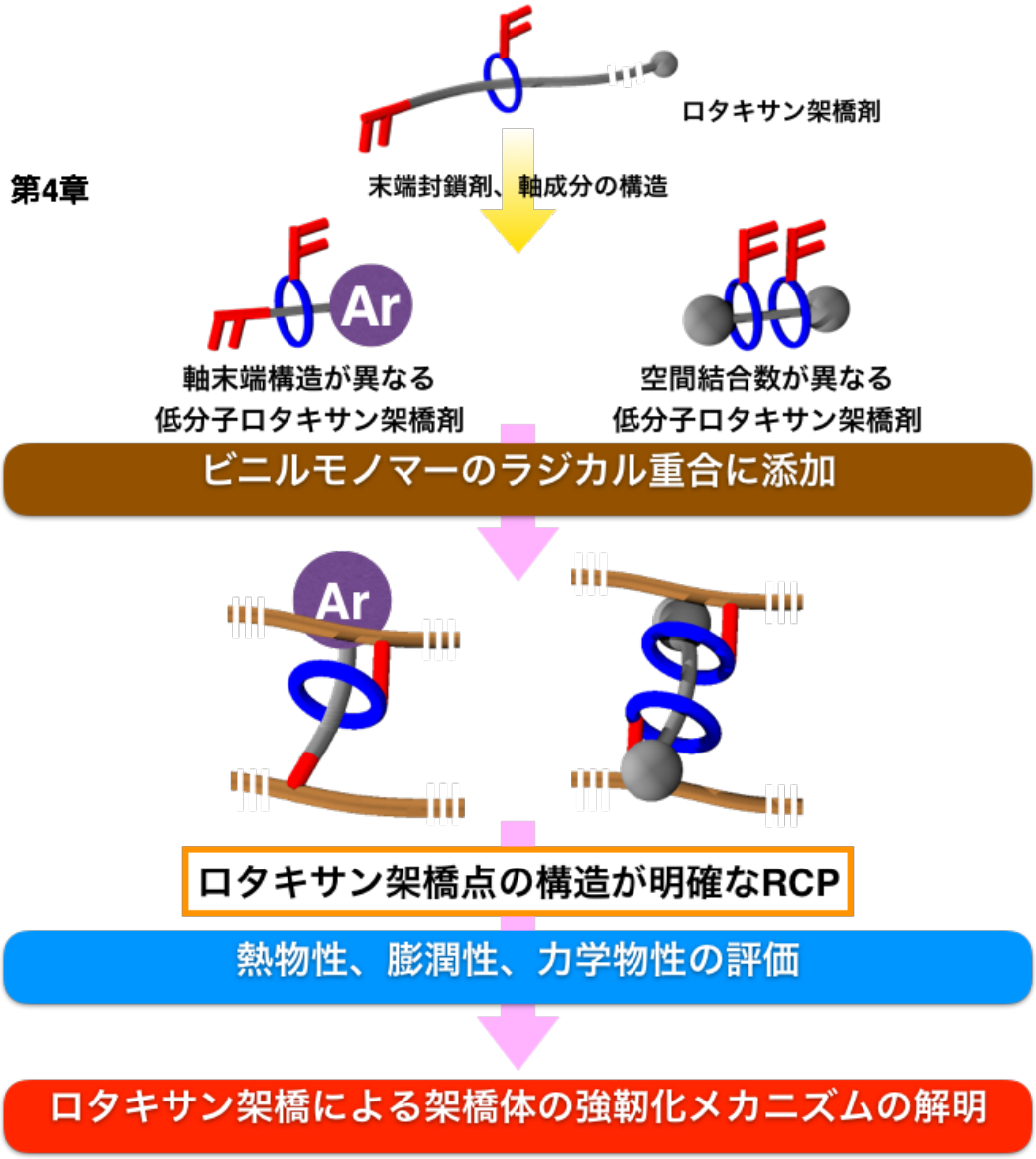


Figure 4-1. Outline of Chapter 4

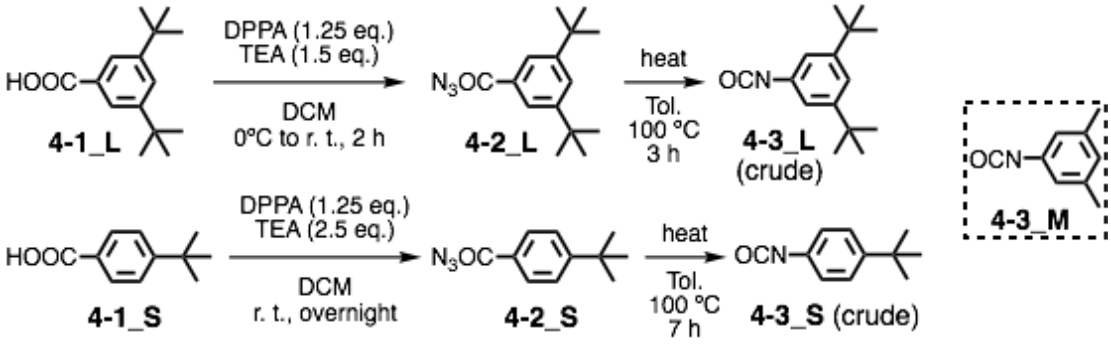
第 2 節　結果と考察

第 1 項　軸末端構造が異なる低分子[2]ロタキサン架橋剤の合成

ここまでは擬[2]ロタキサンを開始剤として環状モノマーの開環重合、末端封鎖、ビニル基の導入を行うことで MRC を得ていた。そこで擬[2]ロタキサンから重合は行わずに、同様に末端封鎖、ビニル基の導入を行うことで、RC の合成が可能と考えられる。このとき、末端封鎖に用いるイソシアネートの構造を変えることで、軸末端構造が異なる RC が得られると考えられる。

そこでまずは、軸末端構造が異なる RC を得るため、Scheme 4-1 に従い、これまで用いていた 3,5-dimethylphenyl isocyanate **4-3_M** (Medium の M)よりも嵩が大きいと考えられる 3,5-di-*tert*-butyl isocyanate **4-3_L** (Large の L)ならびに嵩が小さいと考えられる 4-*tert*-butyl isocyanate **4-3_S** (Small の S)を合成した。ベンゼン環上の置換基が異なる 2 つの安息香酸誘導体 **4-1** を原料とし、diphenylphosphoryl azide (DPPA) を用いアシルアジド **4-2** としたのち、トルエン中で加熱することで脱窒素ガスを伴う Curtius 転位によりイソシアネート **4-3** を得た。イソシアネート基の生成は FT-IR で 2270 cm^{-1} 付近のピークの出現により確認した（Figure 4-2)。なお、擬ロタキサンの末端封鎖反応は、Curtius 転位の際に発生すると考えられるウレアなどの副生成物が存在していても、イソシアネートを過剰量加えることで定量的に進行すると考え、**4-3** は蒸留等の精製を行わずに crude として続くロタキサン合成に用いた。

Scheme 4-1. Synthesis of aromatic isocyanates **4-3**



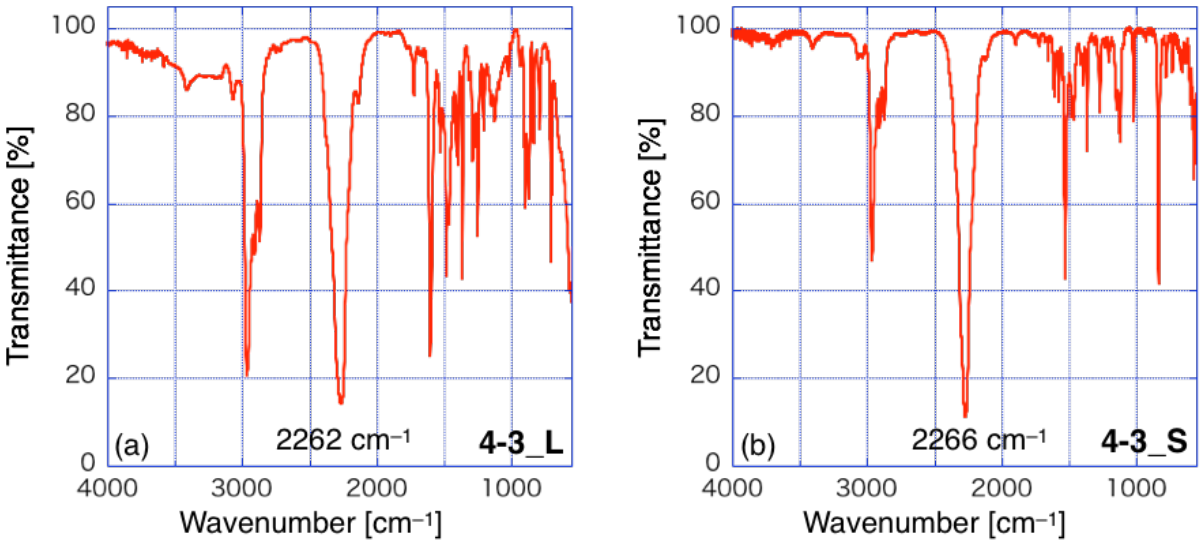
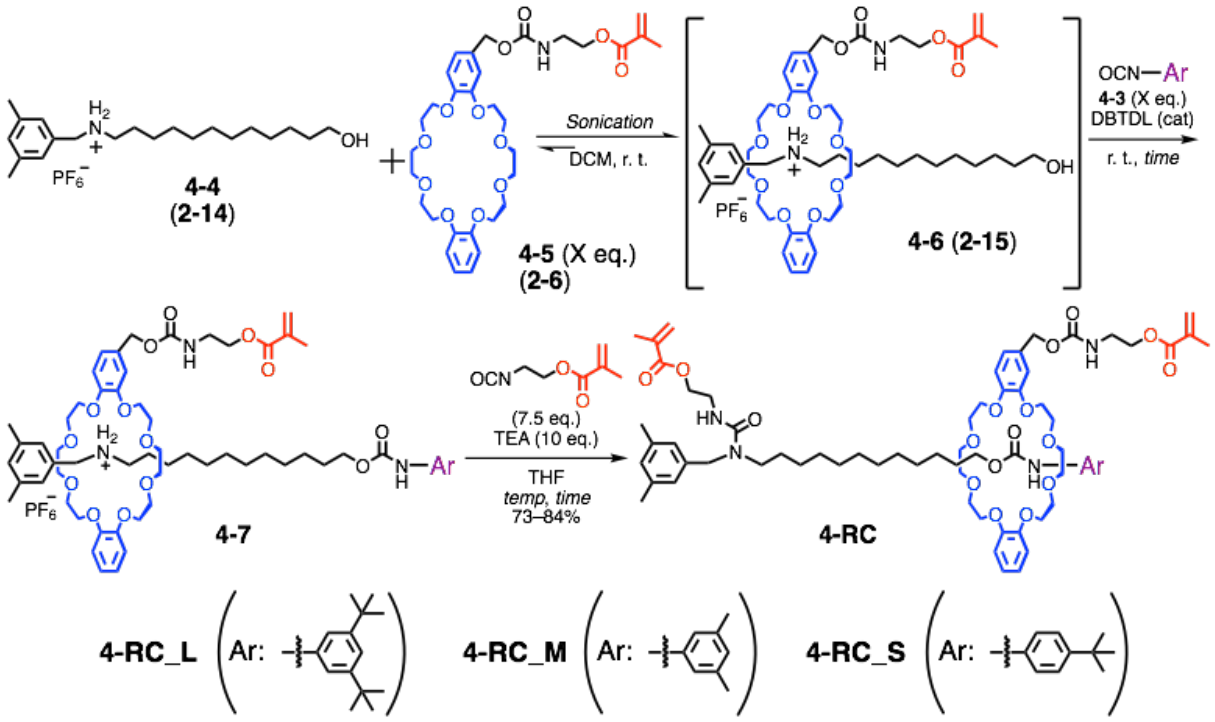


Figure 4-2. FT-IR spectra of (a) **4-3_L** and (b) **4-3_S** (NaCl)

続いて、**4-3** と第 2 章で合成した輪成分 **2-6** (**4-5**)、軸成分 **2-14** (**4-4**)を用い、軸末端構造が異なる RC（末端の嵩が大 **4-RC_L**, 嵩が中 **4-RC_M**, 嵩が小 **4-RC_S**）を収率 73–84%でそれぞれ合成した（Scheme 4-2）。各最終生成物の構造は ^{1}H NMR (Figure 4-3, 4-4, 4-5), HR-FAB-MS (**4-RC_M**), MALDI-TOF-MS (**4-RC_L**, **4-RC_S**)で確認した。特に **4-RC_M** は、**4-4** から 2 steps、シリカゲルカラムクロマトグラフィーと分取 SEC により精製することにより、全収率 84%、最大 3.0 g/batch と大スケールで得ることができた。

Scheme 4-2 Synthesis of **4-RC**



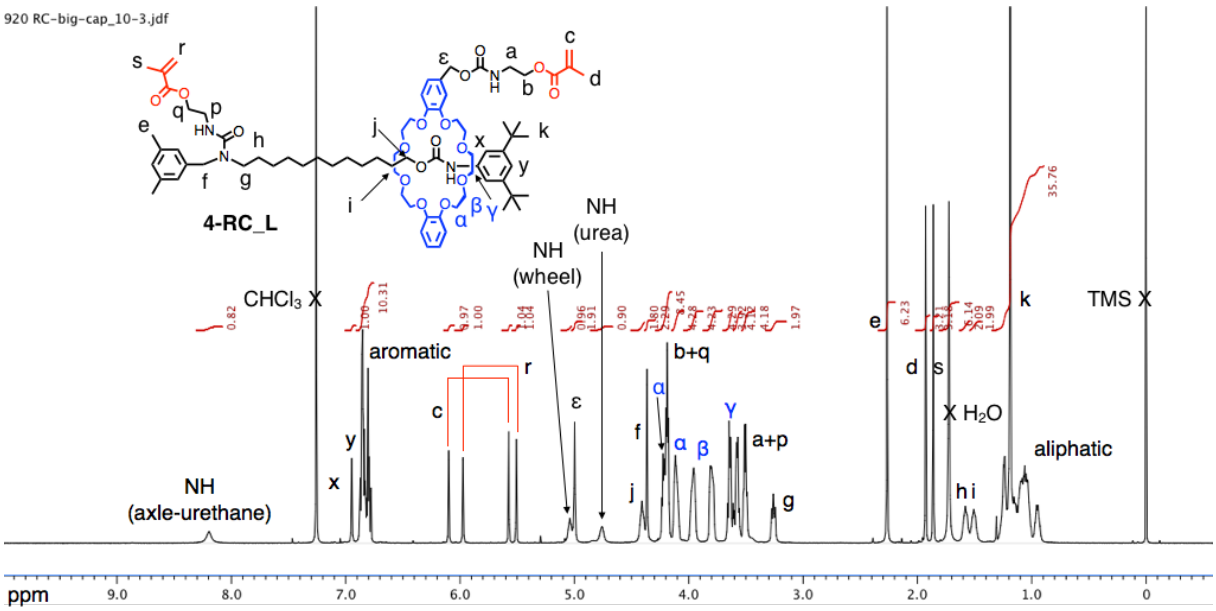


Figure 4-3. ^{1}H NMR spectrum of **4-RC_L** (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

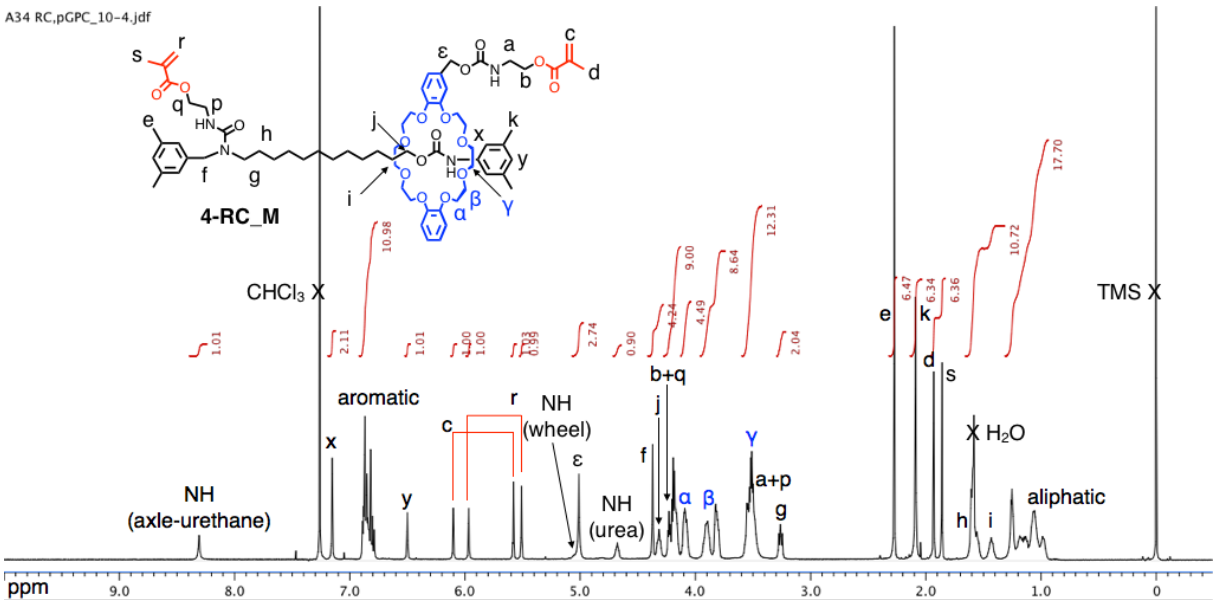


Figure 4-4. ^{1}H NMR spectrum of **4-RC_M** (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

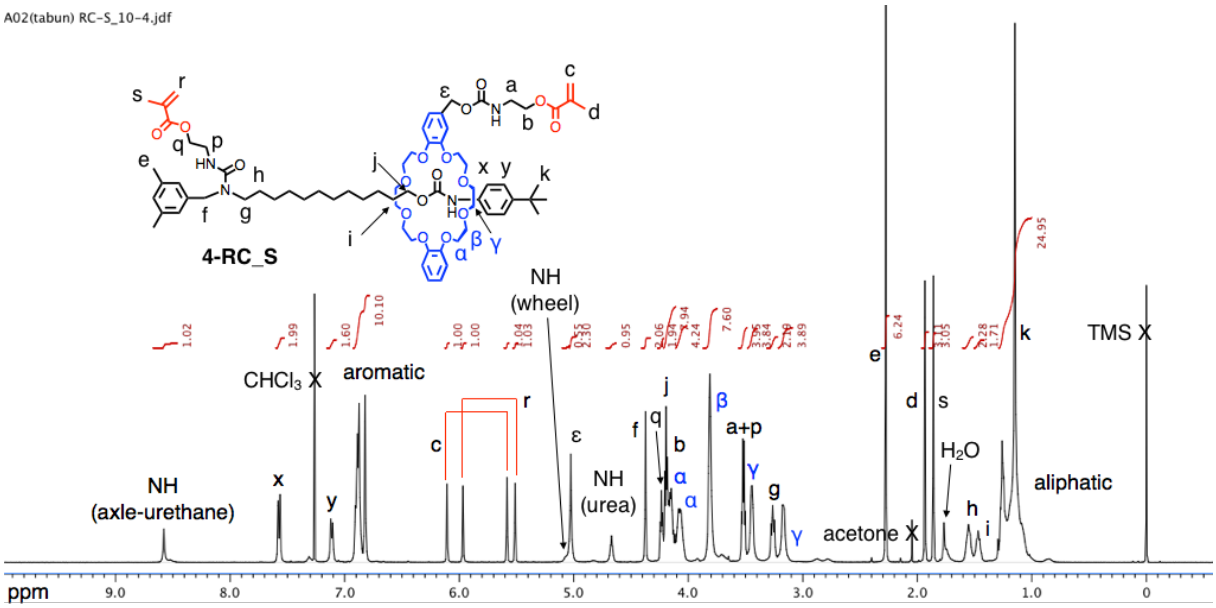


Figure 4-5. ^{1}H NMR spectrum of **4-RC_S** (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

また、**4-RC_S** の軸末端である 4-*tert*-butylphenyl 基は、輪成分である 24 員環の dibenzo-24-crown-8-ether (DB24C8)の内孔とほぼ同等の大きさである。このような大きさの置換基は、軸末端におけるエネルギー障壁がロタキサン構造を安定化させる一方で、高温などロタキサン形成に不利な条件では、末端封鎖剤として機能しないサイズ相補的な性質を有することが知られている[2)]。つまり、**4-RC_S** より得られた RCP は、外力に応じて徐々に輪成分が抜け出ていくような興味深い挙動を示すことが期待される。なお、以前の研究で 4-*tert*-butylphenyl 基末端を有するロタキサンの分解挙動については精査されているが、**4-RC-S** のように軸成分と 4-*tert*-butylphenyl 基がウレタン結合により連結されているロタキサンでは行われていない。

そこで、実際に **4-RC_S** の末端基がサイズ相補的であるかを評価した。**4-RC_S** は重合性の置換基を有するため、加熱による安定性試験に用いるのは不適当と考え、輪成分に DB24C8 を用いた[2]ロタキサン **4-8** を合成した。なお **4-8** は、**4-RC_S** と輪成分だけでなく軸成分の長さも異なるが、サイズ相補性には大きく影響しないと考え、これを使用した。**4-8** は比較的高収率（63%）で得られ、分取 SEC による精製も可能であったことから、室温では 4-*tert*-butylphenyl 基は末端封鎖剤として機能していることを確認した。**4-8** を重 DMSO に溶解させ、NMR チューブ内、はじめ 80 ºC で 28 時間、その後 120 ºC で 12 時間加熱し、その経時変化を ^{1}H NMR より観察した（Figure 4-6b）。はじめ、**4-8** の f に由来する 2 つのプロトンはそれぞれ非等価にあらわれていた。これは隣接するアミド結合の回転異性によるものであり、強度比は約 1:2 であった。ロタキサン構造を形成するクラウンエーテル上の b,c に由来するプロトンも、それぞれ非等価にあらわれていた。これは貫通構造を形成することで、同一炭素上のプロトンが環の内側に向くものと外側に向くものに分かれるためである。80 ºC で 5 時間加熱したあとのスペクトルより、3.76 ppm 付近に貫通構造を形成していない輪成分（DB24C8, **4-10**）由来の B のピークが確認されたことから、既に一部分解が始まっていることが分かる。さらに加熱を続けることで、**4-8** 由来のピークは減少、**4-9**, **4-10** 由来のピークは増大し、80 ºC で 28 時間ののち 120 ºC で 12 時間加熱したもののスペクトルからは、**4-8** の完全な分解が確認された。加熱後のスペクトルより、生成物は **4-9** および **4-10** であることが推定され、[2]ロタキサンの解離反応以外の副反応が起きていないことが示唆された。すなわち、**4-8** は Figure 4-6a に示す解離反応を加熱によって起こすことが分かった。また、Figure 4-6b から 80 ºC での分解反応の速度定数 k を算出した。この分解反応は、逆反応、すなわち[2]ロタキサン形成反応を起こさないと仮定すると、**4-8** の濃度のみに依存する 1 次式であると考えられるため、

$$-(d[\mathbf{4\text{-}8}]/dt) = -k[\mathbf{4\text{-}8}]$$

$$\therefore\ \mathrm{Ln}([\mathbf{4\text{-}8}]/[\mathbf{4\text{-}8}]_0) = -k\mathrm{t}$$

となる。つまり、時間に対して **4-8** の初期濃度に対する比率($[\mathbf{4\text{-}8}]_t/[\mathbf{4\text{-}8}]_0$)の自然対数をプロットした際の傾きが、速度定数となる（Figure 4-6c）。プロットが線形近似直線にのったことから、この分解反応は仮定通り非可逆的であることが分かった。この式の傾きより、80 ºC における分解速度定数 k が 1.3 x 10^{-5} s^{-1}、半減期が 15 時間であることが分かった。

以上より、4-*tert*-butylphyenyl 基はサイズ相補的であり、4-*tert*-butylphyenyl 基末端を有するロタキサンは、室温では十分に安定であるが、極性溶媒中で加熱することにより徐々に分解することを確認した。

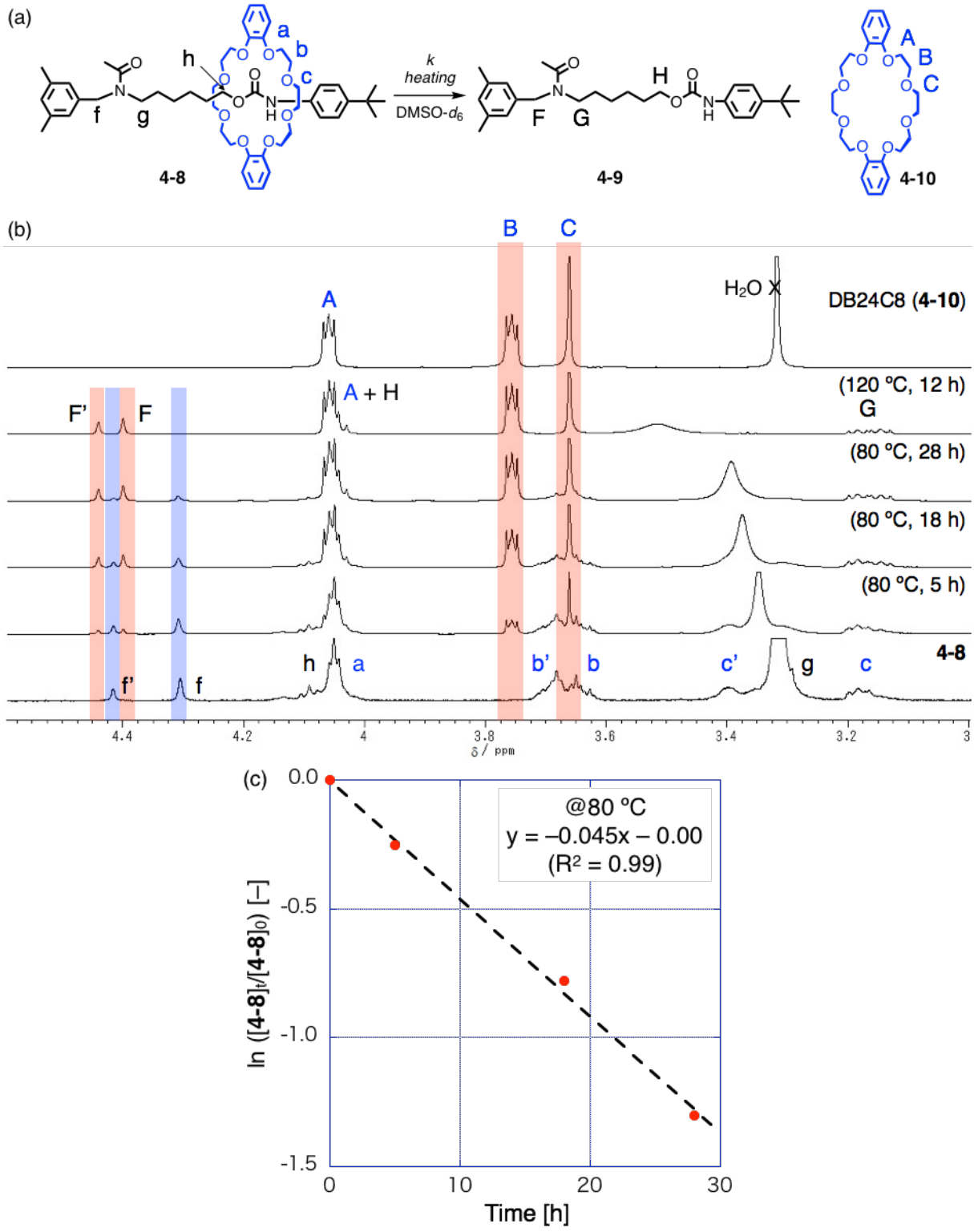
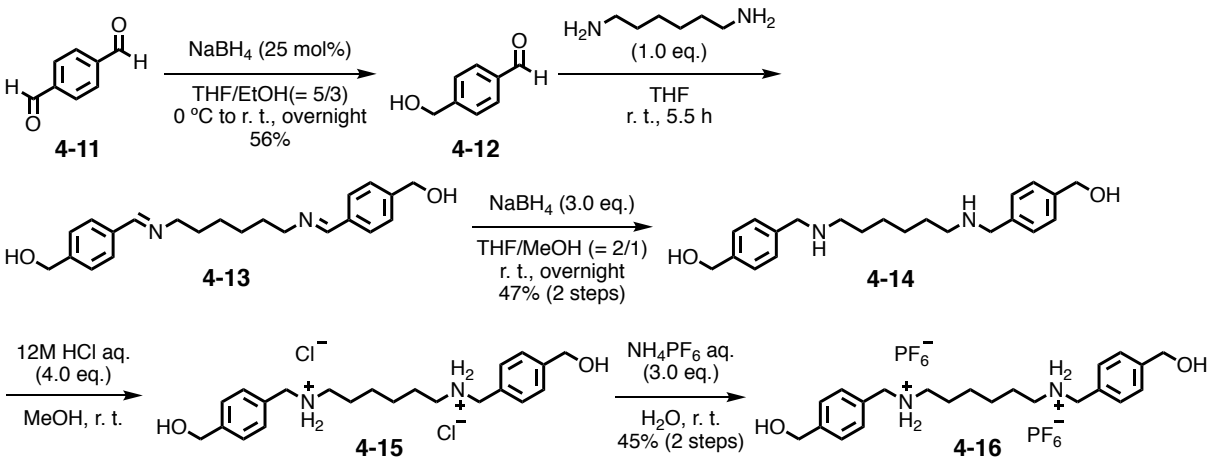


Figure 4-6. (a) Scheme of the dissociation reaction from [2]rotaxane **4-8** to **4-9** and **4-10**.
(b) Time-dependent ^{1}H NMR spectra of **4-8** (500 MHz, DMSO-d_6, 298 K).
(c) First-order kinetic plots for dissociation of **4-8** (80 °C).

第 2 項　空間結合数が異なる低分子[3]ロタキサン架橋剤の合成

ここまで述べてきた MRC, RC は、いずれも輪成分と軸成分にそれぞれメタクリレート基が導入された[2]ロタキサン型の架橋剤であった。輪成分を 1 つ増やした[3]ロタキサン型の架橋剤を用いて、既にいくつかの RCP が得られている[2c, 3]が、力学物性を検討した例はなく興味がもたれる。そこで、本項では、2 つの輪成分と 1 つの軸成分からなる[3]ロタキサン型の RC の合成について検討した。

Scheme 4-3. Synthesis of di-*sec*-ammonium axle **4-16**



はじめに既報[4]を参考に、2 級アンモニウム塩部位を 2 つ有する軸成分 **4-16** を合成した（Scheme 4-3）。terephthalaldehyde **4-11** を少量の sodium borohydride により還元し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製を行うことで、片方のホルミル基のみが還元された **4-12** のみを得た。得られた **4-12** を官能基等量の 1,6-diaminohexane と反応させることで、ジイミン **4-13** を形成させ、sodium borohydride により還元することで、軸成分前駆体 **4-14** を得た。続いて、**4-14** を濃塩酸によって処理することで塩酸塩 **4-15** とし、さらに ammonium hexafluorophosphate 水溶液を用い塩交換することで、2 級アンモニウム塩部位を 2 つ有する軸成分 **4-16** を **4-11** から 5 steps、全収率 12%で合成した。**4-16** の構造は ^{1}H NMR で確認した（Figure 4-7）。

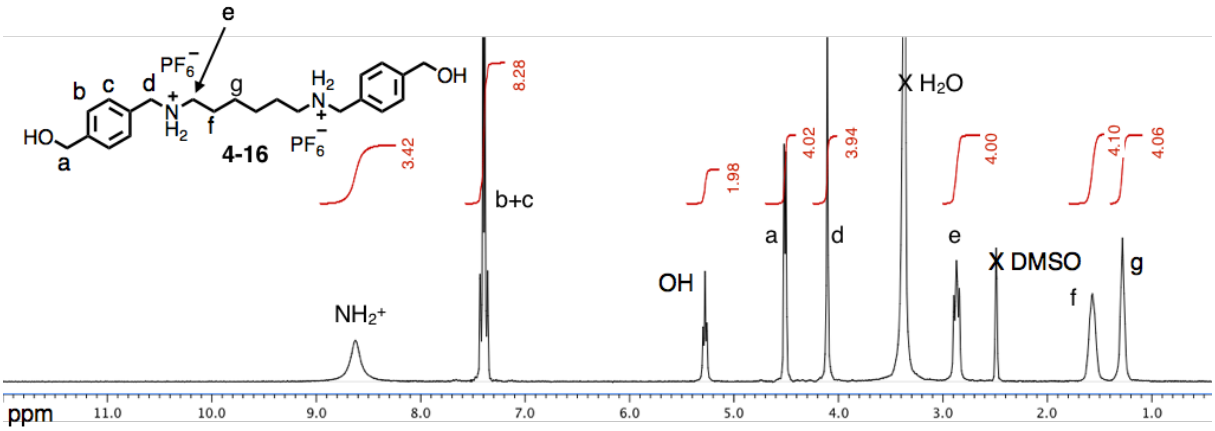
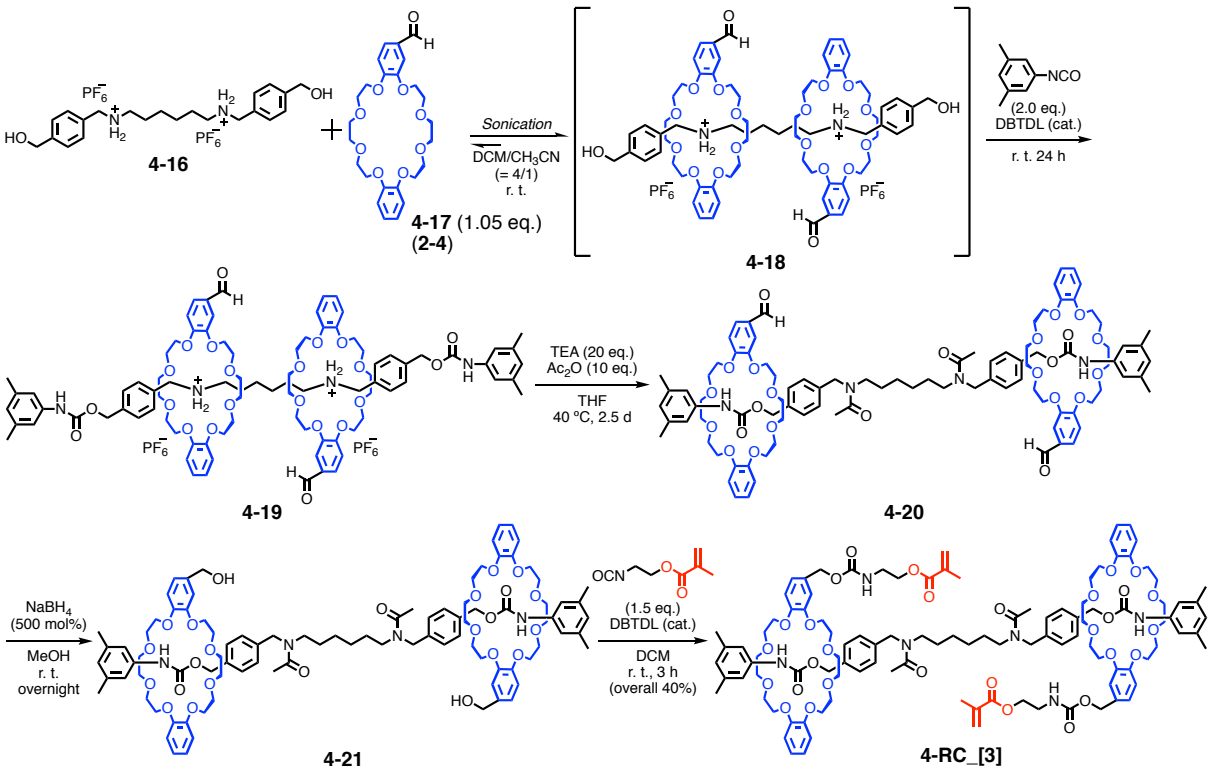


Figure 4-7. ^{1}H NMR spectrum of **4-16** (300 MHz, DMSO-d_6, 298 K)

Scheme 4-4. Synthesis of [3]rotaxane cross-linker **4-RC_[3]**



続いて、ホルミル基を有するクラウンエーテル **2-4** (**4-17**)を輪成分、**4-16** を軸成分として用い、[3]ロタキサン架橋剤 **4-RC_[3]**を合成した（Scheme 4-4）。軸成分 **4-16** は塩構造を 2 つ有するためか、軸成分 **4-16** あるいは擬[3]ロタキサン **4-18** は、これまで用いてきた軸成分 **4-4** や擬[2]ロタキサンよりも DCM に対する溶解性が低かった。そこでアセトニトリルを 20 vol% 加え超音波照射することで、均一な溶液を得た。この擬[3]ロタキサン **4-18** を嵩高いイソシアネート（**4-3_M**）と反応させることで[3]ロタキサン **4-19** を主生成物として得たが、同時に輪成分が 1 つしか貫通していない[2]ロタキサンも副生成物として得られた。[2]ロタキサンが存在していても、後の反応に影響はないと考え、この段階では分離はせずに次の反応を行った。得られた **4-19** を THF 中 triethyl amine (TEA)存在下で acetic anhydride と反応させることで、*N* 上をアセチル化することにより塩構造を除いた中和体[3]ロタキサン **4-20** を得た。得られた **4-20** の輪成分のホルミル基を sodium borohydride により還元し（**4-21**）、2-isocyanatoethyl methacrylate と反応させることで、[3]ロタキサン架橋剤 **4-RC_[3]**を得た。最終生成物 **4-RC_[3]**の精製は、はじめ分取 SEC で行いシングルピークのみを分画したが、LC ではピーク面積比で 25%のサブピークが確認された（Figure 4-8a）。このサブピークがどのような副生成物に由来するか断定はできなかったが、MALDI-TOF-MS より、過剰に加えた輪成分や前述の[2]ロタキサンではないと考えられる。そこでさらに Preparative TLC による精製も試みたところ、LC よりサブピークが 8%まで減少したことを確認した（Figure 4-8b）。これ以上の精製は断念し、RCP の合成に用いることとした。この段階での **4-RC_[3]**の ^{1}H NMR, MALDI-TOF-MS 結果を Figure 4-9, 4-10 に示す。^{1}H NMR より、積分値が概ね一致していることから、主生成物は **4-RC_[3]**であることを確認した。また MALDI-TOF-MS より、精製前に存在していた副生成物である[2]ロタキサン **4-22** のピークが消失していることも確認した。以上より、[3]ロタキサン架橋剤 **4-RC_[3]**を **4-16** から 4 steps、全収率 40%で合成した。今回は、擬[3]ロタキサン **4-18** を得る際に輪成分 **4-17** を 1.05 当量用いているが、この量を増やすことで副生成物である[2]ロタキサンの生成が抑えられ、収率向上が期待される。

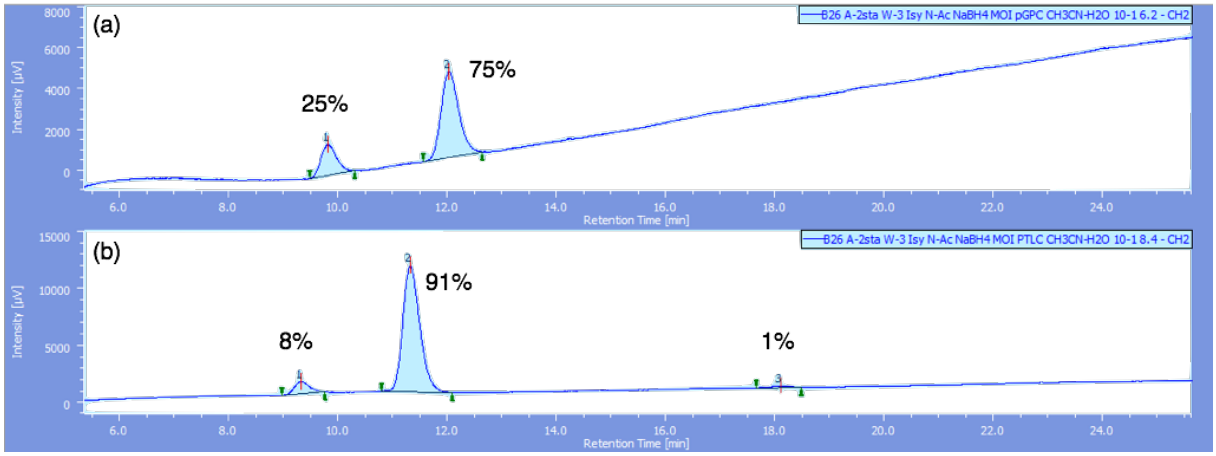


Figure 4-8. LC charts of **4-RC_[3]** (a) before and (b) after purification by PTLC (eluent: CH_3CN/H_2O = ca. 9/1, detected by RI)

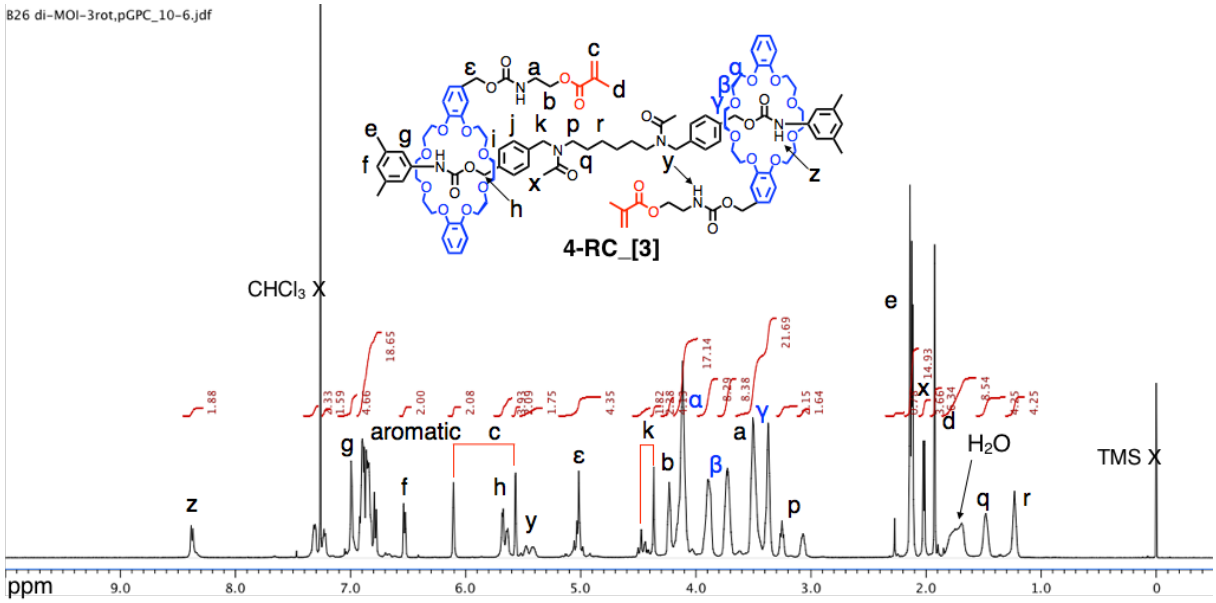


Figure 4-9. ^{1}H NMR spectrum of **4-RC_[3]** (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

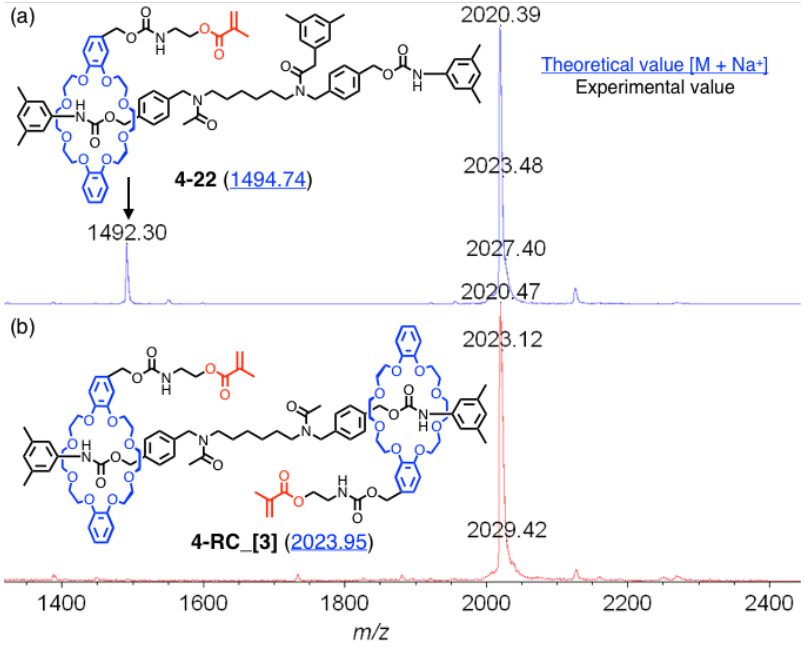
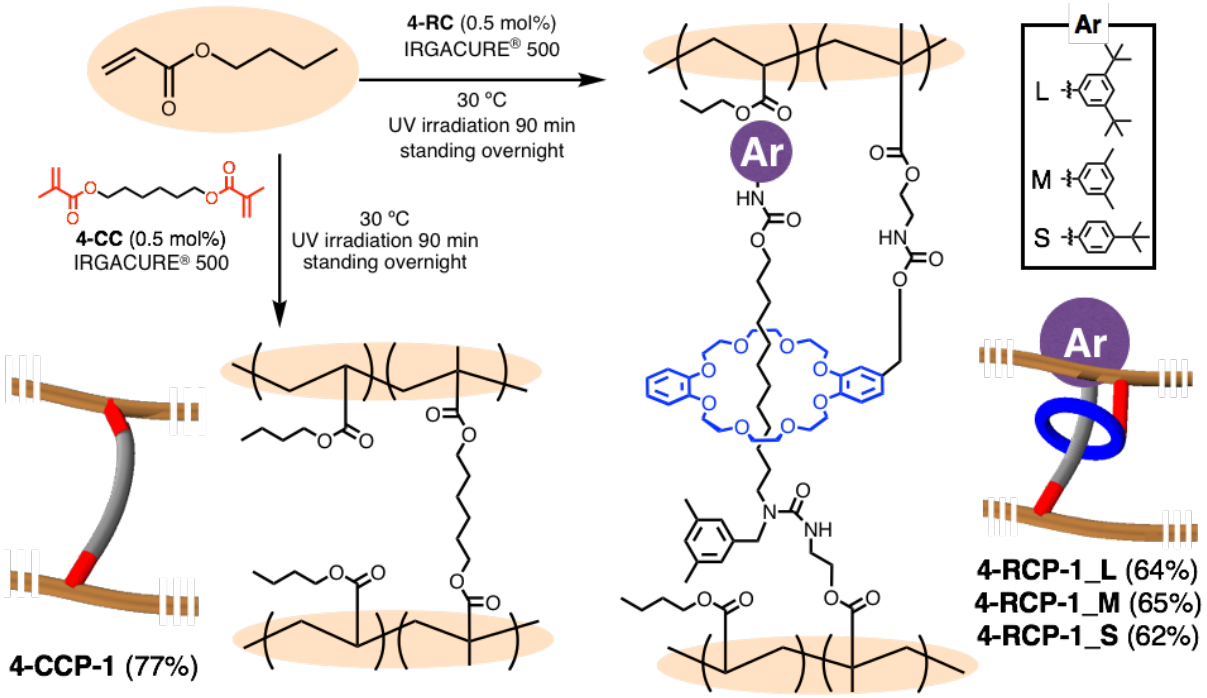


Figure 4-10. MALDI-TOF-MS of **4-RC_[3]** (a) before and (b) after purification (matrix: dithranol, mode: linear)

第 3 項　軸末端構造がロタキサン架橋高分子に与える影響

ロタキサン架橋点における軸末端構造が RCP の物性に与える影響を評価するため、軸末端構造が異なる **4-RC_L**, **4-RC_M**, **4-RC_S** を用い、poly(*n*-butyl acrylate) (PBA)からなる RCP (**4-RCP-1_L**, **4-RCP-1_M**, **4-RCP-1_S**)をそれぞれ合成した。RC の比較として 1,6-hexanediol dimethacrylate **4-CC** を用い、共有結合架橋高分子（**4-CCP-1**）も得た。

Scheme 4-5. Synthesis of cross-linked polymers **4-CP-1**



これまでの Scheme 2-5（第 2 章）と同条件で低分子架橋剤を用いて反応を行ったところ、理由は不明であるが、効率的な架橋反応が起こらず、収率が 30%前後であった。そこで Scheme 2-5 の条件を一部変更し、CP の合成を行った（Scheme 4-5）。変更したのは、以下の 3 点である。①RC および CC は DMF を加えなくてもビニルモノマーに可溶であったため、重合時に DMF を用いなかった。このことから、定性的ではあるが RC, CC の方が MRC, MCC よりも、モノマーに対する相溶性が高く、故にマトリックスポリマーに対する高い相溶性も期待できる。②発生するラジカル量を増やすため、光ラジカル発生剤である IRGACURE® 500 の量をモノマーに対して 3.0 mg/mmol から 10 mg/mmol と増やし、UV 照射時間を 5 分から 90 分へと延長した。③反応の活性を上げるため UV 照射を 30 ºC のホットプレート上で行った。以上より収率は 62–77%と改善が見られた（Table 4-1）。

Table 4-1. Characterizations of **4-CP-1**

Cross-linked polymer	Cross-linker	Yield [a] [%]	Swelling ratio [b] [wt%]	Tensile test				
				Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [c]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m³]
4-RCP-1_L	**4-RC_L**	64	1000	590	0.44	250	0.7	0.9
4-RCP-1_M	**4-RC_M**	65	1020	620	0.38	670	4.2	8.8
4-RCP-1_S	**4-RC_S**	62	1150	670	0.34	750	2.3	7.1
4-CCP-1	**4-CC**	77	1100	640	0.35	320	0.6	1.1

[a] Calculated by weight. [b] With chloroform. [c] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

はじめに、得られた CP のクロルホルムでの重量膨潤度（以下、単に膨潤度）試験を行った（Table 4-1）。第 2, 3 章では、高分子架橋剤を用いた場合、可動なロタキサン架橋点による不均一性解消効果により RCP は対応する CCP よりも膨潤度が大きいことを述べたが、**4-CP-1** の膨潤度はいずれも 1100 wt%前後と有意差は見られなかった。これは、RC の可動領域は MRC に比べ極端に小さいため、膨潤時に不均一性解消効果がほとんどはたらかず、かつ各架橋剤における重合活性官能基間の距離も大きく変わらなかったためと考えられる。

続いて、**4-CP-1** の熱物性を DSC により評価したところ、いずれの CP も未架橋の PBA (–50 °C) と同様の T_g のみが観測されたことから、架橋剤の導入は PBA の熱物性に影響を与えないことを確認した（Figure 4-11）。

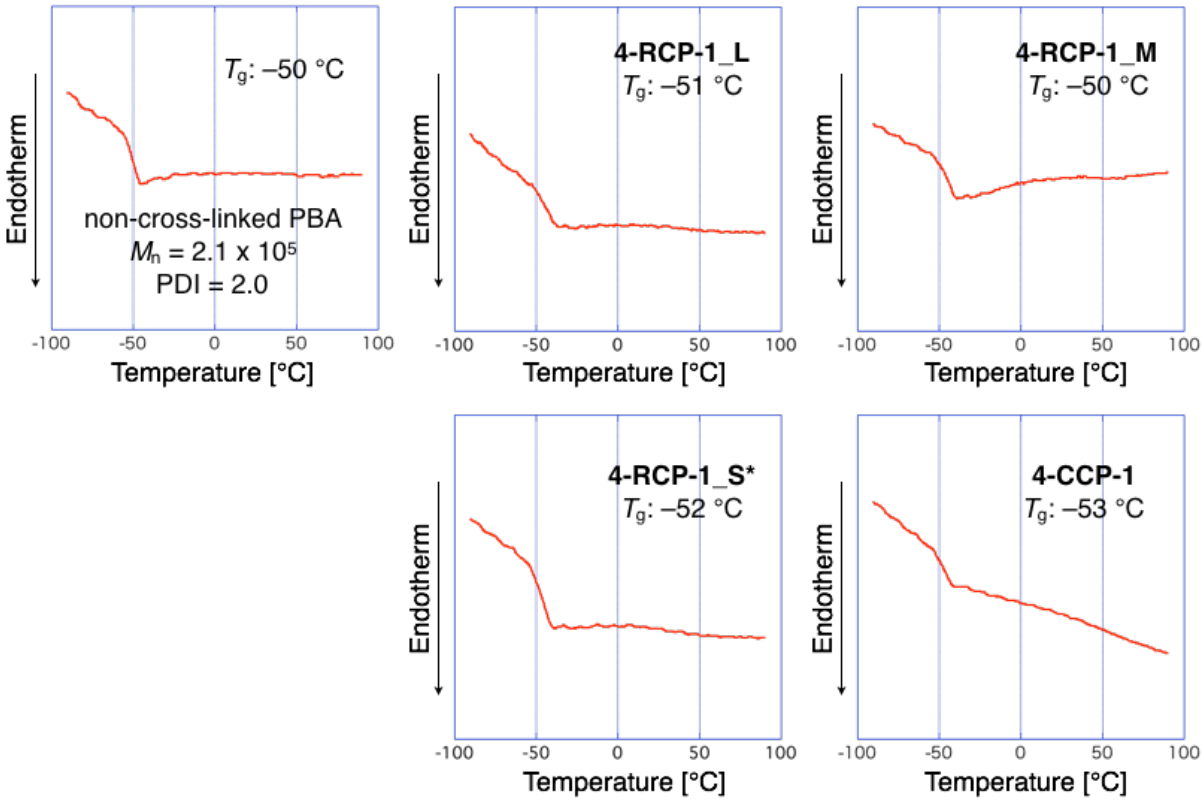


Figure 4-11. DSC charts of PBA and **4-CP-1** (Heating rate: 10 ºC/min, 2nd heating, under N_2)
※**4-RCP-1_S***は、同組成であるが他の試験を行った **4-RCP-1_S** とは異なるフィルムである。

次に、各架橋体の力学物性を引張試験により評価した（Table 4-1）。**4-CP-1** の応力ひずみ曲線を Figure 4-12 に示す。驚くべきことに **4-RCP-1_M**, **4-RCP-1_S** は、ロタキサン架橋点における可動領域が非常に小さいにも拘らず、**4-CCP-1** に比べ破断ひずみ・強度の両者が大きく、破断エネルギーはそれぞれ 8.8, 7.1 MJ/m^3 と強靭であることが分かった。膨潤度試験の結果（Table 4-1）より、軸成分が短い RC では不均一性解消効果が現れないことが示唆されていたが、引張試験では明確な差があることが分かった。先に、ロタキサンにおける輪成分の運動モードは、主に並進運動と回転運動、フリッピングの 3 種類があることを述べた。本系のような低分子ロタキサンを架橋点に有する場合、軸成分が短いために軸成分に沿った並進運動の効果はあまりみられないと考えられる。一方で、インターロック構造に起因する構成成分の回転運動やフリッピングなどは、軸成分の長さによらず有効であると考えられる。その結果、構成成分の回転運動やフリッピングによる自由度の増大のため両 RCP が CCP よりも強靭であったと推察される。

また、**4-RCP-1_M** と **4-RCP-1_S** でも、破断強度には大きな差がある。これは **4-RCP-1_S** の末端がサイズ相補的であり、応力により輪成分が抜け出たためでないかと考えた。そこで、引張試験後のサンプルの膨潤度を測定したが、引張試験前と有意差は見られなかった。また、加熱による解架橋性についても評価したが、DMF, 80 ºC, 1 week や 1,2-dichloroethane, 65 ºC, 1 week の条件では、解架橋によるゲルの溶解や膨潤度の増大といった挙動は観察されなかった。以上の結果から、たとえサイズ相補性の置換基を有していても、架橋体となることで輪成分の運動は著しく制限され、室温では輪成分は抜け出なかったと考えられる。サイズ相補性末端の影響ではないにしても、応力ひずみ曲線が異なった理由は、軸末端での輪成分の挙動によると考えられるが、**4-RCP-1_M** と **4-RCP-1_S** では、置換基の置換位置が異なるため、現段階では厳密な議論はできないと考えている。

一方で、**4-RCP-1_L** の破断エネルギーは 0.9 MJ/m^3 と CCP 並みに脆弱であることが分かった。これは並進運動の効果がみられないことに加え、**4-RCP-1_L** の軸末端は非常に嵩高いため、RCP のようなバルク中では、構成成分の回転運動やフリッピングすら抑制されてしまい、結果として **4-RCP-1_L** はロタキサン架橋の自由度が低く、共有結合のように振る舞ったため、CCP 並に脆弱であったと現段階では推察している。

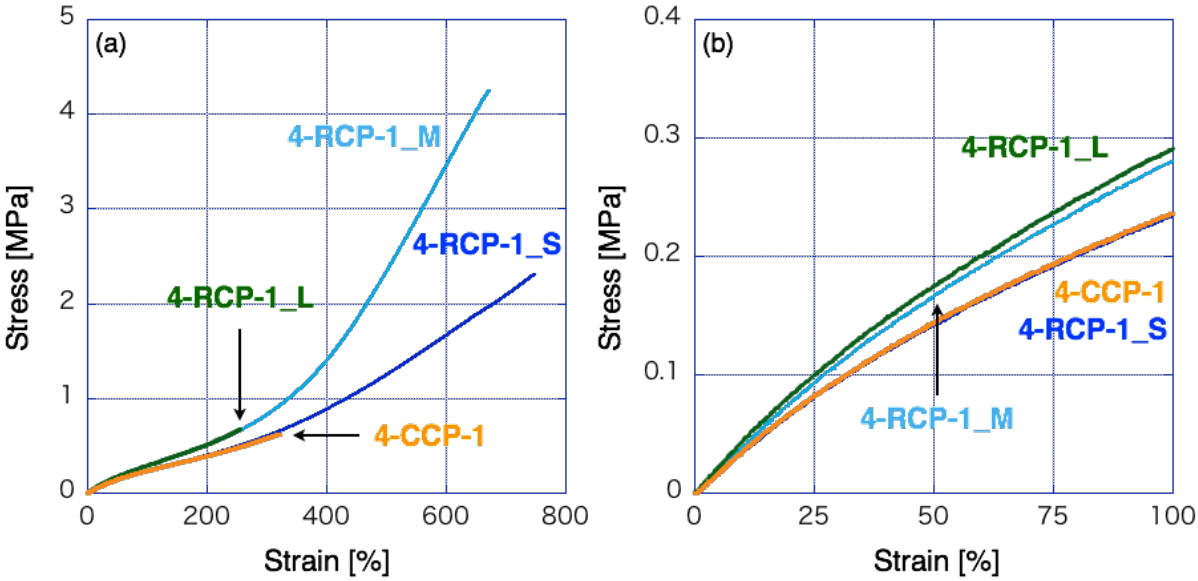


Figure 4-12. Stress-strain curves of **4-CP-1** as (a) whole figure and (b) expanded figure.

続いて、**4-CP-1** に対し、アフィン変形を仮定した neo-Hookean 式によるフィッティングを行った (Figure 4-13)。ずり弾性率 G は σ を $\lambda-\lambda^{-2}$ に対してプロットしたときの初期の傾きとした。図中には neo-Hookean 式から逸脱する点（↓）を示す。第 2 章 4 項より、逸脱点と輪成分の可動領域に相関があることが示唆されたが、**4-RCP-1** の逸脱点はいずれも同程度であり、ロタキサン架橋点の可動領域がいずれも同程度であることと一致する結果が得られた。また、**4-RCP-1_M** や **4-RCP-1_S** では、ロタキサン架橋に特有の逸脱点以降の応力の立ち上がりが見られた。一方で **4-RCP-1_L** では、この挙動は見られずに破断していることが分かった。このことからも、軸末端での自由度が架橋体の強靭化に寄与していることが示唆された。

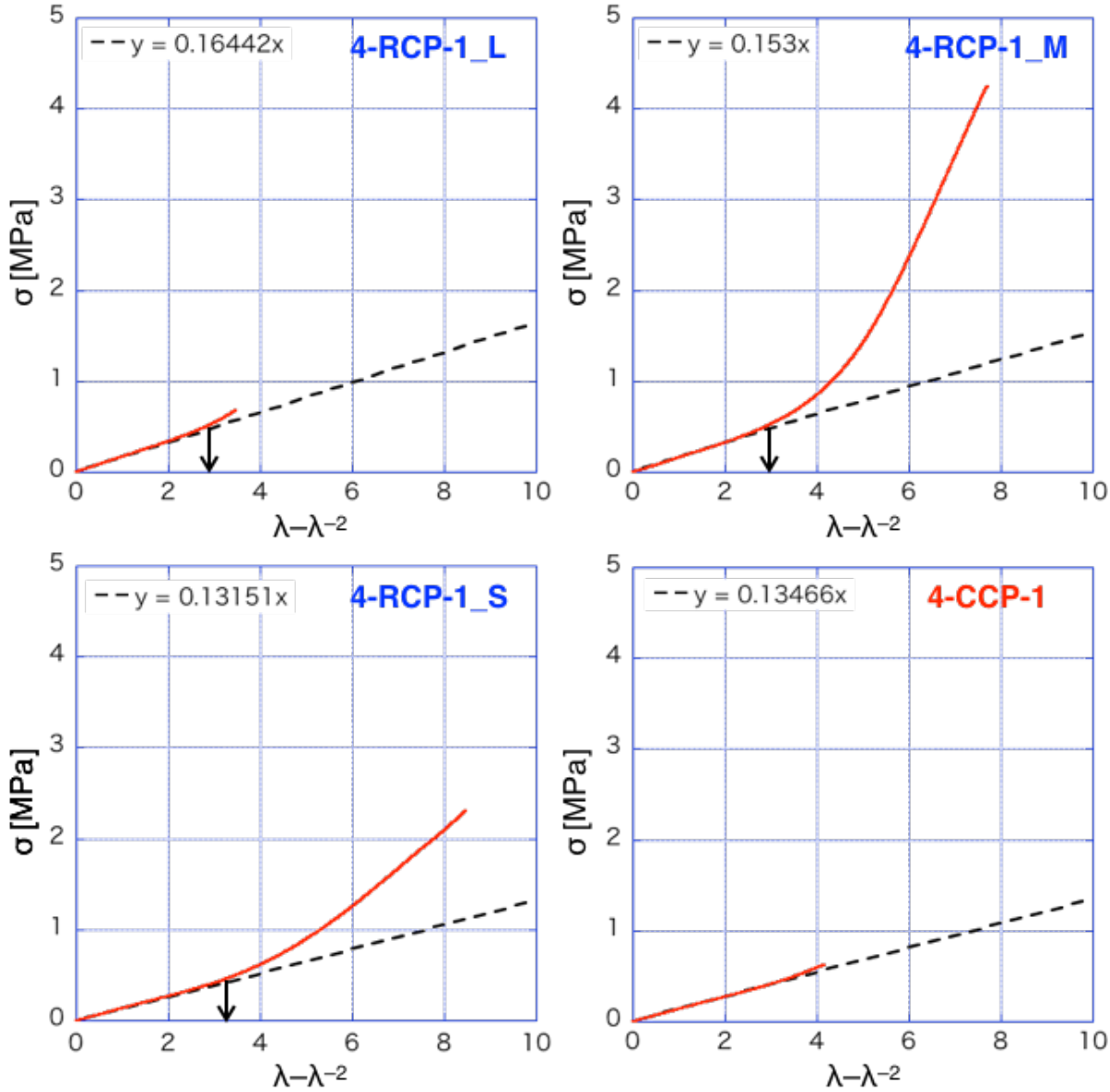


Figure 4-13. σ vs $\lambda-\lambda^{-2}$ and neo-Hookean model of **4-CP-1**

次に、**4-RCP-1_M** と **4-CCP-1** のサイクル引張試験を行い、その応力ひずみ曲線を Figure 4-14 に示す。**4-RCP-1_M** では、50, 100, 150, 200, 300%ひずみまで伸長速度 10 mm/min で伸長し、同じ速度で 0%ひずみまで戻した。**4-CCP-1** では、25, 50, 75, 100, 150, 200%ひずみまで伸長速度 10 mm/min で伸長し、同じ速度で 0%ひずみまで戻した。両者とも 200%ひずみまでのエネルギーロスは、10 kJ/m^3 程度とほとんどヒステリシスがなく、**4-RCP-1_M** の 300%までのエネルギーロスも、76 kJ/m^3 と 10%以下の永久ひずみを生じただけであった。このことから、RC を用いた RCP は、300%と高ひずみまでヒステリシスをほとんど生じない材料であることが分かった。

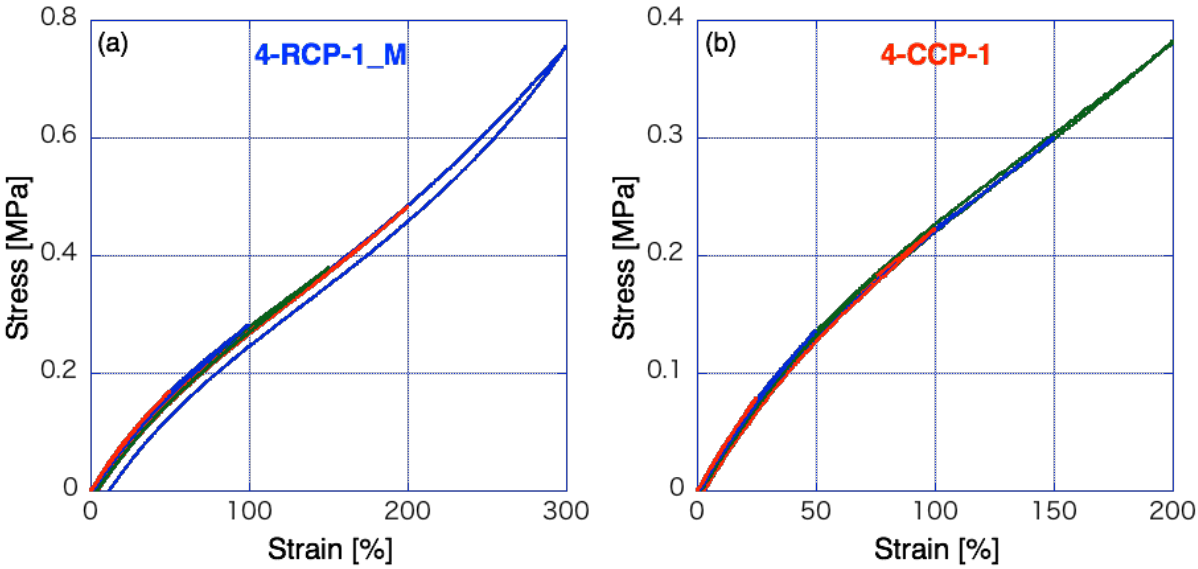


Figure 4-14. Results of cycle tensile test of **4-RCP-1_M** and **4-CCP-1**

最後に、引張速度による RCP の力学物性の違いを見るために、2 つの引張速度（5, 10 mm/min）で **4-RCP-1_M** の引張試験を行った（Figure 4-15）。低ひずみ領域では応力ひずみ曲線にほとんど差がなく、また引張速度を下げることで破断ひずみが低下するという一般的なエラストマーの挙動が確認されたが、この速度範囲における有意差はみられなかった。

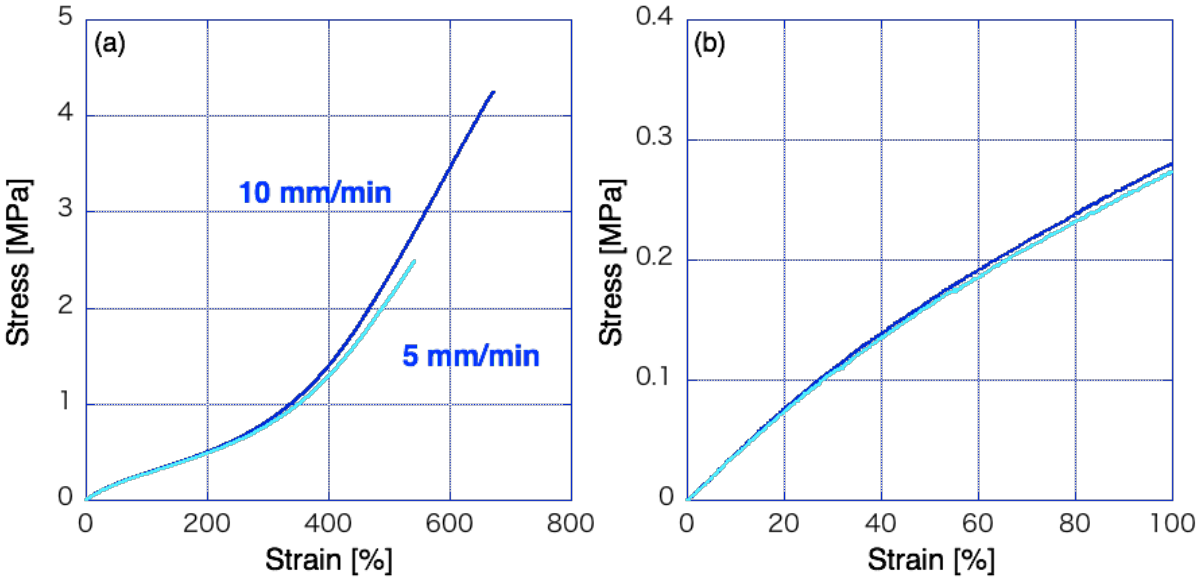
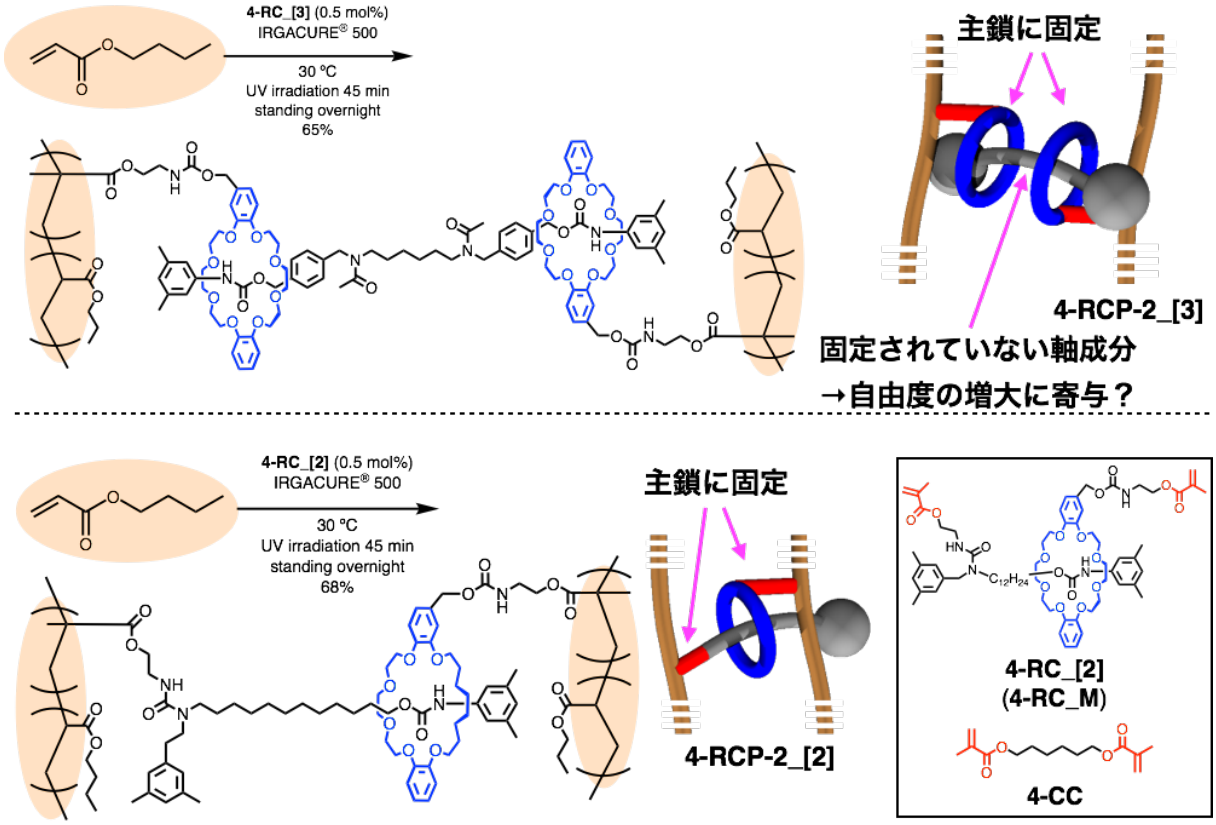


Figure 4-15. Stress-strain curves of **4-RCP-1_M** in different cross-head speed as (a) whole figure and (b) expanded figure.

第 4 項　空間結合数がロタキサン架橋高分子に与える影響

ロタキサン架橋点における構成成分の数が RCP の物性に与える影響を評価するため、空間結合数が異なる[2]ロタキサン型架橋剤（**4-RC_[2]**, 第 1 項の **4-RC_M** を利用）と[3]ロタキサン型架橋剤 **4-RC_[3]**を用い、PBA からなる RCP（**4-RCP-2_[2]**, **4-RCP-2_[3]**）、および **4-CC** を用い **4-CCP-2** を合成した。

Scheme 4-6. Synthesis of cross-linked polymer **4-RCP-2_[2]** and **4-RCP-2_[3]**



これまでよりも、容易かつ均一なフィルムを得るために Scheme 4-5 の条件を以下のように 3 点を変更し、CP の合成を行った。①光ラジカル発生剤である IRGACURE® 500 の量をモノマーあたり 10 mg/mmol から 2.5 mg/mmol とした。②脱気方法を凍結脱気からより簡易的な超音波脱気へと変更した。③UV 光がより均一に照射されるように、テフロンシャーレとガラスシャーレの間隔を 1.0 mm から 0.4 mm へと変更した。以上の変更を行っても収率の大きな変化は見られず、**4-RCP-2_[2]**, **4-RCP-2_[3]**, **4-CCP-2** をそれぞれ収率 68, 65, 73%で得た。Scheme 4-6 には、両 RCP の合成 Scheme を示す。**4-RCP-2 _[2]**の架橋点では、両構成成分は主鎖に固定されているが、**4-RCP-2_[3]**の架橋点では、主鎖に固定された成分の他に、どこにも共有結合で繋がっていない軸成分を含むため、この軸成分がさらなる自由度の増大に寄与することが期待される。

はじめに、得られた **4-CP-2** のクロロホルム、DMF、THF、メタノールを用いた膨潤度試験を行った（Figure 4-16, Table 4-3）。第 3 項の結果と同じく、各架橋剤における重合活性官能基間の距離は大きく変わらないためか、いずれの溶媒に対する膨潤度に有意差はなく、架橋密度も同程度であることが示唆された。

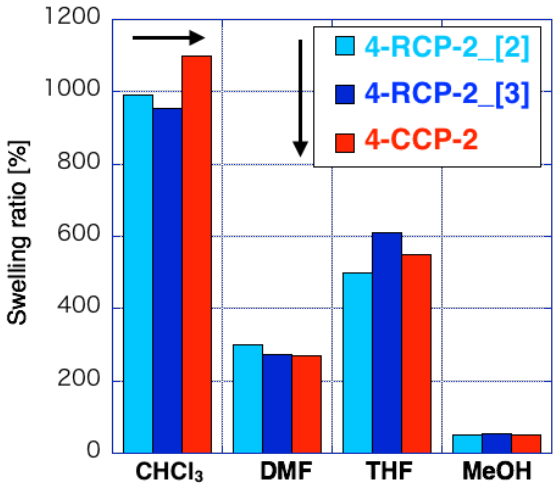


Figure 4-16. Swelling ratios of **4-CP-2**

次に、**4-CP-2** の熱物性を DSC により評価したところ、いずれの CP でもマトリックスの PBA 由来と考えられる–52 °C 付近に T_g のみが観測されたことから、架橋剤の導入は PBA の熱物性に影響を与えないことを確認した（Figure 4-17）。

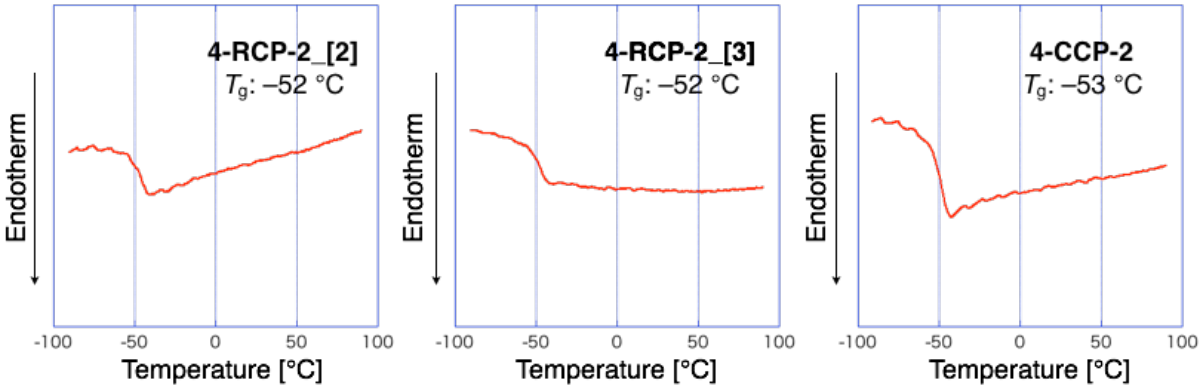


Figure 4-17. DSC charts of **4-CP-2** (Heating rate: 10 ºC/min, 2nd heating, under N_2)

続いて、**4-CP-2** の力学物性を引張試験により評価した（Table 4-3）。

Table 4-3. Characterizations of **4-CP-2**

Cross-linked polymer	Swelling ratio [%]				Tensile test				
	$CHCl_3$	DMF	THF	MeOH	Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [a]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m³]
4-RCP-2_[2]	990	300	500	50	310	0.26	830	4.5	13
4-RCP-2_[3]	960	270	610	60	250	0.29	1140	6.5	31
4-CCP-2	1100	270	550	50	420	0.37	180	0.3	0.3

[a] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

応力ひずみ曲線を Figure 4-18 に示す。**4-RCP-2_[3]**は **4-CCP-2** に比べ、破断ひずみ・強度が大きく、破断エネルギーはそれぞれ 31, 0.3 MJ/m^3 と強靭であった。このことから、[3]ロタキサン型の架橋点であっても、CP の強靭化が達成できることが明らかとなった。さらに興味深いことに、**4-RCP-2_[2]**の破断エネルギーは 13 MJ/m^3 であり、**4-RCP-2_[3]**がより強靭であることも分かった。このことからも軸成分が短い RC による RCP の強靭化は、MRC と同じ不均一性解消効果ではなく、構成成分の回転運動やフリッピングに起因する自由度の増大であることが示唆された。また、**4-CCP-2** のみ弾性率が大きいが、Figure 4-18b からは引張初期の挙動はほとんど同じことが分かるため、測定誤差と考えている。

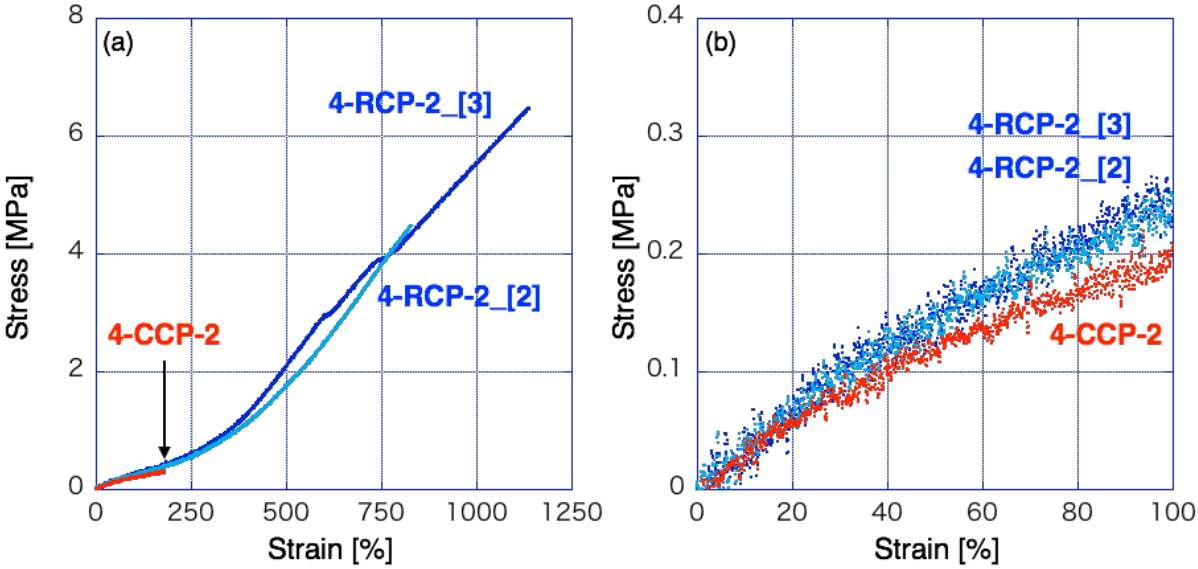


Figure 4-18. S-S curves of **4-CP-2** as (a) whole figure and (b) expanded figure.

続いて、**4-CP-2** に対し、アフィン変形を仮定した neo-Hookean 式によるフィッティングを行った（Figure 4-19）。ずり弾性率 G、は σ を λ–λ^{-2} に対してプロットしたときの初期の傾きとした。図中には neo-Hookean 式から逸脱する点（↓）を示す。前項と同じく **4-RCP-2** の逸脱点はいずれも同程度であり、これはロタキサン架橋点の可動領域の差がほとんどないことと一致した。

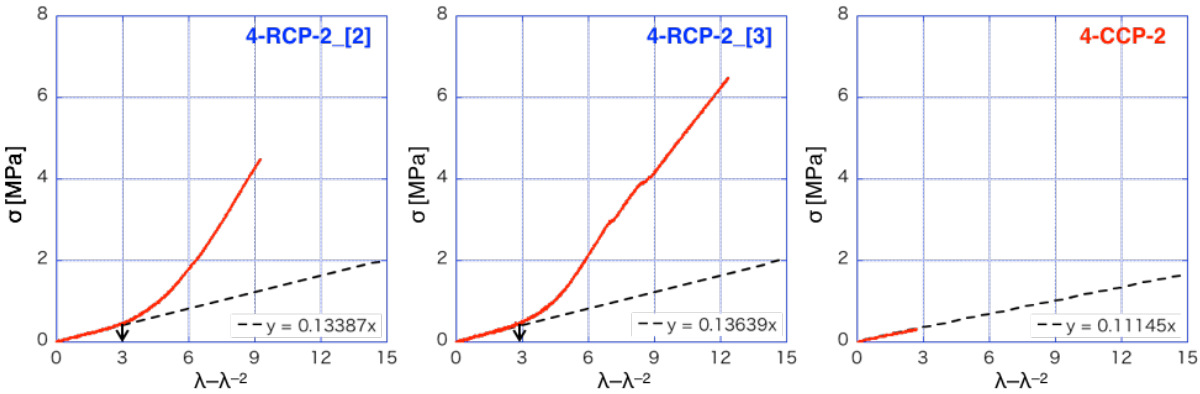
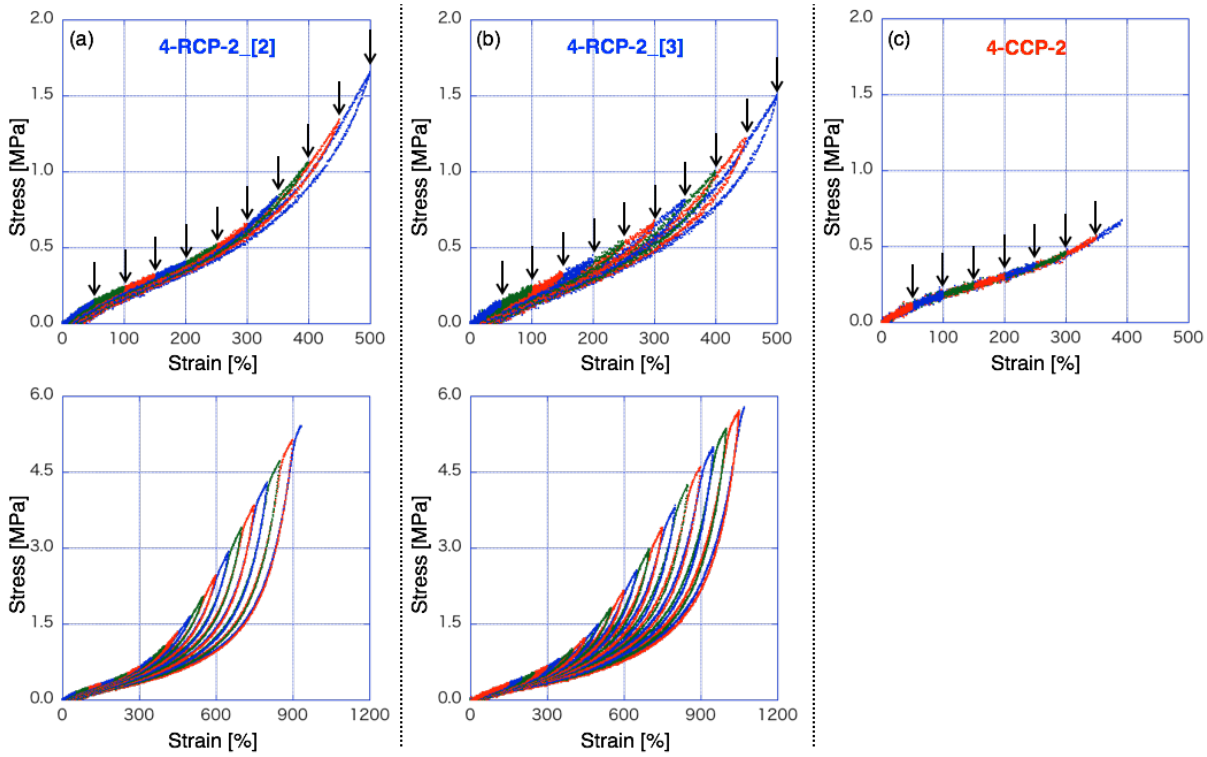


Figure 4-19. σ vs λ–λ^{-2} and neo-Hookean model of **4-CP-2**

また、**4-CP-2** に対し、サイクル引張試験を行った（Figure 4-20）。サイクル引張試験は、引張速度を 10 mm/min とし、各サイクルにおける最大ひずみを 50%ずつ破断まで増やすことで行った。各ステップの最大ひずみを図中(↓)に示す。MRC より得られた RCP では、破断点付近まで伸張させてもほとんどヒステリスロスがなかった（第 2 章 Figure 2-17 参照）のに対し、Figure 4-20 から **4-RCP-2_[2]**では 450%、**4-RCP-2_[3]**では 350%以降で明らかなエネルギーロスがあることが分かった。このことから、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域とヒステリスロスに相関があることが示唆された。また、Figure 4-19 で示した逸脱点（$\lambda-\lambda^{-2}\approx 3$）である 200%ひずみ（Figure 4-20d, 黄色部）では両 RCP でエネルギーロスが無いことも分かった。**4-RCP-2_[3]**よりも **4-RCP-2_[2]**の方が高ひずみまでエネルギーロスを生じなかったが、この理由は現在明らかになっていない。これより高ひずみ領域では、フィラー充填ゴムでよく見られる Mullins 効果が観測された。



(d)

Cross-linked polymer	Hysteresis energy loss [mJ/m³]										
	50%	100%	150%	200%	250%	300%	350%	400%	450%	500%	550%
4-RCP-2_[2]	0.01~	0.01	0.01	0.03	0.04	0.06	0.07	0.1	0.16	0.23	0.35
4-RCP-2_[3]	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.16	0.19	0.25	0.33	0.42
4-CCP-2	0.01~	0.01~	0.01~	0.01	0.02	0.02	0.03	(1.19)	–	–	–
Cross-linked polymer	**Hysteresis energy loss [mJ/m³]**										
	600%	**650%**	**700%**	**750%**	**800%**	**850%**	**900%**	**950%**	**1000%**	**1050%**	**1100%**
4-RCP-2_[2]	0.52	0.74	0.95	1.19	1.4	1.67	1.86	(10.5)	–	–	–
4-RCP-2_[3]	0.49	0.64	0.84	1.07	1.23	1.43	1.76	1.93	2.11	2.28	(12.7)
4-CCP-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Figure 4-20. (a–c) S-S curves of results of cyclic tensile test with **4-CP-2**.
(upper: expanded figure, lower: whole figure). (d) Summary of hysteresis energy loss.

最後に、レオメーターを用いた動的粘弾性測定を行った。Figure 4-21a–c はひずみを 1%とし温度を変化させたときの周波数分散、Figure 4-21d–f は周波数を 1 Hz とし温度を変化させたときのひずみ分散の結果である。何らかの変化を期待したが、いずれも大きな差が無いことが分かった。

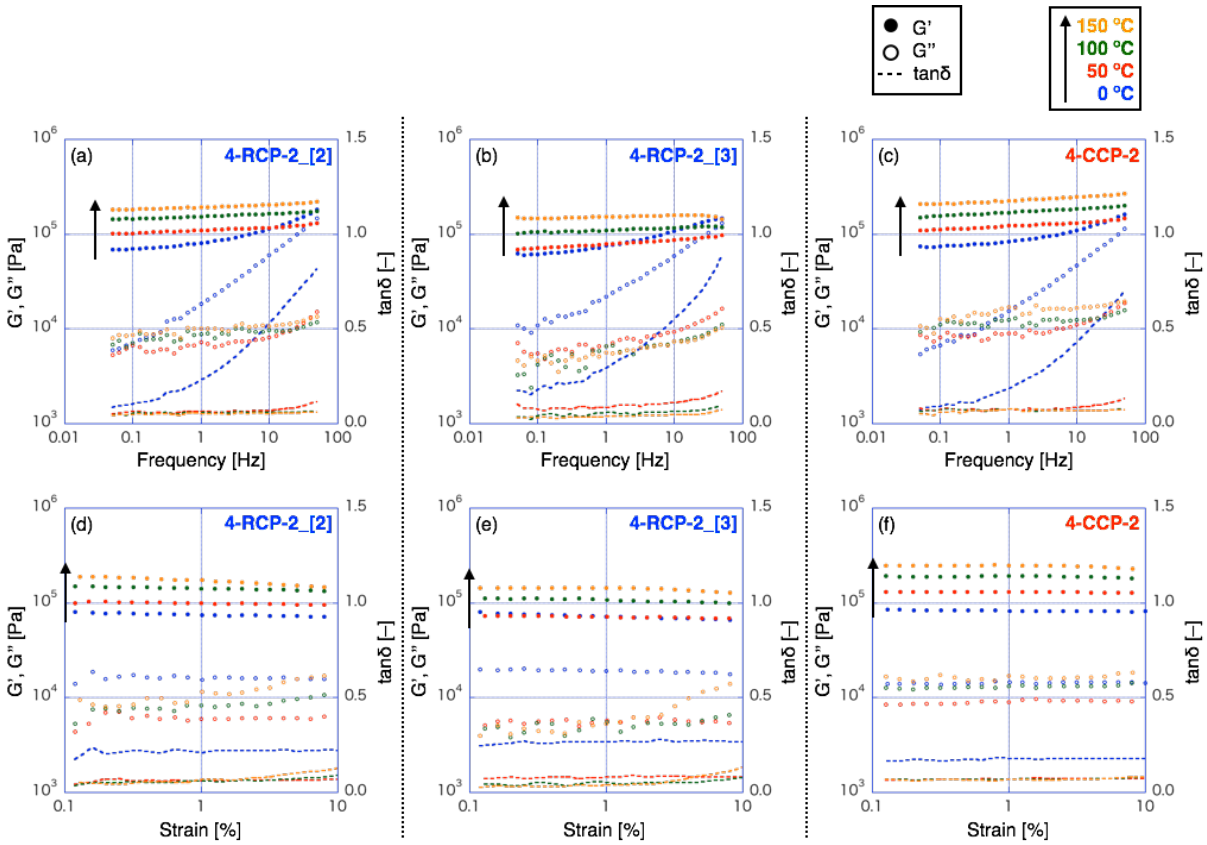


Figure 4-21. Results of dynamic mechanical analysis of **4-CP-2**. (a–c) Temperature dependence frequency sweep. (d–f) Temperature dependence strain sweep.

第 3 節　結論

本章では、ロタキサン架橋が特に顕著にはたらくと考えられる、軸末端での挙動を精査するため、高分子軸成分を持たない低分子ロタキサン架橋剤（RC）の合成、得られた架橋剤とビニルポリマーからなるロタキサン架橋高分子（RCP）の合成およびその物性について述べた。

第 1 項では、軸末端構造が異なる RC の合成について述べた。

第 2 項では、空間結合数が異なる RC の合成について述べた。

第 3 項では、軸末端構造が異なる RC を用いた poly(*n*-butyl acrylate) (PBA)からなる RCP の合成、ならびに低分子共有結合架橋剤（CC）より得られた共有結合架橋高分子（CCP）と比較した際の RCP の物性について述べた。RC の可動領域は小さいため、高分子[2]ロタキサン架橋剤（MRC）を用いた RCP のような架橋構造の不均一性解消効果は示さず、各架橋剤における重合活性官能基間の距離も大きく変わらなかったためか、CCP も含め膨潤度に有意差はなかった。一方で、適当な末端構造を有する RC より得られた RCP は CCP に比べ、破断ひずみ・強度が大きかった。このことから、ロタキサン架橋点において軸成分に沿った並進運動をほとんど行わなくても、架橋高分子（CP）を強靭化できることを明らかにした。さらに、この強靭化はインターロック構造による構成成分の回転運動やフリッピングによる自由度の増大の寄与が大きいという推察を得た。また現時点では明確な理由は明らかになっていないものの、軸末端が嵩高いロタキサン架橋点は、軸末端での回転運動やフリッピングが抑制されるためか、強靭化しないことも分かった。

第 4 項では、空間結合数が異なる RC を用いた PBA からなる RCP の合成、ならびに CCP と比較した際の RCP の物性について述べた。これまでの[2]ロタキサン型架橋剤よりも、空間結合が 1 つ多い[3]ロタキサン型架橋剤を用いることで、より一層の強靭化が可能なことを明らかにした。これは、[3]ロタキサン型の架橋点では主鎖に共有結合で固定された輪成分の他に、どこにも固定されていない軸成分を有することにより、[2]ロタキサン型の架橋点よりも自由度が増大したためと現在考察している。

これらの結果、以下に示す結論が得られる。可動領域の小さな RC を用いても、CP の強靭化は可能であり、また空間結合数を増やし架橋点の自由度を増大させるような架橋剤の設計を行うことで効率的な強靭化が可能であると推察される。

今後、ロタキサン架橋をより発展させていくためには、ビニル基だけでなく異なる官能基を導入していくことが必要であると考えられ、ここで得られた知見はその一助となることが期待される。本章では[2]ロタキサン型架橋剤だけでなく、[3]ロタキサン型架橋剤でも CP の強靭化が達成されることを明らかにしたが、[3]ロタキサン型ではより簡便に任意の 2 官能ロタキサンが得られると考えられる。なぜなら、[3]ロタキサンの場合、任意の置換基が導入された輪成分を用いることで合成できる。輪成分であるクラウンエーテルは化学的に安定であるため、官能基導入反応の制約は少ないと考えられる。また、軸成分も導入したい官能基毎に合成する必要はなく、共通して用いることができるというメリットもある。この[3]ロタキサンを基盤とした新規 2 官能ロタキサンの合成法は、新たなロタキサン架橋剤開発のためのブレイクスルーとなることが大いに期待される。

第 4 節　実験

1. 末端の嵩が大の低分子[2]ロタキサン架橋剤 **4-RC_L** の合成 (No. 917, 920)

4-1_L (1.2 g, 5.0 mmol), TEA (1.1 mL, 7.5 mmol)をモレキュラーシーブス 4A により乾燥させた DCM (MS DCM) (10 mL)に溶解させ、氷浴下で DPPA (1.4 mL, 6.3 mmol)を滴下し、そのまま室温で 2 時間撹拌した。反応溶液を洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, 重曹水 x1, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM / ヘキサン = 1/0→1/1) で精製することにより、**4-2_L** の粗生成物を得た。**4-2_L** (1.0 g)をトルエン（10 mL）に溶解させ、100 ºC で 3 時間撹拌し、溶媒を減圧留去することで **4-3_L** (quant)の粗生成物を得た。

軸成分 **4-4** (0.47 g, 1.0 mmol), 輪成分 **4-5** (0.70 g, 1.1 mmol)に MS DCM (1.5 mL)を加え、超音波照射することで **4-6_L** を得た。続いて、**4-3_L** (0.40 g), DBTDL (1 drop)を加え、室温で 24 時間撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液にメタノールを加えて、過剰なイソシアネートを quench し、反応溶液を減圧留去、残渣を乾燥することで **4-7_L** の粗生成物を得た。

4-7_L (全量), TEA (1.0 g, 10 mmol), 2-isocyanatoethyl methacrylate (0.82 g, 5.3 mmol), 重禁剤として 1,4-benzoquinone (1 spatula)を脱水 THF (2.0 mL)に溶解させ、30 °C で 1 日撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を減圧留去し、残渣を DCM に溶解させ、洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM)、分取 SEC（クロロホルム）で精製することにより、**4-RC_L**（0.98 g, 0.73 mmol, 73%）を淡黄色固体として得た。

4-3_L (white solid): FT-IR (NaCl) ν 2966, 2870, 2262, 1724, 1601, 1527, 1479, 1406, 1394, 1363, 1284, 1265, 1248, 1203, 1122, 893, 866, 833, 789, 706, 551 cm^{-1}.

4-RC_L (pale yellow solid): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.20 (*s*, 1H), 7.26 (*s*, 2H), 6.95 (*s*, 1H), 6.88–6.77 (10H, aromatic), 6.10 (*s*, 1H), 5.97 (*s*, 1H), 5.58 (*q*, *J* = 1.5 Hz, 1H), 5.51 (*q*, *J* = 1.5 Hz, 1H), 5.04 (*br*, 1H), 5.00 (*s*, 2H), 4.76 (*br*, 1H), 4.41 (*s*, 2H), 4.36 (*s*, 2H), 4.24–4.17 (*m*, 8H), 4.14–4.08 (*m*, 4H), 3.99–3.93 (*m*, 4H), 3.83–3.77 (*m*, 4H), 3.67–3.62 (*m*, 4H), 3.60–3.55 (*m*, 4H), 3.51 (*q*, *J* = 5.4 Hz, 4H), 3.26 (*t*, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.27 (*s*, 6H), 1.93 (*s*, 3H), 1.86 (*s*, 3H), 1.61–1.55 (*m*, 2H), 1.54–1.47 (*m*, 2H), 1.32–0.92 (36H, aliphatic) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 167.4, 167.3, 158.1, 156.4, 154.4, 150.9, 148.6, 148.5, 139.2, 138.3, 137.9, 136.0, 135.9, 128.9, 128.7, 126.1, 125.7, 124.5, 121.1, 120.8, 115.6, 112.7, 112.3, 112.0, 70.1, 69.8, 69.7, 68.4, 68.2, 67.0, 65.0, 64.2, 63.7, 50.2, 47.7, 40.2, 40.1, 34.8, 31.4, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.0, 28.2, 27.0, 25.8, 21.3, 18.3, 18.3 ppm.

MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{75}H_{110}N_4O_{17}Na^+$, 1361.78; found, 1361.75.

2. 末端の嵩が中の低分子[2]ロタキサン架橋剤 **4-RC_M** (**4-RC_[2]**)の合成 (No. B18)

軸成分 **4-4** (1.3 g, 2.9 mmol), 輪成分 **4-5** (1.9 g, 3.0 mmol)に MS DCM (3.0 mL)を加え、超音波照射することで **4-6_M** を得た。続いて、3,5-dimethyphenyl isocyanate (0.63 mL, 4.5 mmol), dibutyltin dilaurate (DBTDL) (1 drop)を加え、室温で 2 時間以上撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液にメタノールを加えて、過剰なイソシアネートを quench し、重禁剤として 1,4-benzoquinone (1 spatula)を加えてから反応溶液を減圧留去し、残渣を乾燥することで **4-7_M** の粗生成物を得た。

4-7_M (全量), TEA (4.2 mL, 30 mmol), 2-isocyanatoethyl methacrylate (2.1 mL, 15 mmol)を脱水 THF (15 mL)に溶解させ、40 °C で 2.5 日撹拌したのち、さらに 2-isocyanatoethyl methacrylate (1.0 mL, 7.2 mmol)を加え 40 °C で 1 日撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を減圧留去し、残渣を DCM に溶解させ、洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, 重曹水 x1, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM / 酢酸エチル = 10/1 (v/v))で精製することにより、目的物（純度 95%~ by LC）と粗生成物に分画した。粗生成物を分取 SEC（クロロホルム）で精製することにより、**4-RC_M** (**4-RC_[2]**)（計 3.1 g, 2.5 mmol, 84%）を淡黄色固体として得た。

4-RC_M (**4-RC_[2]**) (pale yellow solid): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.31 (*s*, 1H), 7.15 (*s*, 2H), 6.89–6.79 (11H, aromatic), 6.50 (*s*, 1H), 6.10 (*s*, 1H), 5.97 (*s*, 1H), 5.58 (*t*, *J* = 1.7 Hz, 1H), 5.51 (*t*, *J* = 1.5 Hz, 1H), 5.05 (*br*, 1H), 5.01 (*s*, 2H), 4.68 (*br*, 1H), 4.37 (*s*, 2H), 4.32 (*t*, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.23 (*t*, *J* = 5.3 Hz, 2H), 4.21–4.14 (*m*, 6H), 4.12–4.06 (*m*, 4H), 3.94–3.87 (*m*, 4H), 3.84–3.79 (*m*, 4H), 3.57–3.46 (*m*, 12H), 3.26 (*t*, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.27 (*s*, 6H), 2.09 (*s*, 6H), 1.93 (*t*, *J* = 1.0 Hz, 3H), 1.86 (*t*, *J* = 1.2 Hz, 3H), 1.61–1.57 (*m*, 2H), 1.47–1.39 (*m*, 2H), 1.29–0.95 (18H, aliphatic) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 167.4, 167.2, 158.0, 156.4, 148.6, 148.5, 148.4, 139.7, 138.4, 138.0, 137.7, 136.0, 135.9, 129.0, 128.5, 126.1, 125.8, 124.4, 123.3, 121.0, 120.7, 115.8, 112.4, 111.9, 111.6, 69.7, 69.6, 69.6, 68.2, 68.1, 68.0, 67.0, 64.8, 64.2, 64.7, 50.3, 47.7, 40.2, 40.1, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.0, 28.3, 27.0, 25.8, 21.4, 21.3, 21.3, 18.3, 18.2 ppm.

FAB-MS (m/z): calcd for $C_{69}H_{99}N_4O_{17}^+$, 1255.7005; found, 1255.6992.

3. 末端の嵩が小の低分子[2]ロタキサン架橋剤 **4-RC_S** の合成 (No. 915, 944)

4-1_S (5.4 g, 30 mmol), TEA (10 mL, 75 mmol)を MS DCM (60 mL)に溶解させ、氷浴下で DPPA (8.1 mL, 38 mmol)を滴下し、そのまま室温で一晩撹拌した。反応溶液を洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, 重曹水 x1, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / DCM = 1/0 →10/1) で精製することにより、**4-2_S** (5.5 g)の粗生成物を得た。**4-2_L** (0.10 g)をトルエン（1.0 mL）に溶解させ、100 ºC で 7 時間撹拌し、溶媒を減圧留去することで **4-3_S** (quant)の粗生成物を得た。

軸成分 **4-4** (0.19 g, 0.4 mmol), 輪成分 **4-5** (0.25 g, 0.40 mmol)に MS DCM (1.0 mL)を加え、超音波照射することで **4-6_S** を得た。続いて、**4-3_S** (全量), DBTDL (1 drop)を加え、室温で 5.5 時間撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液にメタノールを加えて、過剰なイソシアネートを quench し、重禁剤として 1,4-benzoquinone (1 spatula)を加えてから反応溶液を減圧留去し、残渣を乾燥することで **4-7_S** の粗生成物を得た。

4-7_S (全量), TEA (2.0 mL, 14 mmol), 2-isocyanatoethyl methacrylate (0.33 mL, 2.2 mmol),を脱水 THF (2.0 mL)に溶解させ、室温で 1.5 日撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を減圧留去し、残渣を DCM に溶解させ、洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, 重曹水 x1, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM / 酢酸エチル = 1/0→3/1)で精製することにより、**4-RC_S**（0.41 g, 0.32 mmol, 80%）を得た。

4-3_S: FT-IR (NaCl) ν 2964, 2906, 2871, 2266, 1653, 1606, 1576, 1527, 1463, 1394, 1365, 1269, 1203, 1117, 1016, 833, 777, 729, 660, 598, 582, 577, 567, 557, 552cm^{-1}.

4-RC_S: ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.58 (*s*, 1H), 7.57 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.11 (*d*, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.92–6.80 (10H, aromatic), 6.11 (*s*, 1H), 5.97 (*s*, 1H), 5.58 (*q*, *J* = 1.5 Hz, 1H), 5.51 (*q*, *J* = 1.5 Hz, 1H), 5.06 (*br*, 1H), 5.03 (*s*, 2H), 4.67 (*br*, 1H), 4.37 (*s*, 2H), 4.23 (*t*, *J* = 5.2 Hz, 2H), 4.21–4.11 (*m*, 8H), 4.11–4.03 (*m*, 4H), 3.83–3.79 (*m*, 8H), 3.54–3.50 (*m*, 4H), 3.47–3.42 (*m*, 4H), 3.26 (*t*, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.20–3.14 (*m*, 4H), 2.28 (*s*, 6H), 1.93 (*s*, 3H), 1.86 (*s*, 3H), 1.58–1.52 (*m*, 2H), 1.50–1.43 (*m*, 2H), 1.29–1.01 (25H, aliphatic) ppm.
^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 167.3, 167.2, 158.0, 156.3, 153.8, 148.6, 148.5, 148.4, 143.7, 138.3, 137.7, 136.9, 135.9, 135.9, 129.0, 128.4, 126.1, 125.7, 125.3, 124.4, 121.0, 120.6, 118.2, 112.3, 111.8, 111.5, 69.4, 69.3, 69.1, 68.1, 67.9, 67.1, 64.4, 64.2, 63.7, 50.2, 47.7, 40.2, 40.1, 33.9, 31.4, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 28.3, 27.0, 25.8, 21.3, 18.3, 18.2 ppm.
MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{71}H_{102}N_4O_{17}Na^+$, 1306.60; found, 1306.50.

4. 4-hydroxymethylbenzaldehyde **4-12** の合成 (No. 814)

terephthalaldehyde **4-11** (5.2 g, 39 mmol)を THF (100 mL), EtOH (60 mL)に溶解させ、氷浴下で sodium borohydride (0.38 g, 10 mmol)を加え、室温で一晩反応させた。^{1}H NMR により反応の進行を確認（10 ppm のプロトンの積分比が 1 になる）し、反応溶媒を減圧留去、残渣を DCM に溶解させ、洗浄（純水 x1, 水溶液（純水 / brine = 4/1 (v/v) x1)）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル / ヘキサン = 1/2 (v/v)）により精製を行うことにより 4-hydroxymethyl-benzaldehyde **4-12** (3.0 g, 22 mmol, 56%)を白色固体として得た。
4-12 (white solid): ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 10.02 (*s*, 1H), 7.89 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.54 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H), 4.82 (*s*, 2H), 1.91–1.82 (*br*, 1H) ppm.

5. 軸成分前駆体 **4-14** の合成 (No. 815)

4-12 (3.0 g, 22 mmol)を dry THF (100 mL)に溶解させ、室温で 1,6-diaminohexane (1.3 g, 11 mmol) を加え、5.5 時間反応させた。^{1}H NMR によりのアルデヒドのピーク（10.0 ppm）の消失、及びイミンのピークの出現（8.2 ppm）からジイミン **4-13** の生成を確認したのち、さらに sodium borohydride (5.1 g, 0.13 mol), MeOH (50 mL)を加え一晩反応させた。^{1}H NMR によりイミンの還元を確認（8.2 ppm の消失）し、溶媒を減圧留去、残渣に純水を加え放置することで結晶を析出させ、濾取、純水で洗浄することで軸成分前駆体 **4-14** (3.7 g, 10 mmol, 95%)を白色固体として得た。
4-14 (white solid): ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, CD_3OD) δ 7.34–7.27 (*m*, 8H), 4.61–4.54 (*m*, 4H), 3.75–3.69 (*m*, 4H), 2.59–2.46 (*m*, 4H), 1.60–1.21 (*m*, 8H) ppm.

6. 2 級アンモニウム塩部位を 2 つ有する軸成分 **4-16** の合成 (No. 828)

4-14 (3.7 g, 10 mmol)を少量のメタノールに溶解させ、濃塩酸 (27 mL, 0.32 mol)を加え、室温で 30 分程度撹拌した。大量のジエチルエーテルを加えることで塩酸塩 **4-15** を析出させ、固体を濾取し乾燥させた。**4-15** を少量の 50 ºC の純水に溶解させ ammonium hexafluorophosphate (9.8 g, 60 mmol)を加え、2 時間撹拌した。反応後の水溶液を放冷し、析出した固体を濾取し、純水で洗うことで 2 級アンモニウム塩部位を 2 つ有する軸成分 **4-16** (3.0 g, 4.7 mmol, 46%)を白色固体として得た。
4-16 (white solid): ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, DMSO-d_6) δ 8.73 (*br*, 4H), 7.38–7.28 (*m*, 8H), 5.22 (*t*, *J* = 5.1 Hz, 2H), 4.45 (*d*, *J* = 5.1 Hz, 4H), 4.05 (*s*, 4H), 2.81 (*t*, *J* = 8.1 Hz, 4H), 1.58–1.45 (*m*, 4H), 1.27–1.17 (*m*, 4H) ppm.

7. [3]ロタキサン架橋剤 **4-RC_[3]**の合成 (No. B26)

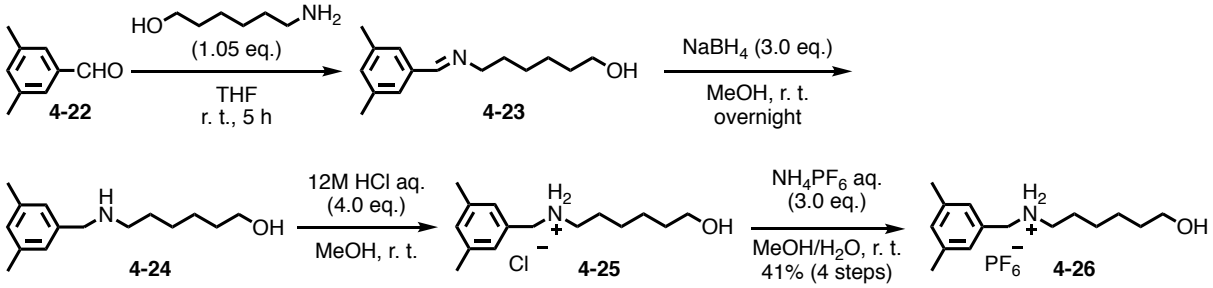
軸成分 **4-16** (0.20 g, 0.30 mmol), 輪成分 **4-17** (0.30 g, 0.63 mmol)に MS DCM (0.80 mL), アセトニトリル（0.20 mL）を加え、超音波照射することで **4-18** を得た。続いて、3,5-dimethyphenyl isocyanate (0.17 mL, 1.2 mmol), dibutyltin dilaurate (DBTDL) (1 drop)を加え、 室温で 2 時間以上撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液にメタノールを加えて、過剰なイソシアネートを quench し、反応溶液を減圧留去、残渣を乾燥することで **4-19** の粗生成物を得た。

4-19 (全量), TEA (0.90 mL, 3.0 mmol), acetic anhydride (0.30 mL, 1.5 mmol)を脱水 THF (3.0 mL)に溶解させ、40 °C で 1 日撹拌したのち、さらに TEA (0.90 mL, 3.0 mmol), acetic anhydride (0.30 mL, 1.5 mmol)を加え 40 °C で 1 日撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を減圧留去、残渣を酢酸エチルに溶解させ、洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, 重曹水 x1, brine x1）、分取 SEC（クロロホルム）で精製することにより、**4-20** (0.51 g)の粗生成物を得た。

4-20 (全量)に sodium borohydride (57 mg, 1.5 mmol), MeOH (25 mL)を加え一晩反応させた。^{1}H NMR によりホルミル基の還元を確認（9.83 ppm の消失）し、反応溶液を減圧留去したのち、DCM と brine を加え抽出することで、**4-21** (0.45 g)の粗生成物を得た。

4-21 (全量)を MS DCM (2.0 mL)に溶解させ、2-isocyanatoethyl methacrylate (90 μL, 0.64 mmol) を加え、さらに DBTDL (1 drop)を滴下し、室温で 3 時間撹拌した。MALDI-TOF-MS より反応の完了を確認し、分取 SEC (クロロホルム)、PTLC (酢酸エチル / MeOH = 99/1 x2) で精製することにより、^{1}H NMR 的にほぼ pure な **4-RC_[3]** (0.24 g, 0.12 mmol, 40%) を淡黄色固体として得た。
4-RC_[3] (pale yellow solid): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.38 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.33–7.29 (*m*, 2H), 7.25–7.20 (*m*, 2H), 6.99 (*s*, 3H), 6.92–6.78 (*m*, 18H), 6.53 (*d*, *J* = 6.7 Hz, 2H), 6.11 (*s*, 2H), 5.66 (*dd*, *J* = 20, 5.0 Hz, 4H), 5.58–5.55 (*m*, 2H), 5.50–5.39 (*m*, 2H), 5.02 (*s*, 4H), 4.52–4.40 (*m*, 2H), 4.37 (s, 2H), 4.25–4.21 (m, 4H), 4.16–4.07 (*m*, 16H), 3.95–3.84 (*m*, 8H), 3.77–3.68 (*m*, 8H), 3.51–3.37 (*m*, 20H), 3.25 (*t*, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.10–3.04 (*m*, 2H), 2.14 (*s*, 6H), 2.12 (*s*, 6H), 2.12 (*s*, 4H), 2.02 (*d*, *J* = 5.2 Hz, 4H), 1.91 (*s*, 6H), 1.84–1.66 (*m*, 8H), 1.51–1.44 (*m*, 4H), 1.28–1.20 (*m*, 4H) ppm.

8. アルキル鎖の炭素数が 6 の軸成分 **4-9** の合成 (No. A64)



3,5-dimethylbenzaldehyde **4-22** (2.8 g, 21 mmol), 6-amino-1-hexanol (2.5 g, 21 mmol)を dry THF (80 mL)に溶解させ、室温で 5 時間撹拌した。濃塩酸 (62 mL, 0.74 mmol)を滴下し、室温で一晩撹拌した。^{1}H NMR より原料のアルデヒドのピークの消失を確認し、反応溶液に sodium borohydride (2.3 g, 60 mmol), メタノール（40 mL）を加え一晩撹拌した。^{1}H NMR より **4-23** のイミンのピークの消失を確認し、反応溶液を減圧留去し、DCM と brine を加え抽出（DCM (20 mL) x3）することで、**4-24** (4.0 g)の粗生成物を得た。

4-24 (全量)を少量のメタノールに溶解させ、濃塩酸 (5.6 mL, 67 mmol) を加え、室温で 10 分程度撹拌した。反応溶液を留去し、ジエチルエーテルで数回洗浄することで塩酸塩 **4-25** を得た。

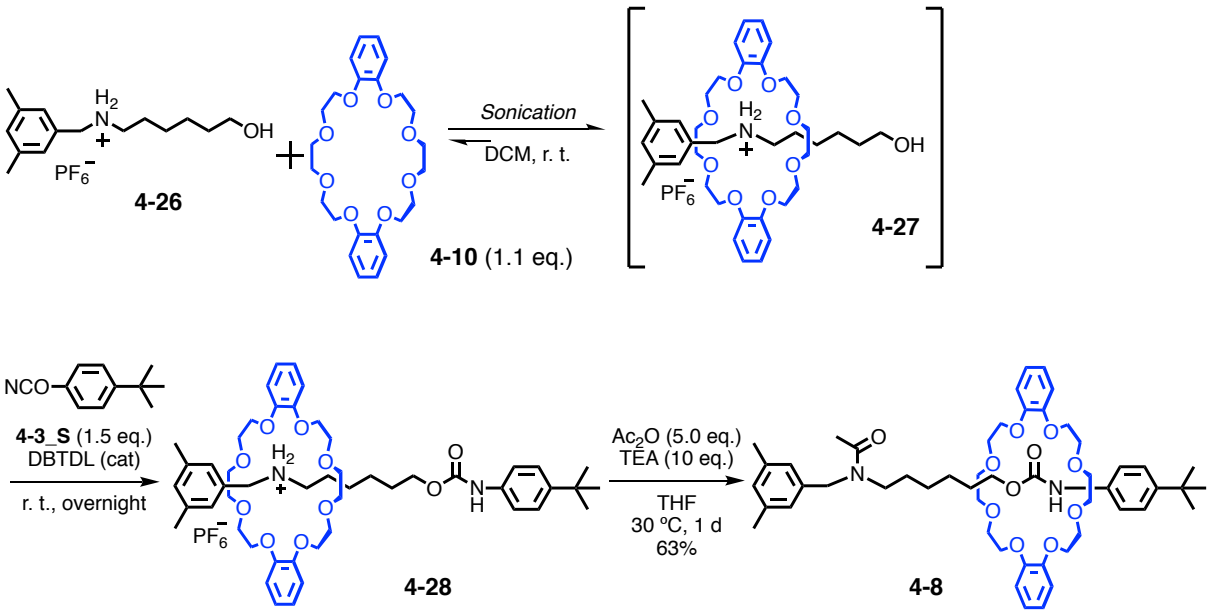
4-25 に ammonium hexafluorophosphate (8.3 g, 50 mmol)飽和水溶液を加え、10 分程度撹拌した（注：実験ノートにはメタノールを加えた記載がないが、必要かもしれない)。大量の純水を加えることで固体を析出させ、濾取し乾燥させることによりアルキル鎖の炭素数が 6 の軸成分 **4-26** (3.2 g, 8.3 mmol, 41%) を白色固体として得た。

4-26 (white solid): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, CD_3OD) δ 7.12 (*s*, 1H), 7.10 (*s*, 2H), 4.12 (*s*, 2H), 3.58 (*t*, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.06–3.01 (*m*, 2H), 2.36 (*s*, 6H), 1.76–1.68 (*m*, 2H), 1.60–1.54 (*m*, 2H), 1.46–1.41 (*m*, 4H) ppm; (500 MHz, 298K, DMSO-d_6) δ (ppm) 8.57 (*br*, 2H), 7.08 (*s*, 2H), 7.06 (*s*, 1H), 4.38 (*t*, *J* = 5 Hz, 1H), 4.05 (*s*, 2H), 3.40–3.36 (*m*, 2H), 2.90–2.87 (*m*, 2H), 2.29 (*s*, 6H), 1.63–1.54 (*m*, 2H), 1.44–1.37 (*m*, 2H), 1.33–1.26 (*m*, 4H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, DMSO-d_6) δ 139.7, 131.9, 130.3, 127.5, 60.5, 50.1, 46.7, 32.2, 25.8, 25.4, 25.1, 20.9 ppm.

FAB-MS (m/z): calcd for $C_{15}H_{26}NO^{+}$, 236.2014; found, 236.2013.

9. 軸成分の炭素数が 6 である低分子[2]ロタキサン **4-8** の合成 (No. 916)



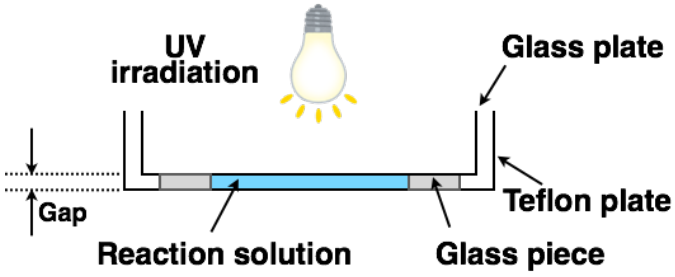
軸成分 **4-26** (0.15 g, 0.32 mmol), DB24C8 **4-10** (0.16 g, 0.35 mmol)に脱水 DCM (3.0 mL)を加え、超音波照射することで **4-27** を得た。続いて、**4-3_S** (crude, 0.50 g), dibutyltin dilaurate (DBTDL) (1 drop)を加え、 室温で一晩撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液にメタノールを加えて、過剰なイソシアネートを quench し、分取 SEC で精製することにより、**4-28** (0.32 g)の粗生成物を得た。

4-28 (0.26 g, 0.24 mmol), TEA (0.24 g, 2.4 mmol), acetic anhydride (0.12 g, 1.2 mmol)を脱水 THF (0.5 mL)に溶解させ、30 °C で 1 日撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、分取 SEC（クロロホルム）で精製することにより、低分子[2]ロタキサン **4-8**（0.18 g, 63%）を淡黄色粉末として得た。

4-8 (pale yellow powder): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.62 (*s*, 1H), 7.57 (*t*, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.10 (*s*, 2H), 6.94–6.75 (*m*, 10H), 6.76 (*d*, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.53–4.42 (*m*, 2H), 4.23–4.01 (*m*, 10H), 3.85–3.78 (*m*, 8H), 3.48–3.41 (*m*, 4H), 3.36–3.31 (*m*, 2H), 3.22–3.13 (*m*, 4H), 2.31–2.26 (*m*, 6H), 2.18–2.07 (*m*, 3H), 1.55– 0.90 (*m*, 7H) ppm.

10. 架橋高分子の合成（一般条件）

10 mL ナスフラスコに BA、架橋剤を加え、超音波照射を用い相溶させたのち、さらに IRGACURE® 500 を加えた。続いて反応溶液の脱気を行い、溶液をテフロンシャーレに乗せ、テフロンシャーレとの隙間を調節し上からガラスシャーレを被せた(下図を参照)。その状態で 30 ºC のホットプレートに乗せ、UV を照射し、暗所で 12 時間以上放置した。得られた架橋体を DCM、メタノールで 3 時間以上、2 回ずつ浸漬させることで、未反応のモノマー等を除き、自然乾燥の後に、真空オーブン（80 ºC）で一晩乾燥することにより、フィルム状の架橋高分子を得た。以下各項毎の条件を述べる。



10.1 第 3 項

Cross-linker: **4-RC_L**, **4-RC_M**, **4-RC_S**, **4-CC** (0.5 mol% to monomer); IRGACURE® 500: 10 mg/mmol to monomer; Degasing method: freeze-thaw; Gap: 1.0 mm; UV irradiation: 90 min.

10.2 第 4 項

Cross-linker: **4-RC_[2]**, **4-RC_[3]**, **4-CC** (0.5 mol% to monomer); IRGACURE® 500: 2.5 mg/mmol to monomer; Degasing method: sonication under reduced pressure; Gap: 0.4 mm; UV irradiation: 45 min.

11. 重量膨潤度測定（2 章に同じ）

真空オーブンにより乾燥させたサンプルをおよそ 3 mm 四方に切断し、乾燥重量を測定した。5 mL のサンプル瓶にフィルム片と溶媒を入れ、1 日以上放置浸漬させた。フィルム片を取り出し重量を測定し、再び 12 時間程度浸漬させることを繰り返し、3 回測定しその平均値を膨潤重量とした。重量膨潤度は次式より算出した。

$$重量膨潤度\ [\%] = \frac{膨潤重量 - 乾燥重量}{乾燥重量} \times 100$$

12. 引張試験

試験片の調製はフィルム状の架橋高分子を型（No. 7, KOBUNSHI KEIKI CO., LTD.または、SDMP-1000, DUMBBELL CO., LTD.）を用い、ダンベル形（JIS 7 号、ISO 37-4、縦 12 mm, 幅 2 mm）に打ち抜いて行った。測定は室温が 25±1 ºC、引張速度は 10 mm/min で行った。すべてのサンプルは 3 つ以上の試験片で測定を行い、最も平均的と考えられるものを CP の物性値ならびに応力ひずみ曲線として記した。

参考文献

1) H. Xing, Z. T. Li, Z. L. Wu, F. H. Huang, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700361.

2) a) Y. Tachibana, N. Kihara, Y. Furusho, T. Takata, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4507–4509; b) Y. Kohsaka, K. Nakazono, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4872–4875; c) K. Iijima, Y. Kohsaka, Y. Koyama, K. Nakazono, S. Uchida, S. Asai, T. Takata, *Polym. J.* **2014**, *46*, 67–72.

3) Y. Koyama, T. Yoshii, Y. Kohsaka, T. Takata, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 835-842.

4) a) K. Nakazono, T. Takata, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13783–13794; b) S. Chatterjee, S. Ramakrishnan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11041–11043.

第 5 章　総括

ロタキサン架橋高分子（RCP）は、高伸張性や優れた応力緩和など通常の共有結合架橋高分子（CCP）では見られない特異な物性を発現することが知られている。本研究は、特異な物性の中でもその強靭性に着目し、ロタキサン架橋点による架橋体の強靭化メカニズムの解明を目的としたものである。本章では得られた研究成果を総括し、今後の展望について述べる。

第 1 章「緒論」では、強靭な架橋高分子、中でも架橋点にロタキサン構造を有する RCP の合成方法やその特性について既報を概観し、本研究の意義、目的について記述した。RCP の合成は、簡便性の観点からも輪成分としてシクロデキストリンを有するポリロタキサンを用いるものが現在の主流である。特に、Ito らが開発した環動ゲルや環動エラストマーは、基礎研究だけでなく工業製品にまで応用される素晴らしい発明である。その一方で、ポリロタキサンを用いている限りでは、適応できる高分子の種類に限りがあることやその架橋構造の複雑性ゆえにロタキサン架橋点における特性がどのように RCP の物性に影響を与えるかを明らかにするのは難しいといった課題についても言及した。これらの課題解決のためには、構造が明確なロタキサン構造を簡便に架橋高分子に導入する方法の開発が求められる。本研究は、ビニル基を有するロタキサン架橋剤を用いて、それらの課題に取り組むことを記述した。これらの背景、意義に基づき第 2 章以降の検討を進めた。

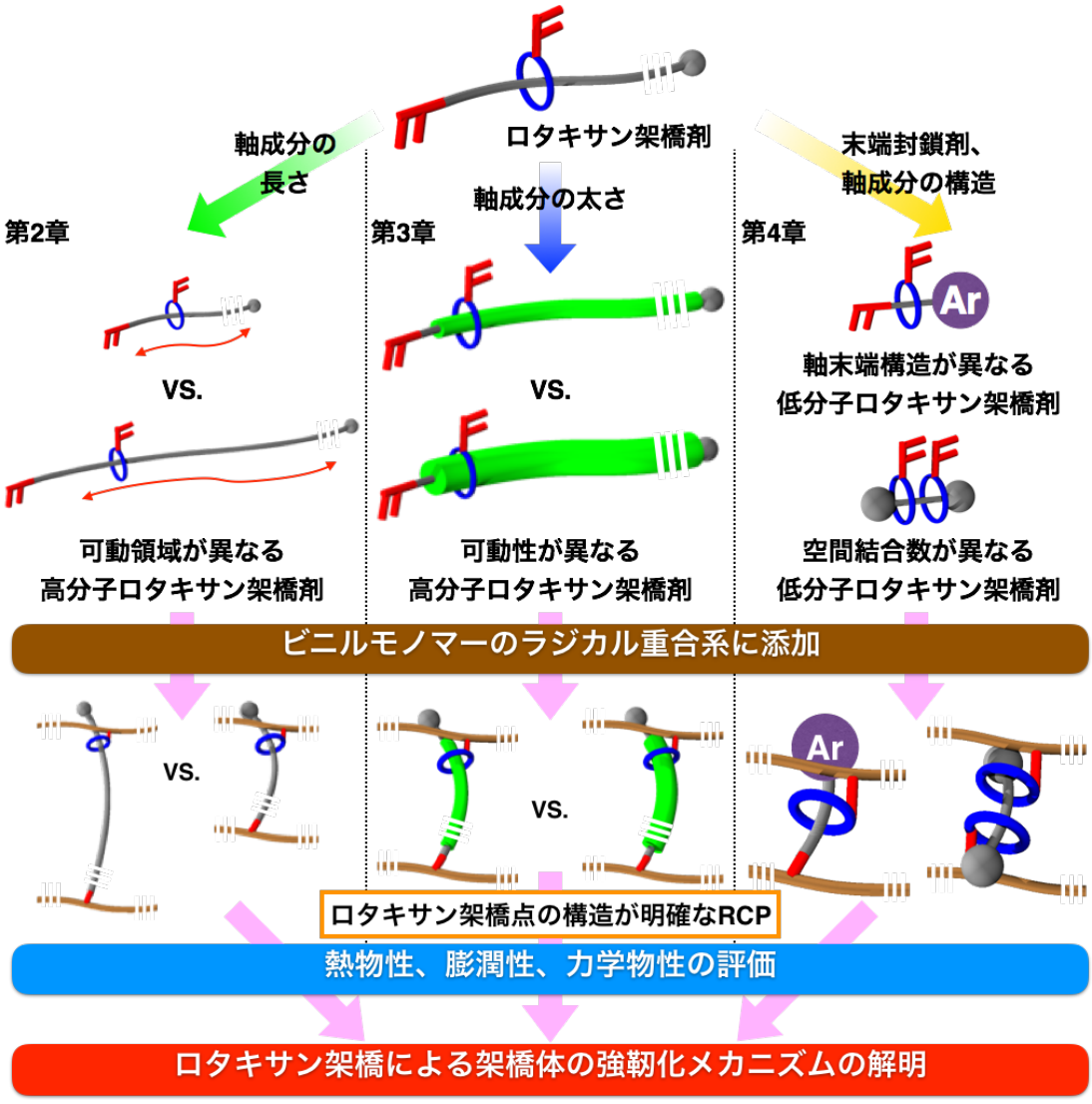


Figure 5-1. Outline of the thesis

第 2 章では、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域が RCP の物性に与える影響について述べた。Rotaxane-from 法により得られた軸成分の長さが異なる構造明確な高分子[2]ロタキサン架橋剤（MRC: **2-MRC_25**, **2-MRC_50**, Figure 5-2a）を用い、輪成分の可動領域の異なる **2-RCP_25**, **2-RCP_50** をそれぞれ合成した。また、同程度の軸長を有する高分子共有結合型架橋剤（MCC: **2-MCC_25**, **2-MCC_50**, Figure 5-2a）を用い、CCP（**2-CCP_25**, **2-CCP_50**）もそれぞれ合成した。得られた架橋高分子（**2-CP-1**）の物性を比較したところ（Figure 5-2b, c）、RCP は可動な架橋点による不均一性解消効果により、対応する CCP よりも膨潤性が高く、また破断ひずみ・強度・エネルギーが大きく強靭であることが分かった。**2-RCP_50** は **2-RCP_25** に比べ、膨潤度、破断エネルギーが大きく、輪成分の可動領域が大きい RCP ほど不均一性解消効果が大きいことも分かった。一方で、MRC の重量分率が大きくなると、軸成分のポリマーの結晶化が起こるため、MRC の軸成分を長くするほど、RCP は優れた物性を発揮するわけではないという限界も分かった。以上の結果より、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域は伸張性の制御による架橋体の強靭化に寄与することを明らかにした。

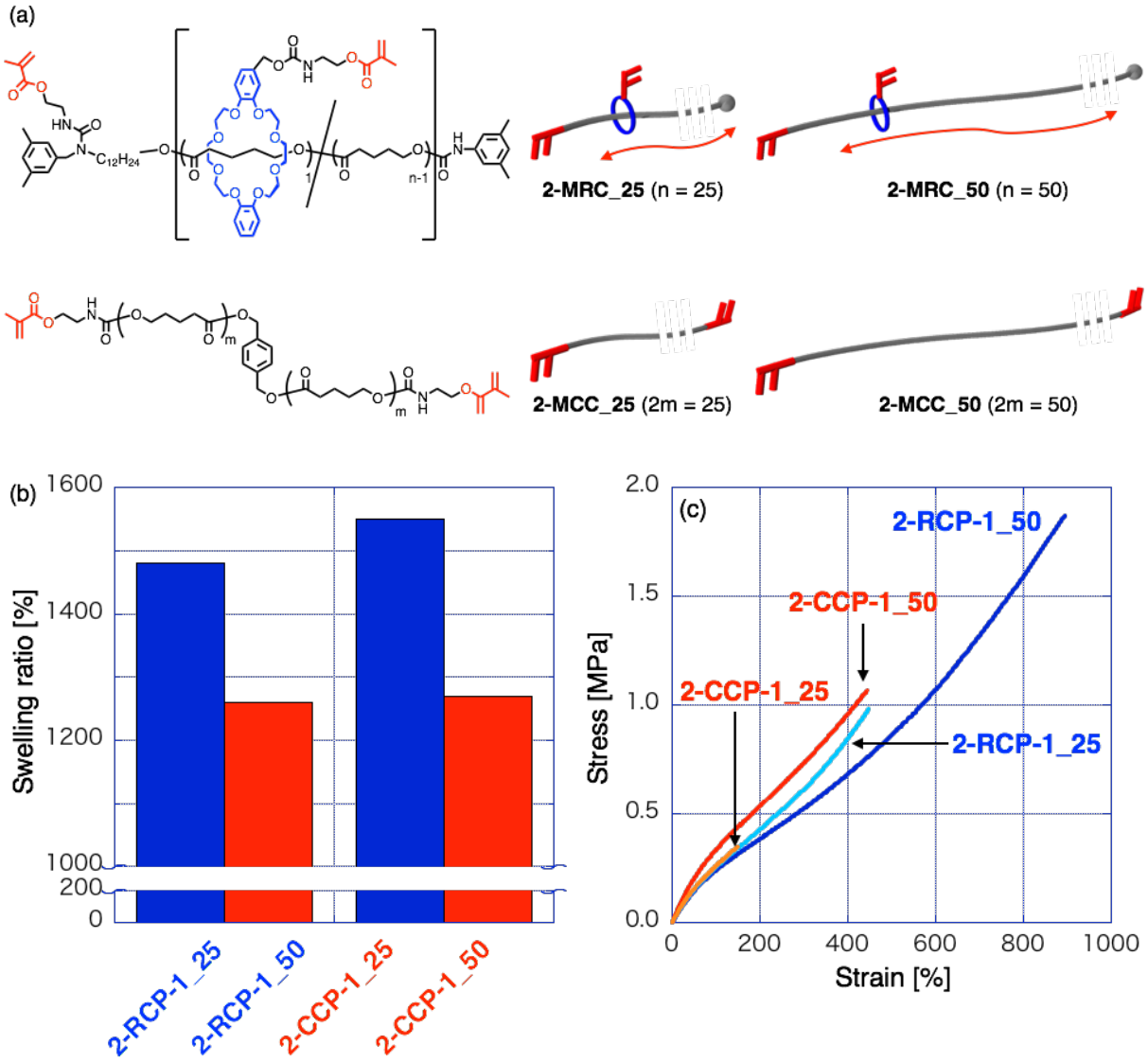


Figure 5-2. Summary of Chapter 2: Chemical structures of (a) MRCs, and MCCs with different axle length. (b) Swelling ratios of **2-CP-1** with chloroform. (c) Stress-strain curves of **2-CP-1**.

第 3 章では、ロタキサン架橋点における輪成分の可動性がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響について述べた。Rotaxane-from 法により得られた軸成分上の置換基すなわち軸成分の太さが異なる構造明確な MRC（**3-MRC_H**, **3-MRC_Me**, **3-MRC_Et**, Figure 5-3a）を用い、輪成分の可動性の異なる **3-RCP_H**, **3-RCP_Me**, **3-RCP_Et** をそれぞれ合成した。また、同じ高分子鎖を主鎖とする MCC（**3-MCC_H**, **3-MCC_Me**, **3-MCC_Et**, Figure 5-3a）を用い、**3-CCP_H**, **3-CCP_Me**, **3-CCP_Et** もそれぞれ合成した。得られた CCP の力学物性を比較したところ、MCC の高分子主鎖の太さによらず、類似の応力ひずみ曲線を描いた（Figure 5-3b）。一方、得られた RCP の力学物性を比較したところ、異なる応力ひずみ曲線を描いた（Figure 5-3c）。**3-RCP_H** と比較すると、**3-RCP_Et** は破断ひずみが小さく、これは輪成分が軸成分上の連続するジエチル基を乗り越えられず、可動領域が制限されたためと考えられる。また、**3-RCP_H** と比較すると、**3-RCP_Me** は破断エネルギーが大きく、これは輪成分が軸成分上の連続するジメチル基を乗り越える際の分子摩擦によると考えられる。このことから、ロタキサン架橋の効果を十分に発揮するためには輪成分の可動領域だけでなく可動性が必要であること、ならびにロタキサン架橋点における輪成分の可動性により、不均一性解消効果や輪成分にはたらく摩擦力の大小が変わり、RCP は異なる力学物性を示すことが分かった。以上の結果から、ロタキサン架橋点における輪成分の可動性は摩擦力の制御による架橋体の強靭化に寄与することを明らかにした。

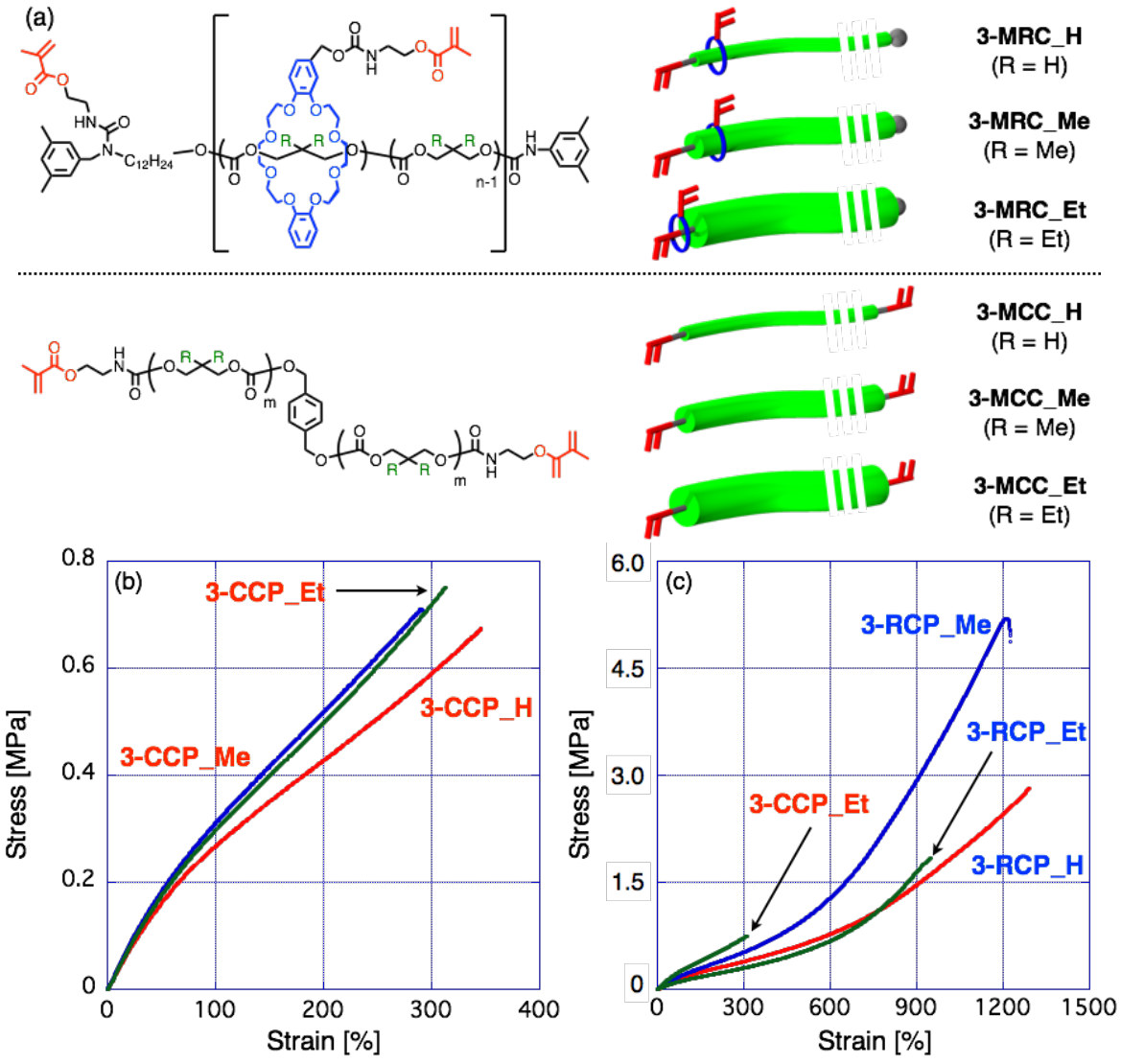


Figure 5-3. Summary of Chapter 3: Chemical structures of (a) MRCs and MCCs with different substituents. Stress-strain curves of (b) **3-CCP**, and (c) **3-RCP**.

第 4 章では、ロタキサン架橋点における軸末端構造または空間結合数がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響について述べた。末端封鎖剤の構造により末端構造が異なる低分子ロタキサン架橋剤（RC: **4-RC_M**, **4-RC_L**, **4-RC_S**, Figure 5-4a）を、軸成分の構造により空間結合数が異なる RC（**4-RC_[2]**, **4-RC_[3]**, Figure 5-4a）をそれぞれ合成し、RCP を得た。また、共有結合型架橋剤（CC, Figure 5-4a）を用い、CCP も合成した。得られた **4-CP-1**, **4-CP-2** の物性を比較したところ（Figure 5-4b, c)、以下の 4 点が明らかとなった。(1) 全ての CP は同程度の膨潤度を有していた。(2) **4-RCP-1_M**, **4-RCP-1_S** と **4-CCP-1** の比較より、可動領域の非常に小さな RC を用いても、CP の強靭化が可能であった。(3) **4-RCP-1_L** は、CCP 並みに脆弱であった。(4) **4-RCP-2_[2]**と **4-RCP-2_[3]**の比較より、より高い自由度が期待できる[3]ロタキサン型の架橋点を有する RCP は、[2]ロタキサン型の架橋点を有する RCP よりも強靭であった。これらの結果から、ロタキサン架橋点における構成成分の回転運動やフリッピングは、自由度の増大により架橋体の強靭化をもたらすという新たな考察が得られた。

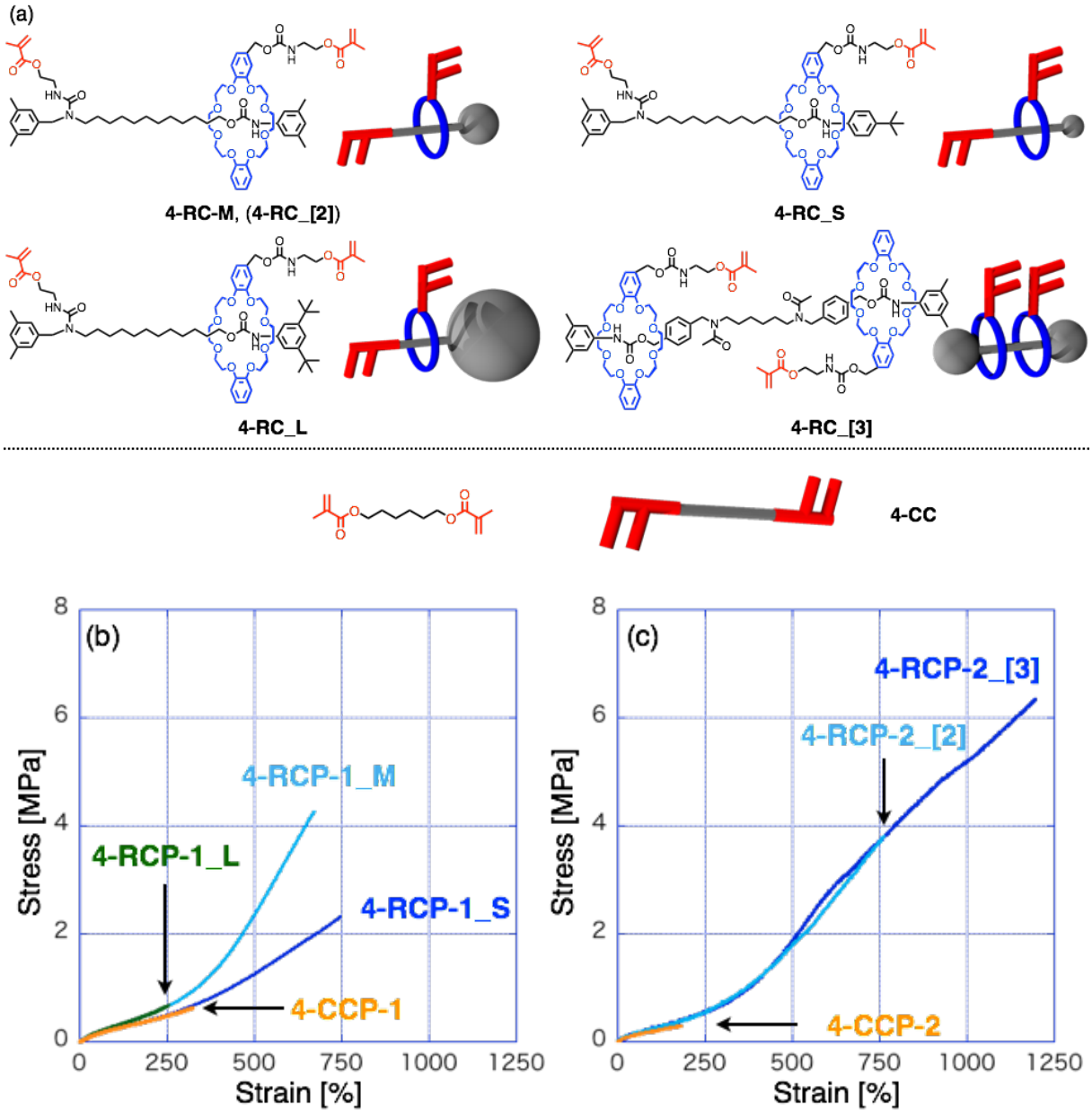


Figure 5-4. Summary of Chapter 4: Chemical structures of (a) RCs and CC. Stress-strain curves of (b) **4-CP-1** and (c) **4-CP-2**.

以上のように本研究では、架橋点におけるロタキサン構造が明確な種々の RCP を合成し、その物性とロタキサン架橋点の構造を比較することで、ロタキサン架橋点における輪成分の可動領域や可動性、軸末端構造、空間結合数が RCP の物性へ与える影響について精査した。本研究で得られたロタキサン架橋剤を用いることで、安価なビニルポリマーに強靭性を賦与し、高機能性ポリマーへと変貌させることが可能である。また、本研究は新たなロタキサン架橋剤を設計する際の重要な知見をもたらしたと言える。例えば、以下のようなロタキサン架橋剤を合成することで、より高機能・高性能な RCP が得られると考えられる。

①MRC の軸成分の結晶化が架橋点における輪成分の可動領域を制限しているため、結晶化しない高分子鎖を軸成分に用いることで、軸成分の長さに応じた伸張性を有する RCP が期待できる。具体的には、1,5-dioxepan-2-one[1]や *β*-methyl-*δ*-valerolactone[2]などのラクトンはポリマーが非晶性でかつ diphenyl phosphate で重合可能であることが知られているため、これらのモノマーを用い Rotaxane-from 法により MRC を得ることで達成できると考えられる。

②MRC とマトリックスポリマーの相溶性が CP 全体の力学物性に影響を及ぼしているため、軸成分の高分子鎖とマトリックスポリマーを同一のものにする。高分子[2]ロタキサンの合成法には、Rotaxane-from 法の他にアルキン末端を有する擬ロタキサンと嵩高い置換基とアジド末端を有するポリマーを Huisgen 反応により連結する方法もある。実際に poly(methyl acrylate) (PMA) を用いた高分子[2]ロタキサンの合成例 [3]もあり、PMA は本研究で用いた 24 員環のクラウンエーテルが軸成分上を運動することが可能であるため、この方法を MRC へと応用し、PMA と共重合することで達成できると考えられる。

③輪成分の内孔の大きさと軸成分の太さの差異により生じる分子摩擦は、RCP の応力を制御できるため、例えば MRC の軸成分を嵩高さの異なるブロックコポリマーとすると、ひずみに応じて軟化したり硬化したりするような材料が得られるかもしれない。

また、RC も CP の強靭化が可能なことから、導入する置換基を変えることで、ビニルポリマー以外のポリマーにロタキサン架橋を導入することも可能になる。例えば、1,3-双極子であるニトリル-*N*-オキシド基は、様々な不飽和結合に高効率で反応することが知られており [4]、天然ゴムなどの架橋に用いられている。ニトリル-*N*-オキシド基を有するロタキサン架橋剤が開発できれば、天然ゴムを含む不飽和結合を有するポリマーにロタキサン架橋を導入することが可能である。これ以外にも、エポキシ基、アミノ基、チオール基、イソシアネート基、トリエトキシシリル基など、ロタキサン架橋剤に導入することができれば有用であると考えられる官能基は数多く存在する。これらのロタキサン架橋剤を開発することができれば、この世のあらゆるポリマーを全て強靭化することも夢ではないかもしれない。

参考文献

1) K. Makiguchi, C. Asakura, K. Yanai, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromol. Symp.* **2015**, *349*, 74–84.

2) a) D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2419–2428; b) 佐藤弘樹, 東京工業大学 2017 年度博士論文.

3) 小川貴裕, 東京工業大学 2014 年度博士論文.

4) a) Y. Koyama, T. Takata, *Kobunshi Ronbunshu* **2011**, *68*, 147–159; b) H. Sogawa, S. Monjiyama, C. G. Wang, T. Tsutsuba, T. Takata, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 4382–4385.

■ 測定機器

NMR スペクトル

NMR spectra were revorded on AL-400 spectrometer (JEOL Ltd.), SPECTROSPIN 300 (Bruker), and AVANCE III HD500 spectrometer (Bruker).

MS スペクトル

MALDI-TOF-MS was taken on a AXIMA-CFR mass spectrometer (Shimadzu corporation). The spectrometer was equipped with a nitrogen laser (l = 337 nm) and with pulsed ion extraction. The operation was performed at an accelerating potential of 20 kV by a linear- or reflectron-positive ion mode. The sample polymer solution (ca. 1 mg/mL) was prepared in $CHCl_3$, and the matrix, dithranol and cationizing agent, sodium trifluoroacetate, were dissolved in $CHCl_3$ or THF (10 and 1 mg/mL, respectively). The polymer solution and the matrix solution were mixed, and 1 μL portion of the mixed solution was deposited onto a sample target plate and allowed to dry in the air at room temperature. Mass values were calibrated by the two-point method with insulin β plus H^+ at 3497.96 and *R*-cyanohydroxycinnamic acid dimer plus H^+ at 379.35.
FAB-MS and ESI-TOF-MS spectra were obtained by JEOL JMS-700 and Bruker Daltonics micrOTOF II respectively, at the Center for Advanced Material Analysis, Tokyo Institute of Technology on request.

分析 SEC

The analytical size exclusion chromatography (SEC) was performed at 30 °C in $CHCl_3$ (0.85 mL/min) using a PU-2080 (JASCO Corporation) system equipped with a set of Shodex K-804 and Shodex K-805 (SHOWA DENKO K. K.) columns. The number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w), and polydispersity index (M_w/M_n) of the polymers were calculated on the basis of a polystyrene calibration.

分取 SEC

Preparative GPC was carried out using LC-918 (JAI: Japan Analytical Industry Co., Ltd.) with a set of Megapak-Gel 201C (JASCO) and Shodex GPC K-2002.5L (SHOWA DENKO), LC-9210NEXT (JAI) with a Megapack-Gel 201C (JASCO) column, and LaboACE LC-5060 (JAI) with a set of JAIGEL-2HR and JAIGEL-2.5HR (JAI) columns.

融点測定

Melting points were measured on a RFS-10 (Round Science Inc.) instrument.

FT-IR

IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-230 spectrometer.

熱分析

Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed with a DTG-60 (Shimadzu) under nitrogen. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed with a DSC-60 (Shimadzu) under nitrogen.

UV 照射装置

The UV irradiation was carried out with a high pressure mercury lamp OPM2-250H (USHIO INC.).

液体クロマトグラフィー（LC）

Tensile tests were performed using a EZ-Test (Shimadzu) instrument in uniaxial tension at a cross-head

引張試験

Tensile tests were performed using a EZ-Test (Shimadzu) instrument in uniaxial tension at a cross-head speed of 1.0 or 10 mm/min at 25 ºC. Samples were prepared by using a punching blade (No. 7, KOBUNSHI KEIKI CO., LTD. or SDMP-1000, DUMBBELL CO., LTD.) conformed to ISO 37-4 specimens (dumbbell shape, 12 mm × 2 mm).

動的粘弾性測定

Dynamic mechanical analysis was carried out with AR2000ex (TA Instruments).

■ 溶媒・試薬

溶媒

dry DCM: DCM (AGC: ASAHI GLASS CO., LTD.) was distilled from CaH_2 after being washed with water.

MS DCM: DCM (AGC) was washed with water and dried with $MgSO_4$ and then activated Molecular Sieves 4A (Wako: Wako Pure Chemical Industries, LTD.).

dry THF: Tetrahydrofuran, Super Dehydrated, Stabilizer Free (Wako) was used as received.

純水：EYELA STILL ACE SA-2100A で蒸留したものを用いた。

試薬

δ-Valerolactone (VL)(98%, TCI: Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) was distilled over CaH_2 under reduced pressure.

N-Isopropylacrylamide (NIPAM) (98%, Wako) was and purified by recrystallization with *n*-hexane.

n-Butyl acrylate (BA) (99%, TCI), 2-ethylhexyl acrylate (EHA) (99%, TCI), and *N,N*-dimethylacrylamide (DMAAM) (98%, Wako) were used as received.

Other commercially available regents and solvents were used as received.

シリカゲル：Silica Gel 60 (球状)（関東化学）

その他、実験項に特に記載がない限り、市販の溶媒・試薬をそのまま用いた。

■ スペクトルチャート

別途電子データ参照

研究業績

1. 学術雑誌等に発表した論文、著書（査読あり）

1) J. Sawada, D. Aoki, S. Uchida, T. Takata, *"Synthesis of Vinylic Macromolecular Rotaxane Cross-Linkers Endowing Network Polymers with Toughness" ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 598–601.

2) J. Sawada, D. Aoki, T. Takata, "*Vinylic Rotaxane Cross-Linker Comprising Different Axle Length for the Characterization of Rotaxane Cross-linked Polymers" Macromol. Symp.* **2017**, *372*, 115–119.

3) J. Sawada, D. Aoki, H. Otsuka, T. Takata, "*A Guiding Principle for Toughening Cross-Linked Polymers: Synthesis and Application of Mobility-Controlling Rotaxane Cross-Linkers" Angew. Chem. Int. Ed., accepted,* DOI: 10.1002/anie.201813439.

4) J. Sawada, D. Aoki, H. Sogawa, K. Nakajima, T. Takata, "*A vinylic rotaxane cross-linker containing crown ether for hydrophilic and hard rotaxane-networked polymers" submitted to Macromol. Symp.*

5) J. Sawada, D. Aoki, H. Otsuka, T. Takata, "*Rational Molecular Design for Rotaxane Cross-linked Polymers: The Effect of Covalent Cross-link Points in Rotaxane Cross-linked Polymers" in preparation for ACS Macro Lett.*

2. 本論文に直接関係ない論文（査読あり）

1) J. Sawada, D. Aoki, M. Kuzume, K. Nakazono, H. Otsuka, T. Takata, "*A Vinylic Rotaxane Cross-Linker for Toughened Network Polymers from the Radical Polymerization of Vinyl Monomers*" *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1878–1881.

3. 学術雑誌等又は商業誌における解説、総説

1) 打田聖・澤田隼・飯島圭祐・青木大輔・中薗和子・高田十志和、「新しい架橋剤：空間連結型架橋剤の合成とビニル重合系への展開」*高分子論文集*、*高分子学会*、72 巻 3 号、p. 93–103、2015 年

4. 国際会議における発表

［口頭発表］　（計 2 件）

1) "Polymer Chain Mobility-Dependent Property of Cross-Linked Polymer Synthesized with Rotaxane Cross-Linker" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; The International Rubber Conference 2016 Kitakyusyu, B-13, Oct. 24–28, 2016, Kitakyushu International Conference Center, Fukuoka, Japan.

2) "Synthesis of vinylic macromolecular rotaxane cross-linkers endowing network polymers with toughness" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; the 253rd American Chemical Society National Meeting & Exposition, POYL 271, Apr. 2–6, 2017, San Francisco, USA.

［ポスター］　（計 7 件）

1) "Synthesis Macromolecular [2]Rotaxane Cross-Linkers for the Applycation of Rotaxane Cross-Linked Polymers" J. Sawada, M. Kuzume, D. Aoki, S. Uchida, K. Nakazono, T. Takata; 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH-TECH POLYMER MATERIALS, 72, Jul. 1–5, 2014, Beijing, China

2) "DIRECT INTRODUCTION OF ROTAXANE CROSS-LINK INTO POLYMERS USING MACROMOLECULAR [2]ROTAXANE CROSS-LINKERS" J. Sawada, M. Kuzume, D. Aoki, S. Uchida, K. Nakazono, T. Takata; ISSP International Workshop Polymer Networks Group Meeting & Gel Symposium 2014, PST-10d, Nov. 10-14, 2014, The University of Tokyo, Japan.
3) "Rotaxane cross-linked polymer synthesized with macromolecular [2] rotaxane cross-linker" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 03-MACR 564, Dec. 15–20, 2015, Honolulu, USA.
4) "Polymer Chain Mobility-Dependent Property of Cross-Linked Polymer Synthesized with Rotaxane Cross-Linker" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; 23rd Polymer Networks Group Meeting, P-20, Jun. 19–23, 2016, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
5) "Property-Tuning of Elastomers Synthesized using Rotaxane Cross-Linker" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; The International Rubber Conference 2016 Kitakyusyu, B-13, Oct. 24–28, 2016, Kitakyushu International Conference Center, Fukuoka, Japan.
6) "Effect of Component Mobility of Macromolecular [2]Rotaxane Cross-Linker on The Property of Rotaxane Cross-Linked Polymers" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; the 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), G5-186b, Dec. 13–16, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan
7) "A Vinylic Rotaxane Cross-Linker Toughening Network Polymers via Radical Polymerization of Vinyl Monomers" J. Sawada, T. Takata, the 82nd Prague Meeting on Macromolecules & 24th Polymer Networks Group Meeting, P-12, Jun. 17–21, 2018, Institute of Macromolecular Chemistry Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic.

本論文に直接関係ない発表
1) "Dissipative self-assembly of peptide amphiphiles driven by chemical reactions" J. Sawada, M. Tene-Solsona, J. Boekhoven; GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Sep. 10–14, 2017, Berlin, Deutsche.

5. 国内学会・シンポジウム等における発表
［口頭発表（英語）］（計 4 件）
1) "Syntheses of tough cross-linked polymers using by rotaxane cross-linkers" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; 日本化学会第 96 春季年会、2B5-34、2016 年 3 月 24–27 日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府）
2) "Structure effect of [2]rotaxane cross-linker on property of rotaxane cross-linked polymer" J. Sawada, D. Aoki, T. Takata; 日本化学会第 97 春季年会、1A3-14、2017 年 3 月 16–19 日、慶應大学日吉キャンパス（神奈川県）
3) "Toughening and functionalization of vinyl polymer-based rotaxane-cross-linked polymers" J. Sawada, D. Aoki, H. Sogawa, T. Takata; 日本化学会第 98 春季年会、3B3-17、2018 年 3 月 20–23 日、日本大学船橋キャンパス（千葉県）
4) "Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethane with Rotaxane Structure" J. Sawada, Y. Akae, T. Tsukamoto, T. Takata; 日本化学会第 99 春季年会、1B3-09、2019 年 3 月 16–19 日、甲南大学岡本キャンパス（兵庫県）

［口頭（日本語）］　（計 11 件）

1) 「高分子[2]ロタキサン架橋剤を用いるポリロタキサンネットワークの合成と性質」◯澤田隼・久詰美智子・青木大輔・打田聖・中薗和子・高田十志和；日本化学会第 94 春季年会、1C3-01、2014 年 3 月 27–30 日、名古屋大学東山キャンパス（愛知県）

2) 「高分子[2]ロタキサン架橋剤を用いるポリロタキサンネットワークの合成と性質」◯澤田隼・久詰美智子・青木大輔・打田聖・中薗和子・高田十志和；日本ゴム協会 2014 年年次大会、B-6、2014 年 5 月 20, 21 日、埼玉会館（埼玉県）

3) 「ロタキサン型架橋剤を用いて合成したロタキサン架橋ポリマーの合成と性質」◯澤田隼・青木大輔・打田聖・高田十志和；第 63 回高分子討論会、2N-16、2014 年 9 月 24–26 日、長崎大学文教キャンパス（長崎県）

4) 「高分子[2]ロタキサン架橋剤を用いたロタキサン架橋高分子の物性とそのチューニング」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；日本化学会第 95 春季年会、1B1-41、2015 年 3 月 26–29 日、日本大学船橋キャンパス（千葉県）

5) 「構造明確な空間結合型架橋剤の合成とそれにより得られる架橋高分子の特性」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 64 回高分子討論会、2L13、2015 年 9 月 15–17 日、東北大学川内キャンパス（宮城県）

6) 「ロタキサン架橋剤の合成とその可動性が架橋体へ及ぼす効果」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 65 回ネットワークポリマー講演討論会、一般 03、2015 年 10 月 7–9 日、新潟大学（新潟県）

7) 「ビニル系ロタキサン架橋剤の軸構造と得られる架橋高分子の物性の関係」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 65 回高分子討論会、1K12、2016 年 9 月 14–16 日、神奈川大学横浜キャンパス（神奈川県）

8) 「ロタキサン架橋剤の構造が架橋体へ及ぼす効果」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 66 回ネットワークポリマー講演討論会、一般 19、2016 年 10 月 19–21 日、千葉大学西千葉キャンパス（千葉県）

9) 「ロタキサン架橋ビニルポリマーの強靭化および機能化」◯澤田隼・青木大輔・曽川洋光、高田十志和；第 67 回高分子学会年次大会、2E25、2018 年 5 月 25–27 日、名古屋国際会議場（愛知県）

10) 「水素結合を有するロタキサン架橋型エラストマーの合成と力学特性」◯澤田隼・青木大輔・曽川洋光・高田十志和；日本ゴム協会 2018 年年次大会（創立 90 周年記念大会）、C-2、2018 年 5 月 30 日–6 月 1 日、埼玉会館（埼玉県）

11) 「ロタキサン-水素結合ハイブリッド架橋によるエラストマーの強靭化」◯澤田隼・高田十志和；第 67 回高分子討論会、3V02、2018 年 9 月 12–14 日、北海道大学札幌キャンパス（北海道）（*中止*）

［ポスター］　（計 20 件）

1) 「高分子[2]ロタキサン架橋剤を用いるポリロタキサンネットワークの合成と性質」◯澤田隼・久詰美智子・青木大輔・打田聖・中薗和子・高田十志和；日本ゴム協会 2014 年年次大会、P-1、2014 年 5 月 20 日, 21 日、埼玉会館（埼玉県）

2) "Synthesis of macromolecular [2]rotaxane cross-linkers for the applycation of rotaxane cross-linked polymers” Jun SAWADA, Michiko KUZUME, Daisuke AOKI, Satoshi UCHIDA, Kazuko NAKAZONO, Toshikazu TAKATA；第 1 回「動的秩序と機能」若手研究会、P22、2014 年 9 月 28–30 日、ラフォーレ蔵王（山形県）

3)「ロタキサン構造に由来する架橋高分子の特異な物性」◯澤田隼・青木大輔・打田聖・高田十志和；第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、P6-081、2014 年 10 月 14–16 日、タワーホール船堀（東京都）

4)「高分子ロタキサン架橋剤を用いるロタキサン架橋高分子の合成とその物性」◯澤田隼・青木大輔・打田聖・高田十志和；第 64 回ネットワークポリマー講演討論会、ポ-06、2014 年 10 月 22–24 日、関西大学千里山キャンパス（大阪府）

5)「高分子[2]ロタキサン架橋剤を用いたロタキサン架橋高分子の合成とその特異な物性」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、P-20、2014 年 10 月 27 日, 28 日、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都）

6)「高分子[2]ロタキサン架橋剤を用いた架橋高分子の合成と物性評価」◯澤田隼・青木大輔・打田聖・高田十志和；第 26 回エラストマー討論会、P-1、2014 年 12 月 4, 5 日、愛知工業大学八草キャンパス（愛知県）

7)「高分子[2]ロタキサン架橋剤を用いた架橋高分子の合成と物性評価」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；2015 年帝人 21 世紀フォーラム、P-14、2015 年 1 月 10, 11 日、裾野（静岡県）

8) 「軸成分の異なるロタキサン架橋剤を用いた超分子架橋体の合成と物性評価」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；日本ゴム協会 2015 年年次大会、P-1、2015 年 5 月 21, 22 日、京都工繊大学松ヶ崎キャンパス（京都府）

9) 「ロタキサン架橋剤を用いる超分子架橋体の合成と物性に及ぼす架橋剤の構造効果」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 64 回高分子学会年次大会、1Pe021、2015 年 5 月 27–29 日、札幌コンベンションセンター（北海道）

10) 「空間的に配置された二つのビニル基を持つロタキサンの合成、構造、機能」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 26 回基礎有機化学討論会、2P049、2015 年 9 月 24–26 日、愛媛大学・松山大学文京キャンパス（松山）

11) 「ロタキサン構造を架橋点に含むエラストマーの合成と物性評価」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；日本ゴム協会 2016 年年次大会、P-2、2016 年 5 月 19, 20 日、大宮ソニックシティ（埼玉県）

12) 「ロタキサン架橋高分子の合成と架橋構造の物性に及ぼす効果」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 65 回高分子学会年次大会、1Pf020、2016 年 5 月 25–27 日、神戸国際会議場･展示場（兵庫県）

13) 「ロタキサン架橋剤の軸末端構造がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 65 回高分子討論会、2Pa025、2016 年 10 月 14–16 日、神奈川大学（神奈川

14）「ロタキサン架橋剤の末端構造がロタキサン架橋高分子の物性に与える影響」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 3 回「動的秩序と機能」若手研究会、6、2016 年 10 月 11–13 日、加賀観光ホテル（石川県）

15) 「架橋ポリマーの力学物性に及ぼすロタキサン架橋剤の構造効果」◯澤田隼・青木大輔・高田十志和；第 28 回エラストマー討論会、P-3、2017 年 11 月 19, 20 日、京都大学宇治キャンパス（京都府）

16) “Toughening and functionalization of vinyl polymer-based rotaxane-cross-linked polymers” J. Sawada, D. Aoki, H. Sogawa, T. Takata; 日本化学会第 98 春季年会、3B3-17、2018 年 3 月 20–23 日、日本大学船橋キャンパス（千葉県）

17) 「ロタキサン構造を有するポリウレタンの合成とその力学物性」◯澤田隼・曽川洋光・高田十志和；第 67 回高分子学会年次大会、2Pb060、2018 年 5 月 25–27 日、名古屋国際会議場（愛知県）

18) 「ロタキサン構造をジオール成分にもつポリウレタンの合成と力学特性」◯澤田隼・曽川洋光・高田十志和；日本ゴム協会 2018 年年次大会（創立 90 周年記念大会）、P-2、2018 年 5 月 30 日–6 月 1 日、埼玉会館（埼玉県）

19) 「ロタキサン型ジオール成分を含むポリウレタンの合成とその物性」◯澤田隼・高田十志和；第 67 回高分子討論会、3Pd026、2018 年 9 月 12–14 日、北海道大学札幌キャンパス（北海道）（*中止*）

20) 「ロタキサン構造によるポリウレタンエラストマーの強靭化」◯澤田隼・高田十志和；第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、P3-073、2018 年 10 月 23–25 日、タワーホール船堀（東京都）

6. 受賞歴

1) 日本ゴム協会 2014 年年次大会「**若手優秀発表賞**」

2) 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH-TECH POLYMER MATERIALS, “**Best Paper Award**”

3) 第 64 回ネットワークポリマー講演討論会「**ベストポスター賞**」

4) 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム「**優秀ポスター賞**」

5) International Rubber Conference 2016 “**IRCO Best Student Paper Award**”

6) 日本ゴム協会 2018 年年次大会「**ポスター優秀発表賞**」

補遺 1　ロタキサン構造によるセグメント化ポリウレタンの強靭化

Abstract

架橋点にロタキサン構造を有するロタキサン架橋高分子は、その可動な架橋点により一般的な共有結合架橋高分子とは異なる物性、特に顕著な強靭化を発現することが知られている。一方、ジオールとジイソシアネートの重付加反応から得られるポリウレタン（PU）は、水素結合に起因した物理架橋により、安定な架橋材料を得ることができることに加えて、共有結合による架橋点を持たないため、加工性、成形性、リサイクル性などに優れる。このように、両者は別々の優れた性質を有しているが、ロタキサン構造による明確な PU の強靭化を達成した例はない。本研究では、輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を有する[2]ロタキサンジオールを合成し、ジオール成分の 1 つとしてジイソシアネートと重合することでロタキサン含有セグメント化ポリウレタン（SPU）を得た。得られた SPU をフィルム状にし、その力学物性を測定したところ、適切なロタキサン量を導入する事で、伸張性、強靭性、応力緩和特性が向上することが明らかとなった。

第 1 節　緒言

架橋点にロタキサン構造を有するロタキサン架橋高分子は、架橋点での高分子鎖の可動性に由来して応力を分散することが可能であり、これまで合成されてきた通常の共有結合架橋高分子と比べ、非常に優れた靭性などの特異な物性を示すため、基礎研究から産業利用まで幅広い注目を集めている [1]。一方、ポリウレタン（PU）は、繰り返し単位がウレタン結合により多数連なったポリマーであり、通常両末端に水酸基およびイソシアネートを有するジオールおよびジイソシアネートの重付加反応により得られる。用いるジオールやジイソシアネートの組み合わせを変えることで、得られる PU の化学構造の制御が可能であり、PU の物性は多様性に富む。PU の中でも、ガラス転移温度が室温よりも十分に低い高分子鎖からなるソフトセグメントとウレタン結合が空間的に密に存在し水素結合による物理架橋点を形成するハードセグメントを有し、相分離構造を形成するものは、特にセグメント化ポリウレタン（SPU）と呼ばれる。SPU は代表的な熱可塑性エラストマーであり、ゴム材料として広く用いられている。物理架橋点を有する SPU は、有機溶媒に溶解し、加熱により溶融することも可能であり、永久的な共有結合架橋を有するネットワークポリマーと比べ、加工性、成形性、リサイクル性などに優れる。このような、SPU の優れた特性と架橋体に強靭性を与えることができるロタキサン構造を組み合わせることで、強靭性と成形性を兼ね備えた高分子材料の創成が可能であると期待される。

これまでにも、ロタキサン構造を有する PU はいくつか合成されている。Gibson らは、ジオールとして水酸基を 2 つ有するクラウンエーテルと tetraethylene glycol (TEG)、ジイソシアネートとして 4,4′-methylenebis(*p*-phenyl isocyanate) (MDI) を用い、ロタキサンを架橋点としたネットワーク構造を有するポリウレタンの合成にはじめて成功している [2]。TEG や反応中に生成するポリマーのアルコール末端は、クラウンエーテルに貫通したままイソシアネートと反応しウレタン結合を形成することで、架橋構造の形成が可能である。残念ながら、この報告では得られた架橋体の力学物性の評価は行われていない。Sagara らは、輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を 1 つずつ有する[2]ロタキサンジオールを合成し、と反応させることで、主鎖に[2]ロタキサン構造を有する SPU を合成している [3]。この[2]ロタキサンジオールは蛍光部位を有しており、得られた SPU は延伸により蛍光発光するメカノクロミック特性を示している。

一方で、得られた SPU の力学物性を引張試験により評価しているが、この系では複数のメカノフォアどうしが互いに影響を及ぼすことを避けるため、ロタキサンの導入量は非常に低く（0.4 wt%）抑えられているため、ロタキサンの有無による力学物性の差は見られていない。また、Murakami らは 2 つのクラウンエーテルがリンカーを介して結合したビスクラウンエーテルと、嵩高い置換基と水酸基を有する 2 級アンモニウム塩をクロロホルム中で混合することで擬[3]ロタキサンを形成させ、poly(*ε*-caprolactone), 1,4-butanediol (BDO), MDI と反応させることで、主鎖が[3]ロタキサン構造により連結された SPU を合成している [4]。ビスクラウンエーテルの代わりにクラウンエーテルを用い、主鎖にクラウンエーテルが貫通した SPU も合成している。これらの力学物性を引張試験により比較したところ、ロタキサン構造により連結された SPU は破断ひずみ・強度がいずれもクラウンエーテルが貫通しただけの SPU よりも 1.5 倍程度大きく、SPU においても主鎖をロタキサン構造により連結することで、強靭化が可能であることが示唆されている。しかしながら、著者らは重合後のクラウンエーテルはアンモニウム塩に強固に固定されていることや U 字型の擬[3]ロタキサン構造が主鎖どうしの絡み合いを促進している可能性を述べており、力学物性の向上におけるロタキサンの可動性の寄与は小さいと結論づけている。このようにロタキサンの特徴的な可動性を活用した強靭な SPU 合成法の確立には、未だ改善の余地がある。

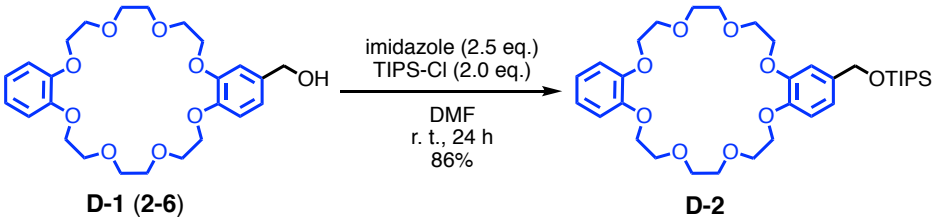
そこで本研究では、SPU に高い可動性を有するロタキサン構造を導入するため、軸成分上に輪成分と強く相互作用する部位を持たず、かつ 2 つの水酸基を有し、両末端が封鎖された[2]ロタキサンジオール **D-14** を合成した。得られたロタキサンを PTMG, BDO, hexamethylene diisocyanate (HDI)を用いたプレポリマー法のジオール成分の一部として用いることで、ロタキサン含有 SPU を得た。得られた SPU をソルベントキャストにより成膜し、NMR, SEC, 引張試験, サイクル引張試験, TGA, DSC, FT-IR により評価することで、ロタキサン構造の導入がポリウレタンエラストマーの物性へ与える影響について検討した。

第 2 節　結果と考察

第 1 項　[2]ロタキサンジオールの合成

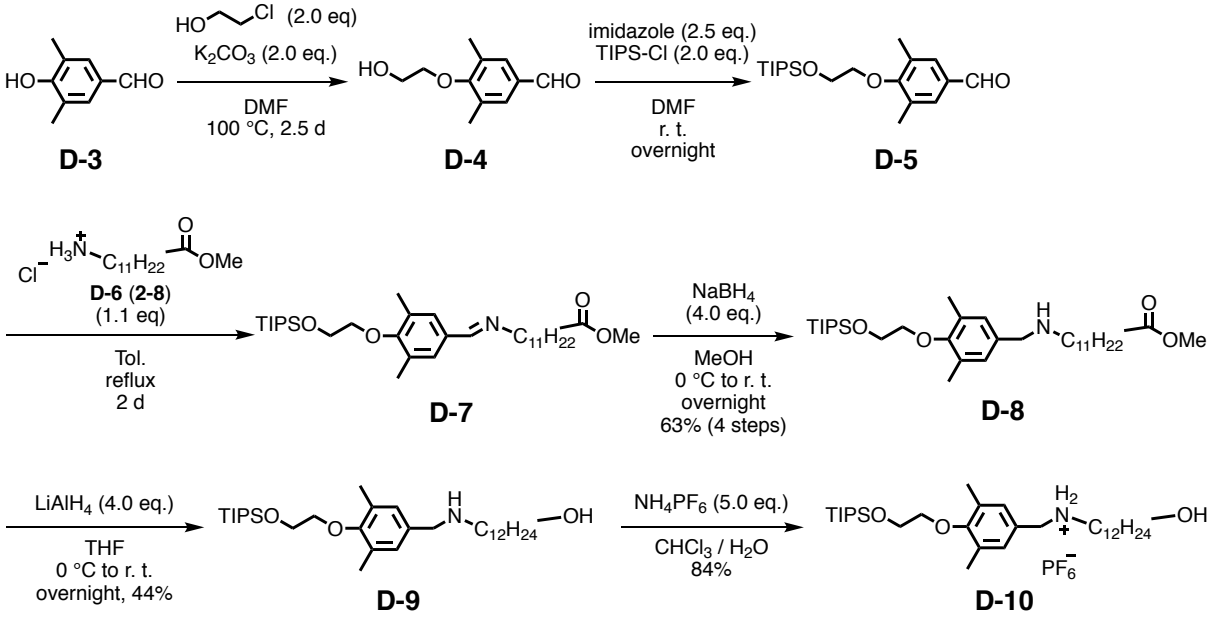
はじめに、輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を有する[2]ロタキサンジオール **D-14** の原料となる、tri-*iso*-propylsilyl (TIPS)基を有する輪成分 **D-2** ならびに、TIPS 基、嵩高い置換基、2 級アンモニウム塩、水酸基を有する軸成分 **D-10** を合成した。輪成分 **D-2** は既報 [5]に従い、水酸基を有するクラウンエーテル **D-1** (**2-6**)から 1 step、収率 86%（Scheme D-1）で合成した。軸成分 **D-10** は、Scheme D-2 に従い 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzealdehyde **D-3** から 6 steps、全体収率 24%で合成した。

Scheme D-1. Synthesis of wheel component with a TIPS group **D-2**

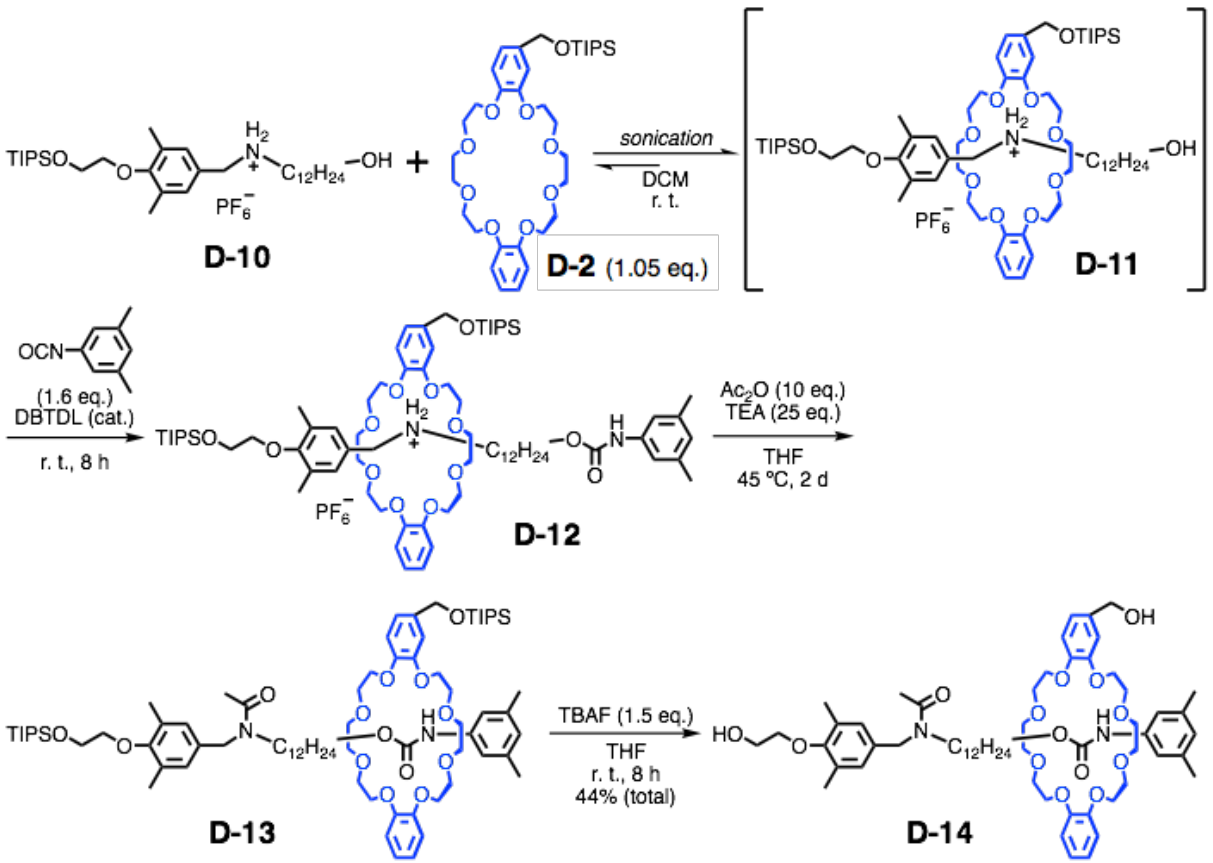


D-1 (**2-6**)　　**D-2**

Scheme D-2. Synthesis of axle component with a TIPS group **D-10**



Scheme D-3. Synthesis of [2]rotaxane diol **D-14**.



続いて Scheme D-3 に従い、輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を有する[2]ロタキサンジオール **D-14** を合成した。軸成分 **D-10** と輪成分 **D-2** を DCM 中、超音波照射することで擬[2]ロタキサン **D-11** とし、dibutyltin dilaurate (DBTDL)を触媒とする水酸基と嵩高いイソシアネートの末端封鎖反応により[2]ロタキサン **D-12** を得た。続いて、**D-12** を THF 中、triethylamine (TEA)存在下で、acetic anhydride と反応させることで、アンモニウム塩による強固な相互作用部位を除いた[2]ロタキサン中和体 **D-13** を得た。最後に tetrabutylammonium fluoride (TBAF)により、TIPS 基の脱保護を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、分取 SEC により精製することで、輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を有する[2]ロタキサンジオール **D-14** を全体収率 44%で得た。構造の確認は、^{1}H NMR（Figure D-1）、HR-ESI-MS により行い、液体クロマトグラフィーによる純度は 99%以上であった。

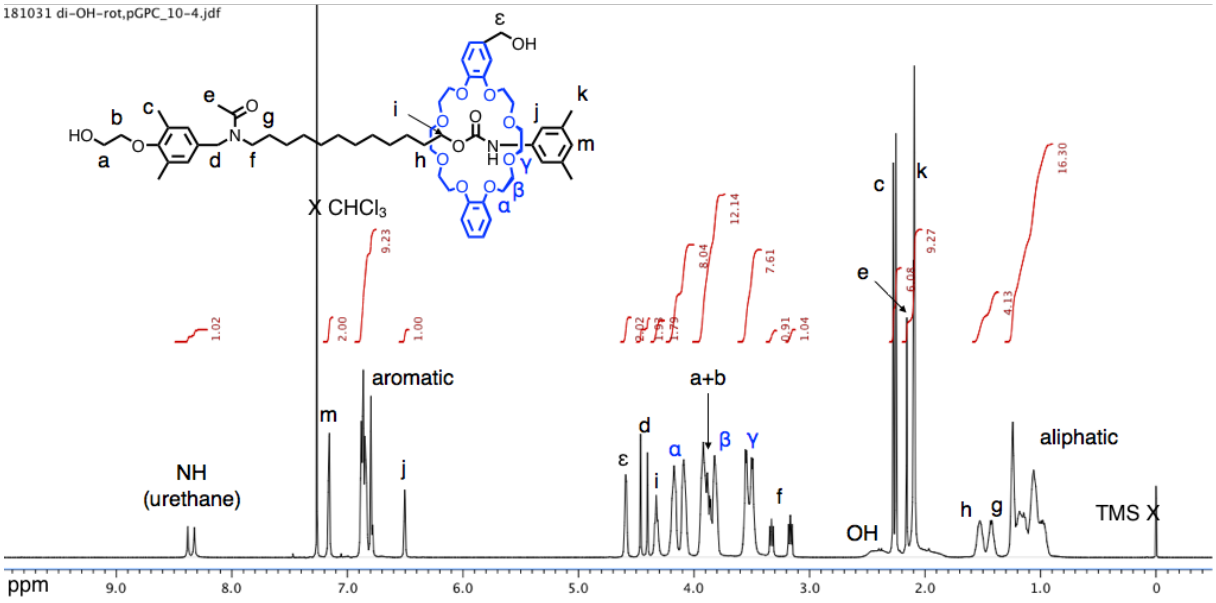


Figure D-1. ^{1}H NMR spectrum of **D-14** (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

第 2 項　SPU の合成

SPU の合成は、2 段階反応であるプレポリマー法により行い、ジオールポリマーとして PTMG (M_n: 1,400)、鎖延長剤として BDO、ジイソシアネートとして HDI を用いることとした。Scheme D-4 に従い、2 通りの方法で SPU を合成した。すなわち、プレポリマー合成時に[2]ロタキサンジオール **D-14** を使用する方法（Method A）と、鎖延長反応時に **D-14** を使用する方法（Method B）である。用いた **D-14** の量（x mmol）は PTMG、BDO に対して 2.5, 5.0 mol%であり、コントロール (x = 0) を含め計 5 種類の SPU を合成した。Method A より得られたものは **SPU_xa**, Method B より得られたものは **SPU_xb**, コントロールは **SPU_0** とした。Method A では PTMG と HDI からなるポリマーであるソフトセグメント中にロタキサン構造を、Method B では BDO と HDI からなるウレタン結合が空間的に密に存在するハードセグメントの間にロタキサン構造を有する SPU が得られる分子設計となっている。プレポリマー合成時のジオール：HDI：鎖延長反応時のジオールの比率は常に 1:2:1 と一定とした。重合の結果を Table D-1 に示す。ロタキサンをジオール成分として用いた場合でも、SEC によるポリスチレン換算の分子量や分子量分布に大差はなく、収率はいずれも 80%以上であることを確認した。

Scheme D-4. Schematic illustration of **SPU** with rotaxane structure

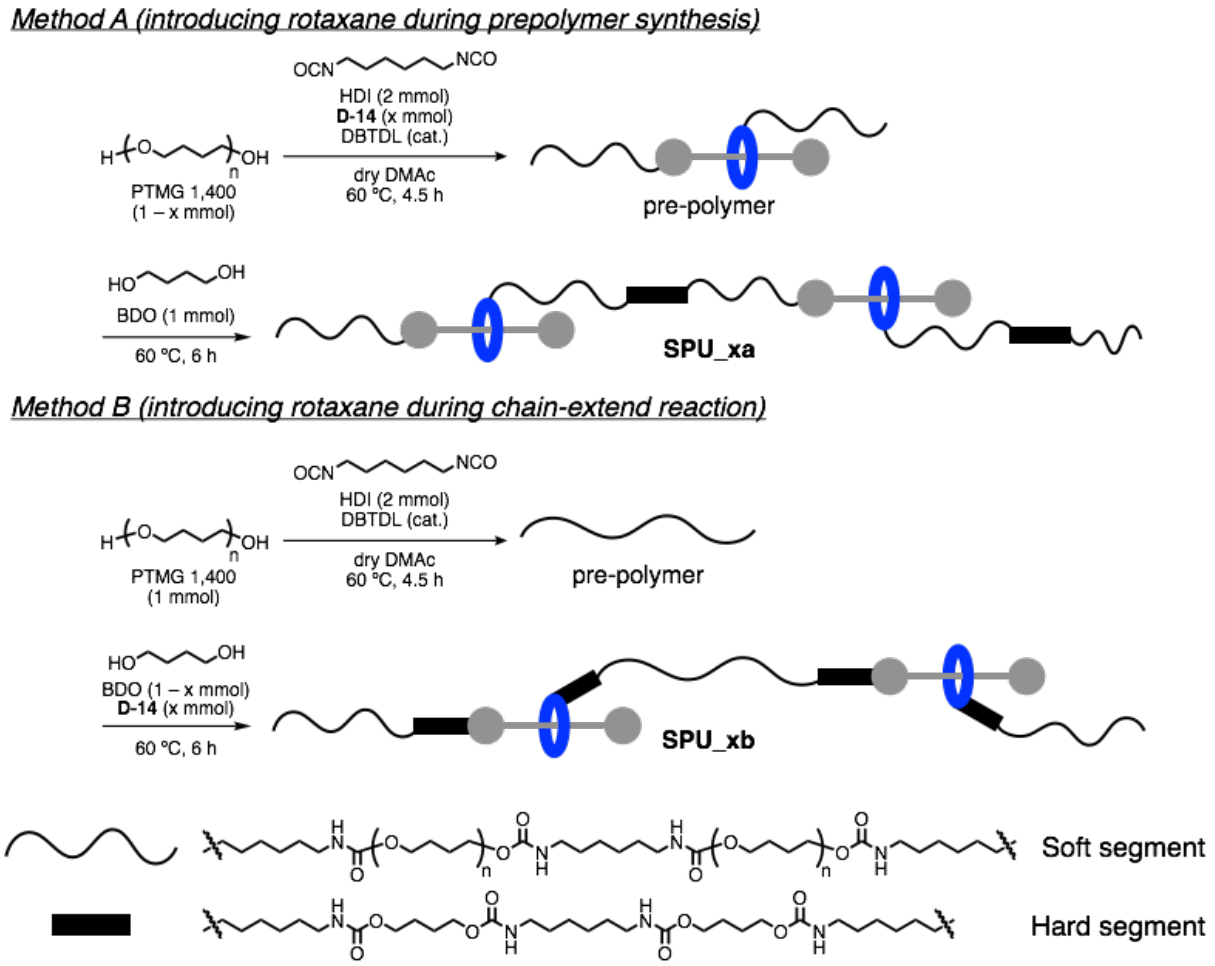


Table D-1. Synthesis and characterizations of **SPU**

SPU	Method	x [10^{-2}]	Yield [a] [%]	M_p [b] [kDa]	M_n [b] [kDa]	M_w [b] [kDa]	PDI [b]
SPU_5.0a	A	5.0	83	40.4	17.3	31.0	1.79
SPU_2.5a	A	2.5	96	42.9	18.1	33.8	1.87
SPU_0	–	0	91	34.8	12.1	24.3	2.01
SPU_2.5b	B	2.5	91	35.4	18.3	28.4	1.55
SPU_5.0b	B	5.0	95	41.8	17.8	33.4	1.87

[a] Calculated by the weight after reprecipitation with water. [b] Determined by SEC (eluent: DMF; polystyrene standards).

第 3 項　SPU エラストマーフィルムの調製

得られたポリマーを THF に溶解させ、テフロンシャーレに移し、溶媒を室温・常圧下でゆっくりと蒸発させたのちに、更に真空オーブン中で 80 ºC, 12 h 乾燥させることで、厚さ数百マイクロの SPU エラストマーフィルムを得た。Figure D-2 には、得られたフィルムの写真を示す。ロタキサン含有量が最も多い、**SPU_5.0a**, **SPU_5.0b** のフィルムは白濁していた。また **SPU_2.5a** と **SPU_2.5b** は、ロタキサン含有量は等しいが、Method A で得られた **SPU_2.5a** のみ白濁していた。ロタキサンを含まない **SPU_0** は透明に近かった。このことから、ロタキサン含有量やプレポリマー法におけるロタキサンジオールを導入するタイミングで、得られるフィルムの構造が異なることが示唆された。得られたフィルムの同定は ^{1}H NMR, SEC により行い、その結果を Table D-2 にまとめる。^{1}H NMR の測定溶媒は重 DMSO を用いたが、**SPU_2.5b** のみ重 DMSO に一部不溶であったため、完全に溶解する重 THF を用いた。PTMG、HDI に butanol を反応させたモデルのウレタン化合物 **D-15** (Scheme D-5 より合成)、ロタキサンジオール **D-14**、SPU フィルムの ^{1}H NMR を Figure D-3 示す。PTMG, **D-14**, **D-15** のスペクトルより、2.9 ppm 付近のプロトン（**D-15** の E に相当）と 2.0 ppm 付近の **D-14** のアセチル基および芳香環のメチル基由来のプロトン（Figure D-1 の c, e, k に相当（15H））が、他の原料や溶媒と重ならないことが分かったので、それらを基準に各 SPU 中の **D-14** と HDI の存在比を算出した。HDI の繰り返しユニット 1 つにつき、ウレタンの隣の炭素のプロトンは 4 つ存在するため、2.0 ppm 付近のピークの積分値を 15（1 分子分）としたとき、2.9 ppm 付近のピークの積分値を 4 で割った値の逆数が、HDI に対する **D-14** の比率となる。Method A では PTMG と **D-14** の合計に対して、Method B では BDO と **D-14** の合計に対して HDI を 2 倍量用いているため、全ての官能基が反応したならば、SPU 中の HDI に対する **D-14** の存在比は仕込み比 x の半分となる。例えば、Method A で x = 0.05 (PTMG/**D-14** = 0.95/0.05)の場合、PTMG/**D-14**/HDI/BDO = 0.95/0.05/2/1 となり、理論的には **D-14**/HDI は x の半分の 2.5%となる。Table D-2 より、存在比（**D-14**/HDI）が仕込み比 x の約半分となったため、SPU は仕込み比通りの組成を有することを確認した。また、SPU フィルムの SEC 測定の結果、重量平均分子量はいずれも同程度であった。これらの結果を踏まえ、続いて各フィルムの力学物性の評価を行った。

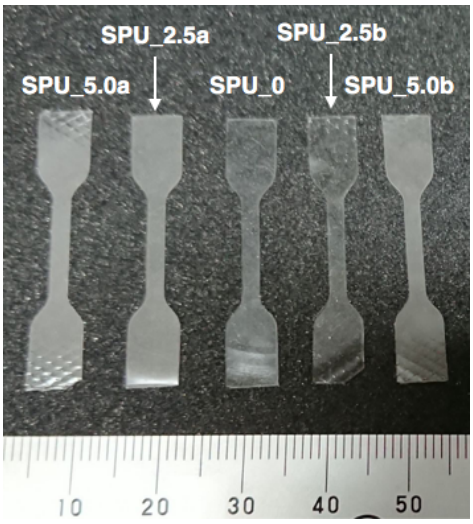


Figure D-2. Photograph of resulting **SPU**

Scheme D-5. Synthesis of PU model compound **D-15**

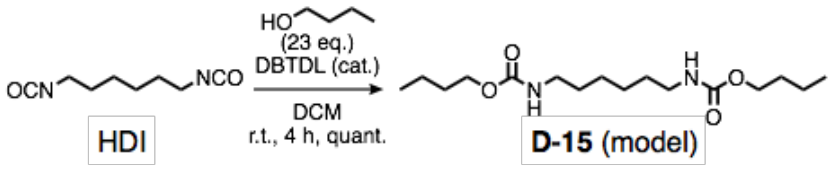


Table D-2. Characterizations of **SPU** films

SPU	Method	x [10^{-2}]	Yield [a] [%]	D-14/HDI [b] [%]	M_p [c] [kDa]	M_n [c] [kDa]	M_w [c] [kDa]	PDI [c]
SPU_5.0a	A	5.0	96	2.7	32.7	14.8	24.9	1.70
SPU_2.5a	A	2.5	97	1.5	35.7	16.8	28.6	1.70
SPU_0	–	0	97	–	33.2	14.6	25.3	1.73
SPU_2.5b	B	2.5	94	1.4	37.8	18.5	30.2	1.63
SPU_5.0b	B	5.0	97	3.0	34.3	16.3	27.0	1.65

[a] Calculated by the weight after drying *in vacuo*. [b] Calculated by ^{1}H NMR (Figure D-3).
[c] Determined by SEC (eluent: DMF; polystyrene standards).

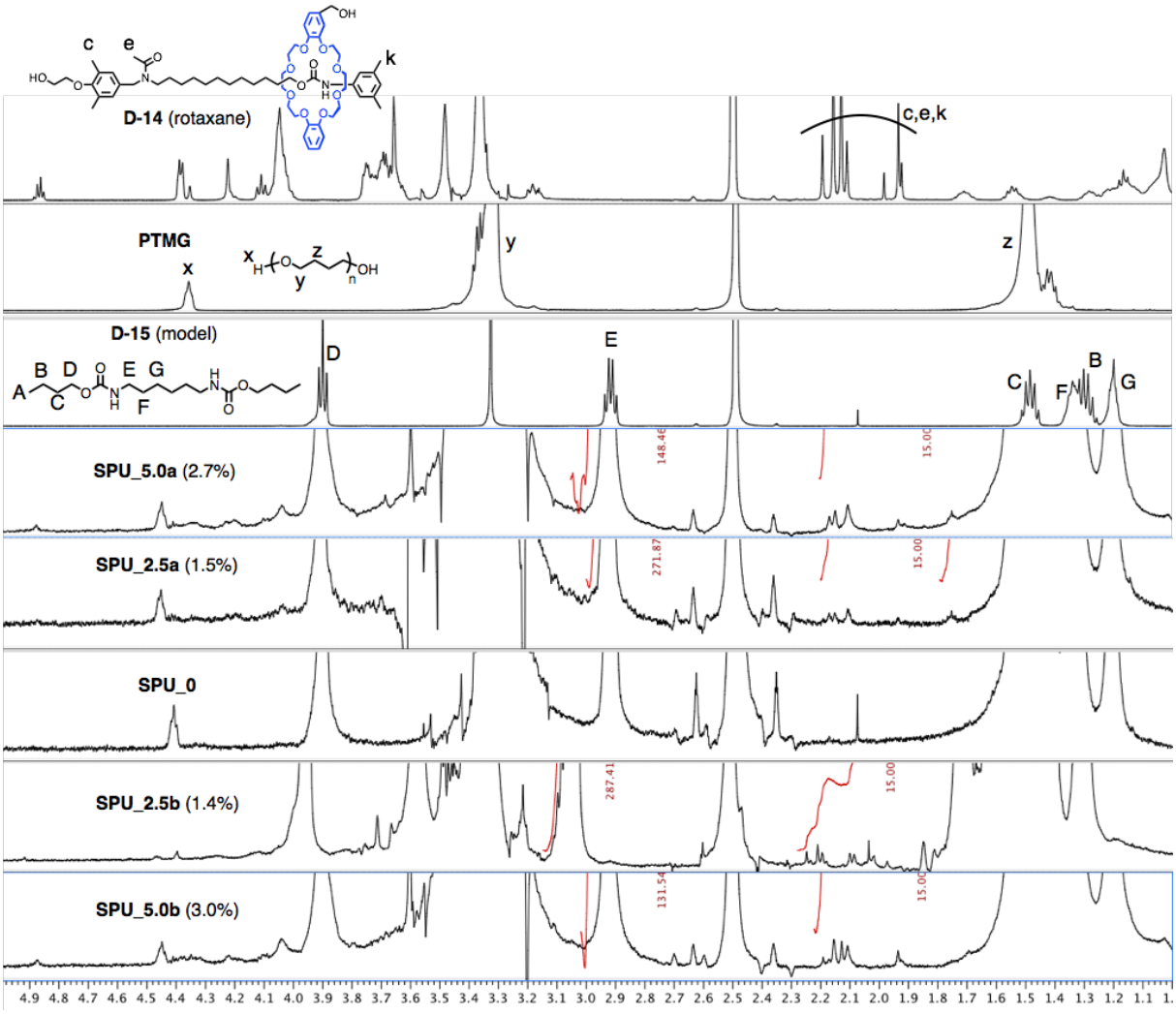
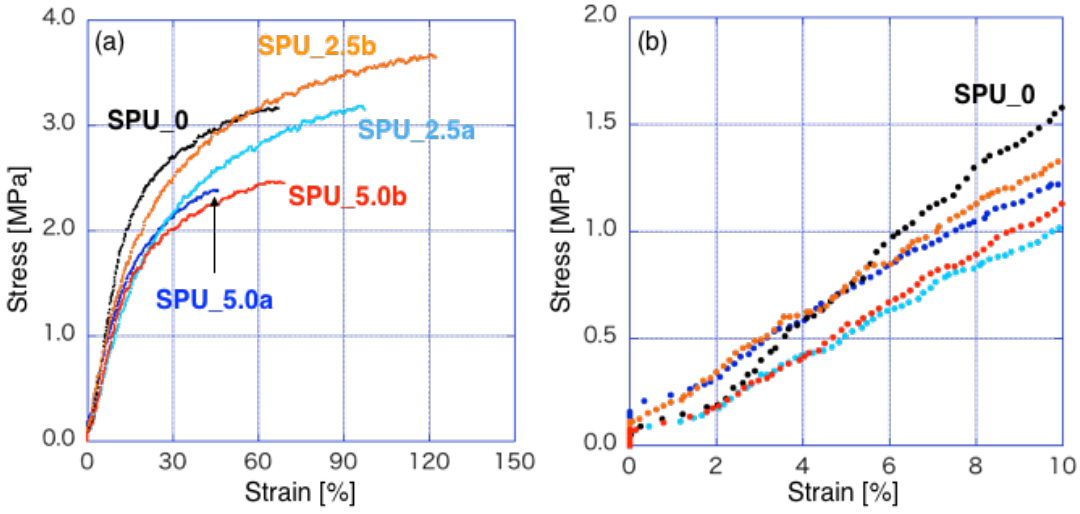


Figure D-3 ^{1}H NMR spectra of **PTMG, D-14, D-15,** and **SPU** films
(Except **SPU_2.5b**: 500 MHz, DMSO-d_6, 298 K; **SPU_2.5b**: 500 MHz, THF-d_8, 298 K)

第 4 項　SPU エラストマーフィルムの力学物性

SPU エラストマーへのロタキサン構造の導入が力学物性に与える影響を調べるため、はじめに引張試験を行った（Figure D-4）。**SPU_2.5a**, **SPU_2.5b** は、コントロールであるロタキサンを含まない **SPU_0** に比べ破断ひずみは大きく（90%~）、強靭であった。さらに **SPU_2.5b** では破断強度（3.7 MPa）も大きく、S-S 曲線から求めた破断エネルギーは 3.5 MJ/m^3 と **SPU_0** の 2 倍であり、本実験で得られた SPU の中で最大であった。これより、熱可塑性の SPU においても、可動なロタキサン構造の導入による強靭化が達成されたことが明らかとなった。前述の Murakami らの例でも、破断エネルギーは増加したが、ロタキサン以外のアンモニウム塩や主鎖の絡み合いの効果が、どの程度この強靭化に影響しているかは不明であった [4]。一方本系では、ロタキサン構造がそれぞれのコンポーネント間に強い相互作用部位や特殊な形状を持たないため、この強靭化はロタキサン構造の特異な可動性のみに由来すると考えられる。しかしながら、よりロタキサン導入量が多い **SPU_5.0a**, **5.0b** は、優れた力学物性を示さなかった。ロタキサン含有 SPU は **SPU_0** に比べ、弾性率が減少したことや、同じひずみでの応力が下がったことから、ロタキサン構造が可塑剤としてはたらいていることが考えられる。**SPU_5.0a**, **5.0b** ではロタキサン構造による応力分散作用よりも可塑剤としての影響が上回ったため、強靭性を示さなかったのではないかと現在考察している。また、ロタキサン導入量が 2.5 mol%と同じであっても、**SPU_2.5b** の方がより強靭であった。Yoshie らは、応力分散部位として多重水素結合点を有する熱可塑性エラストマーにおいて、この多重水素結合点がハードセグメントとソフトセグメントの界面付近に存在するときに最も強靭なエラストマーが得られたことを報告している [6]。本系でも Method B ではハードセグメントとソフトセグメントの界面付近に応力分散部位であるロタキサン構造が位置していることが予想されるため、**SPU_2.5b** では効率的な強靭化が見られたと推察される。

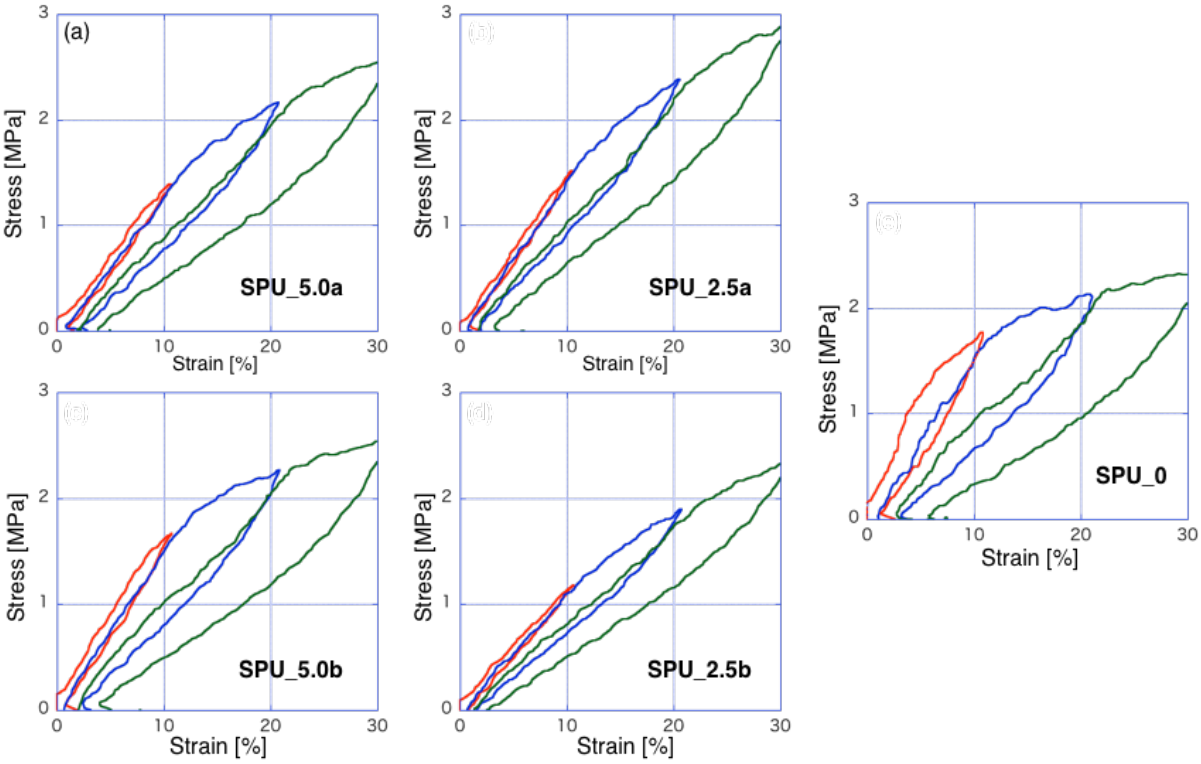


(c)

SPU	Film thickness [μm]	Young's Modulus [MPa]	Fracture Strain [%]	Fracture Stress [MPa]	Fracture Energy [MJ/m^3]
SPU_5.0a	380	13	45	2.4	0.8
SPU_2.5a	280	11	96	3.2	2.3
SPU_0	270	18	66	3.2	1.6
SPU_2.5b	220	14	120	3.7	3.5
SPU_5.0b	300	12	65	2.5	1.3

Figure D-4. Results of tensile test (Elongation rate: 40 mm/min; at 25 ºC): S-S curves of **SPU**s as (a) whole figure and (b) expanded figure. (c) Mechanical properties of **SPU**.

続いて、力学特性をさらに詳しく調べるため、サイクル引張試験を行った（Figure D-5）。応力ひずみ曲線（Figure D-5a）より、ロタキサン構造が導入された SPU は、導入されていない **SPU_0** に比べ、明らかにヒステリシスロスが小さいことが分かり、SPU 中に存在するロタキサン構造がヒステリシスロスを抑制していることが示唆された。特に、引張試験（Figure D-4）より他の SPU に比べ強靭である **SPU_2.5b** は、10%ひずみまでは往復でほとんど同じ曲線を描き、30%ひずみのときのエネルギーロスは 110 kJ/m^3 と **SPU_0** の約半分であった。



(b)

SPU	Hysteresis energy loss [kJ/m³]		
	1st cycle	2nd cycle	3rd cycle
SPU_5.0a	20	80	150
SPU_2.5a	10	70	140
SPU_0	50	130	190
SPU_2.5b	10	60	110
SPU_5.0b	20	110	110

Figure D-5. Results of cycle tensile test of **SPU**:
(a) S-S curves. (b) Summary of hysteresis energy loss.

第 5 項　SPU エラストマーフィルムの熱物性および FT-IR 測定

SPU エラストマーの構造に関する情報を得るため、熱物性（TGA, DSC）（Table D-3, Figure D-6）, ATR-FT-IR (Figure D-7)測定を行った。5, 10%重量損失温度は、全ての SPU においてそれぞれ 300, 325 ºC 前後で、PTMG 単体よりも高温であった。DSC チャートからは、全ての SPU においてソフトセグメントのガラス転移と融解、ハードセグメントの融解（水素結合の乖離）が見られたが、各ピークの温度範囲やエンタルピーの大小に大きな違いは見られなかった。ATR-FT-IR からは、3320 cm^{-1} 付近の水素結合性のウレタン NH ピーク（Figure D-7b）ならびに 1700 cm^{-1} 付近の水素結合性のウレタン C=O ピーク（Figure D-7c）が全ての SPU において観測されたが、NH のピーク強度や 1720 cm^{-1} 付近の非水素結合性の C=O ピークとの強度比は SPU 間で大きな違いは見られなかった。Figure D-2 で示したように、ロタキサン構造を多く含む SPU フィルムは白濁していたが、これらの結果からはロタキサン構造の導入は SPU のミクロ相分離には影響を及ぼさないことが示唆された。

Table D-3. Thermal properties of **SPU** and PTMG

SPU	TGA		DSC				
	T_{d5} [ºC]	T_{d10} [ºC]	T_g [ºC]	T_{m_s} [ºC] [a]	ΔH_{m_s} [J/g] [a]	T_{m_h} [ºC] [b]	ΔH_{m_h} [J/g] [b]
SPU_5.0a	303	326	–79	16	22	90	10
SPU_2.5a	298	320	–80	11	21	87	5.2
SPU_0	306	329	–81	11	27	86	9.0
SPU_2.5b	307	327	–80	16	23	86	8.7
SPU_5.0b	305	330	–79	16	23	98	11
PTMG	270	286	– [c]	24	84	– [c]	– [c]

[a] Originated from soft segment. [b] Originated from hard segment. [c] Not detected.

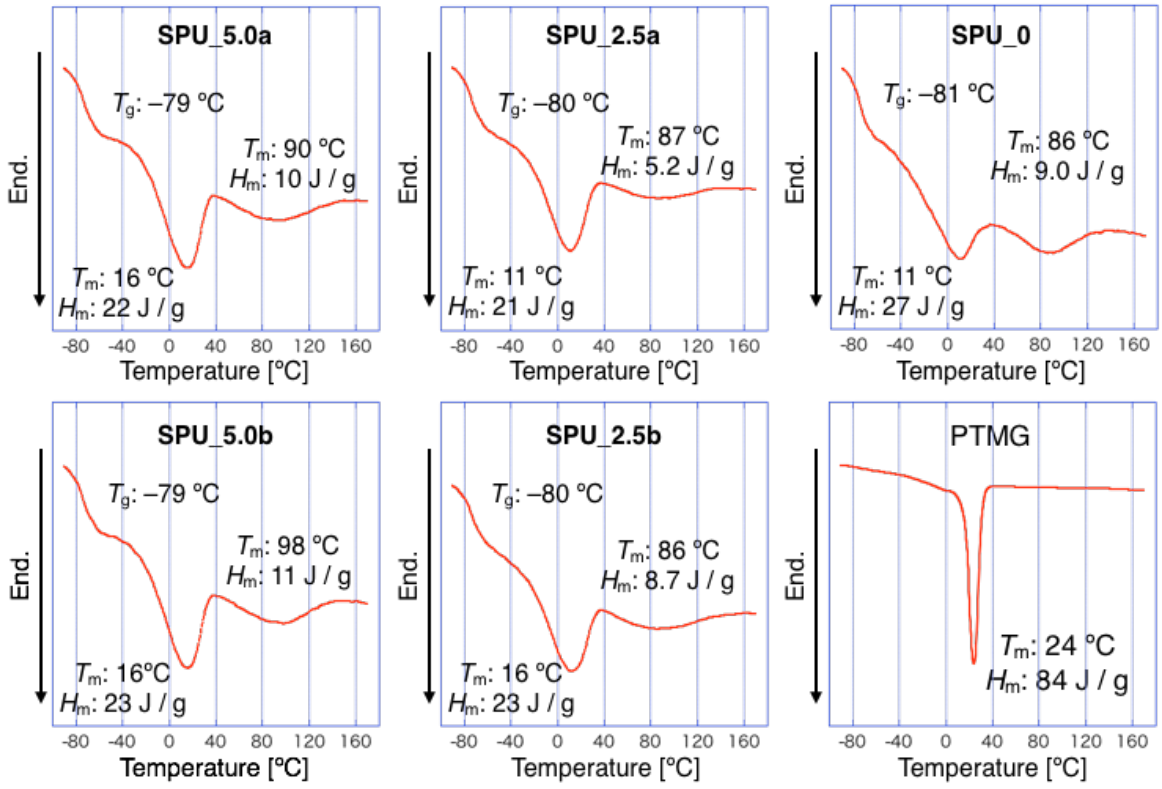


Figure D-6. DSC charts of **SPU** (2nd heating, scan rate: 20 ºC/min, under N_2)

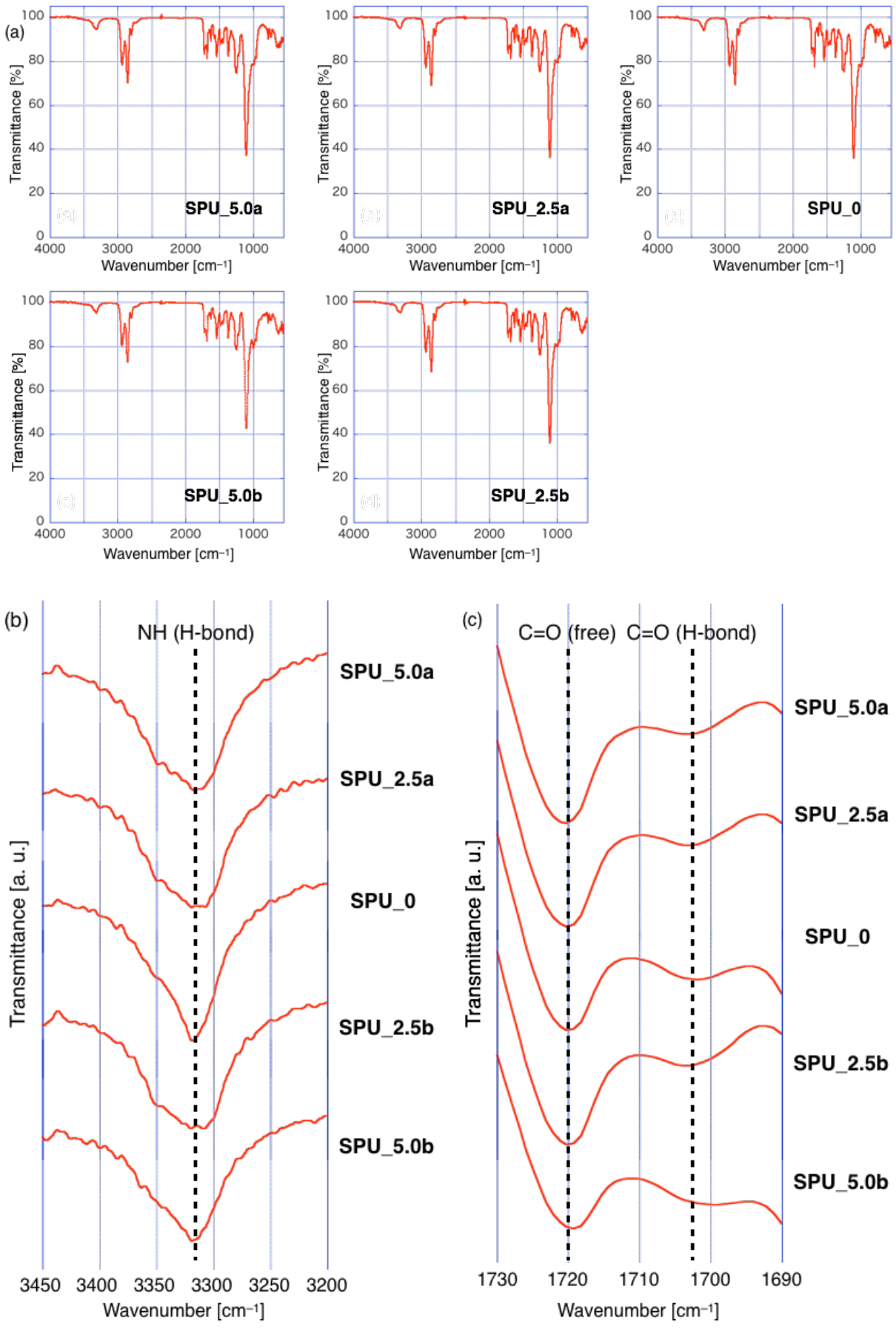
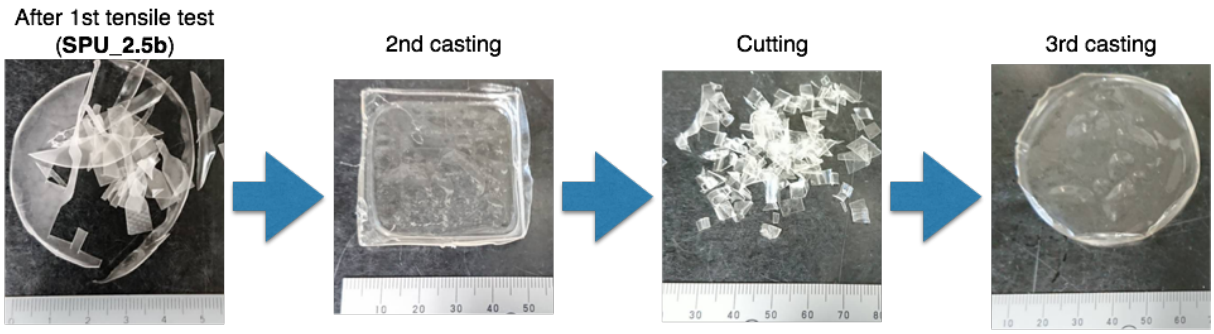


Figure D-7. ATR-FT-IR charts of **SPU** films as (a) whole charts, (b) expanded charts (3450–3200 cm^{-1}), and (c) expanded charts (1730–1690 cm^{-1}).

第 6 項　SPU エラストマーフィルムのリサイクル性

最後に、SPU エラストマーのリサイクル性を評価した（Figure D-8）。引張試験後の **SPU_2.5b** フィルムを再度 THF に溶解させ、四角形のテフロン製の容器にキャストすることにより四角形のフィルムを得た。このフィルムを細かく刻み、再度 THF に溶解させ、円形のテフロンシャーレにキャストすることにより円形のフィルムを作成した（Figure D-8a）。Figure D-8a に示すように、本系の SPU はキャスト容器の形状により、任意の形状のフィルムが得られることが分かった。また、得られたフィルムの SEC より算出した分子量と引張試験の結果を Figure D-8b, c に示す。これらの結果より、分子量や力学物性の明らかな低下が見られなかったことから、フィルムが破壊されるとき、主鎖の切断やロタキサン構造の分解は起こらず、再生可能な水素結合による物理架橋点のみの破壊が起きていると考えられる。これより、本ロタキサン含有 SPU は強靭性と良好な成形性、リサイクル性を有していることが明らかとなった。

(a)



(b)

	Yield [a] [%]	M_p [c] [kDa]	M_n [c] [kDa]	M_w [c] [kDa]	PDI [c]
1st casting	97	35.7	16.8	28.6	1.70
2nd casting	96	–	–	–	–
3rd casting	93	34.3	15.1	26.2	1.74

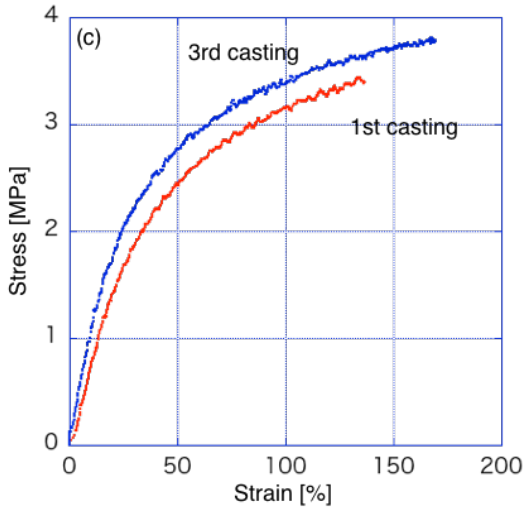


Figure D-8. Recycle ability of **SPU_2.5b**: (a) Photographs of recycling **SPU_2.5b**.
(b) Molecular weight determined by SEC. (c) S-S curves of 1st casting and 3rd casting **SPU_2.5b**.

第 3 節　結論

輪成分と軸成分にそれぞれ水酸基を有し、かつ各コンポーネントが自由に運動できる[2]ロタキサンジオールを合成し、プレポリマー法により、ロタキサン含有 SPU を合成した。得られた SPU を成膜し、その力学物性を評価したところ、鎖延長反応時にロタキサンジオールを BDO に対して 2.5 mol%使用した SPU エラストマー（**SPU_2.5b**）が最も優れた性質を示した。具体的には、**SPU_2.5b** はロタキサン構造を持たない **SPU_0** に比べ、破断ひずみは 1.8 倍、破断エネルギーは 2.0 倍と向上し、ロタキサン構造の導入により SPU エラストマーの強靭化が可能であることを明らかにした。また、**SPU_2.5b** は他の **SPU** に比べヒステリシスロスが小さいことや、優れた成形性、リサイクル性を有することも明らかとなった。本系は、PU の溶解性を確保するため、分子量の小さい PU を用いており、材料として用いるほどの物性を有していないが、この知見を基にロタキサン構造を導入した分子量のより大きな PU を合成することで、ロタキサン構造により強靭化された、新たな PU 材料の創成が期待できる。

第 4 節　実験

1. TIPS 基を有する輪成分 **D-2** の合成 (No. A48)

D-1 (3.8 g, 7.9 mmol), imidazole (1.4 g, 20 mmol), TIPS-Cl (3.4 mL, 3.0 g, 16 mmol) に DMF (50 mL) を加え、室温で 1 日撹拌した。溶媒を減圧留去し、残渣を酢酸エチルに溶解させ、濾過、洗浄（1.0 M HCl aq. x1、重曹水 x1、brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル / ヘキサン = 1/1）で精製することにより、**D-2** (4.3 g, 6.7 mmol, 86%)を白色固体として得た。

D-2 (white solid): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 6.92 (*s*, 1H), 6.90–6.85 (*m*, 4H), 6.83–6.82 (*br*, 2H), 4.74 (*s*, 2H), 4.18–4.12 (*m*, 8H), 3.94–3.89 (*m*, 8H), 3.86–3.82 (*m*, 8H), 1.21–1.12 (*m*, 3H), 1.11–1.06 (*m*, 18H) ppm.

2. **D-8** の合成 (No. 946, 952, 953)

3,5-dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde **D-3** (14 g, 92 mmol), 2-chloroethanol (15 g, 0.19 mmol), potassium carbonate (24 g, 0.18 mmol)に DMF (0.13 L)を加え、100 ºC で 2.5 日間撹拌した。TLC（酢酸エチル / ヘキサン = 1/2 (v/v)）により原料（R_f: 0.6）の消失を確認し、溶媒を減圧留去した。残渣を DCM に溶解させ、濾過により無機塩を除いた後に、洗浄（1M HCl aq. x1, 重曹水 x2, brine x1）することにより **D-4** (15 g)の粗生成物を得た。

D-4 (上記の粗生成物を全量用いた), imidazole (13 g, 0.19 mol), triisopropylsilyl chloride (TIPS-Cl) (33 mL, 29 g, 0.15 mol)に DMF (0.15 L)を加え、室温で一晩撹拌した。TLC（酢酸エチル / ヘキサン = 1/1 (v/v)）により原料（R_f: 0.2）の消失を確認し、溶媒を減圧留去した。残渣を DCM に溶解させ、洗浄（重曹水 x2, brine x1）することにより **D-5** (21 g)の粗生成物を得た。

D-5 (上記の粗生成物を全量用いた), **D-6** (10 g, 66 mmol)にトルエン (0.10 L)を加え、reflux で 2 日間撹拌した。溶媒を減圧留去し、残渣にメタノール (0.30 L)を加え、氷浴下で sodium borohydride (9.1 g, 0.24 mol)を加え、室温で一晩撹拌した。^{1}H NMR により **D-7** のイミンのピークの消失を確認し、溶媒を減圧留去した。残渣を DCM に溶解させ、洗浄（brine / MeOH 混合溶媒 x2)、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル / ヘキサン = 1/3 → 1/1 → クロロホルム / メタノール = 20/1 → 10/1 → 9/1 (v/v)）で精製することにより、**D-8** (33 g, 58 mmol, 63%)を得た。

D-8: ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ7.21 (*s*, 2H), 4.01 (*t*, *J* = 4.6 Hz, 2H), 3.90 (*s*, 2H), 3.80 (*t*, *J* = 4.6 Hz, 2H), 3.66 (*s*, 3H), 2.72 (*t*, *J* = 8.4 Hz, 2H), 2.29 (*s*, 6H), 2.29 (*t*, 2H), 1.89–1.79 (*m*, 2H), 1.65–1.55 (*m*, 2H), 1.35–1.00 (*m*, 35H) ppm.

3. 軸前駆体 **D-9** の合成 (No. 955)

lithium aluminium hydride (5.4 g, 0.14 mol)に脱水 THF (0.65 L)を加え、氷浴下で **D-8** (33 g, 58 mmol) の脱水 THF 溶液（50 mL）をゆっくりと滴下し、一晩撹拌した。反応溶液を quench (硫酸ナトリウム水溶液、MeOH、純水)し、濾過後、反応溶液を減圧留去し、残渣をクロロホルムに溶解させ、洗浄 (brine x1, brine / MeOH 混合溶媒 x1)、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM / 酢酸エチル = 1/0 → 1/1 → 1/2 → 1/3 (v/v)) で精製することにより **D-9** (14 g, 25 mmol, 44%) を淡黄色固体として得た。

D-9 (pare yellow solid): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 6.95 (*s*, 2H), 4.03 (*t*, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.85 (*t*, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.66 (*s*, 2H), 3.64 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.62 (*t*, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.28 (*s*, 6H), 1.60–1.47 (*m*, 4H), 1.38–1.23 (*m*, 16H), 1.19–1.06 (*m*, 21H) ppm.

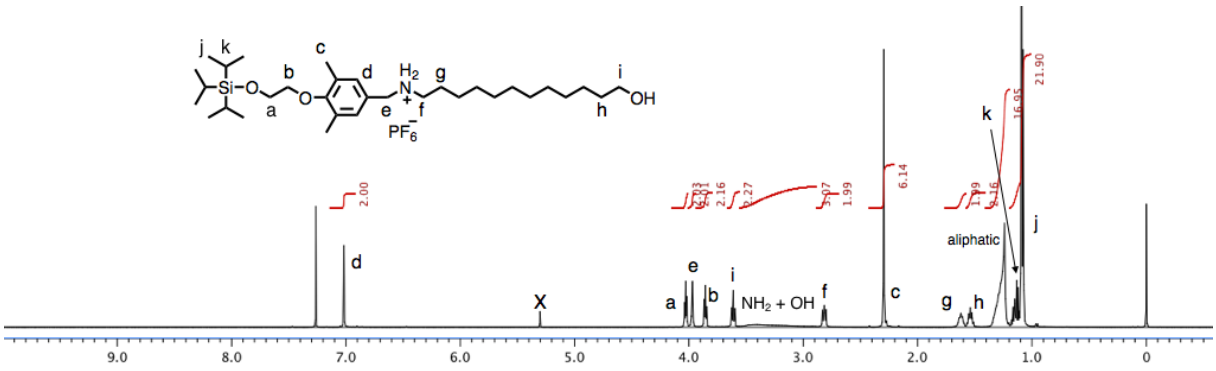
4. TIPS 基を有する軸成分 **D-10** の合成 (No. 958)

D-9 (2.2 g, 4.1 mmol)に DCM (30 mL)を加え溶解させ、分液ロートに溶液を移した。ammonium hexafluorophosphate (3.3 g, 20 mmol)水溶液 (30 mL)を加え激しく振り混ぜた。この操作をもう 1 度行ったのち、硫酸ナトリウムで乾燥させることで **D-10** (2.3 g, 3.4 mmol, 84%) を黄色固体として得た。

D-10 (yellow solid): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.02 (*s*, 2H), 4.03 (*t*, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.97 (*br*, 2H), 3.86 (*t*, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.61 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.82 (*t*, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.30 (*s*, 6H), 1.67–1.58 (*m*, 4H), 1.37–1.19 (*m*, 16H), 1.19–1.05 (*m*, 21H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ156.88, 132.36, 130.02, 129.99, 126.24, 73.66, 63.08, 62.85, 52.15, 47.53, 32.67, 32.63, 29.61, 29.32, 29.29, 29.23, 29.17, 29.04, 28.87, 26.59, 26.26, 25.58, 18.56, 18.01, 17.97, 17.59, 16.23, 16.20, 12.00, 11.97, 11.74 ppm.

ESI-MS (m/z): calcd for $C_{32}H_{62}NO3Si$, 536.4493; found, 536.4490.



^{1}H NMR spectrum of **D-10** (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K)

5. [2]ロタキサンジオール **D-14** の合成 (No. 971, 977)

軸成分 **D-10** (2.6 g, 3.7 mmol), 輪成分 **D-2** (2.5 g, 3.2 mmol)にモルキュラーシーブス 4A により乾燥させた DCM (MS DCM) (10 mL)を加え、超音波照射することで **D-11** を得た。続いて、3,5-dimethyphenyl isocyanate (0.93 g, 6.3 mmol), dibutyltin dilaurate (DBTDL) (1 drop)を加え、室温で 8 時間以上撹拌し末端封鎖を行った。MALDI-TOF-MS より末端封鎖の完了を確認し、反応溶液メタノールを加えて、過剰なイソシアネートを quench し、反応溶液を減圧留去、残渣を乾燥することで **D-12** の粗生成物を得た。**D-12** (全量), TEA (9.9 g, 98 mmol), acetic anhydride (4.0 g, 39 mmol)を脱水 THF (10 mL)に溶解させ、室温で（45 ºC 程度で加熱してもよい）2 日間撹拌した。MALDI-TOF-MS により反応の完了を確認し、反応溶液を減圧留去し、残渣を酢酸エチルに溶解させ、洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x1, 重曹水 x1, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM / 酢酸エチル = 10/1 (v/v))で精製することにより、**D-13** (4.2 g)の粗生成物を得た。

D-13 (全量)を脱水 THF (20 mL)に溶解させ、さらに tetrabutyl-ammonium fluoride (TBAF) 1.0 M THF 溶液 (9.2 mL)を加え、室温で 8 時間撹拌した。溶媒を減圧留去し、残渣にメタノール (0.30 L)を加え、氷浴下で sodium borohydride (9.1 g, 0.24 mol)を加え、室温で一晩撹拌した。TLC（酢酸エチル）により目的物（R_f: 0.2）の生成を確認し、溶媒を減圧留去した。残渣を酢酸エチルに溶解させ、洗浄（塩化アンモニウム水溶液 x2, brine x1）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（DCM / 酢酸エチル = 1/3 → 酢酸エチル → 酢酸エチル / メタノール = 30/1）、分取 SEC（クロロホルム）で精製することにより、**D-14** (1.8 g, 1.7 mmol, 44%)を白色粉末として得た。

D-14 (white powder): ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 8.34 (*d*, *J* = 28.1 Hz, 1H), 7.16 (*s*, 2H), 6.91–6.78 (*m*, 9H), 6.51 (*s*, 1H), 4.62–4.58 (*m*, 2H), 4.44 (*d, J* = 29.6 Hz, 2H), 4.36–4.30 (*m*, 2H), 4.22–4.05 (*m*, 8H), 3.97–3.78 (*m*, 12H), 3.59–3.56 (*m*, 8H), 3.25 (*dt, J* = 80.9, 7.9 Hz, 2H), 2.27 (*d, J* = 11.7 Hz, 6H), 2.14 (*d, J* = 27.9 Hz, 3H), 2.09 (*s*, 6H), 1.58–1.47 (*m*, 2H), 1.47–1.38 (*m*, 2H), 1.28–0.92 (*m*, 16H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 170.98, 170.55, 154.69, 154.50, 154.08, 148.51, 148.39, 147.94, 139.72, 139.64, 138.00, 133.45, 133.25, 132.23, 131.39, 130.81, 128.46, 126.60, 123.31, 123.23, 120.68, 119.16, 115.81, 111.91, 111.60, 111.02, 73.13, 73.05, 69.64, 68.14, 68.07, 67.98, 65.21, 64.80, 62.30, 51.33, 47.87, 47.42, 45.96, 29.92, 29.60, 29.51, 29.45, 29.38, 28.98, 28.30, 27.49, 27.00, 26.84, 25.77, 21.91, 21.51, 21.30, 16.41, 16.34 ppm.

FAB-MS (m/z): calcd for $C_{59}H_{86}N_2O_{14}Na$, 1069.5971; found, 1069.5962.

6. SPU の合成の準備

N,N-dimethylacetamide (DMAc)は、和光純薬工業の超脱水グレードをそのまま使用した。hexamethylene diisocyanate (HDI)は、calcium hydrideを加え一晩撹拌したのち、減圧蒸留にて精製したものを使用した。Poly(tetramethylene glycol) (PTMG)は、使用前に真空オーブン（80 ºC）で一晩乾燥させたものを使用した。1,4-butanediol (BDO)は、calcium hydrideを加え一晩撹拌したのち、減圧蒸留にて精製し、1M-DMAc溶液を調整し使用した。DBTDLは、市販のものをモルキュラーシーブス4Aにより乾燥させたものを使用した。反応容器は、使用前に真空オーブン（80 ºC）で一晩乾燥させたものを使用した。

7. SPU の合成（一般条件）

100 mLナスフラスコにHDI (0.34 g, 2.0 mmol)、PTMG（指定量）、**D-14**（指定量）を量り取り、脱水DMAc (10 mL) を加え、シリコーングリスを塗った上で三方コックを装着し、超音波脱気、Ar置換を行った。オイルバス（60 ºC）に反応容器を入れ、温度が均一になるように15分程度待ったのち、DBTDLを1滴加え、4.5 時間撹拌した。続いて、**D-14**（指定量）をBDO 1 M DMAc溶液に溶解させたもの（指定量）を加え、さらに6 時間撹拌した。反応をqenchするために、系中にメタノール（5.0 mL）を加え1 h以上撹拌した。反応溶液を氷浴下で純粋（0.20 L）に滴下し、冷蔵庫で一晩冷やし、析出した固体を濾取した。真空オーブンで乾燥（80 ºC, 0.5日）させることにより、SPUを得た。

8. SPU フィルムの作成

SPU (1.0 g), THF (15 mL)を 100 mL ナスフラスコにいれ、還流温度で SPU が全て溶解するまで加熱した。SPU が全て溶解したのち、綿を詰めその上に海砂を乗せたピペットを用いて濾過をしながら、テフロンシャーレ（ϕ = 65 mm）に気泡が入らないようにゆっくりと溶液を注いだ（右図）。テフロンシャーレに濾紙を乗せて蓋をすることでゆっくりと THF を蒸発させ、完全に乾いたのちにシャーレから剥離し、一回り大きいテフロンシャーレに移し真空オーブンで乾燥（80 ºC, 0.5 日）させることにより、厚さ 300 μm 前後の SPU フィルムを得た。



9. 引張試験

試験片の調製はフィルム状の架橋高分子を型（SDMP-1000, DUMBBELL CO., LTD.）を用い、ダンベル形（JIS 7 号、ISO 37-4、縦 12 mm, 幅 2 mm）に打ち抜いて行った。測定は室温が 25 ±1 ºC、引張速度は 10 mm/min で行った。ひずみの算出は、ダンベル型のサンプルのくびれ内につけた標線マーカー間の距離の変化から行った。すべてのサンプルは 3 つ以上の試験片で測定を行い、最も平均的と考えられるものを CP の物性値ならびに応力ひずみ曲線として記した。

10. サイクル引張試験

試験片の調整、測定温度、引張速度、ひずみの算出方法は上記の引張試験と同様である。1 サイクル目は 100%ひずみまで伸長し、同じ速度で治具を初期位置まで戻した。同様に 2 サイクル目は 200%ひずみまで、3 サイクル目は 300%ひずみまで伸長させた。各サンプルにつき 1 測定を行った。

参考文献

1) a) Y. Koyama, *Polym. J.* **2014**, *46*, 315–322; b) M. Arunachalam, H. W. Gibson, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1043–1073; c) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485–487; d) Y. Kohsaka, K. Nakazono, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4872–4875; e) M. Ogawa, A. Kawasaki, Y. Koyama, T. Takata, *Polym. J.* **2011**, *43*, 909–915; f) T. Arai, K. Jang, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5917–5923; g) S. Tan, A. Blencowe, K. Ladewig, G. G. Qiao, *Soft Matter* **2013**, *9*, 5239–5250; h) A. Bin Imran, K. Esaki, H. Gotoh, T. Seki, K. Ito, Y. Sakai, Y. Takeoka, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5124; i) K. Iijima, Y. Kohsaka, Y. Koyama, K. Nakazono, S. Uchida, S. Asai, T. Takata, *Polym. J.* **2014**, *46*, 67–72; j) Y. Noda, Y. Hayashi, K. Ito, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40509; k) T. Ogoshi, T. Aoki, S. Ueda, Y. Tamura, T. A. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6607–6609; l) M. Inutsuka, K. Inoue, Y. Hayashi, A. Inomata, Y. Sakai, H. Yokoyama, K. Ito, *Polymer* **2015**, *59*, 10–15; m) J. Sawada, D. Aoki, S. Uchida, H. Otsuka, T. Takata, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 598–601; n) J. H. Seo, M. Fushimi, N. Matsui, T. Takagaki, J. Tagami, N. Yui, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1154–1157; o) K. Iwaso, Y. Takashima, A. Harada, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 626–633; p) S. Hiroshige, T. Kureha, D. Aoki, J. Sawada, D. Aoki, T. Takata, D. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8405-8408; q) K. Minato, K. Mayumi, R. Maeda, K. Kato, H. Yokoyama, K. Ito, *Polymer* **2017**, *128*, 386–391; r) T. Murakami, B. V. K. J. Schmidt, H. R. Brown, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1156–1165; s) J. Sawada, D. Aoki, M. Kuzume, K. Nakazono, H. Otsuka, T. Takata, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1878–1881; t) J. Sawada, D. Aoki, T. Takata, *Macromol. Symp.* **2017**, *372*, 115–119; u) K. Iijima, D. Aoki, H. Otsuka, T. Takata, *Polymer* **2017**, *128*, 392–396; v) Y. Akae, H. Sogawa, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14832–14836.

2) C. G. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8585–8591.

3) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, **2018**, *140*, 1584–1587.

4) H. Murakami, R. Nishiide, S. Ohira, A. Ogata, *Polymer* **2014**, *55*, 6239-6244.

5) D. Aoki, S. Uchida, T. Takata, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 324–328.

6) S. Yoshida, H. Ejima, N. Yoshie, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701670.

補遺２　ロタキサン架橋高分子における共有結合架橋の共存効果

ここまで述べてきたように、低分子架橋剤を用いることで架橋剤自身の物性の影響を除いた架橋高分子（CP）を得ることが可能である。一方で、低分子ロタキサン架橋剤（RC）と共有結合架橋剤（CC）を混合し使用することで得られる複合架橋高分子（HCP: Hybrid cross-linked polymer）の物性を精査することは意義深い。例えば Ito らの環動ゲル [1]や環動エラストマー[2]や Takeoka らのポリロタキサン架橋剤より得られた RCP[3]は、cyclodextrin (CD)からなるポリロタキサン上に多数存在する、反応性の等しい官能基どうしを連結することで得られる。この際、CD に存在する多数の反応点のうち、1 つだけが反応することで、8 字型のトポロジカル架橋点が生成し、滑車効果を示すと考えられる。しかしながら、それは理想的な状態であり、実際には CD 上の複数の官能基が反応することで、共有結合的にはたらく架橋点も生まれることが考えられる（Figure E-1）。しかしながら、上記の例では、そのような架橋点がどの程度生成しているかを見積もることは不可能であり、RCP 中に存在する共有結合架橋点が CP の物性に与える影響を評価することも同様に不可能である。一方、本研究で述べてきたロタキサン架橋剤は、いずれも明確なロタキサン構造を CP に導入することが可能であり、上で述べたように共有結合架橋が生まれることはない。この利点を活かし、敢えてロタキサン架橋剤と共有結合架橋剤を任意の割合で混合し用いることで、CP 中に含まれるロタキサン架橋点と共有結合架橋点の割合を制御した HCP が得られると考えられる。すなわち、共有結合架橋の割合が異なる HCP を複数合成し、その物性を比較することで、RCP における共有結合架橋点の共存効果を明らかにできると考えられる。

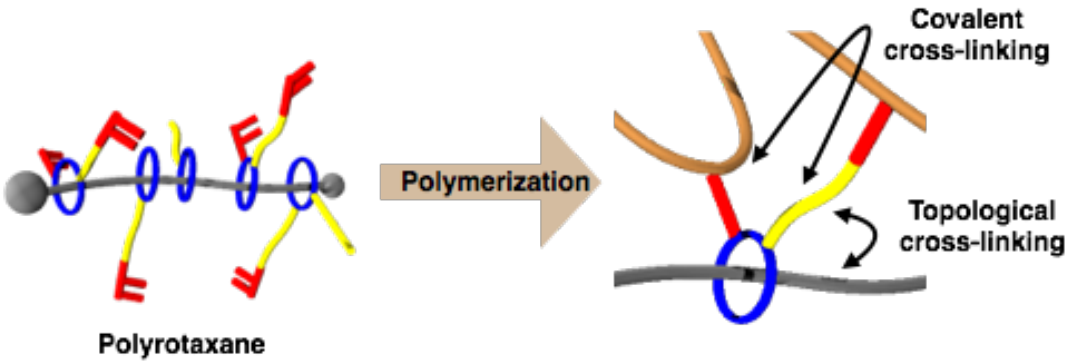
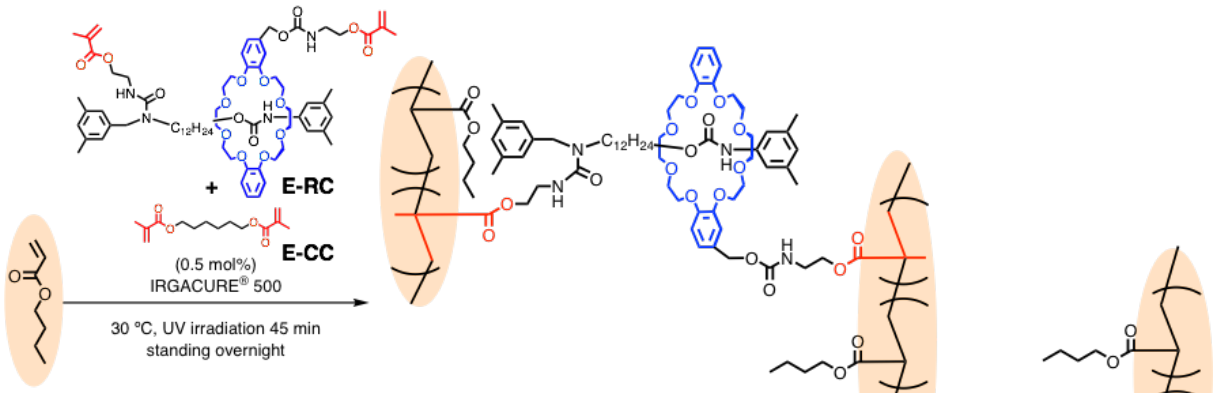


Figure E-1. Schematic illustration of cross-link point in slide-ring materials obtained by polyrotaxane having both topological and covalent cross-linking points.

そこで、ロタキサン架橋剤 **E-RC** (**4-RC_[2]**)と共有結合架橋剤 **E-CC** (**4-CC**)を用い、仕込みの架橋剤の比率を変えながら HCP を合成し、その物性を比較することで RCP 中に存在する共有結合架橋の共存効果について検討した。

Scheme E-1. Synthesis of hybrid cross-linked polymers **E-HCP**



Cross-linked polymer	E-RC : E-CC	Yield [%]
E-RCP	100 : 0	64
E-HCP_90	90 : 10	73
E-HCP_85	85 : 15	70
E-HCP_75	75 : 25	74
E-HCP_60	60 : 40	74
E-CCP	0 : 100	65

Scheme E-1 に従い、合計の架橋剤量はモノマーである BA に対して 0.5 mol%と一定にし、全体の架橋剤量に対する **E-RC** の比率を 90, 85, 75, 60%と変えることで **E-HCP_x**（x は全体の架橋剤量に対する **E-RC** の比率）をそれぞれ収率 70–74%で合成した。また、**E-RC** のみから **E-RCP** を、**E-CC** のみから **E-CCP** をそれぞれ収率 64, 65%で合成した。

はじめに、得られた **E-CP** のクロロホルムでの膨潤度試験を行った（Table E-1）。前項で述べたように、各架橋剤における重合活性官能基間の距離は大きく変わらないためか、膨潤度に有意差はなく、架橋密度は同程度であることが示唆された。

Table E-1. Physical properties of **E-CP**

Cross-linked polymer	Swelling ratio [a] [%]	Tensile test				
		Film thickness [μm]	Young's modulus [MPa] [b]	Fracture strain [%]	Fracture stress [MPa]	Fracture energy [MJ/m^3]
E-RCP	1120	410	0.53	940	5.1	18
E-HCP_90	1160	280	0.29	700	3.0	7.4
E-HCP_85	1170	390	0.41	580	1.8	3.9
E-HCP_75	1160	390	0.22	370	0.6	1.1
E-HCP_60	1340	360	0.35	300	0.5	0.8
E-CCP	1270	400	0.28	350	0.6	0.6

[a] Calculated by weight. [b] With chloroform. [c] Determined by the stress between 0 and 10% strain.

次に、**E-CP** の熱物性を DSC により評価したところ、いずれの CP でもマトリックスの PBA 由来と考えられる–52 °C 付近に T_g のみが観測されたことから、架橋剤の導入は PBA の熱物性に影響を与えないことを確認した（Figure E-2）。

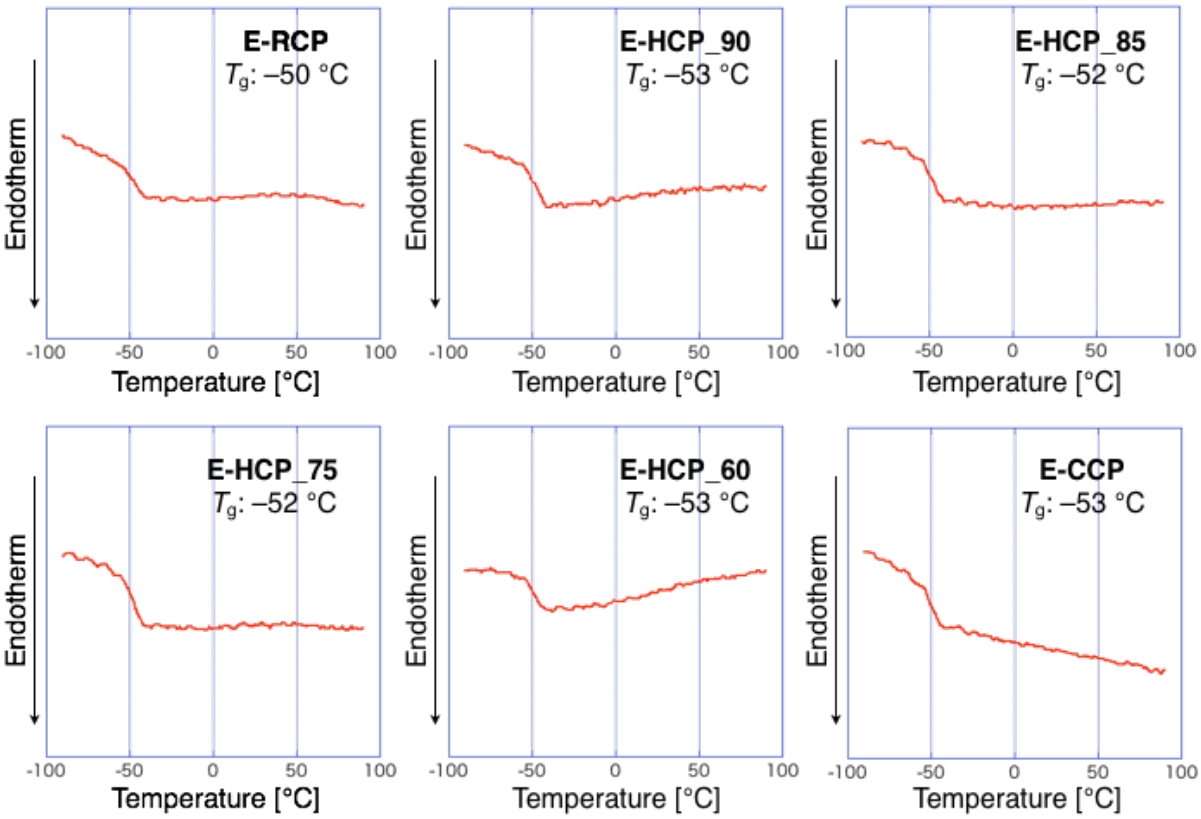


Figure E-2. DSC charts of **E-CP** (Heating rate: 10 ºC/min, 2nd heating, under N_2)

続いて、**E-CP** の力学物性を引張試験により評価し（Table E-1）、応力ひずみ曲線を Figure E-3 に示す。**E-RCP** は **E-CCP** に比べ、破断ひずみ・強度が大きく、これまで通りのロタキサン架橋による強靭化が見られた。一方 HCP 中では最も CC の仕込み量が少ない **E-HCP_90** は、**E-RCP** に似た応力ひずみ曲線を描いたが、破断ひずみは大幅に低下し、破断エネルギーは **E-RCP** (18 MJ/m^3)の 2/5 程度であった。さらに、より CC の仕込み量が多い HCP は、CCP に似た応力ひずみ曲線を描き、破断エネルギーは更に低下した。一方で引張初期の応力ひずみ曲線には有意差はなかった（Figure E-3b）。**E-RC** と **E-CC** の反応率が等しいと仮定すれば、RC と CC の仕込み比は HCP 中に存在するロタキサン架橋と共有結合型架橋の比に等しい。つまり RCP 中のロタキサン架橋に対して、10%でも共有結合型架橋が含まれると靭性は大幅に低下し、25%以上となると CCP と同様の力学物性を示すことが明らかとなった。また、**E-RCP** のみ弾性率が大きく異なるが、これは引張初期の不自然な挙動に由来しており、測定上のエラーであると考えられる。

本章では、ロタキサン架橋剤と共有結合架橋剤を用い、ロタキサン架橋と共有結合型架橋の両者を含む複合架橋高分子を合成し、その物性について述べた。その結果 RCP にわずか 10%でも共有結合架橋が含まれると靭性は大幅に低下し、25%以上では CCP と同様の力学物性を示すことを明らかにした。以上より、RCP の新規合成経路の開発においては副反応等により共有結合架橋が生成しないような、架橋剤、架橋反応を選択することが重要であるといえる。

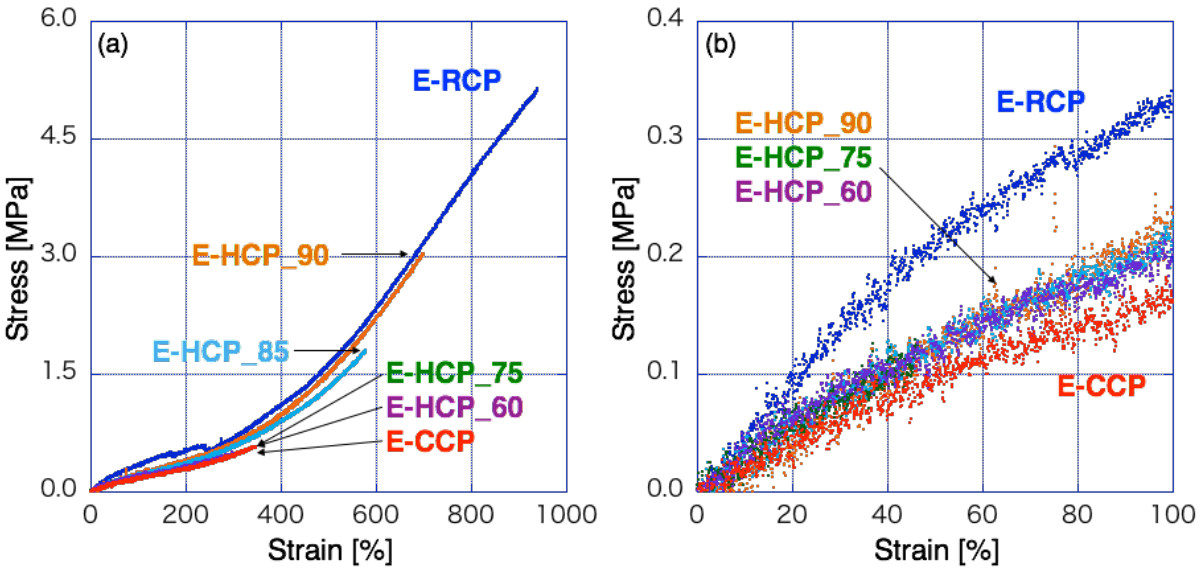
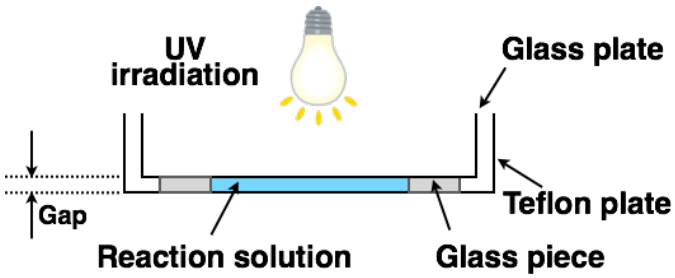


Figure E-3. Stress-strain curves of **E-CP** as (a) whole figure and (b) expanded figure.

1. 架橋高分子の合成（一般条件）

10 mL ナスフラスコに BA, 架橋剤 (**E-RC**, **E-CC** の合計量がモノマーに対して 0.5 mol%)を加え、超音波照射を用い相溶させたのち、さらに IRGACURE® 500 (モノマーに対して 10 mg/mmol)を加えた。続いて凍結脱気を 3 回行い、溶液をテフロンシャーレに乗せ、テフロンシャーレとの隙間が 1.0 mm になるように上からガラスシャーレを被せた（下図を参照）。その状態で 30 ºC のホットプレートに乗せ、UV を 45 分間照射し、暗所で 12 時間以上放置した。得られた架橋体を DCM、メタノールで 3 時間以上、2 回ずつ浸漬させることで、未反応のモノマー等を除き、自然乾燥の後に、真空オーブン（80 ºC）で一晩乾燥することにより、フィルム状の架橋高分子を得た。



2. 重量膨潤度測定（2 章に同じ・省略）

3. 引張試験（2 章に同じ・省略）

参考文献

1) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485–487.

2) J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Soft Matter* **2008**, *4*, 245–249.

3) A. Bin Imran, T. Seki, T. Kataoka, M. Kidowaki, K. Ito, Y. Takeoka, *Chem. Commun.* **2008**, 5227–5229.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を頂きました東京工業大学物質理工学院応用化学系教授、高田 十志和 先生に厚く感謝致します。

本論文の審査をしていただきました、東京工業大学物質理工学院材料系教授、手塚 育志 先生、同准教授、浅井 茂雄 先生、ならびに同応用化学系教授、大塚 英幸 先生、中嶋 健 先生に厚く感謝致します。

本研究に関して、有益なる討論とご指導をして頂くとともに、化学の基礎知識および実験技術を懇切丁寧に教えていただきました、東京工業大学物質理工学院応用化学系講師、打田 聖 先生、同助教、青木 大輔 先生、同特任助教、中薗 和子 先生、ならびに理化学研究所環境資源科学研究センターバイオ高分子研究チーム研究員、曽川 洋光 博士に厚く感謝致します。

本研究に際して、必要不可欠な引張試験の装置提供、ならびに実験結果に対するディスカッション等をして頂きました、東京工業大学物質理工学院応用化学系教授、大塚 英幸 先生、中嶋 健 先生に厚く感謝致します。

本研究を行うにあたり、事務の面から研究を支えてくださいました、と東京工業大学大学事務員、林 由樹子 氏、ならびに高田研究室秘書、中川 由香里 氏に感謝致します。

Part-time Ph.D student として受け入れてくださった、独国 Technische Universität München, Department of Chemistry Prof. Dr. Job Boekhoven、ならびに実験を指導してくださいました Dr. Marta Tena Solsona, ならびに同研究室の皆様に厚く感謝致します。

本研究において多くの御指導、御助言と御協力を頂き、私の 6 年間の研究室生活の励みであり支えとなりました、東京工業大学物質理工学院応用化学系高田研究室の卒業生、在校生の皆様に深く感謝致します。

最後に、ここまで不自由なく育てていただいた両親に深く感謝いたします。