

6.研究内容及び成果の本文

研究課題名：添加剤による物理架橋制御を利用した刺激応答性エラストマーの開発

所属：金沢大学 ナノマテリアル研究所

氏名：雨森翔悟

本研究では低温時に物理架橋を阻害・軟化させ、高温時に物理架橋から脱離し硬化させる添加剤と、対応する熱可塑性エラストマーの二成分系を用いて加熱によって硬くなり、冷却によって柔らかくなる温度応答性の発現を目的とした。本目的を達成するために、まず熱可塑性エラストマーとして電子ドナー性のナフタレン部位とポリジメチルシロキサン(PDMS)鎖を持つポリウレア **P1** を検討した(図 1)。ウレア間の水素結合とナフタレン部位間の π - π 相互作用により、室温下物理架橋を形成することが期待される。また添加剤として PDMS と親和性の高い側鎖を有し、電子アクセプター性であるピロメリット酸ジイミド誘導体 **PMDiSi** とナフタレンジイミド誘導体 **NDiSi** を検討した(図 1)。添加剤と **P1** との混合膜を作製し、異なる温度下で引張試験を行い、温度応答性を評価した。なお **P1** と電子アクセプター性の添加剤で次のようなメカニズムを想定し、加熱によって硬化する現象の発現を狙った。低温：添加剤と高分子との電荷移動相互作用形成によって、ハードセグメント部位とソフトセグメント部位との相溶性が向上、物理架橋が阻害され軟化。高温：加熱によって高分子-添加剤間相互作用である電荷移動相互作用が優先的に切断され、相溶性向上、物理架橋阻害の効果が抑制、硬化。

同様のメカニズムを狙い、ピロメリット酸ジイミド部位とポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)鎖をもつポリウレタン **P2**、分岐アルキル鎖を有し電子ドナー性のピレン誘導体 **PyC** の合成を行い、予備的検討を行った(図 1)。

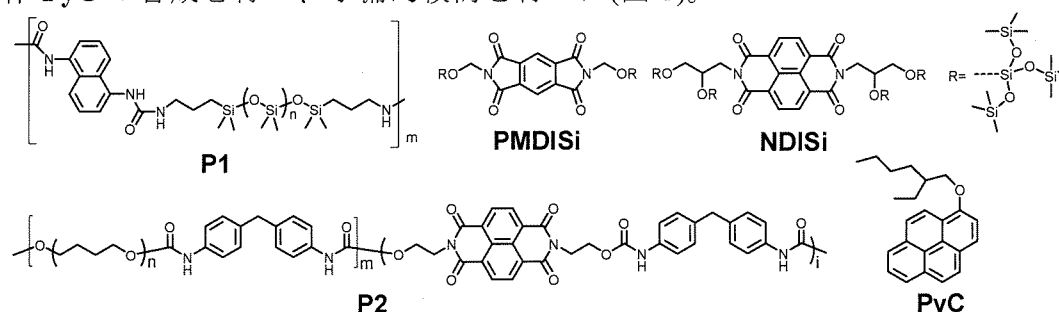


図 1. 本研究で検討した熱可塑性エラストマーと添加剤の構造

1. ポリウレア **P1** と電子アクセプター性添加剤を利用した温度応答性の発現

ポリウレア **P1** は 1,5-diisocyanatonaphthalene とアミノプロピル基を両末端に有する PDMS($M_n = 5.0 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$)との重付加反応により合成した(図 2)。イソシアネート基の消失とウレタン基の形成を FT-IR スペクトルにより確認し、 ^1H NMR スペクトル測定により **P1** の同定を行った。また GPC 測定により数平均分子量($M_n = 7.4 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$)と多分散度($M_w/M_n = 1.4$)を決定した。また添加剤 **PMDiSi** と **NDiSi** は既報に従い合成を行った¹⁾²⁾。

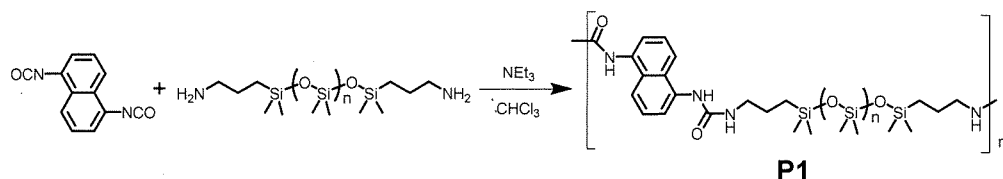


図 2. ナフタレン部位を有する PDMS ポリウレア **P1** の合成

膜は **P1** の THF 溶液をテフロン容器中で室温下溶媒を留去した後、減圧乾燥することにより作製した。また **P1** のナフタレン部位に対して、それぞれ 0.5 等量(8wt%)と 1 等量(16wt%) の **PMDISi** を加えた THF 溶液を作成し、**P1** 単体膜と同様の手順で混合膜を得た。一方、**NDISi** を添加した混合膜はナフタレン部位に対して少量の添加 (0.1 等量(3wt%)) においても **NDISi** の析出が観測された。このため、以降の測定は **P1** と **PMDISi** の混合膜を用いて評価を行った。

ポリウレア **P1** に対して **PMDISi** を添加することで膜の色調変化が確認された(図 3)。それぞれの膜に対して紫外可視吸収スペクトル測定を行った結果、**PMDISi** 添加量の増加に従い 450nm 付近のショルダーの吸光度増加が観測された。この吸光度増加は電子アクセプター性の **PMDISi** と **P1** 中の電子ドナー性のナフタレン部位との電荷移動相互作用形成を示している。短冊状に切断した膜の 30 °C における応力-ひずみ曲線を図 4a に示す。

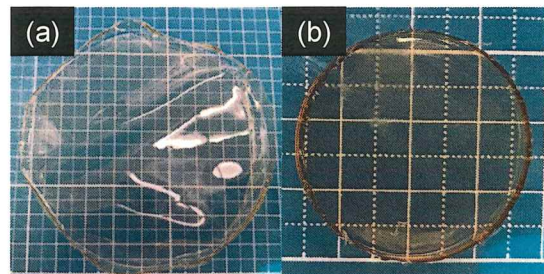


図 3. (a) ポリウレア **P1** 単体膜と(b) **P1** に **PMDISi** を 0.5 等量添加した混合膜

PMDISi の添加に伴い引張応力の低下、特に塑性域での明確な応力低下が観測された。これは **PMDISi** が物理架橋を障害し、ソフトセグメントとの相溶性を向上させることで、可塑剤として働いていることを示唆している。測定温度 30 °C、60 °C における、塑性域であるひずみ 200%時の応力を **PMDISi** 添加量ごとにプロットした結果を図 4b に示す。いずれの膜においても高温下で引張応力の低下が観測されたものの、**P1** 単体膜では約 40%程度の低下に対して、0.5 等量、1 等量添加した膜ではそれぞれ 20%程度、10%程度の低下に抑制されていた。**PMDISi** の物理架橋に対する障害の程度が加熱によって低下したため、加熱による応力低下の程度が **P1** 単体膜と比べて小さかったものと考えられる。

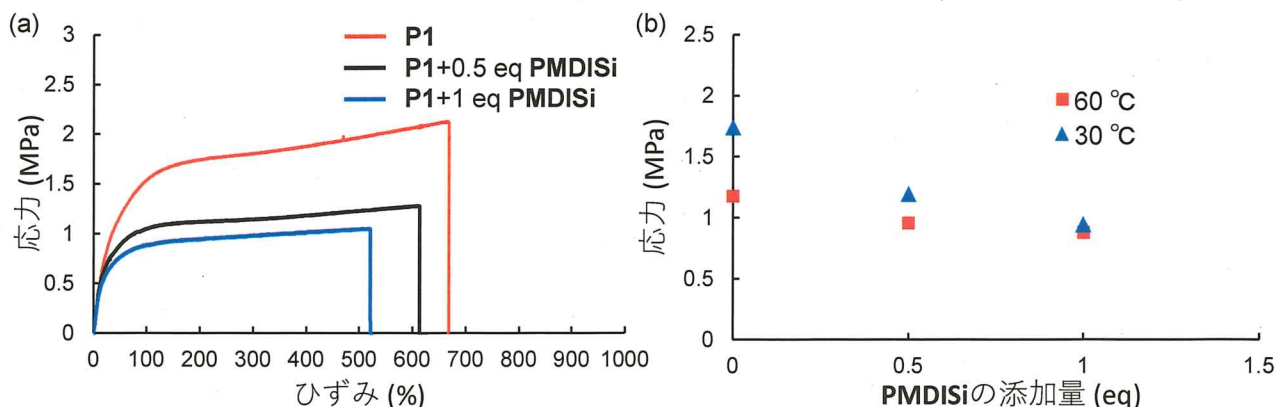


図 4. (a) **P1** と **P1-PMDISi** 混合膜の 30 °C における応力-ひずみ曲線、(b) ナフタレン部位を有する PDMS ポリウレア **P1** の合成

以上結果として、加熱による明確な硬化は観測されなかったが、加熱による軟化の抑制が示された。今後、電荷移動相互作用や水素結合の定量的評価や力学特性のより詳細な評価が期待される。また添加量をより増やすことで加熱による硬化が予想されるが、**PMDISi** の **P1** に対する溶解性が低く、更なる添加剤添加が困難であった。このため、異なる熱可塑性エラストマーである **P2** の利用を検討した。

2. ポリウレタン **P2** と電子ドナー性添加剤を利用した温度応答性の発現

電子アクセプター性のナフタレンジイミド部位と PTMG 鎖を有するポリウレタン **P2** を検討した。PDMS は極性が低く、添加剤の溶解性向上が困難である。このため、PDMS よりも相溶性パラメータや極性の高い PTMG をソフトセグメントとして用いた。また、溶解

性の高い（融点の低い）添加剤を設計・合成しやすい電子ドナー性の芳香族化合物を利用するために、熱可塑性エラストマーに電子アクセプター性のナフタレンジイミド部位を導入した。

ポリウレタン **P2** は Methylenediphenyl 4,4'-Diisocyanate (MDI) と PTMG、水酸基を二つ有するナフタレンジイミド誘導体 **1** の DMF 溶液 (MDI:PTMG:1=3:2:1) に触媒として Dibutyltin Dilaurate を加え、70 °C で 12 時間加熱攪拌することで合成した (図 5)。同定は ^1H NMR スペクトル測定により行った。また、GPC 測定により数平均分子量 ($M_n = 1.5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) と多分散度 ($M_w/M_n = 1.3$) を決定した。**PyC** は既報に従い合成した¹⁾。膜の作成は溶媒をクロロホルム、添加剤を **PyC** とし、**P1** と同様の手順で行った。

膜作製の予備検討の結果、**PyC** が **P2** のナフタレンジイミド部位に対して、10 等量程度まで導入可能であることが確認された。今後、**P2** と様々な電子ドナー性芳香族化合物を利用した混合膜の力学特性を評価し、分子設計を最適化していくことで、加熱によって硬化する温度応答性の発現を目指す予定である。

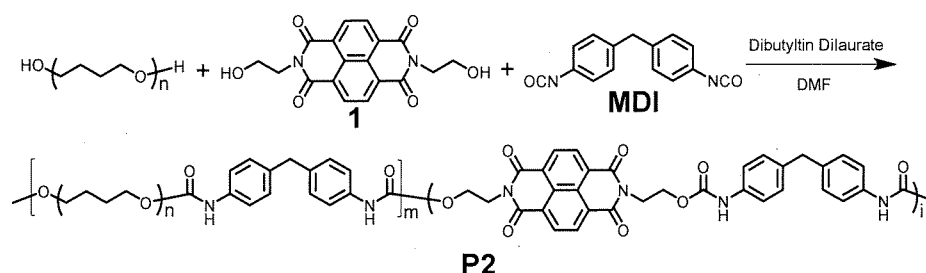


図 5. ナフタレンジイミド部位を有する PTMG ポリウレタン **P2** の合成

<参考文献>

- 1) S. Amemori, K. Kikuchi, M. Mizuno, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 1141-1144.
- 2) S. Amemori, R. Hamamoto, M. Mizuno, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 13856-13860.