公益財団法人江野科学振興財団
研究助成研究成果報告書（別紙）

令和 8 年 9 月 28 日

名古屋大学大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻
教授 井改 知幸

6. 研究内容および成果の本文

【三次元分子設計で実現するラダー型フィラーによるゴム物性の自在チューニング】

（1）研究の概要

本研究では、主鎖の配座自由度が制限されたらせん状ラダーポリマーに着目し、これを架橋成分として導入した新規アクリレートエラストマーの創製に取り組んだ。ラダーポリマーとその線状前駆体を用いたエラストマーをそれぞれ調製し、引張試験および動的粘弾性測定によって、ラダー化に伴う分子構造の変化が材料物性に及ぼす影響を検討した。

（2）らせん状ラダーポリマーの合成

側鎖にアクリレート基を有する線状前駆体ポリマー poly-**3** を合成した。続いて、ジクロロメタン中、室温でトリフルオロ酢酸を作用させ、独自に開発した分子内環化反応 [1–3] により、らせん状ラダーポリマー *lad*-poly-**4** へと変換した。また、側鎖組成の異なる共重合体も合成し、架橋に関与するアクリレート基の導入割合を変えたポリマーを調製した。ラダー化に伴う構造変化は、^{1}H NMR および FT-IR 測定により評価した。環化反応の前後で^{1}H NMR スペクトルに変化が認められたほか、FT-IR スペクトルでは、前駆体の炭素–炭素三重結合に由来する 2199 cm^{-1}付近の吸収が環化後に消失した。これらの分光学的変化は、分子内環化反応によるラダー骨格の形成を支持する。

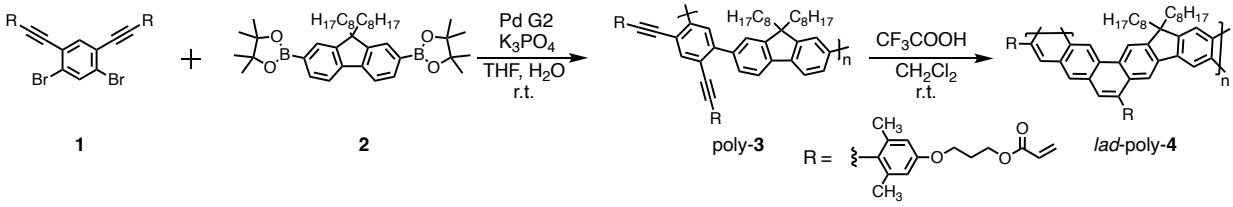


図 1. Poly-3 の酸促進アルキン芳香環化反応による *lad*-poly-4 の合成

（3）ラダーポリマーを用いたエラストマーの調製

得られた *lad*-poly-**4** を高分子架橋剤として用い、アクリル酸ベンジルの光ラジカル重合によりエラストマーを調製した。光重合開始剤には TPO-L を用い、室温で波長 365 nm の紫外光を照射することで網目構造を形成した。比較試料として、対応する線状前駆体 poly-**3** を用いたエラストマーも同様に作製した。ホモポリマー系では架橋剤含有量を 0.2、0.25 および 0.5 wt%、共重合体の系では 0.6 および 0.75 wt%とし、ポリマー構造および添加量の違いが材料物性に及ぼす影響を検討した。これにより、ラダー骨格を有する高分子を架橋成分としてアクリレートエラストマーに導入できることを確認した。

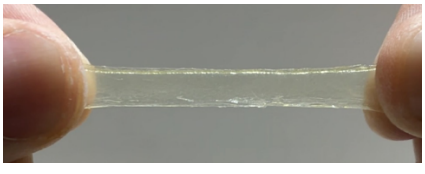


図 2. *lad*-poly-4 をラダー型フィラー (0.5 wt%) として導入したアクリレートエラストマー

（4）力学特性および動的粘弾性の評価

引張試験の結果、ラダーポリマーを導入したエラストマーは、線状前駆体を用いた試料とは異なる応力–ひずみ挙動を示した。また、架橋剤含有量および引張速度によっても応答が変化した。これらの結果から、高分子架橋剤のラダー化がエラストマーの力学特性を変化させることが示された。一方、破断応力や破断ひずみの変化は試料組成や測定条件によって異なっており、ラダー化による効果を一律の強度向上として捉えるのではなく、網目構造との関係に基づいて評価する必要がある。温度依存の動的粘弾性測定では、貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接を測定し、ラダーポリマーを用いた系と線状前駆体を用いた系の間で、緩和挙動に違いが認められた。このことは、高分子架橋剤の構造が、エラストマー中の分子鎖運動やエネルギー散逸に影響する可能性を示している。その機構を明らかにするためには、架橋密度や分散状態などの寄与を含めた検討が必要である。

（5）本研究の成果と意義

本研究により、反応性側鎖を有するらせん状ラダーポリマーを合成し、光ラジカル重合によってエラストマーの架橋成分として利用できることを示した。さらに、対応する線状前駆体との比較から、ラダー化が材料の力学特性および動的粘弾性を変化させることを明らかにした。

【参考文献】

[1] T. Ikai, T. Yoshida, K. Shinohara, T. Taniguchi, Y. Wada, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4696–4703.

[2] W. Zheng, T. Ikai, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 11294–11299.

[3] T. Ikai, *Macromolecules* **2026**, *59*, 3923–3937.