〔原 著 論 文〕

多官能/二官能化合物の付加反応と多官能エポキシ化合物の開環重合による IPN ゲルの合成と力学的特性解析

永 直文^{*1,*2}・藤岡 駿^{*2}・小林 恵^{*1}
森山 和正^{*2}・古川 英光^{*3}

(受付 2019 年 2 月 5 日・審査終了 2019 年 5 月 22 日)

(早期公開 2019 年 6 月 27 日・DOI:10.1295/koron.2019-0016)

要 旨 有機溶媒中での多官能化合物とその間を繋ぐ二官能化合物との付加反応で形成される 1st ネットワークと、エーテル連鎖を有する二官能エポキシ化合物の開環重合で形成される 2nd ネットワークとを組合せて、IPN ゲルを合成した。1st ネットワークには、四官能ビニルシロキサンとアルキルジチオールあるいは多官能チオール化合物と PEG ジアクリレートとのチオール-エン反応を用いて、2nd ネットワークには PEG ジグリシジルエーテルの開環重合を用いた。IPN ゲル化により破断強度と破断ひずみが向上した。また、ヒマシ油-ヘキサメチレンジイソシアネート/エポキシ化大豆油 (ESO) 反応系を用いた IPN ゲルの合成も検討した。本系では、ネットワークの組成比だけでなく、ネットワークの形成順も IPN ゲルの力学的特性に影響を及ぼすことが明らかになった。

1 緒 言

ゲルはその構成、形態上の特徴から種々の特性を有しており、それを利用してさまざまな分野で用いられている。化学反応によって合成される、いわゆる化学ゲル中のネットワーク構造は、通常、二官能(あるいはそれ以上)のモノマーの(共)重合や、プレポリマーの化学的な架橋により合成されている。また、多官能化合物とその間を繋ぐ二官能化合物との付加反応を用いたゲルのネットワークを形成する方法も報告されている。この合

成方法では、多官能化合物および二官能化合物の特性を反映したゲルの合成が可能であり、タンパク質やポリエチレングリコール鎖を有するバイオ系材料への応用が検討されている^{1)~3)}。当研究室では、後者のコンセプトを用いて種々の多官能化合物とその間を繋ぐ二官能分子との有機溶媒中での付加反応によるゲルの合成と、構造および特性解析を検討してきた^{4)~7)}。同ゲルの合成には、ヒドロシリル化反応、アジド-アルケン反応、チオール-エン反応などの種々の反応を用いることが可能である。このようにして得られるゲルにおいて、分子鎖長が長い二官能化合物を用いた場合は分子内環化の併発も見られるが、分子鎖長が短い二官能化合物を用いた反応においては均質な網目構造を形成しており、その網目サイズは二官能化合物の分子鎖長で制御することが可能である。同ゲルの高機能化についても検討しており、蛍光物質の内包による蛍光強度の増加、溶媒に液晶およびイ

^{*1} 芝浦工業大学工学部応用化学科 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

^{*2} 芝浦工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

^{*3} 山形大学大学院理工学研究科機械システム工学専攻 (〒992-8510 米沢市城南 4-3-16)

オン液体を用いた液晶ゲル、イオンゲルの合成、などを報告している^{8)~11)}。検討を進める中で、ネットワークポリマーと直鎖状ポリマーとが共存した semi-IPN (interpenetrating polymer network) のコンセプトに着目し、本ゲルへの適用を試みた。π共役系ポリマーの存在下で、ヒドロシリル化反応を用いて得られた semi-IPN ゲルは、π共役系ポリマーに由来する蛍光特性を示した¹²⁾。また、ポリスチレンの存在下で同様に semi-IPN ゲルを合成し、ポリスチレンがゲルの網目構造に及ぼす影響についても報告している¹³⁾。

最近の検討では、種々の簡便な反応、たとえばクリック反応の一つであるラジカルで反応が開始されるチオール-エン反応や、ポリオールとジイソシアネートの付加反応で形成されるポリウレタン結合を用いたゲルの合成に注力している。これらの検討において、用いる多官能化合物、二官能化合物の構造により、得られるゲルの力学的特性を制御できることを確認しているが、その力学的強度は定量的な議論、応用展開を考える上では必ずしも十分なものではなかった。Gong らによって開発された、poly(2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid) およびアクリルアミド系ネットワークから成る超高強度を示すダブルネットワークゲルは、二個の独立したネットワークが共存した IPN ゲルの一種と考えられる^{14)~18)}。本研究では、多官能化合物と二官能化合物間の付加反応で形成されるゲルの力学的特性の改良を目的に、同ゲルに 2nd ネットワークを追加した IPN 化と、得られたゲルの力学的特性解析を検討した。1st ネットワークの形成には、これまでの検討で報告している、四官能ビニルシロキサン (1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, TVMCTS) とアルキルジチオール (1,10-decane dithiol, DDT), あるいは三官能チオール化合物 (1,3,5-tris(3-mercaptopropyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, 3T), 四官能チオール化合物 pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropylate) (PTMB) と、poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) との有機溶媒中でのチオール-エン反応を用いた。2nd ネットワークには、1st ネットワークとの交差反応を避け、各々独立したネットワークを形成することを考慮して、poly(ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDE) の開環重合を用いた¹⁹⁾ (Scheme 1)。また、1st ネットワークにヒマシ油とヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の付加反応を、2nd ネットワークにエポキシ化大豆油 (ESO) の開環重合を用いた IPN ゲルの合成も検討した (Scheme 2)。本系では、1st/2nd ネットワークの組成比、およびネットワークの形成順が得られる多官能化合物と二官能化合物間の付加反応で形成されるゲルの IPN 化が力学的特性に影響を及ぼす影響についても検討した。

2 実験

2.1 試薬

1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane (TVMCTS) (Gelest Inc.) および 1,10-Decanedithiol (DDT) (東京化成工業 (株) 製) は市販品をそのまま使用した。1,3,4-Tris(3-mercaptopropyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione (3T) と Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropylate) (PTMB) は昭和電工 (株) より提供していただいたものをそのまま使用した。Poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) は新中村化学工業 (株) から提供していただいたものを一旦アセトンに溶解し、酸化アルミニウムを充填したカラム内を流通して重合禁止剤を除去した後、アセトンを留去して使用した。Poly(ethylene glycol) diglycidyl ethers (PEGDE400, PEGDE1000) は日油 (株) より提供していただいたものをそのまま使用した。Benzophenone (関東化学 (株) 製) は市販品を、反応に用いる溶媒を用いた溶液にして使用した。光カチオン重合開始剤の Phenylthio phenyl diphenyl sulfur onium hexafluoro phosphate salt (CPI-100P) はサンアプロ (株) より提供いただいた 50% プロピレンカーボネート溶液をそのまま使用した。トルエン、テトラヒドロフラン (THF) (関東化学 (株) 製) は市販の高純度品をそのまま使用した。ヒマシ油 (ヒドロキシ基価: 155 KOH mg/g, 密度: 0.955 g/mL) および Hexamethylene diisocyanate (HDI) (関東化学 (株) 製) は市販品をそのまま使用した。エポキシ化大豆油 (ESO) (オキシラン酸素: 6.7 wt%, 比重: 0.993 g/mL) は ADEKA より提供いただいたもの (アデカサイザー O-130P) をそのまま使用した。

2.2 IPN ゲルの合成

2.2.1 TVMCTS-DDT/PEGDE IPN ゲルの合成

例として、TVMCTS-DDT (20 wt%)/PEGDE (10 wt%) IPN ゲルの合成について示す。底辺 10 mm×10 mm のガラスセルに、PEGDE (400, 1000) 123.9 mg, TVMCTS 113 μL (0.327 mmol), DDT 142 μL (0.654 mmol), 溶媒のトルエン 940 μL, 調製した Benzophenone (0.16 μmol) のトルエン溶液 40 μL と CPI-100P 20 μL (0.051 mmol) を加えてボルテックスミキサーを用いてかくはんし、均一な反応溶液を作製した。その後、ガラスセルをテフロンキャップで密封し、365 nm, 1700–2000 μW/cm² の UV を 10 分間照射してゲルを合成した。得られたゲルは、暗室、室温下で 24 時間放置した後、解析、測定を行った。いずれの反応系においても、反応前後の体積の変化はほとんど見られなかった。3T, PTMB-PEGDA/PEGDE IPN ゲルの合成についても同様の手順で行った。

2.2.2 ヒマシ油-HDI/ESO IPN ゲルの合成

本実験におけるヒマシ油と ESO の仕込みおよび反

Scheme 1. Synthesis of IPN gels by thio-ene reaction of TVMCTS-DDT or 3T, PTMB-PEGDA and ring-opening polymerization of PEGDE.

応条件について、以下のように決定した。ESO のエポキシ基のモル数に対する、ヒマシ油のヒドロキシ基 (=HDI のイソシアネート基) のモル数の比を基準にして IPN ゲルの合成を行った。ESO をまったく添加せず、ヒマシ油と HDI のみからなる poly urethane を ESO 0 (リファレンス)、ESO のエポキシ基に対するヒマシ油のヒドロキシ基のモル比が 3 : 7 の反応系を ESO 3, 5 : 5 の反応系を ESO 5, 7 : 3 の反応系を ESO 7, ヒマシ油と HDI をまったく添加せず、ESO のみからなる poly ESO を ESO 10 (リファレンス) と定義した。なお、すべての反応において、ヒマシ油のヒドロキシ基と HDI のイソシアネート基の仕込みは等モルで行った。

例として ESO 5 反応系サンプルの調製方法を示す。室温、窒素雰囲気下でアンプル管にヒマシ油 1.45 g (OH 4.00 mmol), ESO 0.95 g (エポキシ基 4.00 mmol), HDI

327 μL (NCO 4.00 mmol), 光酸発生剤の CPI-101A 20 μL を加え、ボルテックスミキサーでかくはんした。その後、アンプル管内を減圧して脱気し、溶封した。80°C で 24 時間加熱した後、室温まで放冷し、365 nm, 1300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の UV を 30 分間照射して IPN ゲルを合成した (メソッド 1)。また、同様の UV 照射後、80°C で 24 時間加熱する方法でも IPN ゲルを合成した (メソッド 2)。IPN ゲルは、合成後 24 時間室温放置してから、解析、測定を行った。

2.3 解析、測定

反応溶液および IPN ゲルの FT-IR スペクトルは、Jasco FT/IR-410 (JASCO Corporation) を用いて測定した。測定サンプルは KBr-Real Crystal IR-Card と Slip 間に挟み、測定範囲 4000–500 cm^{-1} , スキャン回数 30 回の条件で測定した。

Scheme 2. Synthesis of IPN gel by addition reaction of castor oil-HDI and ring-opening polymerization of ESO.

反応系の低濃度溶液サンプルの ^1H NMR スペクトルは、JEOL-JNM-LA300を用い、パルス角： 45° 、スキャン回数：32回、取り込み時間：7sで測定した。溶媒には10 vol%の重溶媒を含む、toluene/ C_6D_6 、THF/ CDCl_3 を用いた。

IPNゲルの力学的特性解析は、Tensilon RTE-1210 (ORIENTEC Co. LTD.)を用いた圧縮試験により行った。サンプルを1 cmの立方体にカットして試験片を作製し、室温下で圧縮速度0.5 mm/minで行った。圧縮試験は力学的特性値(ヤング率、破断ひずみ、破断強度)の誤差がおおむね $\pm 20\%$ となるデータ(3個以上)が得

られるまで(5回以上)実施し、その真中のデータを採用した。

3 結果と考察

3.1 TVMCTS-DDT/PEGDE IPNゲル

1stネットワークを形成するTVMCTSとDDTのチオール-エン反応と、2ndネットワークを形成するPEGDEの開環重合により、トルエン中でIPNゲルを合成した(Scheme 1)。反応の進行をFT-IRにより追跡した。Figure 1にTVMCTS-DDT (20 wt%)/PEGDE400 (10 wt%)反応系の反応前後のFT-IRスペクトルを示す。

Figure 1. FT-IR spectra of TVMCTS-DDT/PEGDE400 system, before reaction (a), after reaction (b); monomer concentration: 1st network/2nd network = 20 wt%/10 wt%, solvent: toluene.

反応前後のスペクトルを比較すると、反応溶液の 2585 cm^{-1} 、 969 cm^{-1} に観察されるチオール基、エポキシ基に由来するピークが、ゲルのスペクトルでは減少し、新たに 3500 cm^{-1} 付近にヒドロキシ基に由来するブロードなピークが出現したことから、TVMCTSとDDTのチオール-エン反応とPEGDE400のエポキシの開環重合が進行してゲルが生成したことが示唆された。TVMCTS-DDT/PEGDE400 反応系の低濃度モデル溶液サンプル (1st ネットワーク：2.5 wt%，2nd ネットワーク：1.25 wt%) の ^1H NMR スペクトルにより、ビニル基とエポキシ基の反応率を算出したところ、ビニル基については約 70%，エポキシ基については約 60% であった (TVMCTS-DDT/PEGDE400：ビニル=71%，エポキシ=60%，TVMCTS-DDT/PEGDE1000：ビニル=71%，エポキシ=63%)。これらの値は、各々のネットワークを単独で形成した時の反応率と同程度であり、二種類のネットワークが同時に形成された場合も、双方のネットワークの形成を阻害しないことが明らかになった。

圧縮試験により TVMCTS-DDT/PEGDE400、PEGDE1000 IPN ゲルの力学的特性評価を行った。1st ネットワーク濃度が 20 wt%，2nd ネットワーク濃度が 10 wt% の IPN ゲルの応力-ひずみ曲線を Figure 2 に、力学特性値を Table 1 に示す。また、1st ネットワーク 15 wt%/2nd ネットワーク 15 wt% の IPN ゲル、TVMCTS-

Figure 2. Stress-strain curves of (a) TVMCTS-DDT gel (reference), (b) TVMCTS-DDT/PEGDE400 IPN gel, and (c) TVMCTS-DDT/PEGDE1000 IPN gel; monomer concentration: 1st network/2nd network = 20 wt%/10 wt%, solvent: toluene.

DDT シングルネットワークゲルの結果も併せて示す。TVMCTS-DDT (20 wt%)/PEGDE (10 wt%) IPN ゲルの応力-ひずみ曲線は、TVMCTS-DDT (20 wt%) シングルネットワークゲルのそれと類似したプロファイルを示すが、より高い破断強度、破断ひずみを示した。また、TVMCTS-DDT (15 wt%)/PEGDE (15 wt%) IPN ゲルにつ

Table 1. Mechanical properties of TVMCTS-DDT/PEGDE400, PEGDE1000 IPN gels^{a)}

Run	2nd network	Composition wt%		Young's modulus kPa	Breaking stress kPa	Breaking strain %
		1st network	2nd network			
1	—	20	0	100	149	22.8
2	PEGDE400	20	10	139	208	25.9
3	PEGDE1000	20	10	142	319	30.9
4	—	15	0	75	59	20.0
5	PEGDE400	15	15	87	87	22.7
6	PEGDE1000	15	15	73	184	45.3

^{a)} solvent: toluene. **Figure 3.** FT-IR spectra of 3T-PEGDA1000/PEGDE1000 system, before reaction (a), after reaction (b); monomer concentration: 1st network/2nd network = 30 wt%/10 wt%, prepared in THF.

いても同様の結果が得られた。これらの結果は、2nd ネットワークのPEGユニットの柔軟性に由来するものと思われる。また、2nd ネットワークの割合が多いIPNゲルでは、より2nd ネットワークの性質が反映された特性を発現したものと考えられる。2nd ネットワークの違いに着目すると、いずれかの系においても、PEG連鎖の長いPEGDE1000を用いた系の方が、PEGDE400を用いた系より破断強度、破断ひずみが高くなる傾向が見られた。これらの力学特性の違いは、2nd ネットワークを形成するPEG鎖が長い方が圧縮によるネットワークの断裂を防ぐ効果が高く、結果として、IPNゲルの破断応力と破断ひずみがより高められたものと考えられる。

3.2 3T, PTMB-PEGDA1000/PEGDE系IPNゲル

1st ネットワークを形成する3T, PTMBとPEGDA1000とのチオール-エン反応と、2nd ネットワークを形成するPEGDE1000の開環反応により、トルエン中でIPNゲルを合成した(Scheme 1)。また、PEGDA, PEGDE中のPEG連鎖が親水性溶媒との親和性が高いことから、THF

中でのIPNゲルの合成も検討した。PTMB-PEGDA1000反応系における1st ネットワークの最低ゲル化濃度は20 wt%付近であるため、モノマー濃度が20 wt%以下のゲルは脆く、力学特性の評価において、再現性の問題があった。そこで、本検討では1st ネットワークの濃度を30 wt%として実験を行った。Figure 3に3T-PEGDA1000 (30 wt%)/PEGDE1000 (10 wt%)-THF反応系の反応前後のFT-IRスペクトルを示す。反応前後のスペクトルを比較すると、反応溶液の2585 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹, 920 cm⁻¹に観察されるチオール基、アクリレート基、エポキシ基に由来するピークが、ゲルのスペクトルでは減少したことから、3TとPEGDA1000のチオール-エン反応と、PEGDE1000のエポキシの開環重合が進行してIPNゲルが生成したことが示唆された。

Figure 4に3T-PEGDA1000/PEGDE1000反応系(トルエン)の低濃度モデル溶液サンプル(1st ネットワーク: 5.0 wt%, 2nd ネットワーク: 5.0 wt%)の¹H NMRスペクトルを示す。アクリレート基、エポキシ基、チオール

Figure 4. ^1H NMR spectra of 3T-PEGDA1000/PEGDE1000 system, (A) before reaction, (B) after reaction, monomer concentration: 1st network/2nd network = 5 wt%/5 wt%, solvent: toluene/ C_6D_6 = 90/10 vol./vol.

基の反応率を算出したところ、それぞれ100%、72%、95%であった。また、THF 中での反応系の反応率を同様に算出したところ、いずれもほぼ100%と高いことがわかった。

圧縮試験により、トルエンおよび THF 中で合成した 3T-PEGDA1000/PEGDE1000 IPN ゲルの力学的特性評価を行った。1st ネットワークが 3T-PEGDA1000、および PTMB-PEGDA1000、2nd ネットワークが PEGDE1000 の IPN ゲル、および比較のシングルネットワークゲルの応力-ひずみ曲線を Figure 5A および 5B に、これらの IPN ゲルおよび比較としての 3T、PTMB-PEGDA1000 シングルネットワークゲルの力学特性値を Table 2 に示す。3T-PEGDA1000/PEGDE1000 ゲルは、対応するシングルネットワークゲルと比較して、ヤング率が低く、破断応力と破断ひずみが大きくなる傾向が見られた。これは、前述の TVMCTS-DDT 系 IPN ゲルと同様に、柔軟なエーテル鎖を有する 2nd ネットワークが共存することにより、ゲルが高い靱性を示すようになったものと考えられる。一方、PTMB-PEGDA1000/PEGDE1000 ゲルでは、

Figure 5A. Stress-strain curves of 3T-PEGDA1000 and IPN gels with PEGDE1000 prepared in toluene (a) 1st network gel, (b) IPN gel, in THF (c) 1st network gel, (d) IPN gel, monomer concentration: 1st network/2nd network = 30 wt%/10 wt%.

Figure 5B. Stress-strain curves of PTMB-PEGDA1000 and IPN gels with PEGDE1000 prepared in toluene (a) 1st network gel, (b) IPN gel, in THF (c) 1st network gel, (d) IPN gel, monomer concentration: 1st network/2nd network = 30 wt%/10 wt%.

対応するシングルネットワークゲルと比較して、破断応力、ひずみのみならず、ヤング率も大きくなる傾向が見られた。この違いについては、1st ネットワークの架橋密度が高い四官能の PTMB を用いた系において 2nd ネットワークが形成された場合に、物理的なからみ合いの頻度が高くなるためヤング率も高くなったものと推測される。トルエン、THF のいずれの溶媒中で合成した IPN ゲルにおいても同様な傾向が見られ、特性の変化の程度にも大きな差は見られなかった。

3.3 ヒマシ油-HDI/ESO IPN ゲル

3.1 節、3.2 節では、有機溶媒中でチオール-エン反応で形成された 1st ネットワークと、PEGDE の開環重合で形成された 2nd ネットワークからなる IPN ゲルを合成した。2nd ネットワークの共存により、柔軟で破断しにく

Table 2. Mechanical properties of 3T, PTMB-PEGDA1000/PEGDE1000 IPN gels^{a)}

Run	Thiol	2nd network	Solvent	Young's modulus kPa	Breaking stress kPa	Breaking point %
7	3T	—	Toluene	167	119	27.8
8	3T	PEGDE1000	Toluene	95	255	45.7
9	3T	—	THF	161	194	37.2
10	3T	PEGDE1000	THF	93	281	52.3
11	PTMB	—	Toluene	93	169	35.3
12	PTMB	PEGDE1000	Toluene	108	315	42.0
13	PTMB	—	THF	187	297	33.9
14	PTMB	PEGDE1000	THF	201	522	37.1

^{a)} 1st network (3T or PTMB-PEGDA1000) = 30 wt%, 2nd network (PEGDE400 or PEGDE1000) = 10 wt%.

Figure 6. FT-IR spectra of ESO 3 system, ESO: 18.6 wt%, before reaction (1), after heating (2) and following UV irradiation (3), method 1.

いゲルに改質させる効果は見られたが、対象とした1stネットワークゲル系自体の力学的強度が低いため、IPNゲル化しても不十分なものであった。そこで、他の反応系でのIPNゲル化も検討した。ここでは、1stネットワークをヒマシ油とヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の付加反応で、2ndネットワークをエポキシ化大豆油(ESO)の開環重合を用いて合成したIPNゲルの結果を示す(Scheme 2)。本系では、ヒマシ油、ESOはネットワークを形成するモノマーと、ネットワークを膨潤させる溶媒としての役割を同時に果たすことになる。したがって、1stネットワーク、2ndネットワークの分子構造自体は柔軟ではあるが、モノマー濃度が高くなること、ネットワークのからみ合いによる力学的強度の向上が期待される。

Figure 6に加熱後にUV照射によりIPN化した(メソッド1) ESO 3反応系、Figure 7にUV照射後に加熱しIPN化した(メソッド2) ESO3反応系のFT-IRスペクトルをそれぞれ示す。いずれの反応系においても、加熱後のみ2250 cm⁻¹付近のイソシアネート基由来の伸縮振動ピークが減少した。UV照射を先に行った反応(メソッド2)では、加熱前であっても反応溶液はゲル化した。しかしながら、この段階のサンプルで、900 cm⁻¹付近

Figure 7. FT-IR spectra of ESO 3 system, ESO: 18.6 wt%, before reaction (1), after UV irradiation (2) and following heating (3), method 2.

のエポキシ基由来の伸縮振動ピークの減少、およびエポキシ基が開環する際に生じる3500 cm⁻¹付近のヒドロキシ基由来のピークの増加については、定量的に判断するのは困難であった。イソシアネート基とエポキシ基は特定の条件で反応を起こすことが知られているが、本反応系においては加熱前にUV照射を行うメソッド2においては、UV照射後のFT-IRスペクトルのイソシアネート基に由来するピークの減少がほとんど見られないことから、選択的にエポキシ基が開環重合したことが示唆された。また、いずれのメソッドにおいても、加熱後のスペクトルには、1650 cm⁻¹付近にウレタン結合あるいはウレア結合のカルボニル基由来の伸縮振動のピーク、3300 cm⁻¹付近に同結合の第二級アミン由来の伸縮振動のピークの増加が見られた。これらの結果から、ヒドロキシ基とイソシアネート基の付加反応の進行を確認した。参考までに、反応に関与しないジメチルホルムアミド中で1stネットワーク、2ndネットワークを形成する反応の低濃度溶液(5.0 wt%)の反応率を¹H NMRで測定したところ、それぞれ60%、64%であった。

Figure 8, 9にそれぞれメソッド1, 2を用いて合成したIPNゲルの圧縮試験から得られた応力-ひずみ曲線を示す。また、Table 3にIPNゲルの力学的特性の値を示

Figure 8. Stress-strain curves of castor oil-HDI/ESO IPN gels synthesized by heating following UV irradiation, method 1, (1) ESO0, (2) ESO3, (3) ESO5, (4) ESO7, and (5) ESO10.

Figure 9. Stress-strain curves of castor oil-HDI/ESO IPN gels synthesized by UV irradiation, following heating, method 2, (1) ESO0, (2) ESO3, (3) ESO5, (4) ESO7, and (5) ESO10.

す。ESO 0, ESO 10 反応系は、力学的特性の比較のために合成した(バルク)ネットワークポリマーである。いずれの IPN ゲルも 50 N の応力下では破断せず、高い剛直性を示した。参考までに、ESO 7 反応系で、1st ネットワークのみを形成させた場合(シングルネットワークゲル)、Young 率が 4.0 kPa と非常に柔軟なゲルであったことから、IPN 化により飛躍的に剛直性が増加した。これは、本 IPN ゲルでは ESO もネットワーク化(2nd ネットワーク)して系全体の架橋密度が大きくなったこと、ウレタンネットワーク(1st ネットワーク)とからみ合いを生じたことが考えられる。ESO 3, ESO 5, ESO 7 反応系については、ネットワーク形成順序によってゲルの

Table 3. Mechanical properties of castor oil-HDI/ESO IPN gels

Run	System	ESO content wt%	Crosslinking density ^{a)} mol/L	Method	Young's Modulus ^{b)} kPa
15	ESO0	0	2.2	1	177
16	ESO3	18.6	5.7	1	147
17	ESO5	34.8	5.4	1	105
18	ESO7	60.0	4.9	1	74
19	ESO3	18.6	5.7	2	149
20	ESO5	34.8	5.4	2	181
21	ESO7	60.0	4.9	2	355
22	ESO10	100	4.2	2	805

^{a)} Molar concentration of OH (= NCO) group + epoxy group,

^{b)} not breakable under 50 N.

力学的特性に大きな差が見られた。ヒマシ油-HDI ネットワークを先に形成した場合(メソッド 1), ESO 含量の増加に伴い IPN ゲルが柔軟になったが、ESO ネットワークを先に形成した場合は(メソッド 2)逆の傾向が見られた。これらの原因については、以下のように考えることができる。まず、先にウレタンネットワークを形成した場合の IPN ゲル(メソッド 1)について説明する。加熱によって先にウレタンネットワーク(1st ネットワーク)が形成した時点で反応系はすでにゲル化しており、2nd ネットワークを形成する ESO 分子は、反応前にすでに分子運動に制限を受けることになる。これにより、ESO の反応率が低下したため、結果として 1st ネットワークの特性が IPN ゲルに大きく反映され、柔軟性になったものと推測される。さらには、より多くの ESO を含有する反応系ほどこの影響をより強く受けたため、ESO 含量の増加に伴いより柔軟になったものと考えられる。次に、先に ESO ネットワークを形成した場合の IPN ゲル(メソッド 2)について説明する。先に ESO ネットワークが形成することにより反応系はすでにゲル化しており、続く反応のヒマシ油および HDI は分子運動を制限されることが予想される。さらに、本反応系においてはウレタンネットワークよりも ESO ネットワークの方が剛直な性質を示すため、ESO を多く含む IPN ゲルほど剛直になったものと考えられる。

4 結 論

チオール-エン反応を用いた多官能化合物とその間を繋ぐ二官能化合物との付加反応で形成されるゲル(1st ネットワーク)と、PEGDE の開環重合で形成される 2nd ネットワークとを組合せた IPN ゲルを合成し、その力学的特性解析を検討した。1st ネットワークに、TVMCTS-DDT を用いた IPN ゲルは、1st ネットワークゲルと比較して高い破断強度と破断ひずみを示した。1st ネットワークに 3T, PTMB-PEGDA1000 を用いた IPN ゲルでは、1st ネットワークのみのゲルに比べて Young 率は低

下するものの、高い破断ひずみを示した。これらは、柔軟な PEG 鎖を有する PEGDE からなる 2nd ネットワークとの IPN 化により、ゲルに柔軟な特性を付与することが可能であることが明らかになった。

1st ネットワークにヒマシ油と HDI の付加反応、2nd ネットワークに ESO の開環重合を用いた IPN ゲルの合成も検討した。本系では、IPN 化によりゲルの剛直性質が飛躍的に向上することが明らかになった。また、ネットワークの形成順が最終的に得られた IPN ゲルの力学的特性に影響を及ぼすことから、1st ネットワークの形成が、2nd ネットワークを形成するモノマーの反応性に影響を及ぼすことが示唆された。

本研究により、多官能化合物とその間を繋ぐ二官能化合物との付加反応で形成されるゲル (1st ネットワーク) と、PEGDE の開環重合で形成される 2nd ネットワークとを組合せた IPN 化により力学的特性の制御が可能であることがわかった。最終的な IPN ゲルの特性には 2nd ネットワークの特性が大きな影響を及ぼすことが明らかになった。とくに、ヒマシ油-HDI/ESO 系 IPN ゲルにおいて、IPN 化が力学的特性の改良に効果的であることを見いだした。同ゲルの IPN 化においては、1st ネットワークと 2nd ネットワークの組合せ、とくに、大きな相互作用を及ぼすネットワークの選択が重要であることが示唆されたことから、同様の分子設計で合成される他のゲルの高性能化、高機能化の一つの有用な方法として期待される。

文 献

- 1) S. C. Rizzi and J. A. Hubbell, *Biomacromolecules*, **6**, 1226 (2005).
- 2) M. Malkoch, R. Vestberg, N. Gupta, L. Mespouille, P. Dubois, A. F. Mason, J. L. Hendrick, Q. Liao, C. W. Frank, K. Kingsbury, and C. J. Hawker, *Chem. Commun.*, 2774 (2006).
- 3) A. E. Rydholm, S. K. Reddy, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, *Biomacromolecules*, **7**, 2827 (2006).
- 4) N. Naga, E. Oda, A. Toyota, K. Horie, and H. Furukawa, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 627 (2006).
- 5) N. Naga, E. Oda, A. Toyota, and H. Furukawa, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 2331 (2007).
- 6) N. Naga, Y. Kihara, T. Miyanaga, and H. Furukawa, *Macromolecules*, **42**, 3454 (2009).
- 7) N. Naga, H. Nagino, and H. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **54**, 2229 (2016).
- 8) N. Naga, A. Okada, Y. Satoh, H. Furukawa, and T. Yamamoto, *Liquid Crystals*, **43**, 1616 (2016).
- 9) N. Naga, T. Miyanaga, and H. Furukawa, *Polymer*, **51**, 5095 (2010).
- 10) N. Naga, S. Hashimoto, T. Miyanaga, and H. Furukawa, *Macromol. Chem. Phys.*, **217**, 2671 (2016).
- 11) K. Ahmed, A. Naga, M. Kawakami, and H. Furukawa, *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1800216 (2018).
- 12) N. Naga, T. Miyanaga, and H. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 973 (2014).
- 13) N. Naga, Y. Uchiyama, Y. Takahashi, and H. Furukawa, *Int. J. Chem.*, **8**, 165 (2016).
- 14) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, and Y. Osada, *Adv. Mater.*, **15**, 1155 (2003).
- 15) Y. H. Na, T. Kurokawa, Y. Katsuyama, H. Tsukeshiba, J. P. Gong, Y. Osada, S. Okabe, T. Karino, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **37**, 5370 (2004).
- 16) A. Nakayama, A. Kakugo, J. P. Gong, Y. Osada, M. Takai, and T. Erata, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 1124 (2004).
- 17) K. Yasuda, J. P. Gong, Y. Katsuyama, A. Nakayama, Y. Tanabe, E. Kondo, M. Ueno, and Y. Osada, *Biomaterials*, **26**, 4468 (2005).
- 18) T. Tominaga, V. R. Tirumala, E. K. Lin, J. P. Gong, H. Furukawa, Y. Osada, and W. L. Wu, *Polymer*, **48**, 7449 (2007).
- 19) R. M. Laine, S. G. Kim, J. Rush, R. Tamaki, E. Wong, M. Mollan, H. J. Sun, and M. Lodaya, *Macromolecules*, **37**, 4525 (2004).

[Original Papers]

Synthesis and Mechanical Properties of IPN Gels Synthesized by Addition Reaction between Multifunctional and Bifunctional Compounds Combined with Ring-Opening Polymerization of Multifunctional-Epoxydes Naofumi NAGA^{*1,*2}, Shun FUJIOKA^{*2}, Megumi KOBAYASHI^{*1}, Kazumasa MORIYAMA^{*2}, and Hidemitsu FURUKAWA^{*3}^{*1}*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Shibaura Institute of Technology (3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)*^{*2}*Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology (3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)*^{*3}*Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University (4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan)*

Interpenetrating polymer network (IPN) gels have been synthesized by combination of networks formed by thiol-ene reaction of multifunctional compounds with bifunctional compounds (1st network) and ring opening polymerization of poly(ethylene glycol) diglycidylether (PEGDE) (2nd network). The 1st network was formed by thiol-ene click reaction of a multi-functional vinyl siloxane, (1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, TVMCTS) and an alkyl dithiol, (1,10-decane dithiol, DDT) in toluene. The mechanical properties of the IPN gels were investigated by compression tests. The IPN gels showed a higher breaking stress and breaking point than the single network gel. The 1st network has been also synthesized by the thiol-ene reaction of multi-functional thiol compounds and poly(ethylene glycol) diacrylate in some organic solvents (toluene, tetrahydrofuran). These IPN gels also showed higher breaking stress and breaking point in comparison with the corresponding single network gels. The IPN gels with PTMB showed higher Young's modulus due to the physical entanglement between the 1st and 2nd networks. The reaction system of castor oil-hexamethylene diisocyanate (HDI)/epoxidized soybean oil (ESO) was also usable to synthesize IPN gels. The 1st and 2nd networks were formed by the addition reaction of castor oil and HDI, and ring opening polymerization of ESO, respectively. The composition ratio and formation order of the 1st and 2nd network affected the mechanical properties of the resulting IPN gels.

KEY WORDS Interpenetrating Polymer Network Gel / Network Structure / Mechanical Property /

(Received February 5, 2019: Accepted May 22, 2019: Advance Publication June 27, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 319—329 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan