

ナノ凝集構造を含む結合交換性ネットワーク における応力緩和特性

Stress relaxation properties of bond exchangeable network with nano-size aggregation

林 幹大, 大場 雄太, 木村 崇寛, 山本 勝宏
名古屋工業大学大学院工学研究科 生命応用化学専攻
〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

Mikihiro Hayashi, Yuta Oba, Takahiro Kimura and Katsuhiro Yamamoto
Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya
Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

1 はじめに

共有結合性架橋樹脂の再成形性・リサイクル性などの諸問題を解決するため、結合交換コンセプトを組み入れた新規架橋樹脂が注目されている。2011年の L. Leibler らの報告以降¹、このような架橋樹脂はビトリマーと総称され、様々な分子骨格・交換反応を利用した分子デザインが報告されている。これまでの報告では、結合交換性ユニットを網目構造に均一に組み入れた設計がほとんどである。一方で、結合交換性ユニットがナノサイズで凝集した場合の結合交換特性の性質について調査した報告はほとんどない。

結合交換コンセプトの実用化のためには、分子設計の多様化と、結合交換特性制御法の確立が重要である。そこで本研究では、ナノ凝集構造を含む結合交換性網目における応力緩和特性について精査した。具体的には、多点ピリジン基を含むポリマーを構成ポリマーとし、ジブロモ化合物とのピリジン 4 級化反応を介してエラストマーを調製した（アクリル酸エチルおよびアクリル酸ブチルを主とした 2 種）。X 線散乱測定では、4 級化ピリジン基の凝集に由来する散乱が見られた。高温では、4 級化ピリジンのアルキル交換反応により架橋結合が交換し、応力緩和が発現する。本稿では、凝集構造情報と緩和特性を相関させながら、結合交換特性について議論する。

2 実験と結果・考察

一つ目の構成ポリマーとして、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合とエステル化反応を介して、アクリル酸エチルを主モノマーとしたピリジン基側鎖含有ポリマー (Py-PBA) を合成した（合成の詳細は割愛）²。本ポリマーにおいてピリジン基のランダム性は確認できている。同様の方法で、アクリル酸ブチルを主モノマーとしたピリジン基側鎖含有ポ

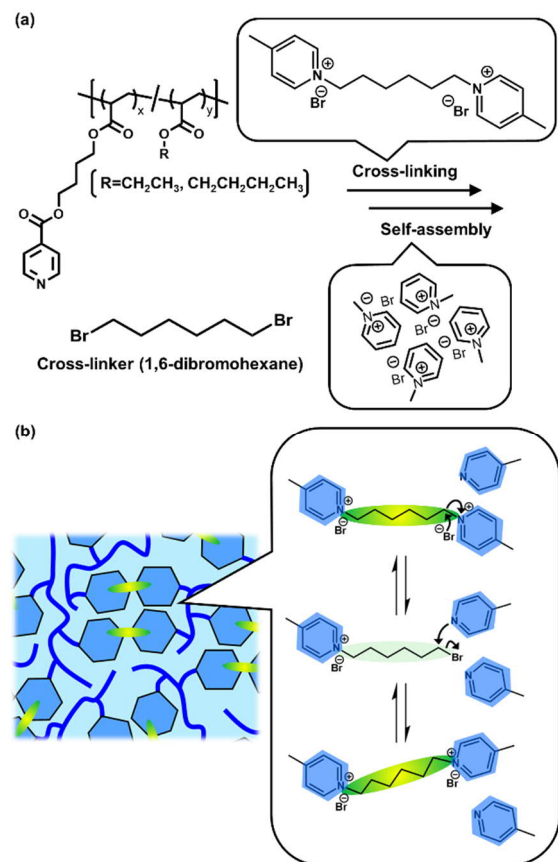


Figure 1. (a) Molecular design and (b) schematic of the network structure. The bond exchange via trans-N-alkylation is also provided.

リマー (Py-PBA) を合成した。両ポリマーにおいて、分子量は 15k 程度 (\ll 特性分子量=2×絡み合い分子量) であり、ピリジン基当量 (=分子量/ピリジン基点数) は約 1k であった。Py-PBA (もしくは Py-PBA) とジブロモ化合物 (1,6-ジブロモヘキサン, DBH) を溶媒キャスト法により混合した。ブレンド

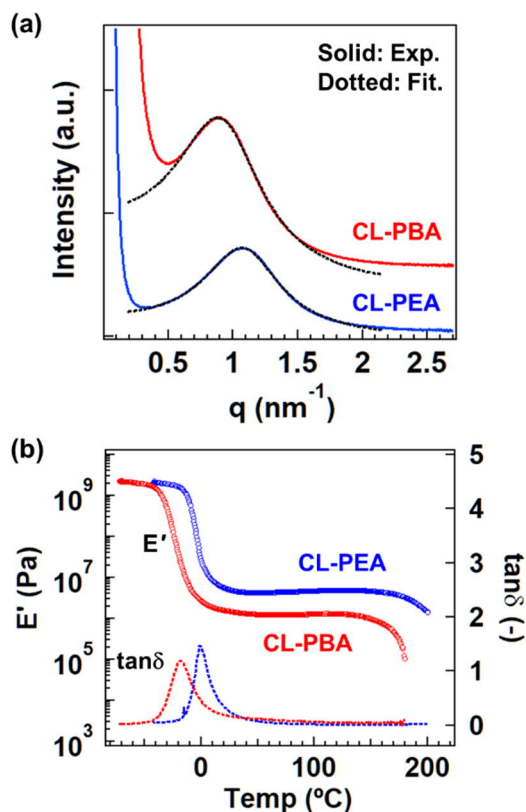


Figure 2. (a) SAXS profiles and (b) temperature-ramp rheology data for CL-PEA and CL-PBA.

比は、ピリジン基とプロモ基の比を 1:1 となるようにした。混合後、ヒーターと真空乾燥により溶媒を揮発除去した。架橋反応は、120°C で 48 時間行った。以降では、これら架橋試料を前駆体ポリマーに因んで、CL-PEA・CL-PBA と呼称する。

3 結果および考察

架橋前試料は粘着性試料であったが、架橋反応後は自己支持性の高いエラストマーとなった。4 級化ピリジン結合の形成は、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) により確認した。また、膨潤試験より、ゾル成分がほぼ存在しないことも確認できている。両架橋試料に対して小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行ったところ、架橋前試料では観られなかった散乱ピークが観られた (Fig. 2a)。Yarusso-Cooper モデルを用いたフィッティングにより、凝集体サイズ (R_1) は、CL-PEA では 1.58nm、CL-PBA では 1.87nm であった。この凝集サイズの違いは、側鎖アルキル長に因んだ疎水性の違いに起因すると考えられる。温度分散粘弾性測定では (Fig. 2b)、プラトー弾性率に大きな違いが観られた (CL-PBA \ll CL-PEA)。ピリジン基当量は Py-PEA と Py-PBA でほぼ同じであるため、理想的には両者は同一の弾性率を示すはずである。この結果は、凝集サイズの大きな

CL-PBA において、分子内架橋結合が多く含まれる網目構造が形成されることを示している。

応力緩和測定では、140°C 以上の高温領域において、4 級化ピリジン結合のアルキル交換反応に起因する著しい応力緩和が観られた。Kohlrausch-Williams-Watts 関数によるフィッティングにより見積もった一次平均の緩和時間 ($\langle\tau\rangle^{[1]}$) のアレニウスプロットを Fig. 3 に示す。結果として、CL-PBA の方が短い緩和時間を示した。なお、このような緩和時間の長短の関係 (および弾性率の大小) は、ジビニル化合物だけではなく、ジヨード化合物で架橋した試料でも普遍的に観られた。上記 SAXS および弾性率のデータも考慮すると、ナノ凝集構造を有する結合交換性網目に関して、より凝集構造が大きく分子内架橋が多い場合のほうが、緩和時間が短くなる傾向が明らかとなった³。

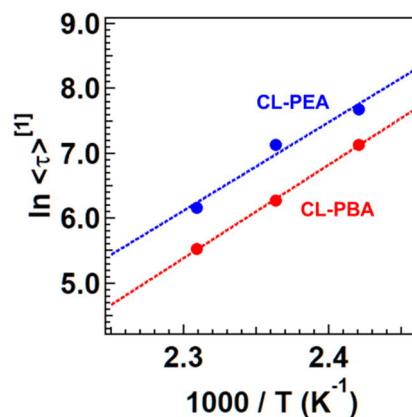


Figure 3. Arrhenius plots of $\langle\tau\rangle^{[1]}$.

4 まとめ

アルキル交換反応機構を有するアクリレートエラストマーに関して、ナノサイズの凝集構造と結合交換特性の相関を明らかとした。今後は、結合交換温度以上での温度領域において、温度上昇下における凝集構造の変化についてより詳細に検討していく予定である。

謝辞

SAXS 測定を行うにあたり、Photon Factory のビームラインスタッフの皆様には大変お世話になりました。研究資金としては、一般財団法人 東海産業技術振興財団から支援を受けております。この場をお借りして御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] Leibler, L. et al., *Science* **2011**, 334, 965-968.
- [2] Hayashi, M., et al., *Polym. J.* **2021**, 53, 835-840.

[3] Hayashi, M., et al., *Macromolecules* **2022**, 55, 1771-1782.

成果

1. 国際査読付き論文 : Hayashi, M., et al.,
Macromolecules **2022**, 55, 1771-1782.

* hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp