

## 自己凝集性結合交換架橋を有するエラストマーの反応誘起相分離

## Reaction-induced phase separation for elastomers with self-aggregated bond exchangeable cross-links

林 幹大, 鬼頭 巧実

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, Takumi Kito

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<sup>1</sup>、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が、最近では、ブロックコポリマー骨格など<sup>2</sup>、結合交換性ユニットが局所に配置された設計報告が増加傾向にある。自己組織化構造を伴う設計の場合、力学物性や流動特性、クリープ特性などの物性設計がより広範に可能というメリットがある。その中で、我々は最近、結合交換性ユニットがナノスケールで凝集する特殊なエラストマーを報告した<sup>3</sup>。具体的には、多点ピリジン基を含むアクリルポリマーを構成ポリマーとし、ジハロゲン化合物とのピリジン四級化反応を介してエラストマーを調製した。X線散乱測定では、四級化ピリジン基の凝集に由来する散乱が見られた。ピリジン四級化結合は共有結合に分類されるが、高温では、アルキル交換反応により結合が交換し、修復性・リサイクル性などのサステイナブルな性質が発現した。

本研究では、ピリジン基の四級化反応進行に伴う自己組織化過程（反応誘起相分離）を、等温・時分割SAXS測定により調査した結果について示す。なお、測定は、結合交換の活性化温度以上と以下での温度領域で行った。また、後半では、自己組織化構造と力学特性の相関についても記載する。

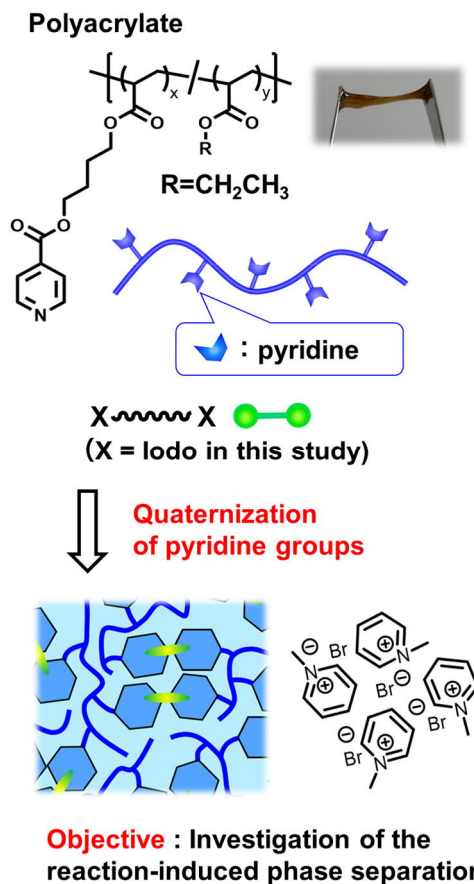


Figure 1. Molecular design and objective in this study.

## 2 試料調製

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-PEA）を合成した（合成の詳細は割愛）<sup>3</sup>。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。両ポリマーにおいて、数平均分子量は 20k 程度（絶対分子量）であり、分子鎖当たりのピリジン基点数は平均 23 点であった。ジヨード化

化合物（1,6-ジヨードヘキサン）を溶媒キャスト法により混合した（ピリジン基：ヨード基=1：1）。混合後、ヒーターと真空乾燥により溶媒を揮発除去した。乾燥試料をポリイミドフィルムで挟み、小角 X 線散乱測定用試料とした。加熱下での時分割測定は、PF 小角散乱ビームラインのビームライン 6A で行った。X 線波長は  $1.5\text{\AA}$  で、カメラ長は約  $2000\text{cm}$  であった。加熱には、リンカム社製ヒーター装置を用い、すべて窒素ガス雰囲気下で測定した。

### 3 結果および考察

Figure 2a-2b には、 $110^\circ\text{C}$  と  $150^\circ\text{C}$  での時分割 SAXS スペクトルを示す（80min まで）。なお、本設計において、四級化ピリジンの結合交換活性化温度は約  $150^\circ\text{C}$  であることが、別の測定結果からわかっている。Figure 2a に示す  $110^\circ\text{C}$  の結果では、時間経過とともに散乱ピークが出現し、ピークトップは広角側へシフトしている。この結果は、四級化結合形成とともに主ポリマーとの斥力が増加し、ナノ凝集構造が形成されたこと（反応誘起相分離）を示している。また、広角側へのピークトップシフトは、凝集体間隔の減少を示しており、これは凝集体の数密度が増加していく過程を反映している。

Figure 2b には、 $150^\circ\text{C}$  での時分割測定の結果を示す。 $110^\circ\text{C}$  の場合と同様に、時間経過により散乱ピークが明確化しており、初期では広角側へのピークトップシフトが観られている。興味深いことに、ある時間経過以降（約 10min）ではピークトップが低角シフトに転じており、このようなピークトップのシフト方向の変化は  $110^\circ\text{C}$  では観られていない。この変化は、加熱初期に凝集体の数密度が増加した後、凝集体間隔が広がっていくことを示している。

先述のように、本設計での結合交換活性化温度はおおよそ  $150^\circ\text{C}$  であった。つまり、 $150^\circ\text{C}$  付近では系の自由エネルギーが最適化されるよう網目構造が再配置可能となる。この想定に基づくと、加熱初期で速度論的に決定された網目構造および凝集体構造が、熱力学的に安定な形に変化していった結果、ピークトップのシフト方向の変化が起きたと考えられる。

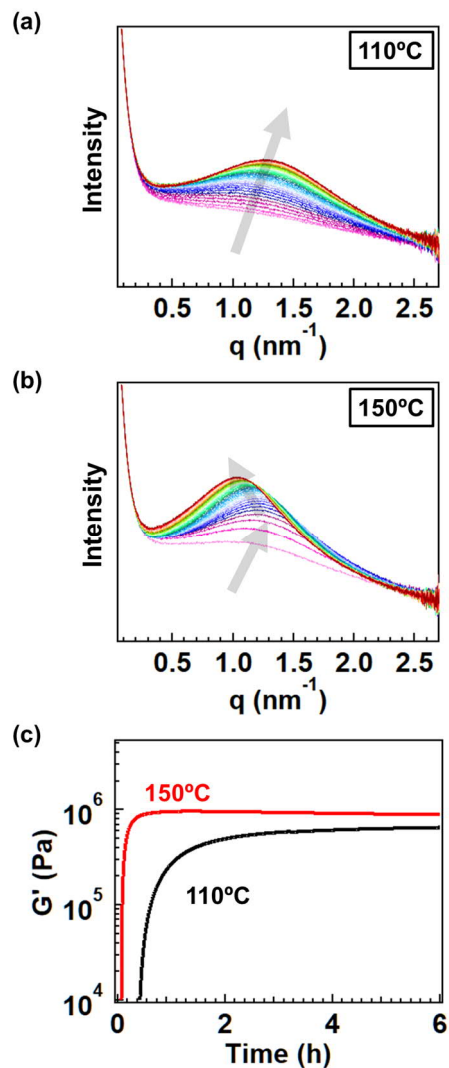


Figure 2. Time-resolved SAXS data measured at (a)  $110^\circ\text{C}$  and (b)  $150^\circ\text{C}$ . The measurements were conducted for 80 min, and the data were taken every 2 min. The gray arrows represent the changing direction of the peak top. (c) Time-resolved rheology data measured at  $110^\circ\text{C}$  and  $150^\circ\text{C}$ .  $G'$  indicates the storage modulus.

Figure 2c には、加熱下での時分割粘弾性測定の結果を示す。温度は、SAXS 測定と同じく、 $110^\circ\text{C}$  と  $150^\circ\text{C}$  である。時間経過とともに貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が上昇し、これは反応進行に基づく架橋構造の形成を示す。時間に対する  $G'$  の上昇速度は  $150^\circ\text{C}$  の方が大きく、これは四級化結合反応を介した架橋形成および凝集体形成が早いからである。 $G'$  がほぼ一定値となっている 4h での数値を比較すると、 $110^\circ\text{C}$  では約  $0.6 \text{ MPa}$ 、 $150^\circ\text{C}$  では約  $0.9 \text{ MPa}$  となっており、 $150^\circ\text{C}$  での値のほうが約 1.5 倍大きかった。本設計の弾性率は、網目構造の有効架橋鎖密度および凝集体

特性（数密度、サイズ、間隔）によって決定されると考えられる。SAXS 測定の結果に基づくと、150°C での反応の方が熱力学的に安定な網目構造/凝集構造が形成されると想定できる。つまり、結合交換に起因した凝集構造の“アニール効果”が、温度に依存した平衡弾性率の違いを生んだと考察できる。

#### 4 まとめ

本研究では、結合交換性ナノ凝集構造を有するエラストマーに関して、温度に依存した凝集構造形成過程の違いおよび、得られる力学特性の違いについて調査した。今後は、他の温度での測定を行い、結合交換を伴う反応誘起相分離について知見を深めていく。

#### 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。

#### 参考文献

- [1] L. Leibler et al., *Science* **334**, 965 (2011).
- [2] M. Hayashi et al., *Polym. Chem.* **11**, 1713 (2020).
- [3] Y. Oba et al., *Macromolecules* **55**, 1771 (2022).

#### 成果

1. T. Kito, M. Hayashi, IPC2023, Effects of entanglement on rheological properties in vitrimer-like materials with a trans-*N*-alkylation bond exchange mechanism, 2023 (poster presentation).