

結合交換性架橋樹脂の膨張・クリープ特性に関する研究 Thermal expansion and creep for bond exchangeable cross-linked materials

林幹大*, 鈴木真歩

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, Maho Suzuki

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であるビトリマー (vitriimer) が注目されている¹。ビトリマー性材料では、結合交換活性化温度 (ビトリマー特有の温度として T_v と示される) において熱膨張率 (線膨張率・体積膨張率) の増加が起きると“想定”されている (Fig. 1a)²。この現象は、 T_v で結合交換が活性化すると、架橋の束縛から解放され分子拡散度が上昇するためと解釈されている。一方で、ビトリマーの熱膨張率は通常、微弱張力印加下での線膨張率試験により調査されるため、 T_v での線膨張率の変化が自然膨張に由来するものなのか、力に対して変形するクリープなのか解釈が難しい。

我々はこれまで、ナノ凝集構造を有する特殊なビトリマー性材料について研究を行ってきた³。本系では、前駆体ポリマーとして側鎖に多点ピリジン基を有するポリアクリレートランダム共重合体を用い、架橋剤としてジハロゲン化合物 (ジブromoやジヨード化合物) を用いている (Fig. 1b)。ピリジン基の四級化反応を介した架橋が進行し、四級化したピリジンは主鎖との斥力によりナノ凝集を形成する。高温では、四級化ピリジンの結合交換 (アルキル交換反応) が活性化され、ビトリマーの性質が発現する。

本研究では、上記ビトリマー性材料を対象とし、昇温での小角 X 線散乱測定 (SAXS) を行うことにより、網目構造の自然膨張を調査する。その結果と線膨張率試験の結果を比較することで、ビトリマー性材料の膨張・クリープに関する知見を得る。

2 実験

試料調製は先行研究に倣い行った³。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、ピリジン基を側鎖にランダムに有するアクリ

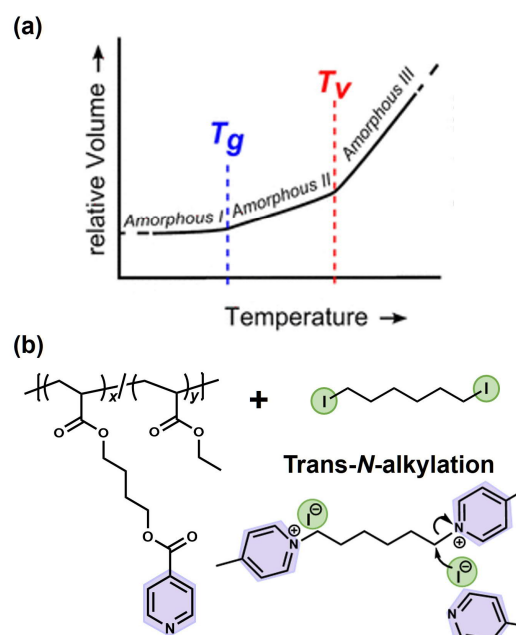


Figure 1. (a) Thermal explanation at T_v assumed in vitriimer materials (ref. 2). (b) The present molecular design using quaternized pyridine cross-link, where the schematic of bond exchange via trans-*N*-alkylation is also provided.

ルポリマー (主成分は ethyl acrylate) を合成した。¹H-NMR 測定と GPC 測定により、数平均分子量は 15k、分子量分布は 1.1、ピリジン基間の平均分子量は 1k と見積もられた。架橋剤として 1,6-diodohexane を用い、ピリジン基：ヨード基 = 1 : 1 として混合した (溶媒キャスト)。乾燥後、110°C で 24 時間の加熱により架橋反応を施した。SAXS 測定は、Photon factory の PF 小角散乱ビームラインのビームライン 6A で行った。昇温測定は、-30°C~180°C まで 10°C 間隔で行った。加熱には、リンカム社製ヒーティング装置を用い、すべて窒素ガス雰囲気下で測定した。X線波長は 1.5Å で、カメラ長は約 2000cm であった。

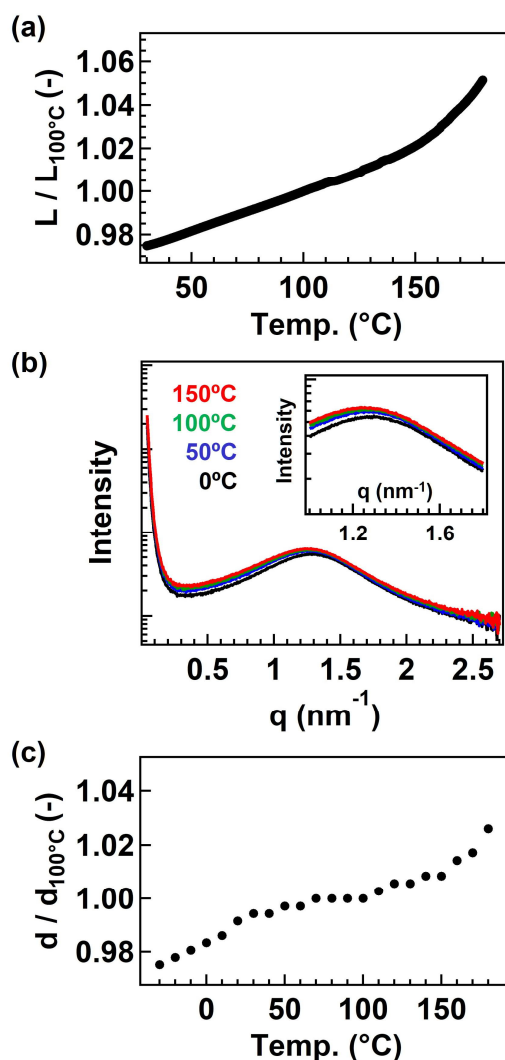


Figure 2. (a) Changing of normalized L as a function of temperatures. (b) Temperature-ramp SAXS spectra. (c) Changing of normalized d as a function of temperatures (see the explanation of L and d in the text).

3 結果および考察

まず、Fig. 2aに線膨張率測定の結果を示す（張力：10kPa, 昇温速度：5°C/min）。縦軸は100°Cで規格化した試料長（ $L/L_{100^\circ\text{C}}$ ）とした。140°C付近において低温からの外挿直線からの逸脱が観られ、試料が軟化していることがわかる。本試料は140°C付近に熱的性質（ガラス転移温度や分解温度）を持たないため、観られた軟化は結合交換の活性化に起因すると言える。

続いて、Fig. 2bに様々な温度で取得したSAXSデータを示す（データを抜粋して示す）。散乱ピークは四級化ピリジンの凝集に由来する。温度上昇に伴い、ピークトップが低 q 側へシフトしている（ q ：散乱ベ

クトル）。ピークトップ位置から、 $d = 2\pi/q$ に基づき凝集ドメイン間距離 d を見積もった（実験スペクトルではノイズがありピークトップが取りにくいいため、回帰分析により得たフィッティングカーブに基づいてピークトップを定めている）。

Fig. 2cに、 d を温度に対してプロットした。縦軸は100°Cで規格化した数値（ $d/d_{100^\circ\text{C}}$ ）とした。 d は、-30°C～30°Cまで上昇した後（領域①）、140°Cまで傾きがゆるやかとなり（領域②）、140°C以降で再度傾きが上昇している（領域③）。温度分散粘弾性測定およびDSC測定において、-20～40°C付近にガラス転移領域があることがわかっているため、領域①での d の上昇はガラス→ゴムの転移に由来すると言える。領域②では、ゴム状態であるものの結合交換は起きない領域であるため、 d の変化率は比較的小さい。線膨張率試験の結果に基づくと、領域③では結合交換は活性化状態にある。そのため、 d の変化率の増加は、架橋の束縛から解放されたことによる膨張率の変化を示している。なお、SAXS測定は外部張力なしで行われるため、 d の変化は自然膨張を反映したものである。つまり、得られた知見は、ビトリマー性材料で“想定”されている T_V での膨張率の変化を支持するものであった。

4 まとめ

本研究では、ナノ凝集構造を有するビトリマー性樹脂（結合交換性架橋樹脂）に対して、昇温 SAXS 測定を行った。結果として、結合交換の活性化に由来する、ある特定の温度における特別な膨張現象を見出すことができた。今後は、分子量や架橋点密度を変更した様々な試料に対して測定を行い、現象の普遍性および分子パラメーターの影響の精査を行う予定である。

謝辞

SAXS 測定を行うにあたり、Photon Factory の小角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] L. Leibler, et al., *ACS Macro Lett.* **1**, 789 (2012).
- [3] M. Hayashi, et al., *Eur. Polym. J.* **208**, 112862 (2024)

* hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp