

# ナノフィラー存在下での結合交換性樹脂 の応力緩和特性

## Stress relaxation properties of bond exchangeable materials in the presence of nano-fillers

林 幹大, 木村 崇寛

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 Katsuhiko 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<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。最近では、無機フィラーを添加したコンポジット型ビトリマーの報告もなされており、力学物性や耐熱性を向上させることで実用用途拡大が目指されている<sup>2</sup>。

一方で、無機フィラーを含有させた場合の応力緩和挙動への影響など、コンポジット型ビトリマーの結合交換特性に関する基礎的知見はあまり報告されていない。そこで本研究では、シリカナノ粒子を添加したアクリル交換型結合交換樹脂を調製し (Fig.1)、粒子存在下での応力緩和特性への影響を精査した。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。その際、シリカナノ粒子の混合比を様々に変化させた試料を調製した。本稿では、4 級化ピリジンのアルキル交換反応に起因した応力緩和挙動に焦点を当て、ナノフィラーが結合交換特性に与える影響について記述する。

### 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、分子量は 23k 程度であり、ピリジン基当量 (=分子量/ピリジン基点数 (19点)) は約 1.2k であった。Py-PEA と

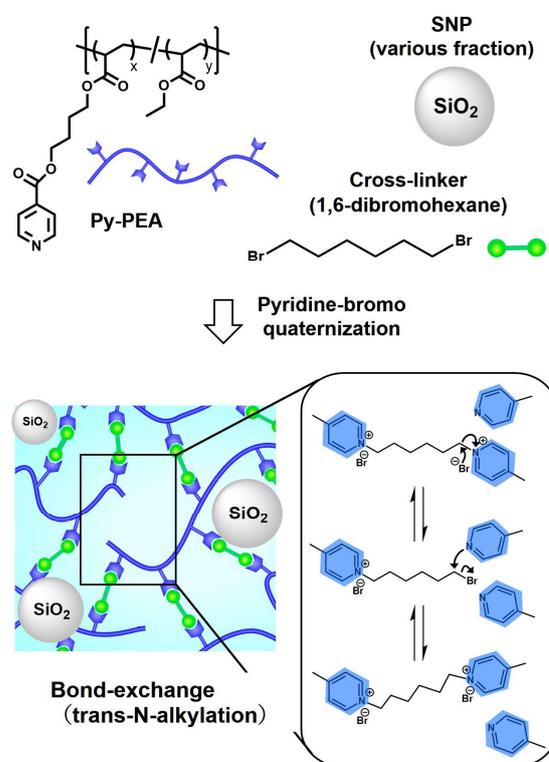


Figure 1. Molecular design and schematic of the network structure in the presence of silica nano particles. The bond exchange via trans-N-alkylation is also provided.

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 (ピリジン基: ブロモ基 = 1 : 1)。その際、表面疎水性シリカナノ粒子 (粒径: 12nm, 日産化学) を共に混合した。なお、シリカナノ粒子の体積分率 ( $\phi$ ) は 0.06~0.36 まで変化させた。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  $\phi$  に因んで、CL-0/CL-0.06/CL-0.19/CL-0.36 とコードする。

### 3 結果および考察

架橋前試料 (Py-PEA) 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。 $\phi$  に限らず、すべての試料が透明性を示しており、シリカナノ粒子のマクロ凝集は起こっていないことが示唆される (Fig.2a)。引っ張り試験では、 $\phi$  の増加に伴う力学物性の向上が観られた。特に $\phi=0.36$ の試料では、シリカ無添加試料と比較しヤング率が約 7 倍、破断伸びが約 2 倍となっており、強度・靱性の大幅な上昇が達成されていた。

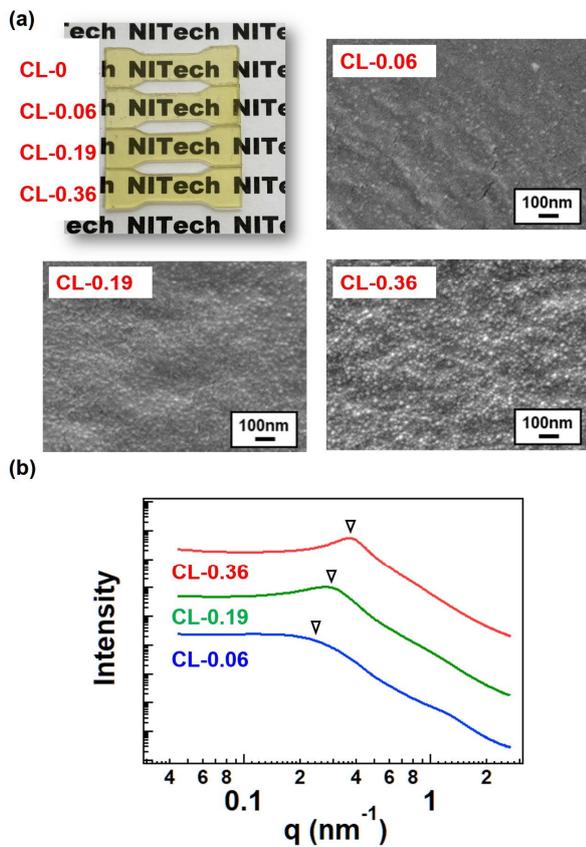


Figure 2. (a) Macroscopic appearance and the SEM images for the cross-linked materials with various  $\phi$ , where the spherical white region represents the SNPs. (b) SAXS profiles for the composites, where the inverse triangles indicate the peak top position used to estimate  $d$ .

より詳細な構造情報を得るため、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察および小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。SEM 観察では、見た目のシリカ凝集サイズは 10~50nm であり、マクロスケールの凝集は観られなかった。SAXS 測定で低  $q$  側の強度立ち上がりが見られなかったことから、シリカナノ粒子のマ

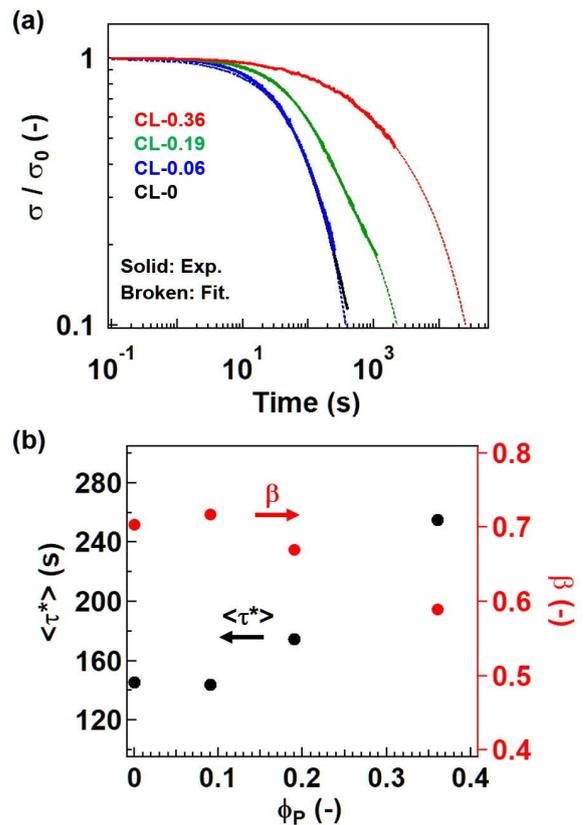


Figure 3. (a) Stress relaxation spectra at 170°C, where the Y-axis represents the stress ( $\sigma$ ) normalized by the initial stress at  $t = 0$  ( $\sigma_0$ ). (b) Plots of  $\langle \tau^* \rangle$  and  $\beta$  as a function of  $\phi$ .

クロ凝集が起きていないことがわかる (Fig. 2b)。SAXS スペクトルではゆるやかな散乱ピークが観られており、ピークを示す  $q$  値が $\phi$  に応じて変化していることから、この散乱はシリカ粒子間の相関距離を反映するものと想定できる。

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 (Fig. 3a)。 $\phi$  の変化に対して、Kohlausch-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 ( $\langle \tau \rangle^{[1]}$ ) および緩和時間分布 ( $\beta$ ) を Fig. 3b に示す。CL-0 と CL-0.06 はほぼ同一の緩和特性を示しているが、 $\phi$  がさらに増加すると  $\langle \tau \rangle^{[1]}$  が上昇している。また、 $\beta$  は低下していることから、緩和時間分布が広がっていることもわかった。

$\phi$  が増加することによる緩和の遅延および緩和時間分布の広がりは、粒子表面に形成されるバウンドラバーの影響だと考えられる。示差走査熱量測定 (DSC) および温度分散粘弾性測定では、 $\phi$  が増加すると徐々にバウンドラバー相が形成されることが明らかになっている。さらに、Nielsen model に基づ

く弾性率解析では、2nm 程度のバウンドラバー相がシリカ粒子表面に形成されると見積もられた。すなわち、コンポジット型結合交換樹脂において、無機フィラー表面のバウンドラバー相の形成が結合交換特性への影響因子となることが明らかとなった<sup>4</sup>。

#### 4 まとめ

本研究では、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、ナノフィラー存在下における結合交換特性について追究した。今後は、球状粒子以外での設計や粒子表面を改質した場合における、結合交換特性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 のチ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、公益財団法人 豊秋奨学会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., *Polymers*. **2020**, 12, 1322. (review article)
- [3] Hayashi, M., et al., *Polm. J.* **2021**, 53, 835-840.
- [4] Hayashi, M., et al., *Polm. J.* **2022**, in press.

#### 成果

1. 国際査読付き論文：T. Kimura, **M. Hayashi**, “Exploring the Effects of Bound Rubber Phase on the Physical Properties of Nano-Silica Composites with Vitriimer-Like Bond Exchangeable Matrix”, *Polymer Journal*, (**Special issue: Rising Young star**), 2022, in press.

\* hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp