

《様式B》

研究テーマ

「持続可能社会の実現に貢献する結合交換架橋性多機能アクリル樹脂の創製」

研究責任者 所属機関名 名古屋工業大学

官職又は役職 助教

氏 名 林 幹大

メールアドレス hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp

共同研究者 所属機関名 該当なし

官職又は役職

氏 名

(令和2年度募集) 第33回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)

架橋という手法は、高分子鎖間を連結し三次元網目を形成させる手法である。架橋により、高分子材料の熱特性・力学特性・耐溶媒性など、様々な性質が改質/向上される。これら汎用架橋材料の欠点は、再成形加工性やリサイクル性が乏しいという点である。これは、従来の架橋材料の網目構造が共有結合性架橋により形成されているためである。共有結合性架橋点は不可逆であり、一度架橋反応を施した材料は、軟化や溶融することはない。来るべき石油枯渇問題への対策として、「限られた資源の有効活用」に関する社会的要請が急速に高まっており、汎用架橋樹脂の諸問題に対する解決策の確立は急務である。このような背景から、最近では、「結合の解離を経ない」結合交換機構を有する常結合性動的共有結合 (associative dynamic covalent bond) が網目構造に組み込まれたビトリマー材料が、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の両長所が組み合わせられた機能性架橋樹脂として注目されている。

ビトリマーコンセプトの実用応用を実現するためには、分子骨格の多様化および結合交換特性の制御法確立が重要である。本研究では、汎用高分子材料であるアクリルゴム (アクリル架橋樹脂) に関して、結合交換性動的共有結合を利用した多機能化を行った。具体的には、4-ヒドロキシブチルアクリレート (4HBA) とエチルアクリレート (EA) の共重合により水酸基をランダムに含む共重合体を得たのち、その後水酸基に対するエステル化反応を介してピリジン基を導入した。得られたアクリルポリマーは、ジブロモ化合物を架橋剤として、加熱下でのピリジン 4 級化反応により架橋可能であった。温度変調クリープ試験では、約 120°Cより高温において軟化挙動を示した。ガラス転移温度は約 0°C、分解温度は約 250°Cであったため、この軟化は一般的な熱的性質ではない。これらの結果から、4 級化ピリジン結合は、高温領域 (120°C以上) においてアルキル交換反応に基づく結合交換特性を発現することを見出した。120°C以上での応力緩和試験では、架橋試料にも関わらず著しい応力緩和が観られていた。上記内容を基礎設計として、**アクリルポリマーの種類 (分子極性が異なるポリマー) と結合交換特性の相関について明らかにした成果は、国際学術誌 *Macromolecules* に掲載された (*Macromolecules*, 2022, 55 (5), 1771 - 1782)**。将来的な発展として、結合交換特性 (結合交換活性化温度や結合交換の時間スケール) に関して、絡み合いの影

響・ガラス転移温度の影響・架橋密度の影響などの精査が可能となり、結合交換樹脂の結合交換特性の制御指針の確立も期待できる。

有用機能として、このような結合交換能に因み、再成形加工・熱プレスを用いた細断試料のリサイクルなどの有用機能が比較的短時間スケールで発現した（約 1 時間のプロセス）。さらに、ブロモ基やアミノ基を含む低分子溶媒中で加熱すると、樹脂中の 4 級化ピリジン結合と低分子化合物との交換反応が進行し、完全に溶解するというケミカルリサイクル性も示した。上記機能は、従来の架橋アクリル樹脂では発現し得ないものであり、より合成方法を簡略化すれば、新規サステイナブル樹脂として実用化の可能性を秘めている。

2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、5 ページ以内)

<背景・目的>

架橋という手法は、高分子鎖間を連結し三次元網目を形成させる手法である。架橋により、高分子材料の熱特性・力学特性・耐溶媒性など、様々な性質が改質/向上される。19世紀の加硫反応の発見以降 (C. Goodyear)、ゴム (エラストマー) や熱硬化性樹脂などとして、現代生活において架橋材料は広く活用されるようになってきている。これら汎用架橋材料の欠点は、再成形加工性やリサイクル性が乏しいという点である。これは、従来の架橋材料の網目構造が共有結合性架橋により形成されているためである。共有結合性架橋点は不可逆であり、一度架橋反応を施した材料は、軟化や溶解することはない。

最近では、動的共有結合の中でも、「結合の解離を経ない」結合交換機構を有する常結合性動的共有結合 (associative dynamic covalent bond) が注目されている^[1]。常結合性動的共有結合では、外部刺激下で新しいペアでの結合形成と古いペアでの結合解離が見かけ上“同時”に起こる。このような結合交換機構を網目構造に導入した材料は、L. Leibler らによりビトリマー (vitriimer) と総称され^[2]、近年注目を集めている。ビトリマーは結合交換に因んだ再成形性・リサイクル性・修復性などの有用機能を発現するが、結合交換が起こる高温においても網目構造を形成する高分子鎖の連結性が失われず (つまり架橋点が消失することはない)、急激な流動をしない。この点は熱可塑性樹脂などと全く異なり、鋳型なしで所望の複雑形状に成形可能である点で優位性がある。

ビトリマーコンセプトの実用応用を実現するためには、分子骨格の多様化および結合交換特性の制御法確立が重要である。本研究では、汎用高分子材料であるアクリルゴム (アクリル架橋樹脂) に関して、結合交換性動的共有結合を利用した多機能化を行った^[3]。具体的には、反応性官能基であるピリジン基を側鎖にランダムで含む新規アクリレートポリマー (Py-PEA) のリビングラジカル重合を用いた合成手法を確立し、ジブromo化合物を架橋剤として、加熱下でのピリジン 4 級化反応によりアクリレート鎖間を架橋した (Figure 1)。ピリジン 4 級化結合は室温付近では安定であるが、高温領域において結合交換特性 (アルキル交換反応) が活性化されることを見出した。本稿では、

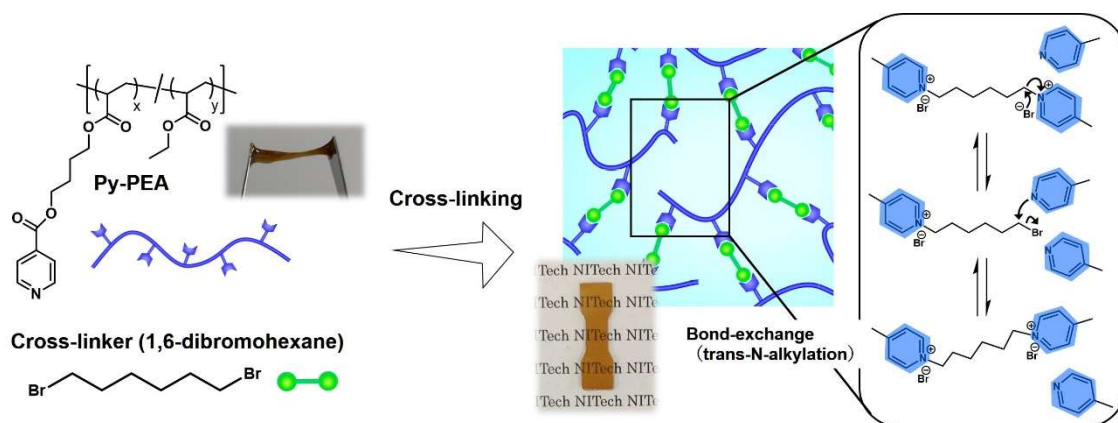


Figure 1. Schematic of the present molecular design using a trans-*N*-alkylation bond exchange mechanism.

結合交換特性を捉えるために行った温度変調クリープ試験や応力緩和試験の結果について記述する。また、加熱による再成形加工・リサイクル（サーマル・ケミカル）など、結合交換特性に因んだサステイナブルな性質についても紹介する。

<実験>

まず、4-ヒドロキシブチルアクリレート（HBA）とエチルアクリレート（EA）を可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合により共重合させ、OH基をランダムで含むポリアクリレート共重合体（OH-PEA）を合成した（HBAとEAの仕込み比は[HBA] : [EA] = 1 : 7）。続いて、高温での二量化反応を防ぐため、末端のRAFT残基を加水分解とマイケル付加反応により処理した。最後に、OH-PEAのOH基に対しisonicotinoyl chloride hydrochlorideを反応させ、ピリジン基を側鎖に導入したPy-PEAを得た。合成したPy-PEAの分子量は16000 g/molで、1分子鎖あたり16点のピリジン基を含む。Py-PEA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。ブレンド比は、ピリジン基とブロモ基の比を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。

基礎的な物性評価法として、示差走査熱量測定（温度上昇速度：10°C/min）・温度分散粘弾性測定（ひずみ：0.1%、周波数：10Hz、温度上昇速度：3°C/min）を行った。結合交換特性は、温度変調クリープ試験（応力：30mN、温度上昇速度：5°C/min）・応力緩和試験（ひずみ2%、温度140-160°C）により評価した。

<結果>

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。ピリジン4級化結合の形成に起因する架橋の進行は、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。

Figure 2a に、架橋試料に対する貯蔵弾性率（ E' ）と損失正接 $\tan\delta$ の温度依存性を示す。セグメント緩和に由来する $\tan\delta$ ピーク（ α 緩和ピーク）が約 0°C で見られている。 α 緩和ピークより高温では、安定なゴム状平坦領域が約 170°C まで観られる。さらに高温側では、弾性率のゆるやかな低下が観られた。

Figure 2b には、温度変調クリープ試験の結果を示す。縦軸は、90°Cの試料長 ($L_{90^\circ\text{C}}$) で規格化した試料長 (L) である。約 120°Cより高温側で、一定伸長からの逸脱が観られ、試料が軟化していることがわかる。ガラス転移温度は約 0°C、分解温度は約 250°Cであったため、この軟化は一般的な熱的性質ではない。つまり、この軟化は結合交換の活性化に起因すると言え、結合交換活性化温度 (T_{act}) は約 120°Cと見積もられた。また、この結果から、Figure 2a で観られた弾性率の低下は結合交換の活性化に起因すると考えられる。

Figure 2c には、応力緩和測定の結果を示す。縦軸は初期応力 (σ_0) で規格化した応力 (σ) を示しており、横軸は経過時間を示している。 T_{act} 以上での 150°C~170°C では、結合交換に起因した著しい応力緩和が観られていたが、一方で、 T_{act} 以下の 100°Cでの測定では、応力緩和が観られなかった (データは不記載)。緩和速度は温度上昇とともに速くなっており、これは結合交換速度が温度上昇とともに加速されることを示している。

応力緩和スペクトルは、Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数を用いて良く表現できた^[4,5]。式 1 では、 τ^* が特性緩和時間、 β は緩和時間分布の指標である ($\beta=1$ では緩和時間分布の無い単純マクスウェルに帰着)。

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau^*}\right)^\beta\right\} \quad (1)$$

分布を考慮した平均の緩和時間 $\langle\tau^*\rangle$ は、式 2 より求められる (Γ はガンマ関数を表す)

$$\langle\tau^*\rangle = \int_0^\infty \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau^*}\right)^\beta\right\} dt = \frac{\tau^*\Gamma(1/\beta)}{\beta} \quad (2)$$

$\langle\tau^*\rangle$ と温度とのアレニウスプロット (Figure 2c, inset) の傾きから求めた結合交換の活性化エネルギーは約 130kJ/mol であり、この数値はエステル交換反応を利用した既報のビトリマーと大きな違いはなかった^[4,5]。

上記のような結合交換特性に因み、試料は種々の有用機能を発現した。Figure 3a では、まず再成形加工性について示す。架橋試料フィルムをスパークセルに巻き付け、耐熱テープでスパークセルに固定した。オープン内にて、170°C、2 時間放置し、放冷後テープを取り外すと、らせん形状に変形した試料が得られた。本架橋樹脂フィルムが再成形されたのは、高温時に結合交換が活性化され、放冷中に新しい平衡網目構造が固定化されるためである。特筆すべきは、再成形が可能であるとしても、試料の流動はほとんど観られない点である。本試料で用いたアルキル交換型の結合交換では、

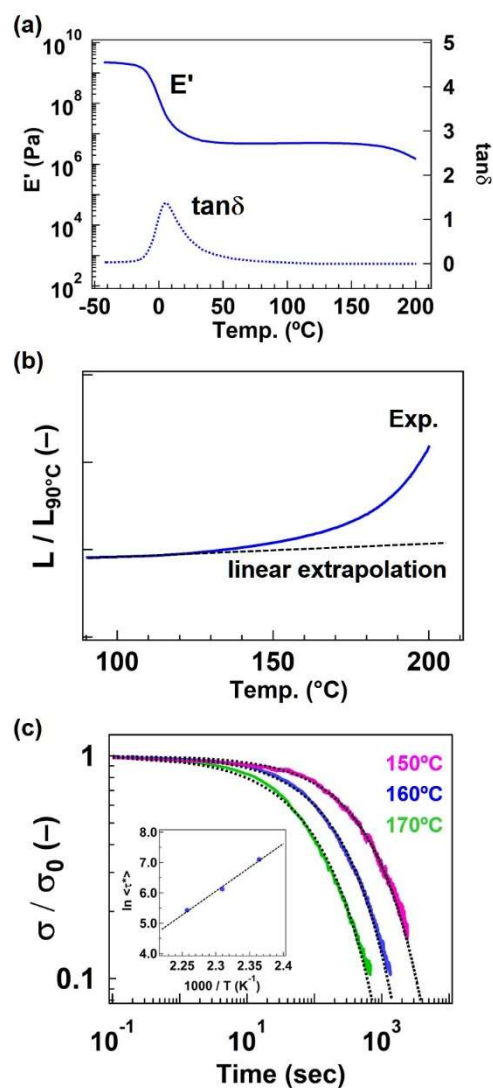


Figure 2. (a) Temperature-sweep rheology, (b) Temperature-ramp creep data, and (c) stress-relaxation spectra.

結合交換が起こる高温であっても、解離状態がほとんど存在しないことが温度変調 FT-IR によりわかっている。そのため、網目構造を形成する高分子鎖の連結性が失われず、高温でも超高粘度が保たれる。この特徴により、鋳型なしで所望の複雑形状に成形可能できるという優位性がある。続いて、Figure 3b にリサイクル性について示す。細断試料をテフロン型に詰め、160°Cで1時間熱プレスを行った。放冷後、全体が融合したディスク状試料が得られた。このリサイクル性は、熱プレス時に、細断試料間での結合交換および分子貫入が著しく進行するためである。最後に、Figure 3c にて本試料の特異的な溶解性について示す。1,6-ジブロモヘキサンおよびピリジン溶媒に浸漬し加熱すると、架橋試料が完全に溶解した。このような現象は、構成ポリマーの良溶媒であるジメチルホルムアミドやテトラヒドロフランでは観られなかった。すなわち、観られた溶解性は、架橋試料中のピリジン 4 級化結合が、低分子溶媒中のブロモ基およびピリジン基と交換したためと考えられる。

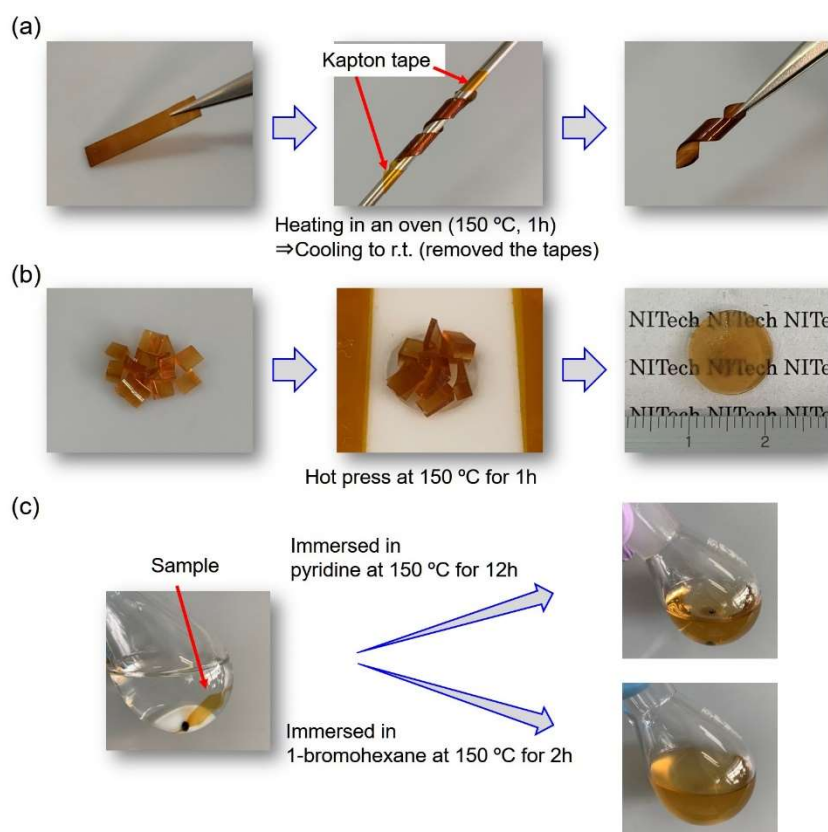


Figure 3. Useful functions generated owing to the bond exchange nature: (a) reprocessability, (b) recyclability, and (c) dissolution ability in some selective solvents.

<おわりに>

以上のように、ピリジン 4 級化結合の利用により、サステイナブル性に関連した有用機能を発現させられることが見出せた。本分子設計の最大の利点は、①リビング重合が利用可能、②アクリルモノマーが重合可能、③結合交換架橋性官能基が所望の割合で導入可能、という点である。すなわち、結合交換特性に関して、ポリマー極性の影響⁶⁾・架橋密度の影響・ガラス転移温度の影響・絡み合いの影響などの精査が可能となり、ビトリマーの結合交換特性制御法の確立に貢献できる。

〈参考文献〉

- (1) Hayashi, M. *Polymers* **2020**, 12 (6), 1322.
- (2) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Science* **2011**, 334 (6058), 965-968.
- (3) Hayashi, M.; Oba, Y.; Kimura, T.; Takasu, A. *Polym. J.* **2021**, 53 (7), 835 - 840
- (4) Hayashi, M.; Yano, R. *Macromolecules* **2020**, 53 (1), 182-189.
- (5) Hayashi, M.; Yano, R.; Takasu, A. *Polym. Chem.* **2019**, 10 (16), 2047-2056.
- (6) Oba, Y.; Kimura, T.; Hayashi, M.; Yamamoto, K. *Macromolecules* **2022**, 55 (5), 1771-1782.