

業績

Simple Preparation, Properties, and Functions of Vitriimer-like Polyacrylate Elastomers Using Trans-N-alkylation Bond Exchange

[*Polymer Journal*, 53, 835 (2021)]



はやし みきひろ
林 幹大

名古屋工業大学大学院工学専攻生命・応用化学系プログラム・助教 (博士 (工学))

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、さまざまな性質が改質／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。林 幹大氏は、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。合成的観点として特筆すべきは、架橋性官能基であるピリジン基を側鎖にランダムに含む新規アクリレートポリマーの合成手法を確立した点である。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、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。ビニルピリジンとアクリレートの単純な共重合では、ラジカル反応性比の違いからピリジン基分布が不均一な共重合体が生成してしまうが、本方法では4HBAとEAの両ラジカル反応性比がほぼ1であるため、最終的にピリジン基がランダムに

含まれる共重合体を得られる。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。温度変調クリーブ試験では、約120℃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℃、分解温度は約250℃であったため、この軟化は一般的な熱的性質ではない。120℃以上での応力緩和試験では、架橋試料にもかかわらず著しい応力緩和が観られていた。これらの結果から、4級化ピリジン結合は、高温領域 (120℃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いだした。なお、既報のビトリマーの多くでは結合交換活性化触媒の添加が必要であるが、本結合交換機構では触媒添加は不要であった。また、応力緩和のデータでは、160℃において約1,000秒で完全緩和しており、この緩和時間は既報材料と比較して著しく短い。このような結合交換能にちなみ、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、プ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。

このように、本論文では、結合交換性樹脂の分子設計の拡張および新規サステイナブル材料の創製を達成した。本分子設計の合成的利点は、上述のように、「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」という点であった。そのため、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。以上の理由から、本論文の内容は *Polymer Journal* 論文賞-日本ゼオン賞に値するものとして認められた。