

〈一般研究課題〉 結合交換架橋を導入した再成型・再利用性  
グリーン架橋材料の発展に向けた新規機能制御法の構築  
助成研究者 名古屋工業大学大学院 林 幹大



結合交換架橋を導入した再成型・再利用性  
グリーン架橋材料の発展に向けた新規機能制御法の構築  
林 幹大  
(名古屋工業大学大学院)

Construction of a Method for Tuning Functions of Re-processable and  
Recyclable Cross-linked Materials with Bond-exchangeable Cross-links

Mikihiro Hayashi  
(Graduate school of Nagoya institute of technology)

**Abstract :**

Vitrimer is a new class of functional cross-linked materials that can show re-processability, recyclability, and healing ability due to the bond-exchange nature at high temperatures. Here, we prepared a polyester-based vitrimer with bond-exchangeable dynamic covalent bonds by using a polyester with COOH side groups. The cross-linking is carried out under the presence of di-epoxy compound, mono-epoxy compound, and a trans-esterification catalyst. The epoxy-COOH reaction generates free OH groups in the network, which promotes the bond-exchange via trans-esterification at high temperatures. In this system, the cross-link density can be tuned by the ratio of di-epoxy and mono-epoxy compounds while the concentration of free OH group can be kept the same, which enables extraction of pure effects of cross-link density on the bond-exchangeable properties. The great stress-relaxation was observed due to the trans-esterification. We discussed the interesting dependence of cross-link density on the relaxation time estimated by stress-relaxation tests, providing the important insights into the physical property control for the novel functional cross-linked materials, that is, vitrimers.

## 1. はじめに

「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。C. Goodyearが19世紀に発見したゴムの加硫反応から発展し、現代社会では、ゴム(エラストマー)や熱硬化性樹脂、接着剤、コーティングなどとして様々な架橋材料が適材適所で活躍している。これら汎用架橋材料の欠点は、再成型加工やリサイクルが難しいという点である。従来の架橋材料の網目構造は共有結合性架橋により形成されており、共有結合性架橋点は不可逆であるため、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。

従来の共有結合架橋性樹脂の再成型の問題を解決するため、L. Leiblerらは近年、結合交換型動的共有結合を網目構造内に含む新規架橋材料「vitrimers」を開発した<sup>[1]</sup>。Vitrimersにおける架橋構造の特徴は、外部刺激下で解離と再結合が“同時”に起こる(つまり、反応中間状態において結合の完全解離を経ない)、常結合性動的共有結合(associative dynamic covalent bond)が架橋結合点に用いられている点である<sup>[2]</sup>。例えば、エステル交換反応はvitrimersの結合交換反応に用いられる代表的な結合交換種である(図1)。エステル交換反応は、エステルとアルコールを反応させた際にそれぞれの主鎖部分が入れ替わる反応であるが(通常の場合、

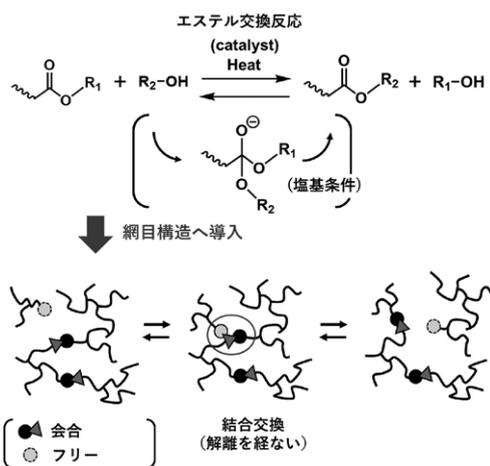


図1. エステル交換反応のスキームとvitrimers網目における結合交換の模式図

酸または塩基が触媒として利用される)、この反応は、元々の結合ペアの解離と新しい結合ペアでの再結合が、反応中間状態において結合の完全解離を経ずに起こる。このような特徴から、Vitrimersの架橋網目においては、結合交換活性化温度以上への加熱により結合交換が進行するが、架橋結合点は結合交換時に消失しない(図1)<sup>[3]</sup>。つまり、結合交換時に網目のトポロジーが刻々と変化していく中で、常に一定固定数の架橋結合点が存在する。それゆえ、巨視的には、加熱により再成型性・リサイクル性・修復性を発現するが、その結合交換機構の理由から、結合交換が活性化する高温条件下でも急激な流動を示すことはない(成型加工プロセスに優位性が高い)<sup>[4]</sup>。

最近では、このような有用機能を発現するvitrimers材料に関して、そのvitrimers特性(結合交換温度・結合交換の時間スケール)の分子レベルからの制御を目指した研究が広く展開されてきている<sup>[5]</sup>。本研究では、網目構造の架橋密度(つまり網目鎖のダイナミクス)とvitrimers特性の相関を精密に抽出するため、以下のような分子設計を用いて研究を遂行した<sup>[6]</sup>。構成ポリマーとしては、カルボキシ(COOH)基を側鎖に多点で含むポリエステル(PE-COOH)を用いる。PE-COOHと、2官能エポキシ化合物(di-epoxy)と単官能エポキシ化合物(mono-epoxy)を反応させると、カルボン酸-エポキシ基間のエポキシ開環により架橋網目中にフリー水酸(OH)基が生成する(図2)。エステル交換触媒を混合しておく、高温でOH基と網目鎖のエステル結合間でのエステル交換が活性化され結合交換が起きる(図2)。COOH基とエポキシ基はほぼ100%で反応するため、di-epoxyとmono-epoxyの割合( $f_{di-epoxy}$ : エポキシ化合物全体に対するdi-epoxyのmol分率)を調節することで、同一のOH基密度(つまり結合交換の担い手の密度が同一)を保持したまま架橋密度を変化させることが可能となる(図2b)。以下では、 $f_{di-epoxy}$ によって調節される架橋密度と、結合交換特性の相関について

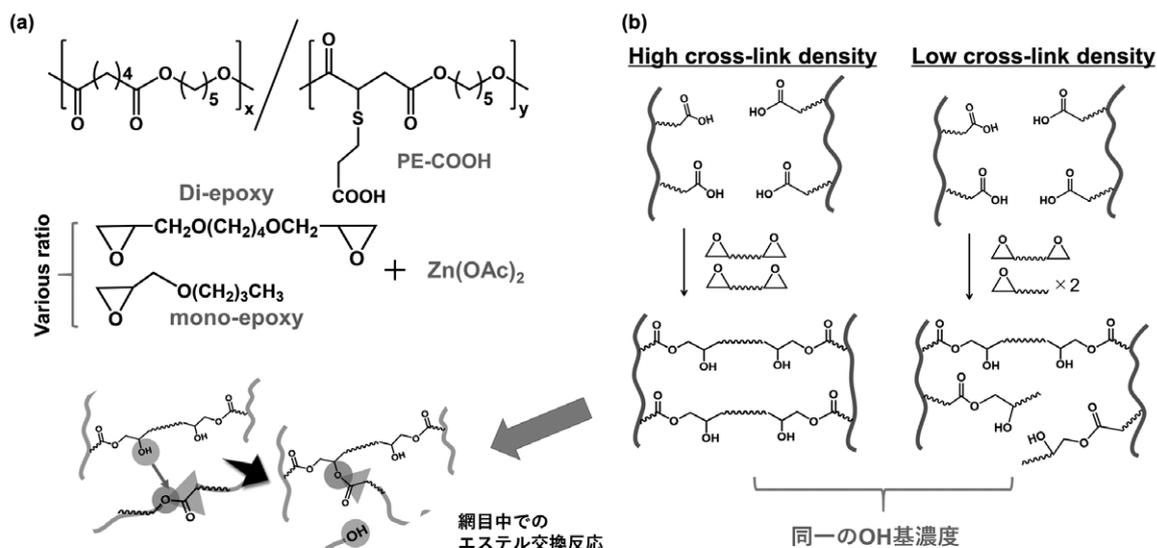


図2. (a) 分子設計. (b) 本研究での設計原理：架橋密度が異なるが、結合交換性官能基となるOH基濃度は一定となる

調査した結果を記述する。

## 2. 試料および実験方法

まず、1,5-pentanediol (PD)、thiomalic acid (TMA)、adipic acid (ADA) の溶融重縮合により、チオール (SH) 基を多点で含むポリエステルを合成した (モノマー仕込み比は PD/TMA/ADA=1/0.7/0.3 とした)。これと acrylic acid を DMF 中に溶解し、Michael 付加反応を介して SH 基と acrylic acid の二重結合を反応させ、側鎖にカルボン酸基を多点で含むポリエステル (PE-COOH) を得た。試料の数平均分子量 ( $M_n$ ) は 15.6 kDa、分子量分布 (PDI) は 1.5 (GPC 測定・PMMA 換算)、鎖当たりのカルボン酸基数は 24 個であった (<sup>1</sup>H-NMR 測定)。

次に、PE-COOH と、エステル交換触媒である酢酸亜鉛、1,4-butanediol diglycidyl ether (di-epoxy) と butyl glycidyl ether (mono-epoxy) をそれぞれメタノールとクロロホルムの混合溶媒に溶解させて混合した。なお、分子鎖中の COOH に対して、酢酸亜鉛は 20 mol%、エポキシ基は等 mol 比となるように混合した。エポキシ化合物は di-epoxy : mono-epoxy = ① 0.5 : 0.5 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 0.5$ )、② 0.75 : 0.25 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 0.75$ )、③ 1.0 : 0 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 1$ ) の mol 比で混合した。溶媒乾燥後、真空下、120°C で 4 時間加熱し、架橋を施した。以降では、これらの架橋試料を、 $f_{\text{di-epoxy}}$  に因み、① CL-PE-0.5、② CL-PE-0.75、③ CL-PE-1 とコードする。

物性測定としては、引っ張り試験および応力緩和測定を行った。引っ張り試験は INSTRON 5582 (INSTRON) を用いて行い、架橋密度を調査した。試料としては、厚み 0.6 mm / 幅 4 mm / 試料長 13 mm となるドッグボーン型の試料を作成した。引っ張り速度は、100 mm/min ( $\sim 0.1 \text{ sec}^{-1}$ ) とした。応力緩和試験では、ずり粘弾性装置である MCR 302 (Anton paar) を用いた。8 mm パラレルプレートを用い、試料厚み約 1 mm で行った。測定は 180°C、170°C、160°C で行い、測定前に 10 分間の平衡時間を置いた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 架橋試料の調製と架橋密度調査

架橋前のPE-COOHはガラス転移温度が室温以下にあるため、流動性試料であった(図3)。エポキシ架橋剤との架橋反応後は、すべての試料において流動性を失ったエラストマー試料が得られた。示差走査熱量(DSC)測定でガラス転移温度( $T_g$ )を調査した結果、 $T_g$ は、 $f_{di-epoxy}$ に関わらず、約 $-45^\circ\text{C}$ に観測された。また、膨潤試験の結果、すべての試料においてゾル成分はほぼ0%であることを確認している。

続いて、網目鎖中のOH基濃度およびエステル交換触媒(酢酸亜鉛)濃度を見積もるため、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析の結果を図4に示す( $1725\text{cm}^{-1}$ のエステルC=O由来のピークで規格化)。 $f_{di-epoxy}$ に関わらず、 $3500\text{cm}^{-1}$ のOH基由来のピーク強度と、 $1600\text{cm}^{-1}$ の酢酸亜鉛由来のピーク強度がほぼ同程度であり、設計した通りこれらの濃度は $f_{di-epoxy}$ によらず一定であった。

引っ張り測定では、 $f_{di-epoxy}$ に依存した架橋密度の違いを調査した(図5a)。 $f_{di-epoxy}$ の大きな試料ほど、ヤング弾性率( $E_Y$ )が増加し、破断伸びが減少していた。 $E_Y$ の値(10%ひずみ領域)は、PE-0.5では0.8 MPa、PE-0.75では1.6 MPa、PE-1では2.2 MPaとなった。本設計では、di-epoxyがPE-COOH鎖間を架橋する役割を果たすため、 $f_{di-epoxy}$ の増加に伴い弾性率が高くなる上記結果は必然的である。 $E_Y$ の値を $f_{di-epoxy}$ に対してプロットした図5bでは、 $E_Y$ と $f_{di-epoxy}$ に線形関係が確認できる。本設計では、di-epoxyが有効架橋として働き、mono-epoxyは架橋分子とはならない。弾性率は単位体積当たりの有効架橋鎖濃度と比例関係があるため、図5bに観られる線形関係は妥当である。

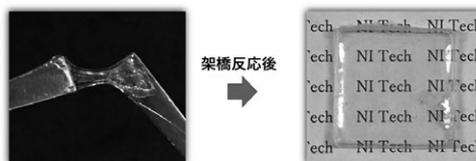


図3. 架橋反応前後の試料の外観

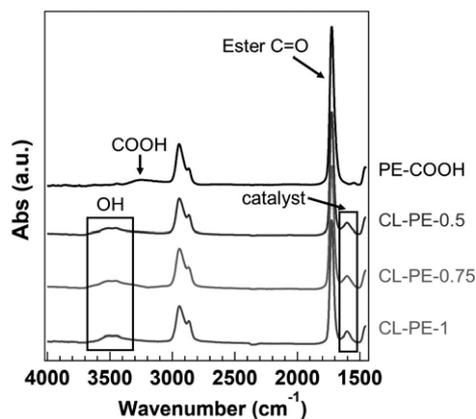


図4. FT-IR測定結果

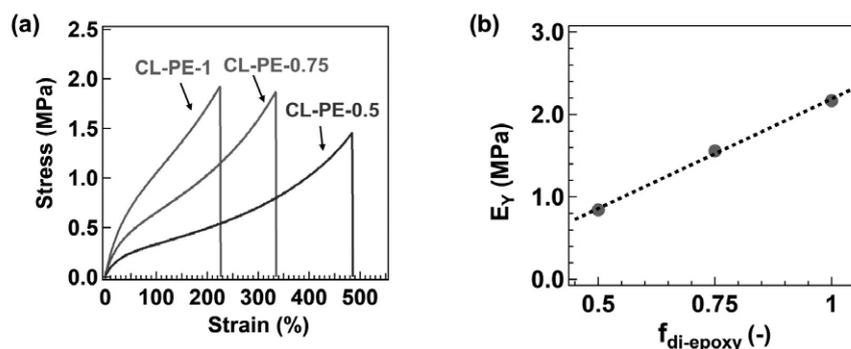


図5. (a) 応力-ひずみ曲線. (b)  $E_Y$ と $f_{di-epoxy}$ の関係

#### 3.1 架橋試料の調製と架橋密度調査

図6a-cには、高温での応力緩和測定により得た緩和時間の温度依存性を示している。応力緩和測定は、予め求めた結合交換活性化温度(約 $145^\circ\text{C}$ )より高温で行っている( $160^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ )。なお、図6a-cの縦軸( $\sigma/\sigma_0$ )は、初期応力で規格化した規格化応力である。測定温度領域内で、すべての試料で著しい応力緩和が見られる。一方で、温度分散粘弾性測定においては、 $180^\circ\text{C}$ まで安定なゴ

ム状平坦領域が確認されており (図6d)、「一定のゴム状平坦弾性率」且つ「著しい応力緩和」という性質は、本試料が結合交換型動的共有結合架橋材料 (つまり vitrimer) であることを示す。3つの試料において、高温ほど応力緩和速度が早まっており、温度により結合交換が促進されることも確認できた。

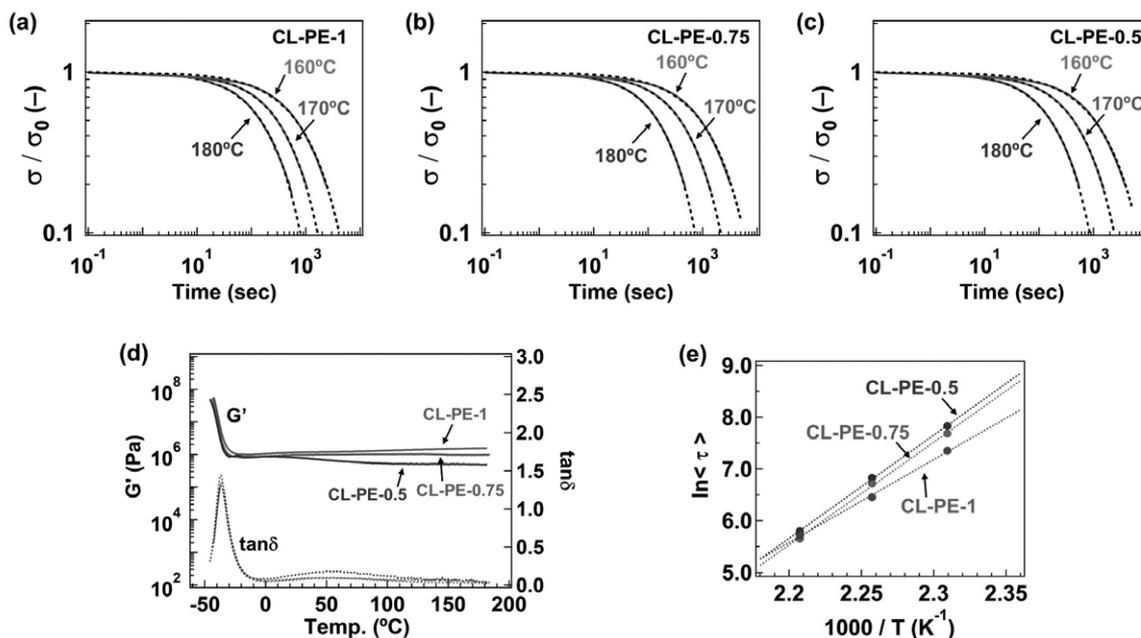


図6. (a)-(c) 応力緩和スペクトル. (d) 温度分散動的粘弾性スペクトル. (e) 緩和時間と温度の関係

各応力緩和スペクトルは、緩和時間の分布を考慮した伸長指数関数 (Kohlrausch-Williams-Watts 式) でfittingすることが可能であった (図6a-cの破線)<sup>[7]</sup>。

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

式1のうち、 $\beta$ は緩和時間分布、 $\tau^*$ は緩和時間を示す。Fittingから求めた $\tau^*$ と $\beta$ を考慮し、平均の緩和時間 $\langle \tau \rangle$ を式2より求めた。

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

このうち、 $\Gamma$ はガンマ関数である。

得られた $\langle \tau \rangle$ の対数を取り、温度の逆数に対して図6eにプロットした。興味深いことに、最も架橋密度の高いCL-PE-1で最も小さな $\langle \tau \rangle$ となっていた。また、図6eでは良い直線性が得られており、 $\langle \tau \rangle$ は温度に対してアレニウス型の関係 (式3) を有することが分かった。

$$\ln \langle \tau \rangle = A + E_a/RT \quad (3)$$

式3のうち、 $R$ は気体定数、 $E_a$ は結合交換の活性化エネルギーである。得られた $E_a$ は、CL-PE-1では133 kJ/mol、CL-PE-0.75では165 kJ/mol、CL-PE-0.5では166 kJ/molとなっていた。

緩和時間と $E_a$ の結果から、架橋密度の高いCL-PE-1で結合交換が最も起こりやすいということが分かった。これは、共有結合架橋や超分子架橋を施したエラストマーとは真逆であるという結果である。vitrimer試料において発生した応力は、結合交換によって時刻経過とともに解消される。

架橋密度が高いvitramer試料ほど、結合交換を介して応力が解消される空間スケールが小さくなる。そのため、高効率な応力解消が進行し、より短時間での応力緩和がもたらされたと考えられる。

#### 4. おわりに

本研究課題では、vitramer材料に対してこれまで十分な報告例のなかった、「架橋密度と結合交換特性」の相関について詳細な調査を行った。得られた結果は、従来の架橋材料と相反する結果であり、新規機能性架橋材料であるvitramerの重要な学術的知見となる。

#### 参考文献

- [1] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, 334 (6058), 965-968.
- [2] 例えばDenissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (1), 30-38.
- [3] 例えばHayashi, M. Implantation of Recyclability and Healability into Cross-Linked Commercial Polymers by Applying the Vitramer Concept, *Polymers*, **2019**, 12 (6), 1322.
- [4] 例えばHayashi, M.; Yano, R.; Takasu, A. Synthesis of Amorphous Low Tg Polyesters with Multiple COOH Side Groups and Their Utilization for Elastomeric Vitrimers Based on Post-polymerization Cross-linking. *Polym. Chem.* **2019**, 10 (16), 2047-2056.
- [5] 例えばZhao, S.; Abu-Omar, M. M. Catechol-Mediated Glycidylation toward Epoxy Vitrimers/Polymers with Tunable Properties. *Macromolecules* **2019**, 52 (10), 3646-3654.
- [6] Hayashi, M.; Yano, R., Fair Investigation of Cross-Link Density Effects on the Bond-Exchange Properties for Trans-Esterification-Based Vitrimers with Identical Concentrations of Reactive Groups. *Macromolecules* **2020**, 53 (1), 182-189.
- [7] Dhinojwala, A.; Hooker, J. C.; Torkelson, J. M. Retardation of Rotational Reorientation Dynamics in Polymers near the Glass Transition: A Novel Study over Eleven Decades in Time Using Second-Order Non-Linear Optics. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 172-174, 286-296.