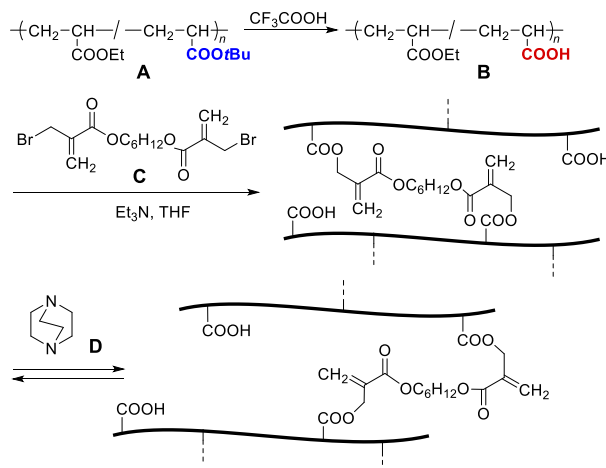


## 共役置換反応に基づき高速結合交換する ビトリマー性アクリルエラストマーの創成

(信州大繊維<sup>1</sup>・名工大院工<sup>2</sup>・JST さきがけ<sup>3</sup>・信州大先鋭材料研<sup>4</sup>)

○西家 菜摘<sup>1</sup>・川谷 諒<sup>1</sup>・林 幹大<sup>2,3</sup>・高坂 泰弘<sup>1,3,4</sup>

**【緒言】**ビトリマーは、付加-脱離機構で進む可逆的な結合交換反応(常結合性結合交換)で架橋点が組換わる架橋樹脂である。常結合性結合交換の採用により、架橋を解くことなく架橋点を組み替えることができるため、架橋樹脂にも関わらず、成形性や優れた応力緩和性、修復性が発現する<sup>1</sup>。ビトリマーで用いられる常結合性結合交換として、カルボン酸エステル交換、ボロン酸エステル交換、ジスルフィド交換、イミン交換、ウレタン交換、ビニローグウレタン交換などが報告されている<sup>2</sup>。速い結合交換ほど、迅速な応力緩和や修復が実現する。ボロン酸エステル交換やイミン交換は速い結合交換に該当するが、水に弱く禁水条件での架橋反応が望まれるなどの課題もあった。このため、常温・大気雰囲気での架橋形成が可能で、かつ早い結合交換を実現する、新しい常結合性結合交換反応を採用したビトリマーの開発が望まれる。アリル位置置換メタクリレートは、3級アミン触媒存在下、様々な求核剤と付加-脱離機構に基づく置換反応を起こす(共役置換反応)<sup>3</sup>。求核種、脱離成分とともにカルボン酸とすると、共役置換反応に基づくカルボン酸交換が進行する。この反応は、溶液中では常温、大気雰囲気です速に進行するので、ビトリマーの常結合性結合交換に適していると考えられる。本研究では、共役置換反応に基づくカルボン酸交換を利用した、ビトリマーの作製と評価を行った。



**【結果・考察】**アクリル酸エチル(EA)とアクリル酸 $tert$ -ブチル(TBA)を[EA]/[TBA]=75/25の仕込み比でラジカル共重合し、得られた共重合体A( $M_n=37500$ ,  $\bar{D}=2.61$ )をトリフルオロ酢酸で処理して、カルボン酸担持型ポリマーBを得た。Bを架橋剤Cとともにテトラヒドロフランに溶解し、トリエチルアミンを加えると、25秒でゲルが生成した。得られた架橋樹脂を洗浄後、架橋部位のビニリデン基に対して10 mol%のDを添加した。この架橋樹脂は140 °Cの熱プレスでフィルム成形が可能である一方、得られたフィルムの動的粘弾性試験では貯蔵弾性率  $G'$  が一定になるゴム状平坦領域が観測され、D共存下、高温でも架橋構造が維持されることが示唆された。すなわち、この架橋樹脂はビトリマー性をもつ。応力緩和測定で応力が初期の  $1/e$  となる緩和時間を評価すると、140 °C で2.6秒であった。緩和時間の温度依存性から評価した活性化エネルギーは、74 kJ/molであった。この値から、共役置換反応によるカルボン酸交換が、ボロン酸エステル交換やイミン交換に匹敵する速い架橋点組換えを導くことがわかった。また、ビトリマーを切断し、その断片を重ねて、さらにシリコン製クッキングシートを載せて家庭用アイロン(中温、約160 °C)で30秒ほど加熱をすると、切断した断片が互いに接着した。この結果は、今回合成した架橋樹脂が、身近な道具でもビトリマーの機能を発現することを表している。

1) 林幹大, 日本接着学会誌, **2023**, 59 (6), 219. 2) M. Hayashi, *Polymers*, **2020**, 12 (6), 1322. 3) 高坂泰弘, ネットワークポリマー論文集, **2021**, 42 (2), 68.

### Vitrimer-like Acryl Elastomers Exhibiting Fast Bond-Exchange by Conjugate Substitution Reactions

Natsumi NISHII<sup>1</sup>, Ryo KAWATANI<sup>1</sup>, Mikihiro HAYASHI<sup>2,3</sup>, Yasuhiro KOHSAKA<sup>1,3,4</sup> (<sup>1</sup>Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano, 386-8567, Japan; <sup>2</sup>Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. of Tech; <sup>3</sup>JST PRESTO, Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University)

<sup>1</sup>Tel: +81-268-21-5488, E-mail: kohsaka@shinshu-u.ac.jp