

ポリマーの動的粘弾性挙動に対する種々の動的結合の影響の評価

(東大生産研) ○川崎和将、中川慎太郎、吉江尚子

＜緒言＞ 動的結合とは、共有結合よりも結合が弱い可逆的な結合である。結合が破断しても再結合する性質を利用して、ポリマーに伸張性の向上や靱性の向上、あるいは自己修復性といった機能を付与することができる。動的結合には水素結合、イオン性相互作用、金属配位子相互作用など様々な種類があるが、これらの動的結合の種類と材料の物性の相関を直接比較評価した知見はない。そこで本研究では、同一のポリマーの側鎖への化学修飾により種々の動的結合を導入し、その物性を解析することで、種々の動的結合がポリマーの動的粘弾性に与える影響を比較評価する。

＜実験＞ 合成のスキームを Fig. 1 に示す。原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いて、*n*-butyl acrylate (BA) と 4-hydroxybutyl acrylate (HBA) のランダム共重合体を合成した。全モノマー中の HBA の割合は 5% で固定した。以後このポリマーを P-OH と呼ぶ。HBA 部分の水酸基に対する重合後修飾により、イオン性基を有する P-SO₃Na、terpyridine 配位子を有する P-tpy、および P-tpy に種々の Mn(II) 塩を添加した P-tpyMnX₂、そして水酸基をエステル化して相互作用を最小化した P-OAc を合成した。

＜結果・考察＞ 合成したポリマー P-OH は $M_n = 14.2$ kDa, $M_w/M_n = 1.16$ の透明な液体状のポリマーであった。P-OH に対する官能基の導入は ¹H NMR によって確認し、サイズ排除クロマトグラフィー測定が可能なサンプルでは修飾反応前後で分子量分布に変化がないことを確認した。

次に、レオロジー測定を行った。金属塩の対アニオンの配位能の違いが錯体の安定性に強い影響を与えることが知られているため、まず対アニオンの検討を行った。Mn(OAc)₂、MnCl₂、Mn(OTf)₂ の 3 種類の Mn(II) 塩を P-tpy に添加したサンプルのマスターカーブを Fig. 2 に示す。Mn(II) 塩を加えたサンプルはいずれも終端緩和が P-OAc と比べ低周波数側にシフトしており、金属配位子相互作用が動的結合として働き緩和を遅らせていることが明らかとなった。対アニオンの効果に注目すると、終端緩和は Mn(OAc)₂ → MnCl₂ → Mn(OTf)₂ の順に遅くなっている。これは概ね対アニオンの配位能の強さの順序と一致しており、配位能が弱いほど tpy 錯体の安定性が高まり、緩和が遅延したと考えられる。

次に、イオン性の SO₃Na 基を導入した P-SO₃Na について測定を行い、金属配位子相互作用とイオン性相互作用の直接比較を試みた。P-SO₃Na と P-tpyMnCl₂ を比較した結果を Fig. 3 に示す。10³ Hz 以上の高周波数域での挙動には大きな違いは見られない一方で、10³~10⁻¹ Hz の周波数領域には違いが見られる。P-SO₃Na では P-tpyMnCl₂ と比較した際に G' の明確な平坦領域と G'' の極小が見られ、P-SO₃Na がより弾力的なネットワークを形成していると考えられ、イオン性相互作用が金属配位子相互作用と比べてより共有結合的な架橋点として働いていることが示唆される。発表ではより詳細な議論を行う予定である。

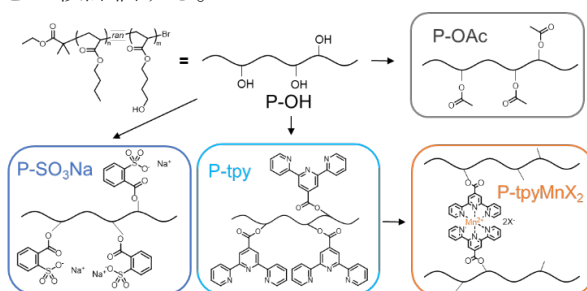


Fig. 1 Graphical abstract of functionalized polymers.

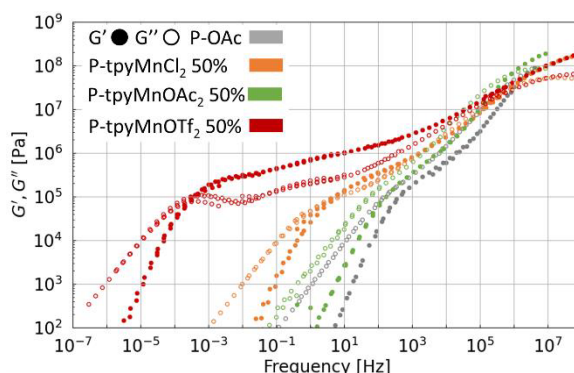


Fig. 2 Effect of counter anions on viscoelastic properties.

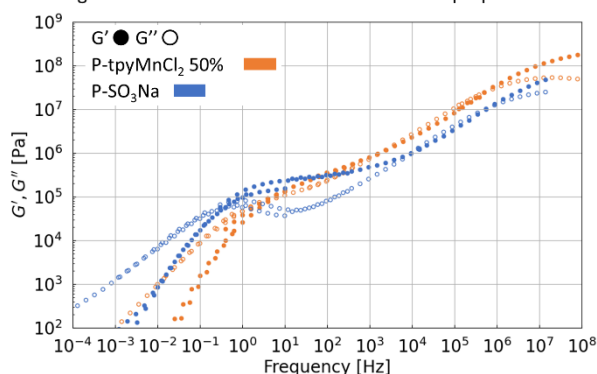


Fig. 3 Comparison of ionic interactions and metal-ligand interactions on viscoelastic properties.