

## ネットワークの不均一性が エラストマーの力学特性に及ぼす影響

(東大生産研) ○佐々木怜南、中川慎太郎、吉江尚子

【緒言】一般的なエラストマーは、ネットワーク内に存在する様々な構造欠陥により力学特性が低下する。そこで、高強度化の戦略として構造均一なエラストマーに着目した。星型ポリマーの末端間反応により得られる高均一なエラストマーでは、応力集中が起こりづらく、優れた力学特性が期待される。さらにこのネットワークは明確に定義された構造を持ち、容易に構造制御ができるため、各々の欠陥を独立して評価できる。しかし、溶媒を含まないエラストマーにおける知見は少ない。本研究では、高均一なエラストマーを合成し、そのネットワーク内に構造欠陥を導入することで力学特性に及ぼす不均一性の影響を明らかにする。

【実験】開環重合により 4 分岐星型 Poly(1,5-dioxepan-2-one)を合成し、ポリマー末端をアジド基で修飾した (1)。ジアルキン架橋剤を 1 と混合してゲルを合成し、溶媒除去後、エラストマーを得た。アジド基に対するアルキンの比(架橋剤比)を 100 %に調製したエラストマーと 100 %以下に設定しダングリング鎖を有するエラストマーを合成した(Fig. 1)。合成の特性評価は核磁気共鳴分光 ( $^1\text{H}$  NMR)、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いて行い、末端間反応は赤外分光法(IR)により観察した。エラストマーの粘弾性を動的粘弾性測定(DMA)、力学特性を伸長試験で評価した。

【結果】合成した星型ポリマーの SEC の結果、狭い単峰性の分子量分布を示し、 $^1\text{H}$  NMR 測定の結果から 1 の各腕の末端のうち 99%がアジド基で修飾されたと見積もられた。架橋剤比=100 %となるように 1 と架橋剤を混合し、IR 測定を行った結果、アジド基の反応率( $p$ )は 100 %であり、アジドとアルキンが等量存在するときにはネットワーク内にダングリング鎖がほぼ存在せず、高均一なネットワークを形成していることが示唆された。次に架橋剤比を変化させた際の反応率の変化を IR により調査した。架橋剤比を 90, 80, 70 %に設定して調製したゲルにおける反応率はそれぞれ 85, 81, 68 %となり、架橋剤の比率を減少させることで末端アジド基が未反応のまま残っているダングリング鎖をネットワーク内に導入できた。反応率を変化させて調製したエラストマーの DMA の結果、反応率の低下に伴い貯蔵弾性率  $G'$  が減少しており、ネットワーク内の欠陥が増加することで架橋密度が低下していることが示唆された(Fig. 2)。さらに、 $p=68\%$  のエラストマーでは  $\tan\delta$  が  $10^{-1}\sim 10^0$  Hz 付近で極大を示しており、この緩和はダングリング鎖の増加に伴って生じた絡み合いに起因すると考えられる。また伸長試験の結果、得られたエラストマーは非常によく伸び、優れた伸長性と引張強度を有することが分かった。反応率依存性に着目すると、反応率の低下に伴い破断応力は低下した一方で、破断伸長比が増大した(Fig. 3)。これはダングリング鎖の割合が増加したことで架橋点が減少する、すなわち架橋点間分子量が増大した一方で、ネットワーク内のポリマー鎖長が不均一になったために応力集中が発生しやすくなったことに起因すると考えられる。

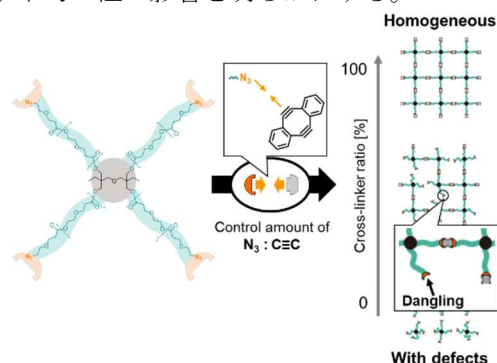


Fig. 1. Synthetic scheme of elastomers with homogeneous structure and defects

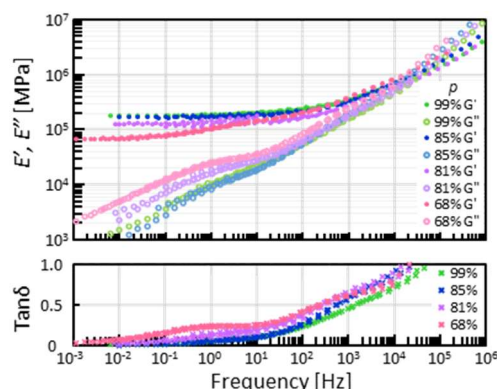


Fig. 2. Rheological behaviors of elastomer for different reaction ratio

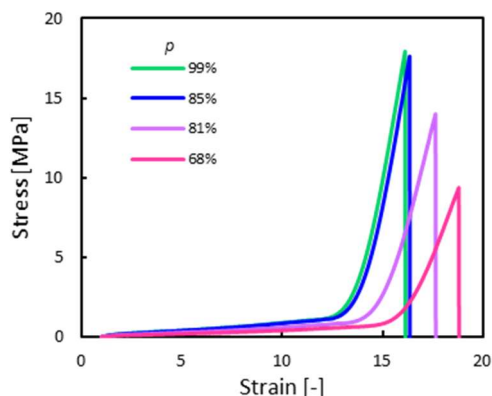


Fig. 3. Stress-strain curves of elastomer for different reaction ratio

Effects of network inhomogeneity on mechanical property of elastomer, Renan SASAKI, Shintaro NAKAGAWA and Naoko YOSHIE : Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan, Tel: +81-3-5452-6309, Fax: +81-3-5452-6311, E-mail: renan@iis.u-tokyo.ac.jp