

# 高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上 正志 (教授) 浦川 理 (准教授)

<研究のキーワード>

- (1) ロタキサン型架橋 (2) 可動性ネットワーク (3) 平坦弾性率
- (4) 誘電緩和 (5) アフィンネットワーク (6) ファントムネットワーク

<令和5年度の主な研究活動概要>

当研究室では、粘弾性測定、流動光学測定、誘電分散測定などを活用し、高分子を中心にソフトマターの物性とダイナミクスについて検討している。ここでは、可動性架橋点を持つエラストマーについて、架橋点の可動性がゴム弾性に及ぼす影響について定量評価を行った結果について報告する。

## ロタキサン型架橋エラストマーにおける架橋点の揺らぎと力学特性の関係

Cyclodextrin(CD)の包接相互作用を架橋点として利用した可動性架橋ネットワーク(MCN)は、Fig.1(a)に示すような架橋点のスライディング運動により強靱な機械特性を有するエラストマーとなることが報告されている<sup>1)</sup>。しかしながら、MCNの機械特性と架橋点のスライド運動との関係はよく理解されていない。そこで、本研究では側鎖の長さの異なる3種類の主鎖モノマーを用いたMCNを作製し、誘電緩和と粘弾性測定により架橋点の有効密度とゴム状平坦弾性率の関係を調べた。そして、架橋点であるCD部位のスライド運動性と架橋点の弾性率への寄与度について評価した。

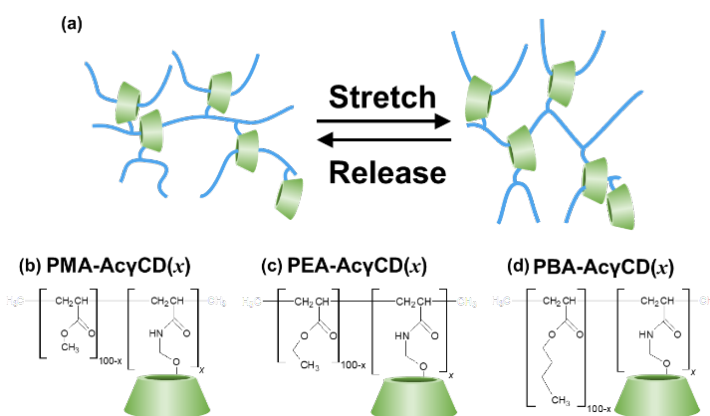


Fig.1 (a) Schematic diagram of MCN. Chemical structures of (b) PMA-AcyCD(x), (c) PEA-AcyCD(x), and (d) PBA-AcyCD(x).

具体的には Fig.1(b)-(d)に示すように、主鎖モノマーとして methyl acrylate(MA)、ethyl acrylate(EA)、butyl acrylate(BA)の3種類のアクリル酸アルキル、可動性架橋剤としてアセチル化  $\gamma$ -cyclodextrin(AcyCD)を用いた。これらを先行研究<sup>2)</sup>に従い、架橋剤濃度  $x=0, 0.5, 1.0, 1.5\text{mol}\%$ で重合し、エラストマー試料を得た。これらの試料をそれぞれ PMA-AcyCD(x)、PEA-AcyCD(x)、PBA-AcyCD(x)と表記する。

Fig.2に3種のMCN ( $x = 1.5$ )について、ガラス転移温度  $T_g$ より約  $50^\circ\text{C}$ 程度高い温度での誘電損失率  $\epsilon''$ の周波数依存性を比較する。高周波数側のピークは、それぞれの試料の  $\alpha$  緩和に対応し、それよりも3桁ほど低い矢印で示した周波数領域に、CD架橋点のスライド運動に対応する緩和ピーク<sup>2)</sup>が見て取れる。この緩和モードの強度から Onsager 式を用いて MCNの有効架橋密度( $C_{\text{eff}}$ )を見積もった。その結果、

PMA、PEA、PBA 各系の仕込み CD 濃度( $C_{pre}$ )に対する  $C_{eff}$  の割合をそれぞれ 24、21、11%と決定できた。 $C_{pre}$  が異なる ( $x$  が異なる) 試料についても、 $C_{pre}$  と  $C_{eff}$  の関係性は誤差の範囲内で一致した。これらの値から、主鎖が太くなるに従い、ロタキサン構造が形成されにくくなっていると結論できる。

3種のMCNの粘弾性測定からゴム状平坦弾性率( $E_N$ )を求めた。その結果を、 $C_{pre}$  の関数としてFig.3に示す。主鎖が太くなるとともに  $E_N$  の  $C_{pre}$  依存性が負から正の傾きに変化することがわかる。これは  $C_{eff}$  の変化以外に、からみ合い密度の変化 (嵩高い CD 基がからみ合いを希釈する効果) と架橋点の可動性の違いが反映されたものと考え、からみ合いの寄与 (第1項) と架橋の寄与 (第2項) を足し合わせた次式による記述を試みた。

$$E_N = E_N^0 (1 - \bar{V}_{CD} C_{pre})^{1.4} + 6QC_{eff}RT$$

なお、第1項の1.4乗という指数は、PEA/CD ブレンド系の平坦弾性率の  $C_{pre}$  依存性より実験的に決定した値

である。上式で  $E_N^0$  は CD 未導入のホモポリマーの弾性率、 $\bar{V}_{CD}$  は CD のモル体積、 $Q$  は架橋点の弾性率への寄与度を表すパラメータである。理論的に affine network では  $Q = 1$ 、架橋点の揺らぎを考慮した phantom network では  $Q = 0.5$  となることが知られている。Fig.3 の実線は上式で  $Q$  をパラメータとして実験データをフィッティングした結果である。PMA、PEA、PBA 各系の  $Q$  値は、それぞれ 0.09 (< phantom)、0.42 (~phantom)、1.00 (~affine) となり、主鎖が細くなる程、低い値をとることがわかった。このように、主鎖が細いほど架橋点の可動性が上昇し、弾性率への寄与度が低下することを、 $Q$  値を用いて定量的に評価することができた。

#### <参考文献>

1. Ikura, R.; Park, J.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, H. *Macromolecules*, 2019, 52 (18), 6953-6962
2. Kashiwagi, Y.; Urakawa, O.; Zhao, S.; Takashima, Y.; Harada, A.; Inoue, T. *Macromolecules*, 2018, 54 (7), 3321-3333.

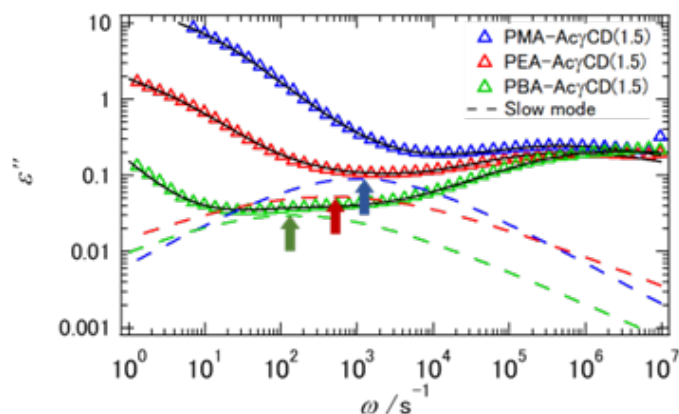


Fig.2 Frequency dependence of dielectric loss for PMA-AcyCD(1.5), PEA-AcyCD(1.5), and PBA-AcyCD(1.5) at  $T = 343, 313,$  and  $283\text{K}$ , respectively

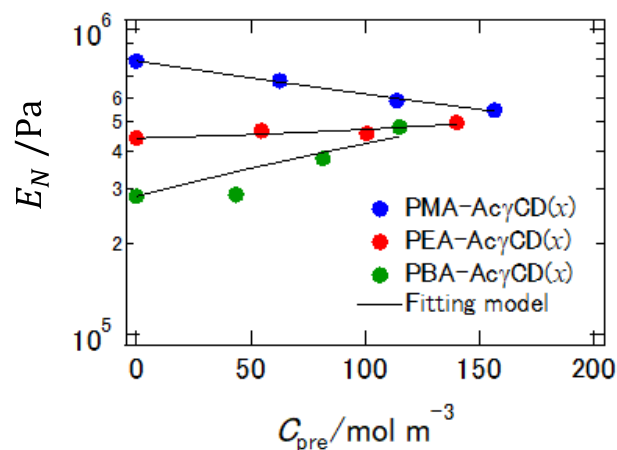


Fig.3 CD concentration dependence of  $E_N$  for PMA-AcyCD, PEA-AcyCD, and PBA-AcyCD at  $T = 300\text{K}$ .