

# ソフトセグメントにポリジスルフィド共重合体を用いた 熱可塑性エラストマーの合成と自己修復特性

秋田大院理工 ○寺境光俊 川口裕也 松本和也

## 1. 要旨

我々はすでにジスルフィド結合でカップリングしたハード/ソフトマルチブロック共重合体が UV 照射により自己修復性を示すことを報告したが、修復に高い照射エネルギー (849 mW/cm<sup>2</sup>, 5 h, (15,300 J/cm<sup>2</sup>)) を要する<sup>[1]</sup>。本研究では、ソフトセグメントの主鎖中にジスルフィド結合を導入することで、ジスルフィド結合濃度を飛躍的に向上させたハード/ソフト構造を有するマルチブロック共重合体を合成し、低エネルギーで高い修復性を示すエラストマー材料の作成について報告する。

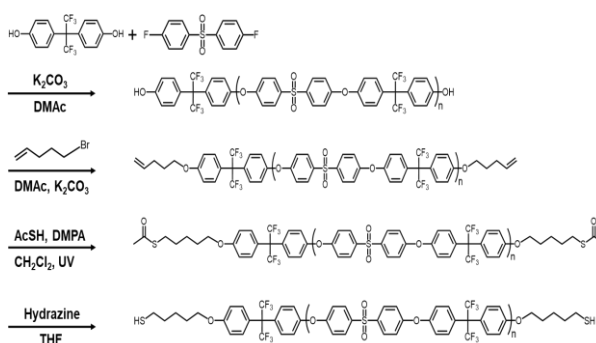
## 2. 緒言

生体の自己治癒力のような自己修復性機能を持つ材料は、工業製品の長寿命化や安全性、信頼性が向上するため、近年、大きな注目を集めている。高分子材料に自己修復性を付与する手段の一つとして、交換反応可能な動的共有結合を分子鎖中に導入する方法がある。中でもジスルフィド結合は UV 光によって容易に開裂することから光応答性の自己修復材料の創製が可能となる。本研究ではセグメント中に多数のジスルフィド結合をもつソフトセグメントとハードセグメント(芳香族ポリスルホン)の重合によりマルチブロック共重合体を合成し、UV 照射による自己修復挙動について検討した。

## 3. 実験

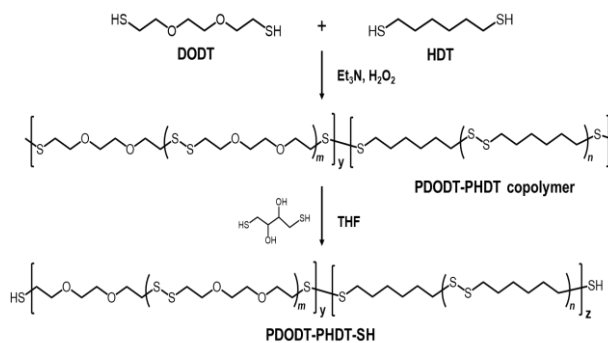
### 3.1 チオール基末端ポリエーテルスルホン(PES-SH)の合成

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、炭酸カリウムを *N,N*-ジメチルアセトアミド中で 140 °C、6 時間反応させ、OH 末端型 PES オリゴマーを得た。その後末端基変換を行うことで  $M_n = 6,500$  g/mol の SH 末端型 PES オリゴマー(PES-SH)を得た。

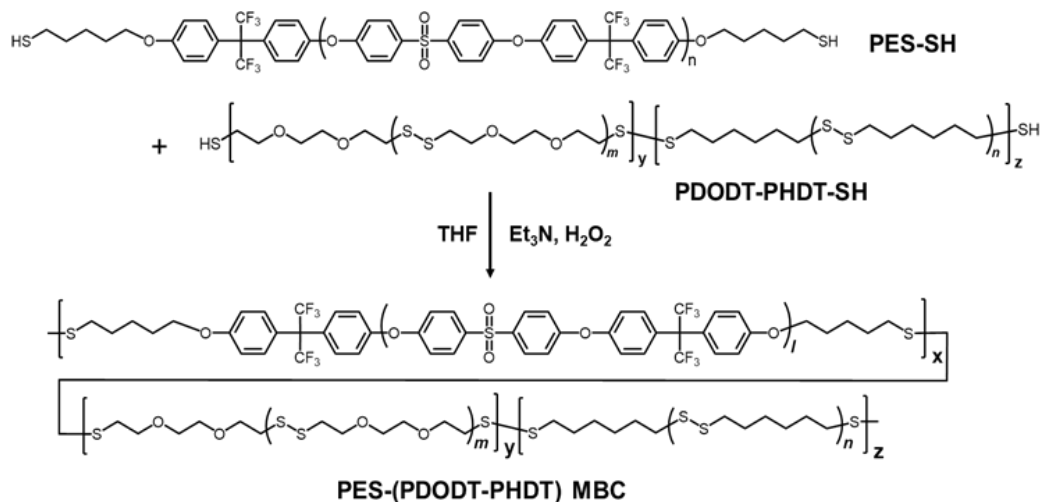


### 3.2 チオール基末端ポリジスルフィドオリゴマー(PDODT-PHDT-SH)の合成

3,6-ジオキサ-1,8-オクタンジチオール(DODT)と 1,6-ヘキサンジチオール(HDT)を酸化カップリングにより共重合することで PDODT-PHDT 共重合体を合成し、その後ジチオトレイトールを用いて還元することで  $M_n = 3,600$  g/mol の PDODT-PHDT コオリゴマー(PDODT-PHDT-SH)を得た<sup>[2]</sup>。



### 3.3 PES-(PDODT-PHDT)マルチブロック共重合体の合成



Scheme 3 Synthesis of PES-(PDODT-PHDT) multiblock copolymers.

PES-SH と PDODT-PHDT-SH の酸化カップリング反応によりマルチブロック共重合体を合成した。仕込み重量組成比は、ハード/ソフト = 10 / 90 (wt/wt) とし、THF 中で触媒にトリエチルアミン、酸化剤に 30% 過酸化水素を用い、室温で 15 時間反応させることで、PES-(PDODT-PHDT) マルチブロック共重合体を合成した。

### 3.4 特性解析

合成した共重合体の示差走査熱量測定(DSC)を行い、ガラス転移温度( $T_g$ )を観測した。さらに、共重合体の薄膜を作成し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面構造を観察した。

### 3.5 修復特性

1,4-ジオキサランに溶解させた共重合体をシリコン製の型枠に流し込み、厚さ約 400  $\mu\text{m}$  の膜を作成し、幅 5 mm  $\times$  長さ 40 mm に切断して試験片とした。試験片中央部をメスで(約 200  $\mu\text{m}$  の)切込み傷を入れる、または完全に切断した後、速やかに断面同士を密着させ、そこに UV 光(365 nm)を照度 480  $\text{mW}/\text{cm}^2$  で 10 分間照射することで UV 修復サンプル(UV irr.)とした。その後、引張速度 20  $\text{mm}/\text{min}$  で引張試験を行った。比較サンプルとして未切断の試験片(Original)と切込み傷を入れただけのもの(Notched)、または切断・密着させただけのもの(Contact)を用意し、同様に引張試験した。UV 修復サンプル(UV irr.)と比較サンプルの破断伸びの比より、回復率を算出した。さらに、切断・接着サンプルの UV 修復試験により UV 照射エネルギーと回復率の関係も調べた。切込み傷を入れたサンプルについては、レーザー顕微鏡を用いて UV 照射前後の様子を観察した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 ハード・ソフトセグメントの合成

各オリゴマーは  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 測定によって末端及び主鎖に由来するシグナルが明確に帰属され、目的の構造であるオリゴマーであることを確認した。

## 4.2 PES-(DODT-PHDT)マルチブロック共重合体の合成と特性

<sup>1</sup>H NMR スペクトルから PES 及び PODOT-PHDT に由来するシグナルが観測、帰属され、目的の共重合体であることを確認した(Figure 1)。シグナル a, g, j の積分強度より各セグメントの重量組成比を求めたところ PES/PDOOT/PHDT = 8.80/47.3/43.9(wt/wt/wt)であり、仕込み比に一致した。PDOOT-PHDT-SH とマルチブロック共重合体の GPC 測定から、重合の進行を確認した。マルチブロック共重合体の重量平均分子量( $M_w$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )はそれぞれ 82,000 g/mol、2.7 であった。粘度測定より、固有粘度が 0.67 dL/g であったことから高分子量体の生成が示唆された。

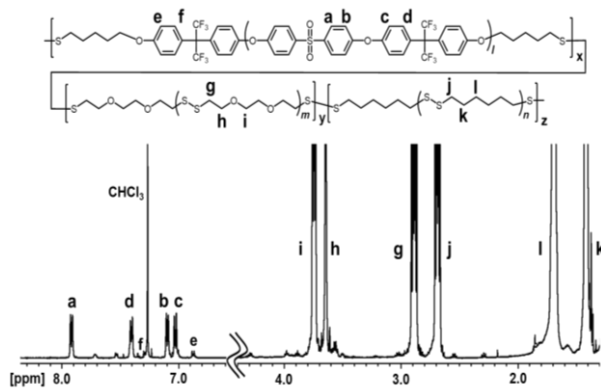


Figure 1 <sup>1</sup>H NMR spectrum of the PES-(PDOOT-PHDT) multiblock copolymer.

DSC 測定よりマルチブロック共重合体のガラス転移温度( $T_g$ )は-59 °C であった。これは PODOT-PHDT の  $T_g$ (-66 °C)に近いので、マルチブロック共重合体の相分離構造の形成が示唆された。マルチブロック共重合体の表面構造を AFM で観測したところ、熱可塑性エラストマーに特徴的なハードドメインとソフトドメインの明確な相分離構造が確認された(Figure 2)。

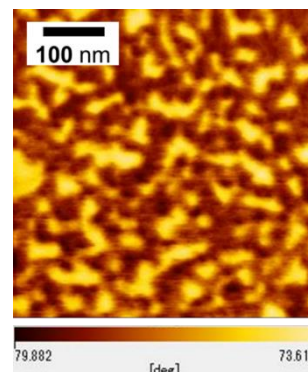


Figure 2 AFM phase image of PES-(PDOOT-PHDT) multiblock copolymer.

## 4.3 修復特性

未切断の“Original”サンプルの引張試験結果より、マルチブロック共重合体は破断強度が 0.12 MPa、破断伸びが 437 %、弾性率が 0.47 MPa であり、柔軟性に優れた熱可塑性エラストマーの力学特性を示した。

切込み傷を入れた“Notched”サンプルにおいて UV 照射前後の様子をレーザー顕微鏡で観察した結果、UV 照射後に切込み傷が回復したため、UV 光が修復に効果的であることが確認された。(Figure 3)。引張試験の結果、“Notched”サンプルの破断伸びは 251 %、UV 修復した“UV irradi.”サンプルの破断伸びは 409%で、94 %と高い回復率(Recovery)を示した。この回復率から“Notched”サンプルの回復率を差し引いた UV 照射による修復率(Healing Efficiency)は 36.2%であった(Figure 4-a, Table 2)。

中央を完全に切断したサンプルについても同様の修復試験を行った。引張試験の結果、切断・接着操作のみの“Contact”サンプルの破断伸びは 12 %、UV 修復した“UV irradi.”サンプルの破断伸びは 407%で、93 %と高い回復率を示した。この回復率から“Contact”サンプルの回復率を差し引いた UV 照射

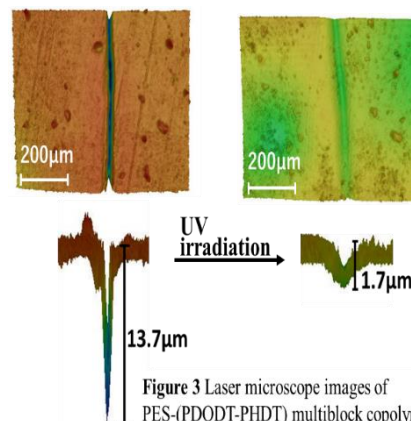


Figure 3 Laser microscope images of PES-(PDOOT-PHDT) multiblock copolymers.

による修復率も 81 %と高く、完全に切断したサンプルにおいても修復可能であることが確認された(Figure 4-b, Table 2)。また、Figure 5 に UV 照射エネルギーと回復率の関係を示した。ジスルフィド結合濃度が非常に高いため UV 光に対する応答性が高く、低エネルギー(<170 J cm<sup>-2</sup>)でも損傷面におけるジスルフィド結合の交換反応が盛んに行われたことが示唆された。

以上の結果から、UV 照射によってジスルフィド結合の可逆的開裂が発生し、損傷面でジスルフィド結合の交換反応が行われたことで、修復が進んだと考えられる。しかし、UV 照射部位は溶媒に不溶となることが判明したため、架橋反応も修復に寄与していることが示唆された。PES-(PDOPT-PHDT) マルチブロック共重合体は室温で十分な分子運動性のあるソフトセグメント中にジスルフィド結合を多数有しているため、ジスルフィド結合の交換反応と架橋反応が修復性に寄与し、低エネルギー(<170 J cm<sup>-2</sup>)でも高い回復率を達成することができたと考えられる(Figure 5)。

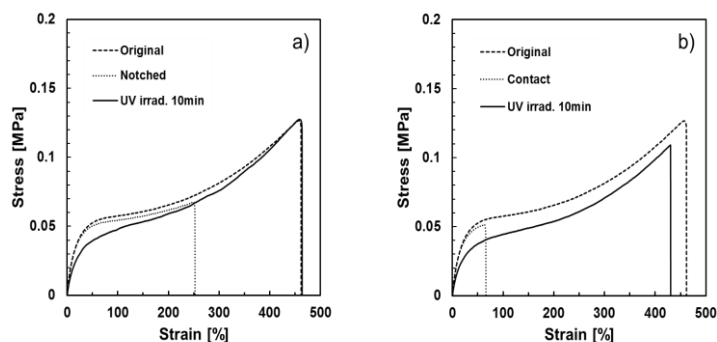


Figure 4 Stress-strain curves of PES-(PDOPT-PHDT) multiblock copolymers. The type of damage is a) notch, and b) cut.

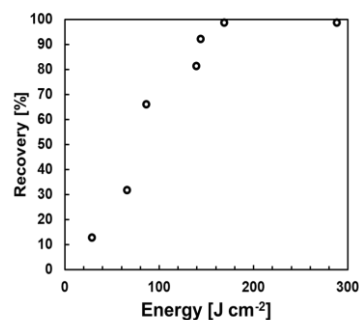


Figure 5 Relationship between UV irradiation energy and recovery of elongation at break of PES-(PDOPT-PHDT) multiblock copolymer films.

Table 1 Tensile and healing properties of PES-(PDOPT-PHDT) multiblock copolymer films.

Types of Damage	Condition	Tensile Strength [MPa]	Elongation at Break [%]	Young's Modulus [MPa]	Recovery <sup>a</sup> [%]	Healing Efficiency <sup>b</sup> [%]
	Original	0.121 (± 0.016)	437 (± 32)	0.474 (± 0.060)	-	-
Notch	Notched	0.065 (± 0.004)	251 (± 14)	0.474 (± 0.058)	57.4	-
	UV irradi.	0.110 (± 0.015)	409 (± 24)	0.305 (± 0.049)	93.6	36.2
Cut	Contact	0.045 (± 0.005)	52 (± 18)	0.491 (± 0.044)	11.9	-
	UV irradi.	0.105 (± 0.010)	407 (± 4)	0.359 (± 0.020)	93.1	81.2

<sup>a</sup> Calculated by dividing the elongation at break of "Notched", "Contact" or "UV irradi." by "Original."

<sup>b</sup> Calculated by subtracting "Recovery" of "Notched" or "Contact" from "Recovery" of "UV irradi."

## 5. 結論

チオール基末端 PES、PDOPT-PHDT オリゴマーを合成し、それらを酸化カップリングすることでジスルフィド結合濃度の高い PES-(PDOPT-PHDT)マルチブロック共重合体を合成した。DSC および AFM 測定からマルチブロック共重合体の相分離構造の発達を確認し、引張試験の結果からエラストマーの特性を示した。マルチブロック共重合体のレーザー顕微鏡観察と修復試験から、UV 光照射によって損傷が修復することが確認された。UV 光により損傷面同士で可逆的なジスルフィド結合の組み換えが発生したと、架橋反応により損傷が修復したと考えられる。

## 参考文献

- [1] Akiyama, T et al., *J Polym Sci Part A: Pol Chem* **2017**, 55, 3545-3553.  
 [2] Emily Q. Rosenthal et al., *Biomacromolecules.*,**2012**, 13, 154-164