リン酸エステル結合に基づく動的共有ネットワークの構築と 分解

(関西大院理工 1 、関西大化学生命工 2 、関西大 ORDIST 3) 〇前田 和穂 1 、奥野 陽太 2,3 、岩﨑 泰彦 2,3

Formation and disintegration of dynamic covalent networks based on phosphoester linkages (¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Kansai Univ., ²Chem. Master. Bioeng., Kansai Univ., ³ORDIST, Kansai Univ.) ○Kazuho Maeda¹, Yota Okuno²,³, Yasuhiko Iwasaki²,³

Dynamic covalent bonds have been attractive for the preparation of polymer materials with recyclability and self-healing properties. Its bond exchange reaction efficiency is increased by low crosslinked density¹⁾ and high concentration of the bond exchangeable units²⁾. But these two strategies compete against each other because the bond exchangeable units are normally designed in corresponding to crosslinked points. In this study, we prepare crosslinked polymer films that have bond exchangeable units not only in crosslinked points but also in polymer chain by using vinyl polymers with hydroxy groups and cyclic phosphoesters. When the composition of phosphoester linkages was over the density of crosslinked points, the bond exchange efficiency was significantly improved.

Keywords: Phosphoestere; Dynamic covalent bonds; vitrimer; bond exchange reaction; biodegradable

近年、リサイクル性や自己修復性を示すポリマー材料を獲得するために、動的共有結合構造の利用が注目を集めている。結合交換反応効率は低い架橋密度 $^{1)}$ と高い動的共有結合の濃度 $^{2)}$ によって向上するが、多くの場合、架橋点に結合交換反応を起こす動的共有結合が存在するため 、これらは両立し難い関係にある。本研究では環状リン酸エステルとヒドロキシ基をもつビニルポリマーを用いることで架橋点以外にも動的共有結合として働くリン酸エステルを導入したネットワークポリマーを調製し、

結合交換反応に及ぼす影響を調べた。ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(PHEMA)と 2-メトキシ-2-オキソ-1,3,2-ジオキサホスホラン(MP)を異なる組成で N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、キャスト後、加熱して種々の架橋フィルムを得た。PHEMA の水酸基に対するリン酸エステル結合の割合が 1/2 以上になると架橋フィルムの物性は著しく変化し、リン酸エステル基の濃度

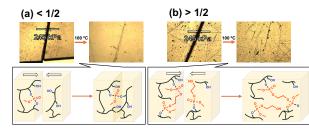


Fig. 1 The enhancement of bond exchange reaction with phosphoester likage in polymer networks. The ratio of O=P(OR)₃ groups to OH groups is (a) less than 1/2, (b) more than 1/2.

が高いほど良好な修復性も認められるようになった(Fig. 1)。このことから架橋に寄与 しないリン酸エステル結合を導入することにより、結合交換効率の向上が認められた。

- 1) M. Hayashi et al., Macromolecules 2020, 53, 1, 182.
- 2) Y. Liu et al., Eur. Polym. J. 2021, 144, 110236.