

配位子構造を持つ架橋部位の錯体形成/解離により強靱性と加工性を切り替え可能な高分子ネットワーク材料

(東大院総合¹・JST さきがけ²) ○野口 俊一郎¹・遠田 雄大¹・正井 宏^{1,2}・寺尾 潤¹
 Polymer Networks with Switchable Toughness and Cleavability via Metal Complexation/Dissociation of Cross-linking Units Composed of Ligands (¹*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*, ²*JST PRESTO*) ○Shun-ichiro Noguchi,¹ Yudai Onda,¹ Hiroshi Masai,^{1,2} Jun Terao¹

Polymer network materials cross-linked by coordination bonds of metal complexes have attracted much attention due to their toughness¹. However, in the case of material cross-linked by metal-mediated coordination bonds, removing the metal ions induces the decomposition of the network structure². On the other hand, network materials containing ligands at the covalent cross-linking unit do not change the effective chain density even after removing the metal ions. Here we synthesized gel with a bipyridine ligand at the covalent crosslinking units. The Young's modulus of the gel before and after metalation by copper(I) ions was comparable, while the gel after metalation exhibit a large fracture energy.

Keywords : Cross-linked Polymer; Toughness Switching; Sacrificial Bond; Coordination Cross-linking; Metal Complex

金属錯体の配位結合によって架橋された高分子ネットワーク材料は優れた強靱性を示す¹。しかし、主鎖同士が金属を介した配位結合で架橋されたネットワークの場合、金属除去によって架橋が失われるため材料形状を維持できないという問題を有する (Fig. 1a)²。そこで本研究では、共有結合架橋部位に配位子構造をもつネットワーク材料に着目した。このようなネットワークにおいては、金属イオンの着脱に伴う網目鎖密度変化はなく、硬さを維持したまま強靱性のみを制御可能と考えられる (Fig. 1b)。実際、共有結合架橋部位にビピリジン配位子を持つゲルを合成したところ、銅(I)イオンによる錯化によって大きな破壊エネルギーを示しつつ、錯化前後のゲルのヤング率は同程度であることが示された (Fig. 1c,d)。

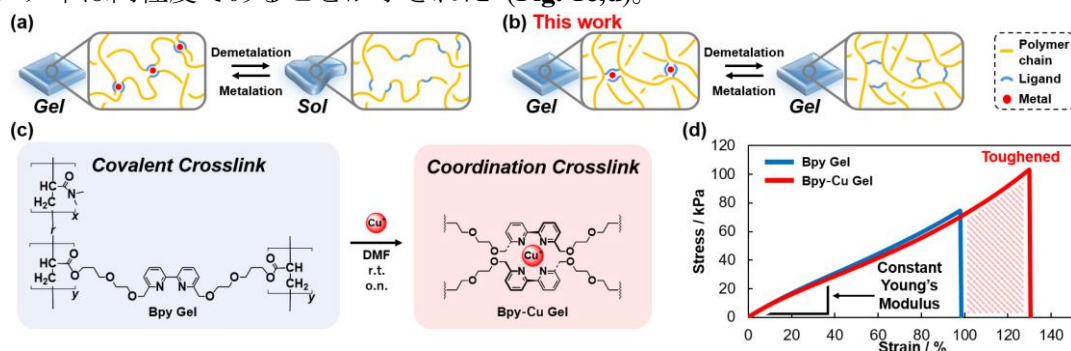


Fig.1 (a, b) Schematic illustration of polymer networks cross-linked by typical coordination bonds (a) and covalent bonds with coordination site (b) (This work). (c) Scheme of complexation on gels with bipyridine ligands. (d) Stress-Strain curve of gels before and after complexation.

1) C.-H. Li, J.-L. Zuo, *Adv. Mater.* **2019**, 32, 1903762. 2) Z. Tong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16166–16167.