

ABA トリブロック共重合体の A 鎖光架橋が
 ナノ構造の熱耐性・およびセグメントダイナミクスに与える影響
 Effects of photo cross-linking of A domains in ABA triblock copolymers on the
 thermal stability of micro-phase separated structures and the segmental dynamics

林 幹大¹, 河原崎 勇²

¹名古屋工業大学大学院工学研究科 生命応用化学専攻

〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

Mikihiro Hayashi,* and Isamu Kawarazaki

Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya
 Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

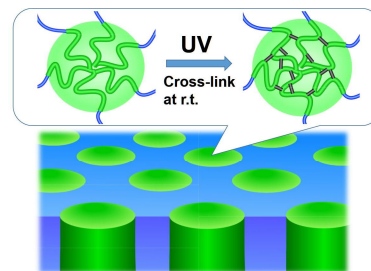
1 はじめに

異種高分子鎖間を共有結合で連結させたブロック共重合体は、成分間の斥力により nm スケールで規則的な構造（マイクロ相分離構造）を形成する。最近では、室温でガラス状態の A 鎖と熔融状態の B 鎖が連結したブロック共重合体を鋳型としたエラストマーに関して、マイクロ相分離の熱崩壊や材料強度向上を目指した研究が盛んに行われている。例えば N. P. Balsara らは、polystyrene(PS)-*b*-polyisoprene(PI)ジブロック共重合体の PI ドメインを、架橋剤添加条件下で熱架橋を施し、ドメイン内での架橋がマイクロ相分離構造の熱安定性に与える影響を調査した¹（研究例①）。また、M. Hayashi らは、配位結合性官能基（ピリジンリガンド）を有するガラス状 A 鎖と熔融状態の B 鎖から成るトリブロック共重合体を合成し、金属塩をブレンドすることで、A 鎖ドメイン内で形成される金属-リガンド配位結合がエラストマーの力学物性に与える影響を調査した²（研究例②）。ドメイン内での鎖間の架橋の結果、研究例①では秩序無秩序相転移温度 (T_{ODT}) が、研究例②では引張り靱性の向上がもたらされた。

一方、上述の先行研究例では、加熱や架橋剤の添加がマイクロ相分離構造に与える影響が考慮されておらず、得られた結果は「真に架橋の影響のみを抽出した」とは言えない。例えば、研究例①では、熱架橋が T_{ODT} 以上の温度で行われており、架橋反応自体がマイクロ相分離構造へ影響を及ぼしてしまっている¹。研究例②では、金属塩の片方ドメインへの分散による成分間の斥力の変化とともに、金属塩の添加が A-B の体積分率組成を変化させるという理由から、マイクロ相分離構造の長周期性の変化が観られていた²。

これらを踏まえ、本研究では、光架橋性ブロック鎖を含むトリブロック共重合体を用いた分子設計により、ドメイン内の架橋がマイクロ相分離構造を基盤とした材料物性に与える「本質的な影響」を抽出するというを目的とした（図 1）。UV 光を用いる光架橋では、架橋添加剤が不必要で、室温で架橋が進

行させられるという利点がある。具体的には、光架橋性官能基として、ベンゾフェノン基やシナメート基を A 鎖に導入した ABA トリブロック共重合体を合成した（A 鎖は室温でガラス状態、B 鎖は熔融状態）。熱アニールにより最安定構造を形成させたバルク試料に対し室温で UV 光照射を施すと、A 鎖間での選択的・且つ十分な架橋が進行する。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により、光架橋の形成はマイクロ相分離構造にほぼ影響を与えないことを確認し、ドメイン光架橋がマイクロ相分離構造の熱耐性や高分子鎖ダイナミクスに与える影響を調査した。



Effects of domain photo cross-linking...

<Theme 1>
 on the thermal stability of nano-structure

<Theme 2>
 on the segmental dynamics

図 1: 本研究の目的。

2 実験

<テーマ①>: ドメイン光架橋がマイクロ相分離構造の熱耐性に与える影響について>

A 鎖に 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)、B 鎖に 2-ethylhexyl methacrylate (EHM) を有する ABA トリブロック共重合体を原子移動ラジカル重合 (ATRP) により合成した（詳細は割愛）。その後、酸クロリド反応により HEMA の水酸基部位に光架橋性官能基であるベンゾフェノンを導入した（図 2a）。得られたトリブロック共重合体の全体の数平均分子量 $M_{n,total}$ は 37 kDa で、分子量分布 D は 1.5、A 鎖体積分率 ϕ_A は

0.24 であった。溶媒キャスト法によりフィルムを調製し、ガラス転移温度以上で 24 時間熱アニール後、UV 照射を施すことで A 鎖ドメインを架橋した。上記フィルムに対して、SAXS 測定を、photon factory において BL-6A および 10C にて行った。昇温測定は、10 °C/min の温調速度で行い、目的温度にて 10 分間平衡時間をおいた。温調装置は Linkam 社製のものを用いた。

<テーマ②：ドメイン光架橋が網目鎖ダイナミクスに与える影響について>

A 鎖を HEMA、B 鎖を ethyl acrylate とした ABA トリブロック共重合体を ATRP により合成した。その後、HEMA の水酸基に対して酸クロリド反応を介してシンナメート基を導入した (図 2b)。得られたトリブロック共重合体の $M_{n,total}$ は 55 kDa で、 D は 1.3、 ϕ_A は 0.56 であった。上記と同様の手順で、熱アニール後、UV 照射により A 鎖ドメインを架橋した。

上記試料に対して、SAXS 測定を、photon factory において BL-10C にて行った。網目鎖のダイナミクスの調査のためには、一軸動的粘弾性測定を、温度分散測定モードで行った。温調速度は 3 °C/min、ひずみ 0.05%、周波数は 1、2、4、10、20Hz で行った。

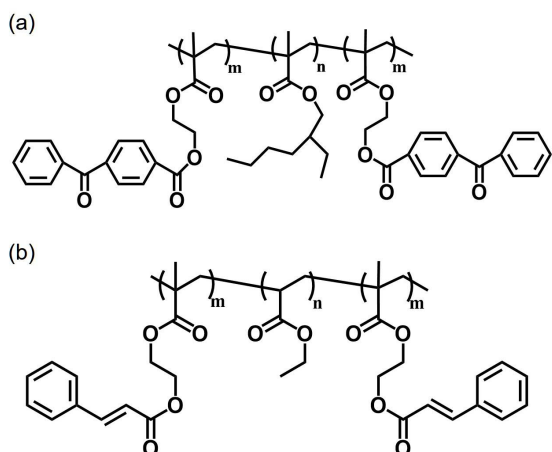


図 2：(a) テーマ 1 と (b) テーマ 2 で用いた光架橋性トリブロック共重合体の化学構造。

3 結果および考察

<テーマ①：ドメイン光架橋がマイクロ相分離構造の熱耐性に与える影響について>

バルクフィルムに UV 光を一定時間照射後、FT-IR 測定により光架橋の進行を確認した (図 3)。ベンゾフェノン基は UV 光を吸収し、水素ラジカルを引き抜くことで架橋が進行するため、架橋後にはケトン基から水酸基に変換される。UV 照射前にみられた 1660 cm^{-1} のケトンのピークが UV 光を 3 分間照射することで消失した。また、UV 照射後の試料を用いて膨潤試験を行った結果、試料は膨潤し、ゾル成分がみられなかった。これらの結果から、UV 光により光架橋が進行していることを確認できた。

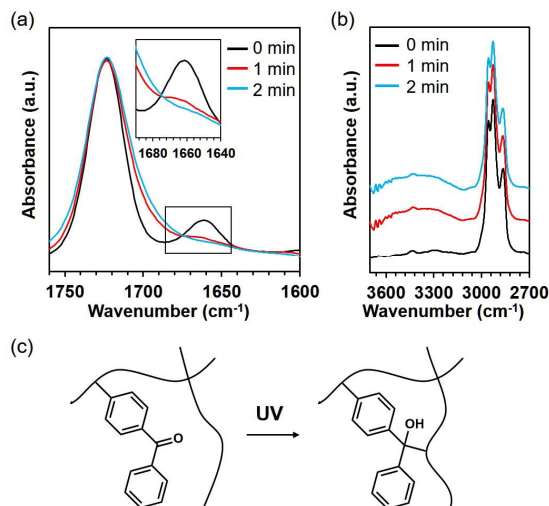


図 3：照射下による (a) 1600 - 1760 cm^{-1} と (b) 2700 - 3720 cm^{-1} での FT-IR スペクトルの変化。(a) の挿入図は、1640 cm^{-1} - 1690 cm^{-1} の拡大図。(c) ベンゾフェノン基の光架橋反応の概略。

光架橋前後のフィルムに対して、室温での SAXS プロファイルを図 4 に示した。散乱ピーク比から六方充填したシリンダー状のマイクロ相分離構造が形成されていることが示唆された。また、光架橋前後で散乱ピークに大きな変化はなく、ドメイン間距離 D (~ 31 nm) と 1 次ピークの半値幅 σ_1 (~ 0.029 nm^{-1}) もほぼ同じ値であった。この結果から、光架橋は A 鎖ドメイン内のみで進行しており、架橋前のマイクロ相分離構造を保持した状態で架橋を行うことに成功したといえる。

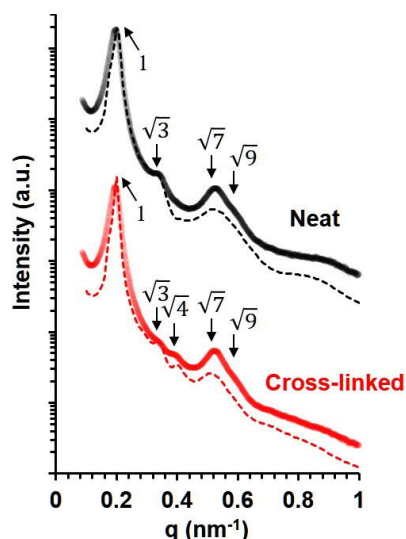


図 4：(上) neat 試料と (下) cross-linked 試料の室温での SAXS プロファイル。破線は paracrystalline distortion theory に基づいた Fitting カーブ。

続いて、昇温下で SAXS 測定を行い、マイクロ相分離構造の変化挙動を観察した。光架橋を施す前の試

料 (neat 試料) では、室温時にみられた高次ピークが 230 °C では消失し、1 次ピークがブロード化した (図 5a)。それに対し、光架橋を施した試料 (cross-linked 試料) では、230 °C でも高次ピークの消失は起こらず室温時とほぼ同じ散乱プロファイルであった (図 5b)。得られた散乱ピークから D 、 σ_1 をそれぞれ求め、温度に対してプロットした (図 5c)。neat 試料では、 D は 170 °C 以上から変化が生じ、220 °C で急激に変化した。 σ_1 も 220 °C で急激な増加がみられたため、マイクロ相分離構造が崩壊したと考えられる。一方で、cross-linked 試料では D 、 σ_1 ともに 220 °C 付近で急激な変化は起こらず、一定であった。この結果は、マイクロ相分離構造が崩壊せずに維持されていることを示している。以上のことから、A 鎖ドメイン内を架橋することで、マイクロ相分離構造の熱安定性が向上されることを見出した³。

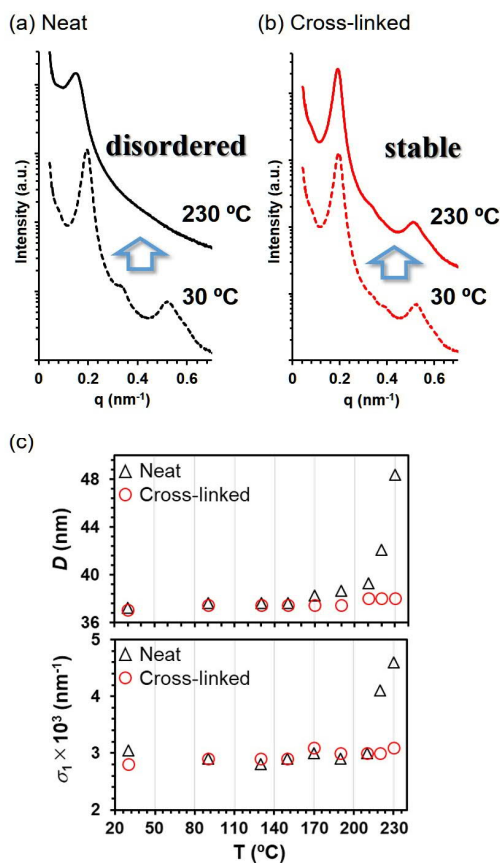


図 5 : (a) neat 試料と (b) cross-linked 試料に対する室温および 230 °C での SAXS プロファイル。(c) D および σ_1 値の温度依存性。

<テーマ② : ドメイン光架橋が網目鎖ダイナミクスに与える影響について>

シンナメート基の二量化反応を介した A 鎖光架橋の進行は、上述と同様に FT-IR 測定および膨潤試験により確認した (データは割愛)。光架橋前後の SAXS 測定結果を図 6 に示した。散乱ピーク比からどちらの試料もラメラ構造のマイクロ相分離構造が形

成されていることが示唆された。また、光架橋前後で散乱ピークに大きな変化はみられなかったため、光架橋は架橋前のマイクロ相分離構造を保持した状態で進行していることがわかった。続いて、それぞれの散乱ピークに対して二相ラメラモデルを用いてフィッティングを行った結果、A および B 鎖のラメラ厚 (d_A, d_B) は光架橋により約 3% 程縮小されていた。これは、A 鎖間での光架橋が両ドメインの密度をやや増加させたことを示している。また、A, B 両鎖のラメラ厚の標準偏差 (~1 nm) および、T. Hashimoto らの報告⁴に基づき導出したラメラ界面厚み (~1 nm) に関して、架橋前後で同じ値であったことから、マイクロ相分離構造の特性は架橋によりほぼ変化しなかったといえる。

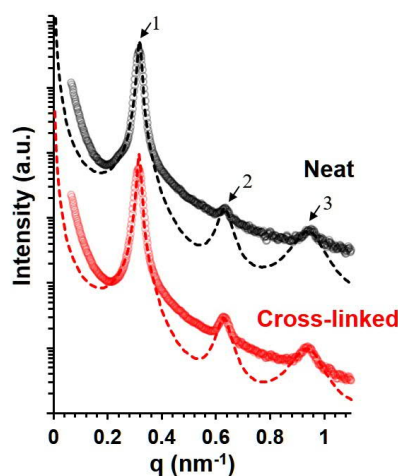


図 6 : (上) neat 試料と (下) cross-linked 試料の室温での SAXS プロファイル。破線は理想二相ラメラモデルに基づいた Fitting カーブ。

光架橋前後の粘弾性測定を行った結果を図 7a に示した。架橋前の試料においては、約 50 °C 付近で A 鎖のガラス転移により高分子鎖が流動し、貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' の急激な低下がみられた。一方で、架橋後の試料では流動性は示さず、約 80 °C 以上から E', E'' の緩やかな減少がみられた。これは、光架橋により A 鎖のセグメントの流動性が抑止されたためである。また、B 鎖セグメント運動に由来する α 緩和 ($T_{\alpha,B}$) に着目すると (図 7b)、光架橋後に α 緩和温度が低下していることがわかる (DSC の結果でも、光架橋後に B 鎖のガラス転移温度が低下することが確認できている)。この現象は以下のように考察できる。A 鎖が架橋により固定化されることで、A 鎖との繋ぎ目である B 鎖の両末端の拘束度は増加される。それにより生じたエントロピー摂動は T_g 以下まで冷却した後、ガラス状態に蓄えられる。その摂動が昇温過程でのガラス転移時に寄与した結果、 T_g は低下したと考えられる⁵。

図 7c には、様々な周波数を有する合成波を印可した際の粘弾性測定からそれぞれの周波数で得られた $T_{\alpha,B}$ の逆数に対して、周波数 f の自然対数を図 5b に

プロットした。その近似直線の傾きからアレニウスの式を用いて B 鎖セグメント運動の見かけの活性化エネルギーを求めた結果、neat 試料が 219 kJ/mol、cross-linked 試料では 309 kJ/mol であった。この A ドメインの架橋による B 鎖の α 緩和の活性化エネルギーの増加は、A 鎖が架橋により固定化されたことで、A 鎖との繋ぎ目である B 鎖の両末端のセグメントの運動性が低下したためであると考えられる⁶。

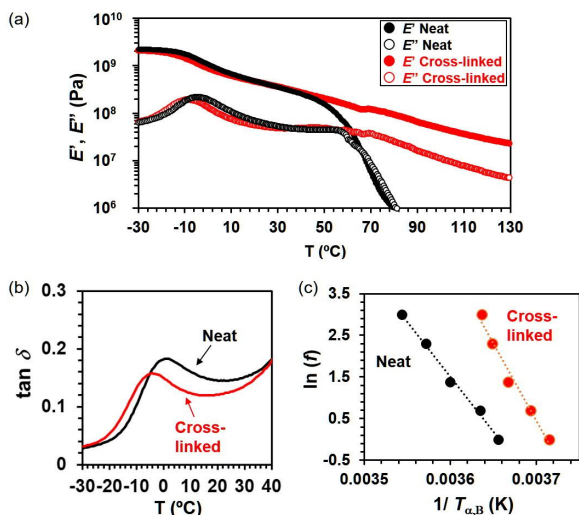


図7：(a) Neat 試料と cross-linked 試料の温度分散粘弾性スペクトル（周波数：1Hz）。 E' および E'' は貯蔵弾性率、損失弾性率を示す。(b) B 鎖由来の α 緩和温度の違い。(c) 各測定周波数と $T_{\alpha,B}$ のアレニウスプロット。

4 まとめ

本研究では、光架橋性官能基を含むガラス状 A 鎖と、熔融 B 鎖からなる ABA トリブロック共重合体を用い、A 鎖ドメインの光架橋が種々の物性に与える影響を調査した。これまでの報告例では、熱や架橋剤を加えることで A 鎖ドメイン架橋が施される例がほとんどであったが、これらの場合は架橋反応により元々のマイクロ相分離構造が維持されない。一方で、光架橋を用いた本実験系では、光架橋前後でマイクロ相分離構造の特性がほぼ完全に維持されることが確認でき、それにより A 鎖ドメイン架橋が、マイクロ相分離構造の熱耐性や鎖のセグメント運動に与える“intrinsic な”影響を抽出することが可能であった。今後は、微小変形・大変形下におけるドメインの変化・崩壊挙動について、A 鎖ドメインの光架橋が与える影響を詳細に調査していく予定である。

謝辞

SAXS 測定を行うにあたり、Photon Factory のチームスタッフの皆様には大変お世話になりました。

本研究を進めるにあたり、名古屋工業大学 山本勝弘先生に多大なご助言をいただきました。また、研究資金としては、公共財団法人 立松財団から支援を受けております。この場をお借りして御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] H. Hahn, A. K. Chakraborty, J. Das, J. A. Pople, N. P. Balsara, *Macromolecules* **38**, 1277-1285 (2005).
- [2] M. Hayashi, S. Matsushima, A. Noro, Y. Matsushita, *Macromolecules* **48**(2), 421-431 (2015)
- [3] I. Kawarazaki, M. Hayashi, K. Yamamoto, A. Takasu, *ChemistrySelect* **5**(9), 2842-2847 (2020).
- [4] T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules* **13**, 1237-1247 (1980).
- [5] S.C. Lee and B. G. Min, *Polymer* **40**, 5445-5448 (1999).
- [6] I. Kawarazaki, M. Hayashi, A. Takasu, *Polymer* **192**, 122343 (2020).

成果

1. 第 67 回高分子学会年次大会優秀ポスター賞、高分子学会、光架橋性 A 鎖を有する ABA トリブロック共重合体の調製と光架橋がモルホロジーに与える影響、河原崎勇, 林幹大, 高須昭則

* hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp