

中央橋架け鎖を架橋した高靱性ブロックコポリマーエラストマーの創製 Preparation of block copolymer-based elastomers with enhanced toughness by cross-linking the soft network strands

林 幹大, 河原崎 勇

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耐性や材料強度向上を目指した研究が盛んに行われている^[1,2]。

これまで、ガラス状 A 鎖間を化学結合および超分子結合（水素結合・配位結合など）を用いて架橋した分子設計の報告例は多々ある^[3,4]。これらの方法では、試料の熱耐性に大幅な向上は見られているものの、力学物性への影響は大きくは見られない。この理由は、ドメイン架橋を施したとしても、網目構造の欠陥（ループ鎖やダングリング鎖）の割合を減少させる効果が少ないためと推測される。

そこで本研究では、上記エラストマーの力学物性向上のため、B 鎖を局所的に架橋した新規高靱性エラストマーの開発を目指した（図 1）。ガラス-熔融-ガラスの ABA トリブロック共重合体に対し、光架橋性官能基を含む B' ランダムコポリマーを添加する。B と B' 鎖はほぼ同一のモノマー種とし、添加ポリマー B' を選択的に B 鎖マトリクスへ導入する。UV 照射を施すと、B 鎖網目間で局所的な架橋点が形成される。この場合、形成された局所架橋点は、ガラスドメイン間をつなぐ有効橋架け鎖の割合の向上と、変形下においてガラスドメインへの応力伝播を抑制する役割を果たす。この方法により、室温での靱性の向上と残留ひずみの低下を達成した^[5]。

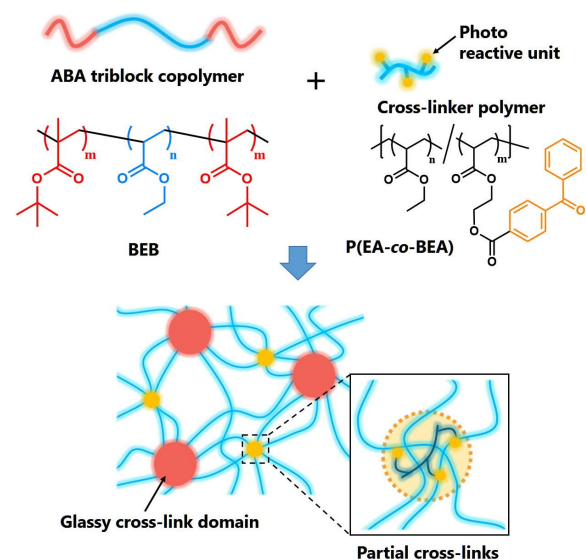


図 1. 本分子設計の概念図。

2 実験

2 段階の原子移動ラジカル重合(ATRP)により、ABA トリブロック共重合体である poly(*tert*-butyl methacrylate)-*block*-poly(ethyl acrylate)-*block*-poly(*tert*-butyl methacrylate)(BEB)を合成した。合計の分子量、分子量分布、A 鎖の体積分率は、22 kDa、1.22、0.24 であった。B' ランダムコポリマーとしては、ATRP により、ethyl acrylate を基礎骨格として側鎖に光架橋性基であるベンゾフェノンを含む poly(ethyl acrylate)-*co*-poly(2-benzophenoxylethyl methacrylate) (P(EA-*co*-BEA))を合成した。P(EA-*co*-BEA)の分子量は 3.0 kDa で、一本鎖当たり 3 点のベンゾフェノン基を含む。ベンゾフェノンは UV 光を吸収し、炭素上の水素ラジカルを引き抜くことで、架橋形成が可能である（図 1）。BEB と P(EA-*co*-BEA)を共にテトラ

ヒドロフランに溶解して、溶媒キャストによりバルクフィルムを作成した。熱アニール処理後、UV 光を照射することでマクロ架橋剤と BEB の B 鎖間で光架橋を施した。以降では、光架橋前後の試料を BEB-before、BEB-after と表記する。力学物性評価を、一軸引っ張り試験機 (AGS-500NX、SHIMADZU) を用いて行った。ナノスケールの構造情報は、photon factory において BL-15A2 にて行った。測定は室温において、非変形下および変形下で行った。変形は 0%-130% まで 10% 間隔で行った。

3 結果および考察

光架橋後では、ゾル成分を約 40% 含む架橋試料が得られた。この結果は、B 鎖すべてではなく、ある割合で局所架橋が進行したことを示す。多くのゾル成分を含む理由から、中央鎖のガラス転移温度 (T_g) は光架橋によりほぼ変化していなかった (約 10 °C)。続いて、P(EA-co-BEA) を 10wt% 添加した試料の光架橋前後の SAXS 測定データ (図 2) について記述する。BEB では、明確な散乱ピークが見られ、ミクロ相分離構造の形成が示唆された (長周期構造は形成されていない)。ブレンド後の試料 (BEB-before) では、ピークトップ位置が低 q 側へシフトしており、ドメイン間隔の増大が見られた。光架橋後においては (BEB-after)、さらなるピークトップ位置の変化は見られず、ミクロ構造は光架橋前後で変化していないことがわかった。

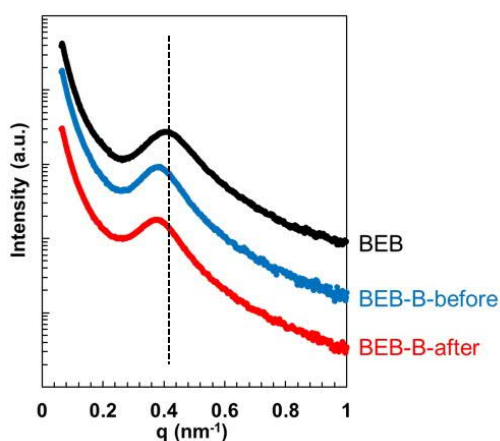


図 2. ブレンド試料および光架橋前後試料の散乱プロファイル。破線は BEB におけるピークトップ位置を示す。

図 3 には、室温での引っ張り試験により得られた応力-ひずみ曲線を示す。BEB-after では、BEB-before と比較し、ヤング率の増大が見られている。これは、局所架橋点の形成により、架橋密度が増大したためである。しかしながら、破断ひずみの減少はほぼ見られなかった。この理由は、BEB-after においてもゾル成分が多く残っており、ある程度応力分散が保持されたためと考えられる。

局所架橋点の形成は、エラストマー試料の残留ひずみにも大きな向上をもたらした。残留ひずみの評価は、引っ張りサイクル試験により行った。本試験では、変形・除荷を繰り返し、変形除荷後の試料長を変形前の試料長と比較する。ひずみは最大 150% とし、0% から 25% 間隔で変形を増大させた。以下の議論では、ひずみを ϵ_a 、残留ひずみを ϵ_r として、回復率 R を

$$R (\%) = \frac{\epsilon_a - \epsilon_r}{\epsilon_a} \times 100 \quad \text{として定義した。}$$

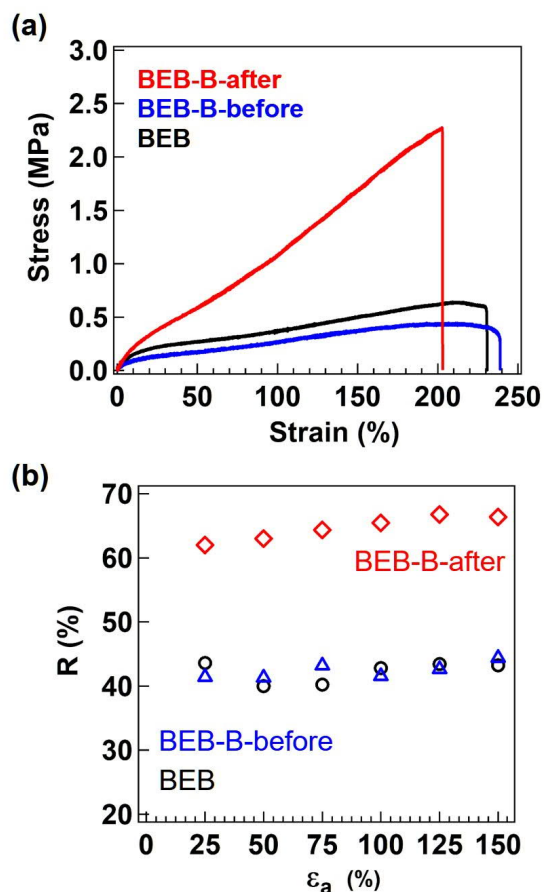


図 3 (a) 応力-ひずみ曲線。(b) 各ひずみにおける回復率 R のプロット。

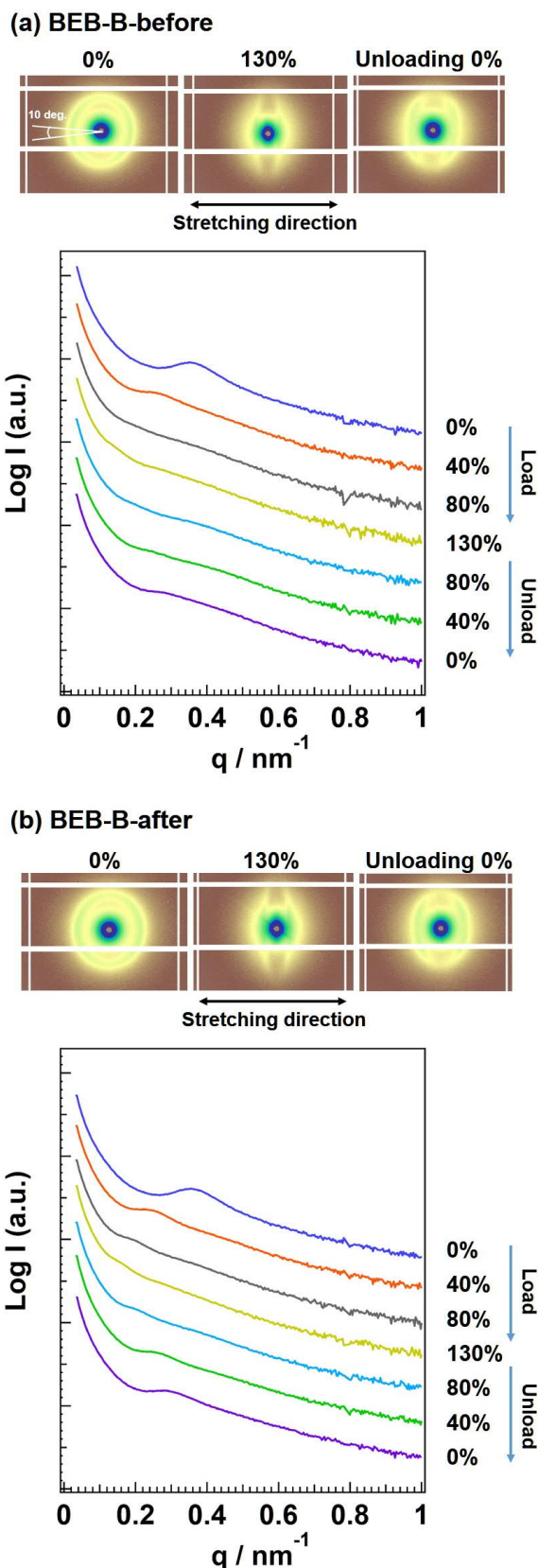


図 4. (a) BEB-before と (b) BEB-after に対する変形下での SAXS プロファイルの変化。

図 3b の回復率 R のプロットにおいて、BEB-after は、BEB および BEB-before と比較して、ひずみ量にかかわらず 20% 以上の R の増大が見られる。ブロックコポリマー型エラストマーの残留ひずみの主な理由は、ドメインからの鎖の引き抜きや、マイクロレベルの網目構造の変形が初期状態まで回復しないため、と考えられている。これを確認するため、変形下での SAXS 測定を行い、局所架橋形成の効果を調査した。

図 4 では BEB-before と BEB-after に対して、変形下 (load) と変形除去下 (unload) での散乱プロファイルを示す。両試料とも、変形下ではピークトップ位置が低 q 側へシフトしており、ドメイン間隔が増大していく挙動がわかる。変形除去下では、架橋前後の試料で違いが見られた。応力除去後 (unload, 0%) のプロファイルと比較すると、BEB-before では、ピークがブロードで強度も低い。これは、変形した網目構造の回復が小さいことを示す。一方で、BEB-after では、ピークが明確に見られており、網目構造がある程度回復していることが伺える。これらの結果から、橋架け鎖上の局所架橋の形成は、変形除去後のマイクロ構造の回復率を向上させることがわかり、これがマクロの残留ひずみの向上をもたらした理由であると考察した。

4 まとめ

本研究では、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からなるエラストマーに対し、光架橋性官能基を含むオリゴマーを添加し、材料靱性および残留ひずみの向上について記述した。引っ張り下での SAXS 測定では、ミクロの網目構造の回復性が、局所架橋の形成により向上していることがわかった。

謝辞

SAXS 測定を行うにあたり、Photon Factory のビームラインスタッフの皆様には大変お世話になりました。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] Watts, A.; Hillmyer, M. A. *Biomacromolecules* **2019**, **20 (7)**, 2598-2609.

[4] Hayashi, M.; Chen, L. *Polym. Chem.* 2020, **11** (10), 1713-1719

[5] I. Kawarazaki, M. Hayashi, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, **3** (3), 1271-1275.

成果

1. 2020 年度東海高分子研究会優秀口頭発表賞, 高分子学会東海支部, ABA トリブロック型エラストマーの局所的 B 鎖間光架橋による残留ひずみ低減, 河原崎勇, 高須昭則, 林幹大,
2. I. Kawarazaki, M. Hayashi, Enhancement of Mechanical Properties of ABA Triblock Copolymer-Based Elastomers by Incorporating Partial Cross-Links on the Soft Bridge Chains, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, **3** (3), 1271-1275.

* hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp