

親水・疎水モノマーのランダム共重合体が形成する秩序構造 Ordered Structure of Hydrophobic/Hydrophilic Random Copolymer

犬飼海洋, 山本勝宏

1 名古屋工業大学 大学院工学研究科

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Mihiro INUKAI, Katsuhiko YAMAMOTO

1 Nagoya Institute of Technology, Graduate School of Engineering, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

1 はじめに

近年高分子の高機能化を目的として、相分離を利用したナノスケールの秩序構造形成・制御の研究が多く行われている。しかし、相分離秩序構造形成は、合成の比較的煩雑なブロック共重合体を利用することが多く、重合できるモノマー群も限られることから実用化が容易ではない。一方、ランダム共重合体は、モノマーの選択多様性があり合成も容易であることから、例えば、側鎖に液晶性を持つものを導入することによって 10nm 以下のスケールで秩序構造が形成することが知られている。本研究では、液晶性側鎖などの単独で秩序構造形成能を持たない、親水・疎水モノマーからなる両親媒性ランダム共重合体を用いることによって、10nm 以下のスケールを持つ秩序構造を形成させることに成功した。親水成分には、高い親水性を持ったモノマーを使用し、疎水成分には、かさ高い側鎖を持ったモノマーを使用した。両親媒性ランダム共重合体が形成する構造は、小角 X 線散乱法(SAXS)より評価した。観測された秩序構造は水環境下のみで形成すること、小角散乱、小角中性子散乱、中性子反射率測定から明らかにしてきた。本稿では、この秩序構造が水以外の有機溶媒中では形成しないことを確認し、秩序構造の有無の違いによる試料の力学物性についても評価した。

2 実験

親水成分として高い親水性を持つ N-methylmethylenepyrrolidinone (NMMP)、疎水成分としてかさ高い側鎖を持つ Tris(trimethylsiloxy)-3-methacryloxy propylsilane (MPTS)を用いて、フリーラジカル重合によって両親媒性ランダム共重合体を合成した(Figure 1)。また、化学架橋構造を持たせる目的で架橋反応部位を有するモノマーを主鎖繰り返し単位に対して 1mol%を導入したランダム共重合体とした。溶媒キャスト法によって SAXS 用のフィルム

を作製した。作成した試料を水およびヘキサンに含浸させたのち UV 照射によって架橋反応をさせた。作製した試料構造解析を行った。SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の BL15A2 に行った。

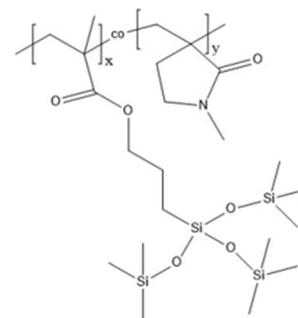


Figure 1. Chemical structure of poly(NMMP-co-MPTS)

3 結果と考察

Figure 2 に架橋反応前の両親媒性ランダム共重合体の SAXS 測定結果を示した。乾燥状態、含水状態およびヘキサン中での結果を比較すると、乾燥状態にはないピークが含水状態で出現していることがわかる。また、ピーク比が 1:2 の関係にあることから、ラメラ構造が形成したことが示唆される。一

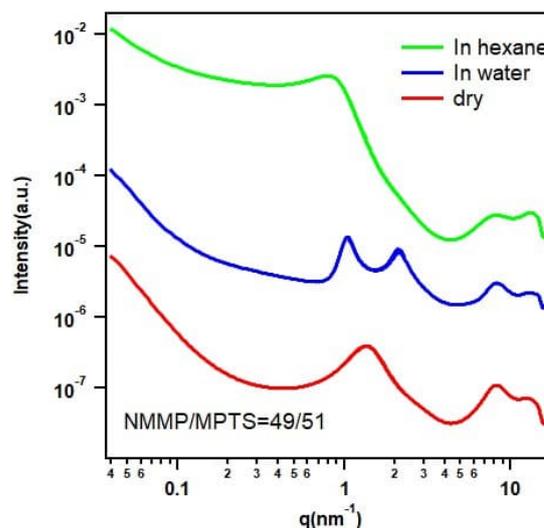


Figure 2. SAXS profiles of poly(NMMP-co-MPTS) films in dry and wet states.

方、ヘキサン中ではブロードなピークが小角側へシフトし、含水中で得られたシャープなピークの生成は観測されなかった。溶媒の違いで形成される構造が異なることが確認できた。

続いて、架橋反応を行った親水-疎水性ランダム共重合体の SAXS 測定結果を Figure 3 に示す。まず、未架橋の試料の結果を見てみると (黒線)、Figure 2 と同様に秩序構造形成が確認でき、架橋可能な部位を導入しても構造形成に影響はないことを確認した。架橋を行った試料においても、周期 6nm の秩序構造が形成していることがわかる。次に、架橋後の試料の結果を見ると、水中で架橋した試料では同様に秩序構造の形成が認められた。一方、ヘキサン中で架橋した試料においては、秩序構造の形成がわずかに認められたが、かなり形成は抑制されている。これは、架橋反応を行っている際に、水中では秩序構造を保持した状態であるが、ヘキサン中では構造を保持できていない状態であった結果を反映している。ヘキサン中では 3 次元的に架橋形成が進み水に浸漬しても秩序構造の形成がほぼ抑制されたと考えられる。

また、架橋前後の結果を比較すると、架橋後の試料においては、 0.2nm^{-1} 付近に架橋構造が形成されたことによる副次的な不均一構造に由来すると考えられるピークも観測された。

この架橋反応で形成された 3 次元網目構造はいわゆる化学架橋であり含水状態としてのハイドロゲルとなる。一方、秩序構造部位は水中でのファンデル

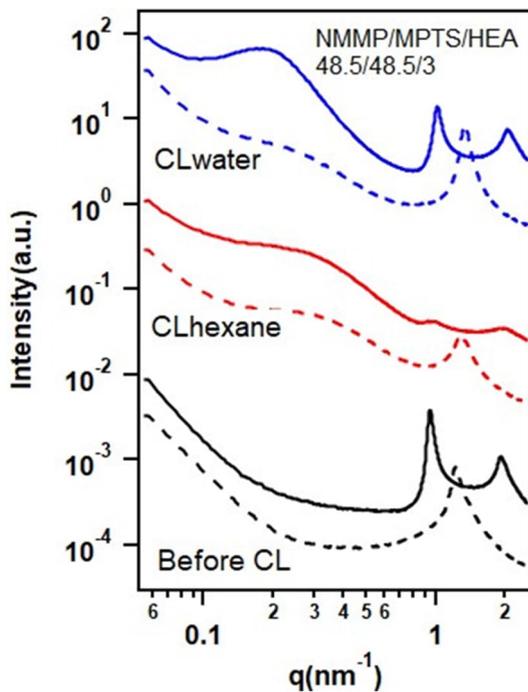


Figure 3. SAXS profiles of poly(NMMP-co-MPTS) films in dry (broken) and wet (solid lines) states before (black) and after crosslinking reaction in water (blue) and hexane (red).

ワールス力による凝集であるため、いわゆるブチル架橋点となっていることが予想される。

次のこれらの架橋状態の異なる試料 (ハイドロゲル) を用いて、一軸伸長試験を行い応力-ひずみ曲線を得た。その結果を Figure 4 に示す。まず、架橋前後の違いとして、架橋後の試料においては、初期応力の上昇、引張試験後期に架橋効果による応力の立ち上がりが認められた。続いて、水中で架橋した試料とヘキサン中で架橋した試料の引張試験結果を比較すると、水中で架橋した試料の方が高い最大応力、最大ひずみを示す傾向がみられた。水中で架橋した試料は、ヘキサン中で架橋した試料と比較しておよそ 2 倍近い破断エネルギーを示すことが認められた。以上の結果から、秩序構造の形成によって最大応力、最大ひずみが増大し、構造形成が力学物性に影響を与えていることが示唆される結果となった。

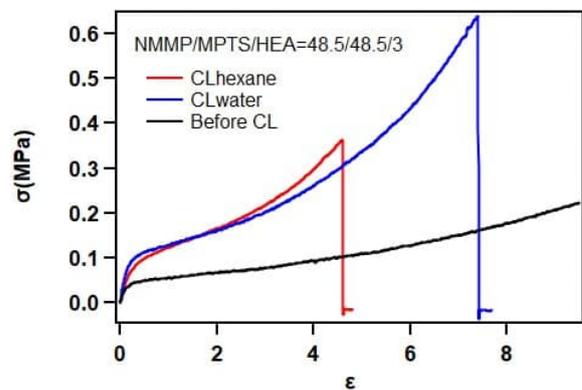


Figure 4. Tensile testing result of poly(NMMP-co-MPTS) before and after crosslinking.

yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp