

X線散乱法による多環状高分子および多環状高分子/線状高分子混合系の  
構造解析Structural Analysis of Multicyclic Polymer and Multicyclic Polymer/Linear Polymer  
Blend System by X-ray Scattering磯野拓也<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究院応用化学部門  
〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目  
Takuya ISONO<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University  
N13W8, Kita-Ku, Sapporo 060-8628, Japan

## 1 はじめに

ロタキサン構造を架橋点として導入したネットワークポリマーは、架橋点が自由に移動できるため応力の効率的な分散を可能にし、超弾性などの興味深い物性を発現する。こうしたロタキサン架橋の導入による高分子材料の強靱化は実用化に向けて近年広く検討が進められている。しかし、ロタキサン形成の原理上、既存のロタキサン架橋では「シクロデキストリン (CD) + ポリエチレングリコール (PEG)」のような強い分子間相互作用の働く環状/線状成分の組み合わせに限定される。そのため、特定の組み合わせに限定されないロタキサン架橋構築法の確立に興味をもたれる。こうした背景から、我々は分子間相互作用を必要とせずにロタキサン架橋を構築する新規方法論として、環状高分子と線状高分子の混合系に着目した。同種ポリマーの環状鎖と線状鎖を混合すると、線状鎖が環状鎖を貫通し「擬ロタキサン」を形成することがレオロジー測定やシミュレーションによって明らかにされている[1]。また、我々の最近の研究において、実験およびシミュレーションから複数の環状ユニットから構成される多環状高分子が単環状高分子よりも効率的にロタキサンを構築できることを見出している[2]。この特異な性質は、引力的な相互作用を必要とせずにロタキサン架橋を可能にするものであり、ゴム・エラストマーの強靱化などに応用できるものと期待される。

最近、我々はポリスチレン (PS) からなる多環状高分子を熱可塑性エラストマー (polystyrene-*b*-poly(ethylene-co-propylene)-*b*-polystyrene; SEPS) に添加することで材料の破断伸びが向上する興味深い結果を得た。その原因の一端を探るべく、本研究では小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により多環状 PS 混合による SEPS のミクロ相分離構造変化を検討した。

## 2 実験

SEPS (A または B; 0.80 g) と多環状 PS (4c-PS<sub>12k</sub>;  $M_{n,MALS} = 54,400 \text{ g mol}^{-1}$ ; average number of cyclic unit =

4.4;  $M_{n,NMR}$  of cyclic unit =  $12,300 \text{ g mol}^{-1}$ ; 40 mg) をキシレン (25 mL) に溶解させ、直径 10.5 cm のテフロンシャーレに静かに流し込んだ。圧縮空気気流下、40 °C で 24 時間溶媒を留去した後、50 °C で 24 時間真空乾燥することで目的の SEPS ブレンドフィルムを得た。その後、減圧下 120 °C で、3 日間熱アニーリング処理を施し、SAXS 測定に用いた。また、比較用サンプルとして上記と同様の方法を用いて SEPS (0.80 g) のみをキシレン (25 mL) に溶解させて調製した SEPS フィルムならびに、SEPS (0.80 g) に加えて直鎖状 (*l*-PS;  $M_{n,MALS} = 54,800 \text{ g mol}^{-1}$ ) (40 mg)、グラフト PS (*g*-PS;  $M_{n,MALS} = 55,000 \text{ g mol}^{-1}$ ; average number of side chain = 8.3;  $M_{n,NMR}$  of side chain =  $6,100 \text{ g mol}^{-1}$ ) (40 mg) および単環状 PS (*1c*-PS<sub>12k</sub>;  $M_{n,MALS} = 11,500 \text{ g mol}^{-1}$ ) (40 mg) をそれぞれキシレン (25 mL) に溶解させて調製した SEPS ブレンドフィルムを得た。

SAXS 測定は BL-6A または 10C にて、広角散乱 (WAXS) 用検出器込みでカメラ長 1.5 m または 2.5 m のセットアップにて行った。測定試料はサンプルホルダーにテープにより固定した。露光時間は 60 sec とした。SAnGler によって 2 次元散乱プロファイルを円環平均することで 1 次元プロファイルを得た。散乱ベクトル  $q$  はベヘン酸銀の回折ピークをもとに校正した。

## 3 結果および考察

異なるトポロジーを有するポリスチレン (図 1) が添加された SEPS フィルムに熱アニーリングを施し、SAXS 測定を行った。いずれの場合でもポリスチレン添加量は SEPS に対して 5 wt% とした。また、本研究では分子量およびスチレン含有量が異なる 2 種類の SEPS を用意した (SEPS A:  $M_{n,SEC} = 56,200 \text{ g mol}^{-1}$ ; PS content = 18wt%; SEPS B:  $M_{n,SEC} = 213,000 \text{ g mol}^{-1}$ ; PS content = 20wt%)。

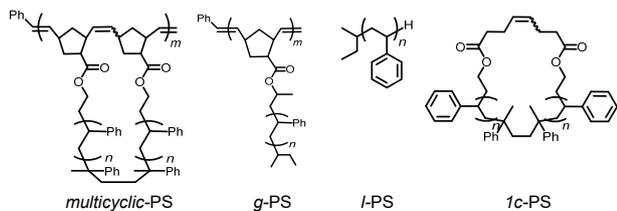


図 1 : トポロジーの異なる各種 PS の分子構造

SEPS A および SEPS に  $mc$ -PS<sub>12k</sub> をブレンドしたサンプルに対して SAXS 測定を行った結果を図 2 に示す。いずれの SAXS プロファイルも 1 次散乱ピーク ( $q^*$ ) とその  $\sqrt{3}$  倍の位置に散乱ピークを与えたことからヘキサゴナルシリンダー (HEX) 状のマイクロ相分離構造を形成していることが明らかになった。 $q^*$  のピーク位置から計算されたシリンダー間距離 ( $d_{c-c} = (2\pi/q^*)(4/3)^{1/2}$ ) を比較すると、 $4c$ -PS<sub>12k</sub> が添加された SEPS の  $d_{c-c}$  は 29.9 nm となり、SEPS 単体の  $d_{c-c}$  (30.5 nm) と同等の値であることが判明した。このことより、 $4c$ -PS<sub>12k</sub> は SEPS の PS ドメインに取り込まれず、マクロに相分離していることが判明した。これは、フィルム調製に使用した  $4c$ -PS の分子量が SEPS の PS 分子量よりも明らかに大きかったことに起因する。

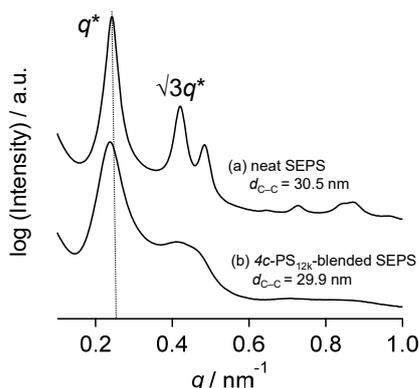


図 2 : (a) SEPS A と (b)  $4c$ -PS<sub>12k</sub> を 5wt% 添加したブレンドの SAXS プロファイル。

続いて、より分子量の大きい SEPS B に対して様々なトポロジーを有する PS を 5wt% 添加し、SAXS 測定を行った。その結果、いずれの SAXS プロファイルも  $q^*$  とその  $\sqrt{3}$  倍の位置に散乱ピークを与えたことから HEX 状のマイクロ相分離構造を形成していることが明らかになった (図 3)。 $q^*$  のピーク位置から計算された  $d_{c-c}$  を比較すると、各 PS が添加された SEPS の  $d_{c-c}$  は 52.6–56.1 nm となり、SEPS B 単体よりも 6–10 nm 程度増加した。これらの結果より、各ポリスチレンは SEPS のポリスチレンドメインに取り込まれていることが強く示唆された。一方で、添加する PS のトポロジーによって  $d_{c-c}$  が異なることも明らかになった。例えば、 $4c$ -PS<sub>12k</sub> と同等の分子量を有する  $l$ -PS を添加した場合を比較すると、 $4c$ -PS<sub>12k</sub> 添加のほうが  $d_{c-c}$  の増加分は明らかに大

きい。また、環状ユニットサイズが同等となる  $1c$ -PS<sub>12k</sub> と  $4c$ -PS<sub>12k</sub> で比較しても、 $4c$ -PS<sub>12k</sub> 添加の  $d_{c-c}$  増加分は明らかに大きい。そのため、分子量以外のパラメータ、すなわち高分子鎖のトポロジーの関与が考えられる。

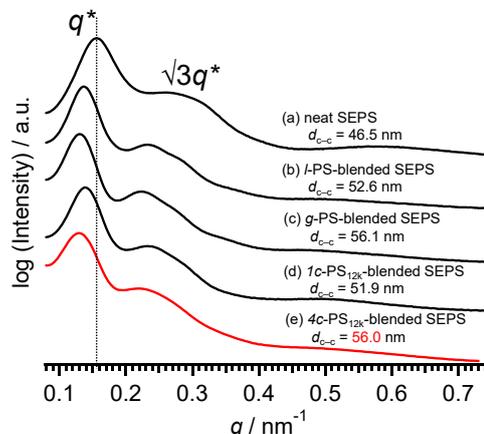


図 3 : (a) SEPS B、(b)  $l$ -PS、(c)  $g$ -PS、(d)  $1c$ -PS<sub>12k</sub>、(e)  $4c$ -PS<sub>12k</sub> を 5wt% 添加したブレンドの SAXS プロファイル。

#### 4 まとめ

添加する PS のトポロジーによって SEPS ブレンドのマイクロ相分離挙動が異なってくるようになった。今後、SAXS のパラクリスタル解析とともに透過型電子顕微鏡観察を組み合わせながら、環状混合熱可塑性エラストマーの構造解析を進めたい。

#### 参考文献

- [1] M. Kapnistos, et al. *Nat. Mater.* 7, 997 (2008); V. G. Tsalikiis, et al. *ACS Macro Lett.* 3, 763 (2014) など。
- [2] K. Hagita, et al. *Polymer* 245, 124683 (2022); M. Ebe, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 62, e202304493 (2023) など。

\*isono.t@eng.hokudai.ac.jp