



AichiSR

光架橋性官能基を A 鎖に含む ABA 型共重合体における光架橋のモルフォロジーへの影響

林 幹大 河原崎 勇

名古屋工業大学大学院 生命応用化学専攻

キーワード：トリブロック共重合体, 光架橋, 小角 X 線散乱

1. 背景と研究目的

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。申請者は最近、上記物性の向上を目指し、光架橋性官能基を A 鎖に導入した ABA トリブロック共重合体の高効率な合成法を確立した（A 鎖は室温でガラス状態、B 鎖は熔融状態）。UV 光架橋を施すと、A 鎖間での選択的・且つ十分な架橋が進行し、熱・力学物性の向上が期待できる。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。それゆえ、架橋前後のマイクロ相分離構造への影響がほとんどないと考えられるため、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”を抽出することが可能になる。本課題では「光架橋反応がマイクロ相分離構造に影響がないこと」を小角 X 線散乱測定（SAXS）により追究した。

2. 実験内容

光架橋性官能基を A 鎖に含む ABA トリブロック共重合体型エラストマーの合成は 2 段階の原子移動ラジカル重合（ATRP）とエステル化反応により行った（総分子量~28 kDa, A 鎖体積分率~0.57）。具体的には、B 鎖に poly(ethylacrylate)、A 鎖に cinnamate 基を含むトリブロック共重合体を合成した（Fig. 1a）。溶媒キャスト法によりフィルム試料を調製し、アニール処理後に UV 光（波長 365nm）を室温で照射し架橋反応を施した。なお、架橋反応の進行はフーリエ変換赤外分光測定（FTIR）と膨潤試験によって確認している。小角 X 線散乱測定は、愛知シンクロトロン BL8S3 にて、室温で行った。X 線照射時間は 3min とした。

3. 結果および考察

光架橋前後の SAXS 測定結果を Fig. 1b 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。二相ラメラモデルに基づいて fitting 解析を行った結果、A 相と B 相のドメイン厚みおよびその標準偏差は光架橋前後で変化しないことがわかった。この結果から、「光架橋反応の進行はマイクロ相分離構造に全く影響を与えない」と結論づけられた。現在は、ドメイン内での光架橋がマイクロ相分離構造の熱安定性と引張り下での構造変化に与える影響を詳細に調査している。

4. 参考文献

- 例えば Hayashi, M. et al. *Macromolecules*. **2015**, *48*, 421. Hahn, H. et al. *Macromolecules*. **2005**, *38*, 1277.

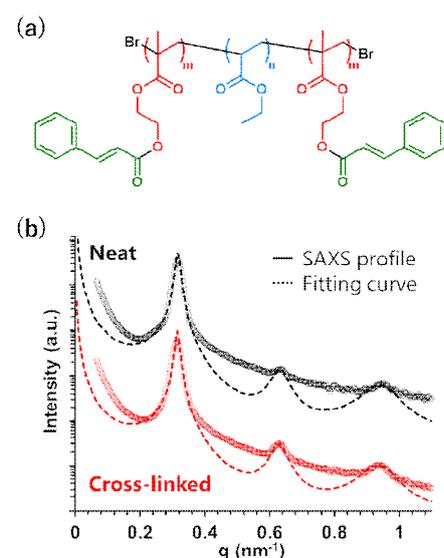


Figure 1. Chemical structure of component triblock copolymer. (b) SAXS profiles for neat and cross-linked films.