



光架橋性 ABA 型共重合体エラストマーの A 鎖間架橋が 溶融 B 鎖セグメント運動に与える影響

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, エラストマー, 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 鎖と溶融状態の 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。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¹⁾。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する。これまで、光架橋がもたらすマイクロ相分離構造の熱耐性向上について報告してきた²⁾。現在は、光架橋とエラストマーの分子鎖運動性の相関を詳細に解明することを目的としている。その中で、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) により調査した。

2. 実験内容

溶融 B 鎖に ethyl acrylate (EA)、ガラス状 A 鎖に光架橋性反応基である Cinnamate を有する ABA トリブロック共重合体 (CEC-X) を 2 段階の ATRP とエステル化反応を用いて合成した (Fig. 1a)。B 鎖の分子量は固定し ($M_{n,B} = 23$ kDa)、A 鎖の分子量が異なる 2 種類の試料を調製した ($M_{n,A} = 10$ kDa, 16 kDa)。CEC-X の X は A 鎖の体積分率を表しており、それらの試料は 0.45 と 0.56 であった。その後、溶媒キャスト、真空乾燥によりバルクフィルムを作成した。110 °C で 1 日間アニール処理した後に UV 光を両面に対してそれぞれ 30 分間照射することで光架橋を施した。光架橋の進行は、FT-IR 測定、膨潤試験により確認した。SAXS 測定は、あいちシンクロトロン BL8S3 にて、室温で行った (X 線照射時間：3 分)。

3. 結果および考察

光架橋前後の SAXS プロファイルを図 1b に示した。散乱ピーク比からどちらの試料でもラメラ構造の形成が示唆された。二相ラメラモデルのフィッティングにより、AB ブロックのラメラ厚と広角側の散乱プロファイルの傾きから両ブロック界面の混合相の厚さをそれぞれ求めた。両試料において、それらの値は架橋前後でほぼ同じであり (データは割愛)、架橋前後で相分離構造の詳細が全く変化していないことが確認できた。この実験事実は、光架橋とエラストマーの分子鎖運動性の”純粋な関係”を調査する上で、非常に重要である。今後は、動的粘弾性測定を行い、上記相関を解明していく。

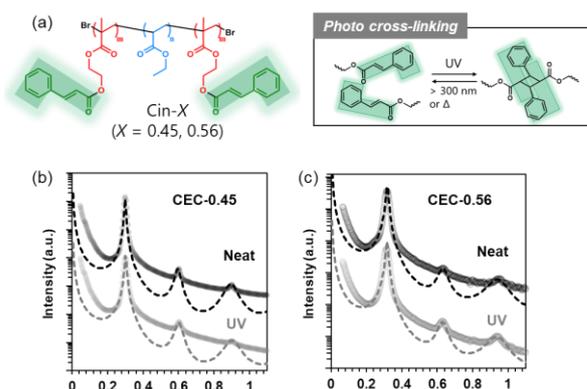


Figure 1. (a) Chemical structure of component triblock copolymer. SAXS profiles of neat and cross-linked films for CEC-0.45 and CEC-0.56.

4. 参考文献

1. I. Kawarazaki, M. Hayashi, K. Yamamoto, A. Takasu, *ChemistrySelect*, 5 (9), 2842 - 2847, 2020.
2. I. Kawarazaki, M. Hayashi, A. Takasu, *Polymer*, 192, 122343, 2020.