



中央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開発

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]。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す（図 1a）。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。本実験課題では、B'ランダムコポリマー添加によるモルフォロジーへの影響および、光架橋前後のモルフォロジー変化を調査した。

2. 実験内容

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。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-benzophenoxyethyl methacrylate)(P(EA-co-BEA))を合成した。ベンゾフェノンは UV 光を吸収することで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。BEB と P(EA-co-BEA)を共に溶解して、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。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

以下では、P(EA-co-BEA)を 5wt%, 10wt%, 20wt% 添加した試料の光架橋前後の SAXS 測定データ（図 1b）について記述する。10 wt% 添加した試料では 1 次ピークより小角側 ($q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近) に小さな散乱ピークが観測された。これは、ベンゾフェノン同士が凝集した散乱だと考えられる。5 wt% 添加した試料においてはマクロ架橋剤の量が少ないため、ベンゾフェノンの凝集散乱ピークはみられなかった。20 wt% 添加した試料ではマクロ架橋剤の凝集が大きくなり、1 次ピークと同じ q の位置に出現したと考えられる。

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.

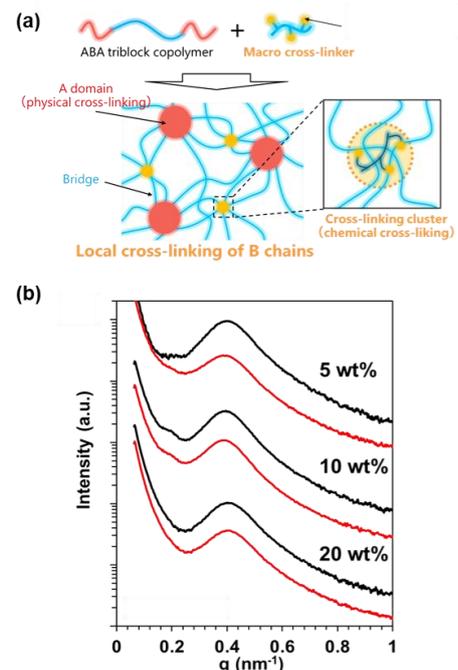


Figure 1. (a) Schematic of molecular design and (b) SAXS profiles of neat and cross-linked films. Red and black curve represent the profile before and after UV irradiation, respectively.