

# 両末端重合基を有するテレケリック高分子とビニルモノマーによるラジカル共重合反応により誘起される相分離共ネットワーク構造

Phase-Separated Conetwork Structure Induced by a Radical Copolymerization of telechelic ( $\alpha,\omega$ -diacrylate) polymer and vinyl monomer

山本 勝宏<sup>1)</sup> 深谷 周平<sup>1)</sup> 小鹿 弘貴<sup>1)</sup> 伊藤 恵利<sup>1)</sup> Zhao Yue<sup>2)</sup> 小泉 智<sup>2)</sup>

Katsuhiko YAMAMOTO, Shuhei FUKAYA, Hiroki OJIKA, Eri ITO, Yue Zhao, Satoshi Koizumi

<sup>1)</sup>名古屋工業大学 <sup>2)</sup>原子力機構

## (概要)

両末端ラジカル重合反応性基を有するポリジメチルシロキサン (PDMS-DA) と重水素化スチレン dST のラジカル共重合により形成するナノ相分離構造の形成過程のその場観察を行った。反応初期段階にはわずかに生成した重水素化ポリスチレン (PdST) が PDMS-DA と相分離を起こし、ランダム二相系の構造をまず形成し、その後重合の進行と共に共重合体の生成量が増すことにより相分離構造は周期的な共連続相へと変化した。この周期性共連続構造は用いる PDMS-DA の分子量と共重合体中の dST の平均連鎖長により決定され、重合方法による違いが無いことがわかった。

キーワード : テレケリック高分子、重水素化スチレン、ラジカル共重合、中性子散乱

(1行あける)

## 1. 目的

反応誘起で形成される相分離構造は、高分子-高分子系のポリマーブレンドでは成し遂げられない組み合わせ合においても、メソスコピックスケール相分離構造を形成させうる手法となる。これらの材料は、熱可塑性エラストマーなどの必需品のみならず、様々な新規材料として期待されている。両親媒性の相分離構造は、両成分の特性を活かし、生体適合材料、ドラッグデリバリー、光学材料の応用が考えられている材料となる。しかし、材料内部に形成される相分離構造とその生成機構は未解明な部分が多い。これらが明確になることは材料開発において大変重要なこととなる。学術的には、モノマー反応性比に差がないラジカル共重合反応系でもナノ相分離構造を形成する系となり構造形成過程観察を通してそのメカニズム解明は非常に重要なものとなる。本申請研究では、二種類のモノマーによるラジカル共重合反応を通して高分子 (ソフトマター) が生成する過程において、同時に相分離が誘起される系に注目する。ある重合条件でメソスコピック構造が出現する系として、低分子量の重合性モノマー (M) と二官能性のテレケリック高分子 (TP) を取り扱う。この系では、共重合反応に伴い相分離とゲル化が進行する。モノマーM と TP は反応前および直後において、両者は均一に相溶している状態であり、重合過程で、モノマーM の重合度増大に伴い TP との偏斥力が大きくなる。初期の状態では、反応がそれほど進行していないときには生成物はモノマー中に溶けた状態である。反応率が高くなると、必然的に生成高分子濃度が高くなる。これにより相分離が誘起される。しかし、系はゲル化や高分子のガラス化により巨視的な相分離を起こすことが出来ず、内部にメソスコピックなスケールの構造を有する透明な重合体となる。これまでの小角 X 線散乱法による重合反応過程での構造形成のその場観察に加えて、中性子散乱法による完全に非破壊条件でのその場観察による、構造形成メカニズムの解明を目的とする。構造形成には、反応機構、反応性、高分子の運動性、相分離とガラス化、相分離とゲル化、温度、時間といった様々な因子が関わっており、構造形成過程のリアルタイム観察を行うことが必要である。

## 2. 方法

重水素化スチレン (dST) と軽水素化合物のポリジメチルシロキサンジアクリレート (PDMS-DA) のラジカル共重合過程のその場観察を行った。dST と PDMA-DA を重量比で 40:60 で混合し、リビング重合開始剤を少量加えた混合溶液を調整した。混合溶液を石英の窓材を持つ銅セルにつめ、反応温度を 120°C とした。反応開始から小角中性子散乱 (SANS) 法より構造形成過程のその場観察を行った。そのほか別途、反応機構を通常の熱重合機構 (Conventional Method) で調整した試

料も準備し、最終構造を SANS 法により確認した。

### 3. 研究成果

リビング重合系、Conventional Method 系ともに観測される最終構造に大きな相違が無いことがわかった。つまり構造形成には高分子鎖一本が瞬時に成長する場合と、時間のオーダーで成長する場合で大きな相違が無い。最終構造は共連続な二相構造がある程度の周期性をもった構造であることがわかった。周期の大きさは PDMS-DA の分子量と共重合体中の dST の平均連鎖数で決まる傾向にある。重合中では、反応系内に未反応 dST、未反応 PDMS-DA、dST と PDMA-DA の共重合体、重水素化ポリスチレン PdS) の存在が考えられる。その中でも、初期の状態 (反応率が 10% 程度) では、共重合していない PdST が PDMS-DA と相分離を起こし始める。このときランダムな二相系相分離で記述できる散乱プロファイルが得られ、重合進行と共に、その相分離構造の秩序性が高くなることがわかった。研究成果は第 59 回高分子討論会にて発表した (5 参照)。

### 4. 結論・考察

Conventional 重合法では反応の速度と相分離速度の競争が構造形成に影響を及ぼすと考えられる。リビング重合法の適用で、反応速度を著しく低下させることで、反応速度より相分離過程を優先させること、その構造に与える影響をみることを試みた。しかし得られた最終構造に相違は、予想したほど無く、反応生成物の一次構造そのものが相分離構造形成に影響を与えているように考えられる。つまり反応中に形成する、dST と PDMS-DA の共重合体 (組成、PDMS-DA の分子量、dST の平均連鎖数) によってきまることがわかった。これらの因子は、原料の仕込みによって決まるものである。しかし、反応過程の特に初期段階 (反応率 10% 程度) までの観察において、最終構造に見られるナノメートルオーダーの周期性を有する共連続構造 (散乱ピークを観察) を形成する前段階の構造についての知見を得ることができた。周期性構造による散乱はマイクロエマルジョン構造に用いられる Teubner-Stray モデルの散乱関数で記述できる。今回の用いた系も同じような系と見なすことができる。

散乱ピークが観測されるまでの反応初期段階において Debye-Bueche 型の散乱プロファイルが得られ、時間と共に散乱強度が増大する。まず dST の重合による PdST が系内に生成すると系内にランダム二相系相分離 (重水素化化合物と軽水素化化合物の二相) 状態をとる。その後、重合が進行するに伴い系内では、PdST の分子量増加、ランダム共重合体の生成量が増加する。PdST の分子量増は PDMS-DA との間の偏斥力を増加させ、より相分離の発展に寄与する。しかし、dST と PDMS-DA の共重合体は二相間の界面活性剤の役割を果たす効果をもち、相分離構造を安定化させる効果も増えると考えている。散乱ピークが観察された後、重合がそれ以上進行しても散乱ピーク位置は変わらず、散乱強度のみ (濃度揺らぎのみが増大) が増大する。つまり系は架橋構造をとること、PdST 相がガラス化することにより、相分離構造が粗大化をすることを阻害していると考えられる。

このように、反応初期過程において構造形成に関わる新たな重要な情報を得られた。

### 5. 引用 (参照) 文献等

“重合性テレケリック高分子/モノマー系のラジカル共重合により誘起される相分離構造” 第 59 回高分子討論会 Sep 15-17, 2010, 北海道大学, Japan, 深谷 周平, 山本 勝宏, 伊藤 恵利