

# セルロース複合可逆性架橋型超分子材料の中性子散乱による 独立ネットワーク構造の評価

山岡賢司<sup>1,2</sup>・以倉峻平<sup>1,2</sup>・小西隆士<sup>4</sup>・松葉豪<sup>5</sup>・高島義徳<sup>1,2,3</sup>

Kenji YAMAOKA<sup>1,2</sup>・Ryohei IKURA<sup>1,2</sup>・Yoshinori Takashima<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> 阪大院理, <sup>2</sup> 阪大 FRC, <sup>3</sup> 阪大 OTRI, <sup>4</sup> 京大人間環境, <sup>5</sup> 山形大院有機材料

## (概要)

環状分子の空孔に高分子主鎖が貫通した可動性架橋を有する高分子を編込むことで、強度・延伸性に優れた強靱な高分子ブレンドを作製した。小角 X 線散乱(SAXS)測定から延伸過程における相分離構造の多段階の変形が応力集中を緩和し、力学物性が向上することが明らかとなった<sup>1</sup>。本研究では、延伸過程における相分離構造の多段階変化をより詳細に理解するため、重水素ラベル法と延伸過程におけるその場小角中性子反射率法によって、可動性架橋ネットワークを有する高分子ブレンド系の延伸過程における相分離構造変化を追跡した。

**キーワード**：高分子ブレンド・可動性架橋・小角中性子散乱・相分離構造・延伸

## 1. 目的

可動性架橋を有する高分子ブレンド系の強靱化機構を明らかにするため、延伸過程における相分離構造変化を追跡する

## 2. 方法

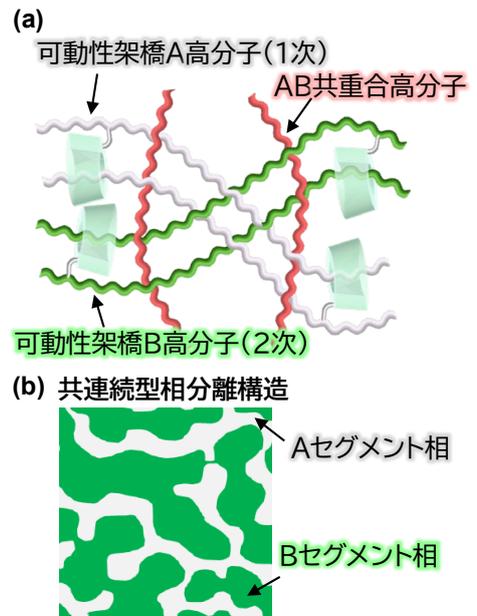
可動性架橋を有する高分子ブレンドのネットワーク構造および相分離構造の模式図を **図 1** に示す。可動性架橋を有する A 高分子 1 次ネットワークおよび B 高分子 2 次ネットワーク、A および B の共重合高分子が編込まれたネットワーク構造を有する。これまでに A セグメントと B セグメントが相分離していることが SAXS 測定より明らかになっている<sup>1</sup>。

B セグメントの重水素化物を用いて、2 次ネットワークまたは AB 共重合高分子のどちらか一方を重水素化した高分子ブレンドを作製した。

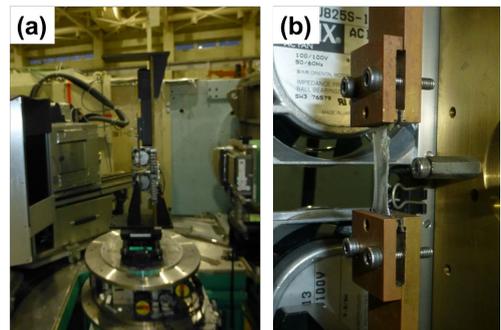
超小角・小角・広角中性子小角散乱測定は SANS-J で実施した。カメラ長 2m および 10m の条件で、散乱ベクトル( $q$ )が  $0.003\sim 5\text{ nm}^{-1}$  の範囲で測定した。自作の延伸装置を SANS-J の試料ステージ上に設置し、試料にひずみ( $\epsilon$ )0%, 30%, 100%を印加して測定した(**図 2**)。

## 3. 結果及び考察

可動性架橋 B 高分子 2 次ネットワークを重水素化したブレンド試料の延伸過程における小角領域( $q = 0.03 \sim 0.2\text{ nm}^{-1}$ )の 2 次元散乱(2D)プロファイルの変化を **図 3** に示す。図中の白色矢印は、試料の延伸方向を表す。 $\epsilon = 0\%$  のとき重水素化された B セグメント相から等方的な散乱が観察された(**図 3a**)。試料を  $\epsilon = 30\%$  に延伸すると、散乱プロファイルは延伸方向に対して垂直な方向に延びた楕円形に変化し、B セグメント相が延伸方向に配向した



**図 1.** 可動性架橋を有する高分子ブレンドの (a) ネットワーク構造および (b) 相分離構造の模式図。



**図 2.** (a) SANS-J の試料ステージ上に設置された延伸装置. (b) 延伸の様子.

ことを示す。 $\varepsilon = 100\%$ のとき 2D プロファイルは楕円形を維持したまま、延伸方向に強い散乱が観察された。延伸によって延伸に対して垂直方向に相関を持つ B セグメントの相分離が誘起されたと考えられる。

高分子ブレンド中の重水素化したネットワークが異なる 2D 散乱プロファイルを図 4 示す。可動性架橋 2 次ネットワーク中の B セグメントを重水素化したブレンド試料は、 $\varepsilon = 100\%$ において延伸方向に強い散乱を示した(図 4a)。一方、AB 共重合高分子中の B セグメントを重水素化したブレンド試料は、延伸方向の強い散乱は確認されず、楕円形の散乱のみが観察された。以上より、 $\varepsilon = 100\%$ のとき、可動性架橋ネットワークを形成する B セグメントが相分離した。延伸に伴う架橋点への応力集中が、可動性架橋のスライド運動によって緩和されるとともに、相分離したと考えられる。

#### 4. 引用(参照)文献等

1) Y. Kawai, R. Ikura, Y. Takashima, et al., *Macromolecules* **2023**, *56*, 4503-4512.

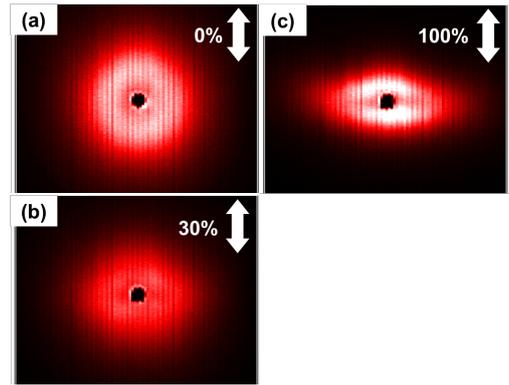


図 3. 可動性架橋 B 高分子 2 次ネットワークを重水素化したブレンド試料の延伸過程における小角領域( $q = 0.03 \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$ )の 2 次元散乱プロファイル. (a)  $\varepsilon = 0\%$ , (b)  $\varepsilon = 30\%$ , and (c)  $\varepsilon = 100\%$ .

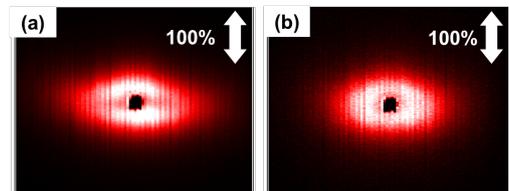


図 4. 重水素化部分が異なるブレンド系の  $\varepsilon = 100\%$ における小角領域( $q = 0.03 \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$ )の 2 次元散乱プロファイル. (a) 可動性架橋 2 次ネットワーク中および(b)共重合高分子中の B セグメントを重水素化したブレンド試料.