

# 博士論文

光架橋を用いた機能性高分子材料の創製と物性評価

**Creation and properties of functional polymer materials utilizing  
photo cross-linking**

**2021 年**

名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻

河原崎 勇



# 目次

序章 .....	1
----------	---

## 第1章 非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重合による非イオン性ポリエステルスルホンの合成と電気泳動堆積 (EPD) 膜の光架橋

1.1 緒言.....	4
1.2 実験.....	6
1.2.1 試薬および装置.....	6
1.2.2 モノマーの合成.....	6
1.2.3 ADMET 重合 .....	6
1.2.4 Oxone 酸化.....	6
1.2.5 EPD 法 .....	6
1.2.6 光架橋とクロスカット試験.....	7
1.3 結果と考察.....	8
1.3.1 モノマーの合成.....	8
1.3.2 ADMET 重合 .....	9
1.3.3 ポリエステルスルホンの合成.....	11
1.3.4 EPD 膜の作成 .....	12
1.3.5 光架橋による EPD 膜の硬化.....	14
1.4 結言.....	15
1.5 参考文献.....	16

## 第2章 A 鎖に光架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体の光架橋によるマイクロ相分離構造の熱安定性の向上

2.1 緒言.....	18
2.2 実験.....	20
2.2.1 試薬および装置.....	20
2.2.2 二官能性開始剤の合成.....	20
2.2.3 Benzophenonecarbonyl chloride の合成 .....	20
2.2.4 ABA トリブロック共重合体の合成.....	20
2.2.5 試料フィルムの作成.....	21
2.2.6 Paracrystalline distortion 理論.....	21
2.3 結果と考察.....	23
2.3.1 光架橋性 ABA トリブロック共重合体の合成 .....	23

2.3.2	光架橋の進行	26
2.3.3	モルホロジー	27
2.3.4	ミクロ相分離構造の熱安定性	28
2.4	結言	30
2.5	参考文献	31

### 第3章 ABA トリブロック共重合体のガラス状 A ドメインの光架橋が溶融 B 鎖のセグメント運動に与える影響

3.1	緒言	34
3.2	実験	36
3.2.1	試薬および装置	36
3.2.2	ABA トリブロック共重合体 HEH の合成	36
3.2.3	シンナメートの導入	36
3.2.4	バルクフィルムの作成	37
3.2.5	2 相ラメラモデル	37
3.3	結果と考察	38
3.3.1	光架橋性 ABA トリブロック共重合体の合成	38
3.3.2	光架橋の進行	41
3.3.3	モルホロジー	42
3.3.4	熱的性質	45
3.3.5	レオロジー	46
3.3.6	溶融 B 鎖セグメント運動の活性化エネルギー	48
3.3.7	$M_{n,B}$ および $\phi_A$ が異なる試料の調製と架橋前後の溶融 B 鎖セグメント運動の挙動変化	50
3.4	結言	58
3.5	参考文献	59

### 第4章 ABA トリブロック型エラストマーの局所的 B 鎖間光架橋による物性向上

4.1	緒言	62
4.2	実験	64
4.2.1	試薬および装置	64
4.2.2	ABA トリブロック共重合体の合成	64
4.2.3	マクロ架橋剤の合成	64
4.2.4	バルクフィルムの作成	65
4.3	結果と考察	66
4.3.1	ABA トリブロック共重合体とマクロ架橋剤の合成	66

4.3.2	試料の作成と光架橋.....	68
4.3.3	モルホロジー.....	69
4.3.5	熱的性質.....	71
4.3.6	引張試験.....	73
4.3.7	繰り返し引張試験.....	75
4.3.8	応力緩和測定.....	77
4.3.9	再成形評価.....	78
4.4	結言.....	79
4.5	参考文献.....	80

総括 .....	81
----------	----

論文リスト .....	83
-------------	----

謝辞 .....	84
----------	----

## 序論

### 研究背景

高分子材料は軽量、優れた加工性、高衝撃性などの利点を有していることから、航空材料、車体材料、半導体材料から身の回りの日用品まで様々な用途として利用されている。このような高分子材料は「架橋」という手法により優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度などの性質が付与されている。架橋とは高分子鎖間で結合が施され、物理的、化学的性質を変化させる反応のことである。架橋高分子材料はコーティング剤、ゴム材料、接着剤、封止剤、層間絶縁膜、歯科材料、3D プリンターなど様々な産業分野で利用されている。共有結合の架橋反応を施す方法には主に 2 通りあり、1 つ目は、加熱により高分子鎖間で結合が形成される「熱架橋」である。熱架橋は装置が比較的安価であり、大量合成が可能などの利点を有することから、産業分野で多く利用されている。しかし、熱架橋を行う際には 100℃ 以上の高温下で、比較的長時間反応させる必要があり、また反応中に揮発性有機化合物 (VOC) が発生する恐れがあるなどの欠点が存在する。そして、もう一つが光の照射により光反応性基が活性化し、架橋が進行する「光架橋」である。光架橋は熱架橋とは異なり室温下でかつ短時間で反応が進行し、また反応中に VOC が発生しない。そのため、光架橋は省エネルギーで環境負荷が小さい架橋方法であり、近年においても光架橋を利用した研究が盛んに行われている。

その例の一つとして、集積回路の製造に利用されている光リソグラフィーがある<sup>1-5</sup>(Fig. 1)。光架橋性基を有する高分子材料に光が透過しないマスクをのせ、光を照射することで、一部分のみで光架橋が進行し、パターンを作成することができる。また、光反応性基の中には可逆性を有する官能基も存在する。その性質を利用して、波長が異なる光を照射することでフィルムの形状の固定や解除を制御することに成功している<sup>6-9</sup>。さらに、光架橋は温和な条件下で反応が進行することから、生物分野にも多く利用されている。例えば、光架橋によりミセル中に薬を備蓄することで、ドラッグデリバリーを可能としている<sup>10-14</sup>。このように、様々な用途として利用され、かつ発展を遂げている光架橋に私は着目した。これまでに、光架橋の性質を利用した機能性高分子材料の創製については上記で述べたように多く行われてきているが、光架橋前後の物性を比較し、光架橋の効果を調査した報告は比較的少ない。そこで、本論文では光架橋を用いた新規機能性高分子材料を創製し、かつ光架橋前後の高分子の物性（熱的性質や力学的性質など）や構造を評価することで光架橋の効果を追究した。

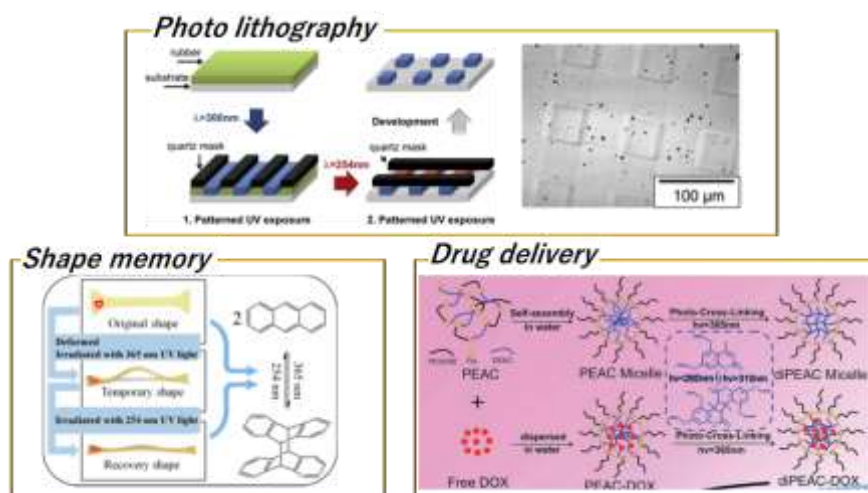


Figure 1 Application of photo cross-linking; photo lithography, shape memory and drug delivery reported by Schlogl, S. et al<sup>5</sup>, Yang, K. K. et. al<sup>8</sup> and Xie, Z. G. et al<sup>14</sup>, respectively.

本論文は以下の全4章で構成される。

第1章では電気泳動堆積 (EPD) 法を用いて高分子塗料を金属基板にコーティングし、光架橋によるコーティング膜の剥離強度の向上を試みた。塗料となる高分子は非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重合により主鎖に光反応性基 (二重結合) を有するポリエステルスルホンを合成した。

第2章では光架橋を用いてブロック共重合体から形成されるマイクロ相分離構造の熱安定性の向上を試みた。光架橋前後のマイクロ相分離構造の変化および熱安定性の評価は小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を用いて調査した。

第3章では ABA トリブロック共重合体から形成されるエラストマーにおいて、ガラス状 A ドメイン内の光架橋が物性に与える影響を調査した。架橋前後の熱的性質を調査した結果、ガラス状 A ドメインの光架橋が熔融 B 鎖のガラス転移挙動に影響を与えるという興味深い知見が得られた。

第4章では ABA トリブロック型エラストマーの B 鎖間を局所的に光架橋することで物性の向上を試みた。光架橋前後の力学的性質を引張試験により評価し、光架橋の効果を調査した。

#### ・参考文献

- [1] Wu, L. J.; Tong, W. Y. Y.; Zhong, Y. C.; Wong, K. S.; Hua, J. L.; Haussler, M.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 191109.
- [2] Chen, X. Z.; Li, Z. W.; Cheng, Z. X.; Zhang, J. Z.; Shen, Q. D.; Ge, H. X.; Li, H. T., *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 94-99.
- [3] Sun, G. R.; Cho, S. H.; Yang, F.; He, X.; Pavia-Sanders, A.; Clark, C.; Raymond, J. E.; Verkhoturov, S. V.; Schweikert, E. A.; Thackeray, J. W.; Trefonas, P.; Wooley, K. L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, 53, 193-199.
- [4] Lim, K. S.; Galarraga, J. H.; Cui, X. L.; Lindberg, G. C. J.; Burdick, J. A.; Woodfield, T. B. F., *Chem. Rev.* **2020**, 120, 10637-10669.
- [5] Manhart, J.; Ayalur-Karunakaran, S.; Radl, S.; Oesterreicher, A.; Moser, A.; Ganser, C.; Teichert, C.; Pinter, G.; Kern, W.; Griesser, T.; Schlogl, S., *Polymer* **2016**, 102, 10-20.
- [6] Li, J. H.; Lewis, C. L.; Chen, D. L., *Macromolecules* **2011**, 44, 5336-5343.
- [7] Wang, K. J.; Jia, Y. G.; Zhu, X. X., *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2015**, 1, 855-863.
- [8] Xie, H.; Cheng, C. Y.; Deng, X. Y.; Fan, C. J.; Du, L.; Yang, K. K.; Wang, Y. Z., *Macromolecules* **2017**, 50, 5155-5164.
- [9] Wang, K. J.; Jia, Y. G.; Zhao, C. Z.; Zhu, X. X., *Prog. Mater. Sci.* **2019**, 105, 100572.
- [10] Potta, T.; Chun, C.; Song, S. C., *Biomacromolecules* **2010**, 11, 1741-1753.
- [11] Zhao, Y.; Tremblay, L., *Macromolecules* **2011**, 44, 4007-4011.
- [12] Yassin, M. A.; Appelhans, D.; Mendes, R. G.; Rummeli, M. H.; Voit, B., *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 12227-12231.
- [13] Kuang, H. H.; He, H. Y.; Hou, J.; Xie, Z. G.; Jing, X. B.; Huang, Y. B., *Macromol. Biosci.* **2013**, 13, 1593-1600.
- [14] He, H. Z.; Ren, Y. R.; Dou, Y. G.; Ding, T.; Fang, X. M.; Xu, Y. Q.; Xu, H.; Zhang, W. K.; Xie, Z. G., *Rsc Adv.* **2015**, 5, 105880-105888.

## 第 1 章

非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重合による非イオン性

ポリエステルスルホンの合成と電気泳動堆積 (EPD) 膜の光架橋



## 1.1 緒言

高分子を塗料成分としてコーティングする技術の一つに電気泳動堆積 (EPD) 法がある。この技術は、高分子粒子を分散させた溶液中に電極を浸漬させ、電場を印可することで粒子が電極方向へと泳動し、電極基板上にコーティング膜が形成されるという手法である。EPD 法は様々な形状の被塗物の表面に対して均一なコーティングが可能であること、電圧や通電時間による定量的な膜厚制御が可能であること、短時間・簡便にコーティングが可能であるなど様々な利点を有している。そのため、実際に自動車の下地塗りなどとして利用されている。しかし、EPD 法を行う際には粒子が帯電する必要があるため、塗料成分はイオン性高分子に限られており、用途が狭められている。

当研究室では、主鎖中にスルホン基を有するポリエステルスルホンが非イオン性であるにも関わらず、EPD 法によりアノード選択的にコーティング膜が形成されたことを報告した<sup>1</sup>(Fig. 1.1a)。そのメカニズムについては、次のように報告されている。分散液中にアルコールを用いることで、非イオン性ポリマーとアルコール（プロトン性溶媒）のイオン-双極子相互作用による電気二重層（滑り面）の形成が行われる (Fig. 1.1b)。電場存在下では分散液界面でのプロトン性溶媒の部分的電荷分離がスルホン基との選択的相互作用により誘起されることで電気泳動力が向上される<sup>2</sup>。その結果、電気二重層がアノード側に電気泳動し、非イオン性ポリマーが金属板に堆積される。当研究室では、ポリエステル骨格のみならず、ポリオキサゾリン<sup>3</sup>、ポリメタクリレート<sup>4</sup>、ポリウレタン<sup>5</sup>などにスルホン基を有する非イオン性ポリマーでも EPD 法によりコーティングすることに成功している。ポリオキサゾリンは生体適合性、ポリメタクリレートは透明性、ポリウレタンは高い耐候性・機械的特性などそれぞれ利点を有しており、コーティングの機能性および応用の可能性を拡張することにも繋がった。

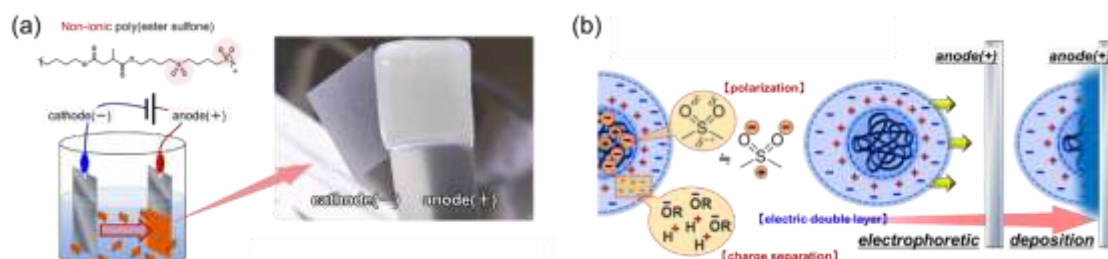


Figure 1.1 (a) Schematic of EPD for non-ionic poly(ester-sulfone) and the picture of electrodes after anode-selective EPD coating. (b) Schematic of a charged non-ionic polymer colloidal dispersion in protic solvents.

本研究では、さらなる EPD 法の機能性の拡張を達成するために、「光架橋」によるコーティング膜の剥離強度の向上を目指した。光架橋に着目した理由は、室温下・短時間で架橋を施すことが可能であり、熱による被塗物の変形を防ぐことができるためである。そこで、塗料成分として光架橋性部位となる二重結合を主鎖中に有する不飽和ポリエステルスルホン合成した (Fig. 1.2)。合成手法としては、初めに非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重合により不飽和ポリエステルスルフィドを得た。メタセシス重合で得られるポリマーの主鎖中には二重結合を有するため、不飽和ポリエステルを得るためには適切な手段だといえる。これまでに、ADMET 重合によりポリエステル<sup>6,7</sup>、ポリスルフィド<sup>8,9</sup>、ポリサルファイド<sup>10</sup>の合成は行われてきたが、ポリエステルスルフィドを合成した報告例はない。ADMET 重合により得られた試料は、スルフィドをスルホンにオキシソニ酸化することで目的物であるポリエステルスルホンを得た。続いて、得られた試料を良溶媒に溶解し、アルコールを加えることで分散液を作成した。その分散液を用いて EPD を行うことで金属基板に不飽和ポリエステルスルホンコーティングした。その後、コーティング膜に対して UV 光を照射することにより分子間で光架橋を施し、膜の剥離強度の向上を試みた。

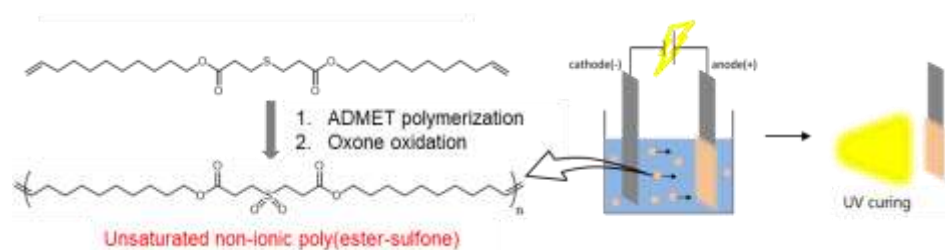


Figure 1.2 Chemical structure of unsaturated non-ionic poly(ester-sulfone), and schematic of photo cross-linking for the EPD coating film by UV-light irradiation.

## 1.2 実験

### 1.2.1 試薬および装置

2,2'-thiodiglicolic acid [東京化成社製 (TCI)], 3,3'-thiodipropionic acid (TCI)、10-undecene-1-ol [和光純薬工業社製 (Wako)], オキソソー硫酸塩化合物 (Oxone®) (Wako)、第 1 世代グラブス触媒 (Aldrich)、第 2 世代グラブス触媒 (Aldrich)、Scandium (III) trifluoromethanesulfonate [Sc(OTf)<sub>3</sub>] (Wako) はそのまま用いた。

<sup>1</sup>H NMR 測定は Bruker 社製 DPX-400 (400 MHz) を用いて室温下で行った。その際、テトラメチルシランを標準物質 (0 ppm) として用いた。数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) はサイズ排除クロマトグラフィーによって評価した。ポンプは東ソー社製 DP-8020 型、カラムは東ソー社製 TSK-gel  $\alpha$ -3000 と  $\alpha$ -5000、検出器は東ソー社製 RI-8020 をそれぞれに用いた。カラム温度は 40 °C、溶離液には CHCl<sub>3</sub> を使い、流速 0.35 ml/min で測定を行った。

### 1.2.2 モノマーの合成

2,2'-thiodiglicolic acid (2.3 g, 15 mmol)、10-undecen-1-ol (10.2 g, 60 mmol)、Sc(OTf)<sub>3</sub> (0.74 g, 1.5 mmol)、ヒドロキノン (0.15 g,  $1.34 \times 10^{-3}$  mmol) をナスフラスコに加えて 60 °C で均一化させた後、60 °C、6 kPa 減圧下で 12 時間反応させた。反応後、クロロホルムで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 5 回洗浄した。最後に、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン = 1:25) で精製することで di(10-undecenyl) thiodiglycolate (M1) を得た (収率 66.9%)。また、2,2'-thiodiglicolic acid を 3,3'-thiodipropionic acid に変えて同様の手順で合成を行い、di(10-undecenyl) thiodipropionate (M2) を得た (収率 63.7%)。

### 1.2.3 ADMET 重合

M1 または M2 を 1 時間室温下で窒素によりバブリングすることで溶存酸素を取り除いた。フレイムドライしたシュレンク管にモノマーとグラブス触媒を窒素下で加えた。各条件下で重合を行った後、エチルビニルエーテルを加えて反応を停止した。良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて再沈殿精製を行った。

### 1.2.4 Oxone 酸化

PM2-sulfide ( $M_n = 11.9 \times 10^3$ ) (0.20 g, 0.39 mmol repeating units) をクロロホルム 4.6 ml に溶解した。そこに、Oxone® (0.40 g, 0.65 mmol) を添加した。室温下で 9 日間反応後、その溶液をろ過し、エバポレーターにより濃縮した。良溶媒にクロロホルム、貧溶媒に水を用いて再沈殿精製を行うことで PM2-sulfone を得た (収率 82.1%)。

### 1.2.5 EPD 法

PM2-sulfone をクロロホルム 0.7 ml に溶解後、1.3 ml のアルコールを加えることで分散液を調製した。ステンレス-スチール板 (SUS 301) を 40 mm×15 mm×0.2 mm に加工し、それを両電極に装着した。両金属板間を 5.0 mm に合わせた所に分散液を浸漬させ、直流電源装置を用いて 90 秒間電流を流した。その後、金属板を分散液から取り出し、金属板に堆積した

ポリマーの重量を測定した。

#### 1.2.6 光架橋とクロスカット試験

SUS 301 に堆積した PM2-sulfone に UV 光 (300 W, 365 nm) を 10 分間照射することで光架橋を施した。膜の剥離強度はクロスカット試験 (JIS K5600) により調査した。UV 光照射前後の試験面にそれぞれカッターナイフを用いて、素地に達する 11 本の切り傷をつけ碁盤目を作った。その際、カッターガイドを使用して切り傷の間隔は 1 mm とした。碁盤目部分に透明テープを強く圧着させ、5 分以内にテープの端を 60°に近い角度で 0.5~1.0 秒で引き剥がした。引きはがしたテープの状態を観察することで膜の剥離強度を評価した。

## 1.3 結果と考察

### 1.3.1 モノマーの合成

スルフィドを有するジエンモノマーをジカルボン酸とアルコールの脱水反応により合成した (Scheme 1.1)。アルコールに長いアルキル鎖を有する 10-undecen-1-ol を用いた理由は、エステル基と二重結合の間のアルキル鎖が短いと負の隣接基効果により ADMET 重合が進行しないためである<sup>9</sup>。スルフィドとエステル基の間にメチレン基が1つあるモノマー (M1) と2つあるモノマー (M2) をそれぞれ合成した。Fig. 1.3 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは目的物のプロトンピークのみが観測されたことから、不純物を含まないモノマーをそれぞれ得ることができた。

Scheme 1.1 ADMET polymerization and oxone oxidation

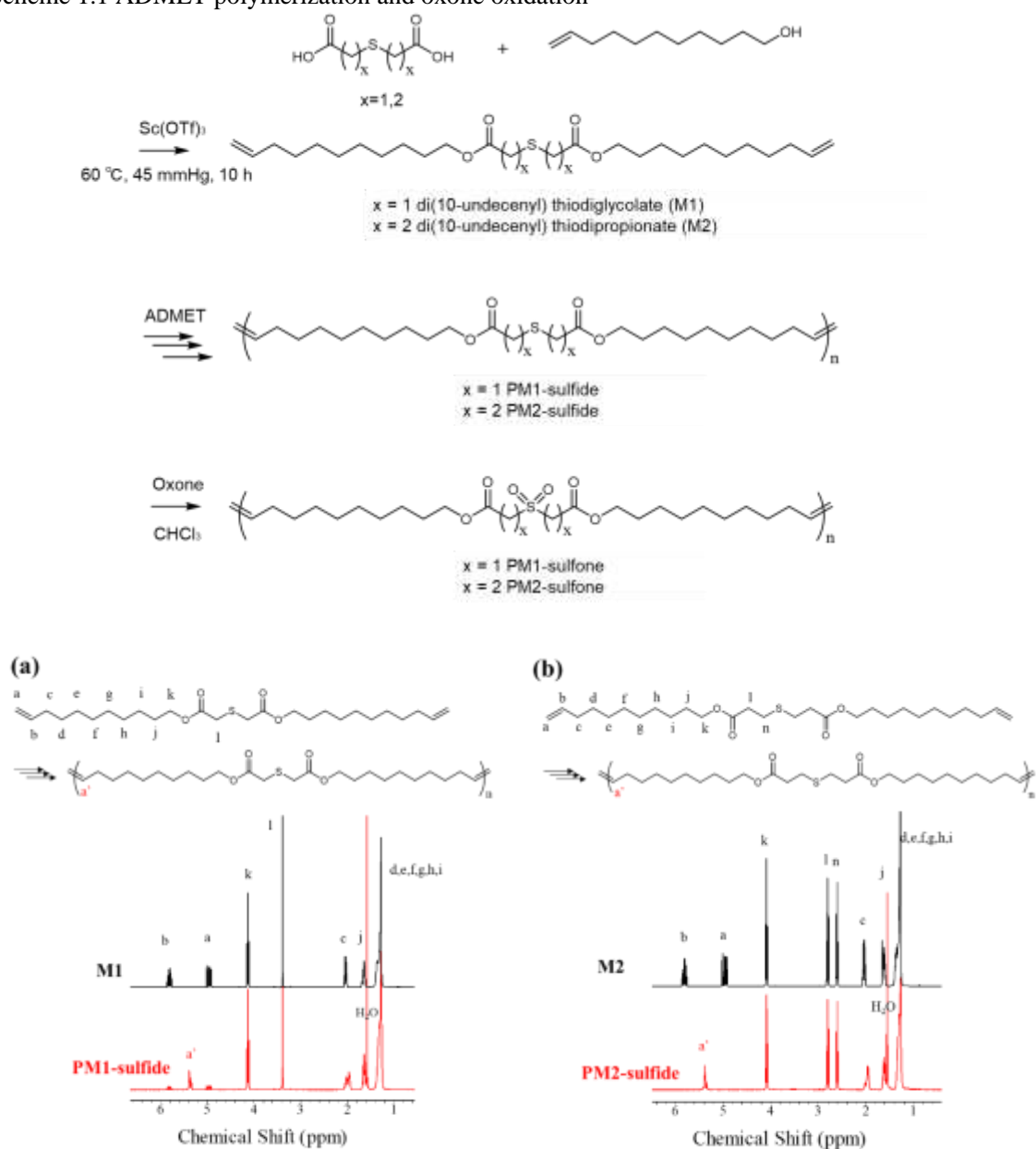


Figure 1.3  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) M1 and (b) M2 before and after ADMET polymerization.

### 1.3.2 ADMET 重合

スルフィド含有ジエンモノマーM1 と M2 の ADMET 重合結果を Table 1.1 に示した。触媒には第一世代グラブス触媒または第二世代グラブス触媒を用いた。重合条件は 3 mmHg 減圧下、 $[M]_0/[cat.]_0 = 500/1$ 、60 °C で行った。また、反応開始時から 12 時間、36 時間経過毎に触媒 ( $[M]_0/[cat.]_0 = 500/1$ ) を新たに加え、48 時間で反応を止めた。Fig. 1.3 より M1 と M2 どちらもモノマー由来の二重結合のプロトンのピーク (5.0 ppm, 5.8 ppm) が減少し、ポリマー由来の二重結合のプロトンのピーク (5.4 ppm) が新たに出ていたことからポリマーの合成を確認した。

Table 1.1 ADMET polymerization results of M1 and M2<sup>a</sup>

Monomer	Grubbs' Catalyst	Time (h)	$M_n^b \times 10^{-3}$	$M_w/M_n^b$
M1	1st generation	12	0.6	1.2
		36	0.9	1.1
		48	0.9	1.1
	2nd generation	12	0.9	1.2
		36	1.2	1.3
		48	1.7	1.4
M2	1st generation	12	1.1	1.2
		36	1.4	1.4
		48	1.6	1.5
	2nd generation	12	1.8	1.5
		36	3.4	1.8
		48	7.6(11.9) <sup>c</sup>	4.3(3.4) <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Bulk polymerization under reduced pressure (3 mmHg);  $[M]_0/[cat.]_0 = 500/1$ ; 60 °C; catalyst was added at the start of the reaction, after 12 h, and again after 36 h for the longer runs. <sup>b</sup>Determined by GPC in CHCl<sub>3</sub> using polystyrene standards. <sup>c</sup>After reprecipitation.

Fig. 1.4 の SEC 曲線と Table. 1.1 より M2 をモノマーとして、触媒に第二世代グラブス触媒を用いて 48 時間重合を行った結果、最も分子量が大きくなった（再沈殿精製後  $M_n = 11.9 \times 10^3$ ）。一方で、それ以外の重合条件では大きな分子量の向上はみられなかった。第二世代グラブス触媒は第一世代グラブス触媒と比較して水や空気に対して安定な触媒である<sup>10</sup>。そのため、第二世代グラブス触媒を用いた方が分子量は大きくなったと考えられる。また、M1 の重合が進行しなかったのは、M2 と比べて 2 つのエステル基がスルフィドと近い位置に存在しているためだと考えられる。メタセシス重合はモノマーの二重結合と触媒が配位することで重合は進行する。スルフィドとエステル基の距離が近ければ、そこには電子が豊富に存在することになる。その存在が、触媒と二重結合との配位を阻害し、M1 の重合は進行しなかったと考えられる。

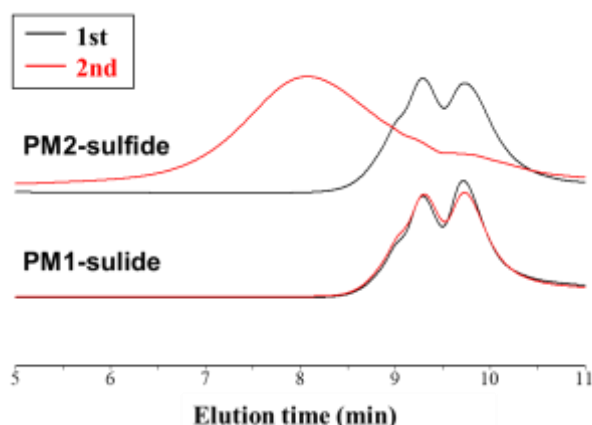


Figure 1.4 SEC traces of PM1-sulfide and PM2-sulfide after ADMET polymerization using Grubbs' catalyst 1st (black) and 2nd (red) generations for 48 h.

### 1.3.3 ポリエステルスルホンの合成

1.3.2 節で得られた PM2-sulfide ( $M_n = 11.9 \times 10^3$ ) をクロロホルム溶媒中で 9 日間オキシソソン酸化することで PM2-sulfone を得た (Scheme 1.1)。Fig. 1.5 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、オキシソソン酸化により 2.6 ppm と 2.8 ppm にみられるスルフィドに隣接したメチレン基のプロトンピークが完全に消失し、2.9-3.4 ppm にスルホン基に隣接したメチレンのプロトンピークが出現した。この結果から、全てのスルフィドが完全にスルホンに酸化されたことを確認できた。

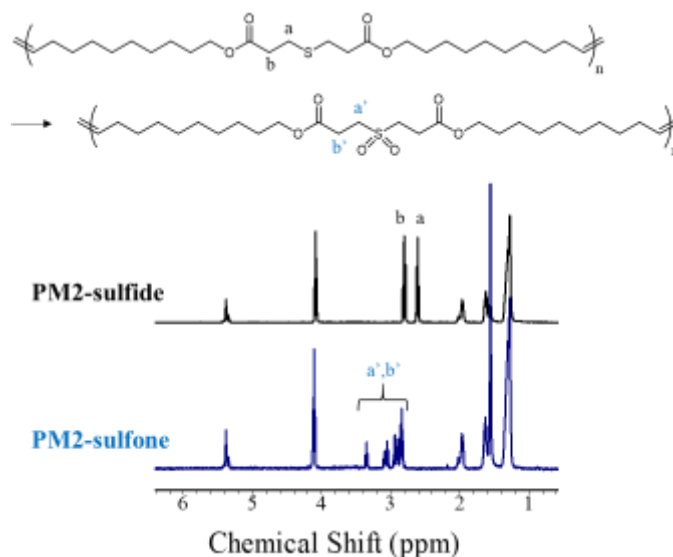


Figure 1.5  $^1\text{H}$  NMR spectra of PM2-sulfide and PM2-sulfone.

SEC 測定より PM2-sulfone は  $M_n = 10.0 \times 10^3$  であり、酸化前の分子量 ( $M_n = 11.9 \times 10^3$ ) と大きな差はみられなかった (Fig.1.6)。この結果から、オキシソソン酸化中に副反応や分解が行われていないことを確認した。

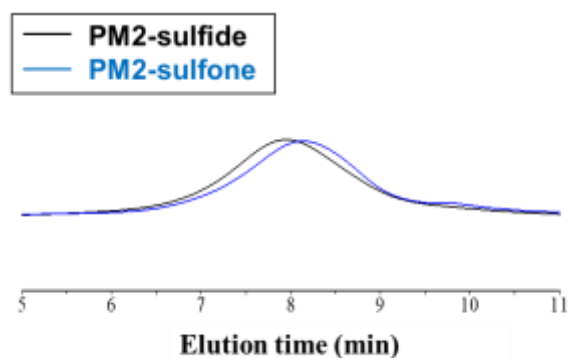


Figure 1.6 SEC traces of PM2-sulfide and PM2-sulfone.






### 1.3.4 EPD 膜の作成

PM2-sulfone を DMF に溶解し、そこに貧溶媒として MeOH, EtOH, *n*-BuOH をそれぞれ加えることで分散液を調製した [DMF/alcohol (v/v=1/2)]。これらの分散液中に Fig. 1.7 のように電極を取り付けたステンレス基板を浸漬させ、250 V で 90 秒間電流を流した。アノード基板の写真と堆積量、初期電流の値を Table 1.2 に示した。MeOH と EtOH では基板上に PM2-sulfone のコーティングがみられたが、*n*-BuOH では電流が流れず、コーティングはみられなかった。これは、*n*-BuOH が他の 2 つのアルコールと比較して誘電率が低いためであり、ポリマーとアルコールにより形成される電気二重層が電気泳動しなかったことを示している。MeOH と EtOH のアノード基板の写真では、どちらも表面が粗い状態でコーティングされていることがわかる。それを改善するために、分散液に使用している溶媒を変更して再度 EPD を行った。



Figure 1.7 The picture of EPD.





Table 1.2 EPD of DMF/alcohol (v/v = 1/2) polymer dispersions on stainless steel electrodes<sup>a</sup>

poor solvent	anode state	deposition (mg/cm <sup>2</sup> )	initial current (mA)
MeOH		3.1	4.6
EtOH		1.1	2.2
<i>n</i> -BuOH		0	0.1

<sup>a</sup>The distance between electrodes was 5 mm, and the deposition time was 90 s.

良溶媒を DMF から  $\text{CHCl}_3$  に変更し、貧溶媒に MeOH を用いて同様の条件で EPD を行った結果、表面が滑らかなコーティング膜を形成させることに成功した (Table 1.3)。これは、PM2-sulfone が DMF より  $\text{CHCl}_3$  の方が溶解性に優れていたためだと考えられる。また、カソード基板に試料の堆積がみられなかったことから、PM2-sulfone をアノード選択的にコーティングすることに成功した。さらに、電圧を強くすることでアノード基板の堆積量は増加したため、電圧の強弱により PM2-sulfone の堆積量の制御が可能であることが示唆された。

Table 1.3 EPD of  $\text{CHCl}_3$ /methanol (v/v = 1/2) polymer dispersions on stainless steel electrodes<sup>a</sup>

run	voltage (V)	anode state	deposition (mg/cm <sup>2</sup> )	cathode state	deposition (mg/cm <sup>2</sup> )	Initial current (mA)
1	50		0.3		0	0.5
2	100		0.7		0	0.8

<sup>a</sup>The distance between electrodes was 5 mm, and the deposition time was 90 s.

### 1.3.5 光架橋による EPD 膜の硬化

PM2-sulfone は主鎖中に二重結合を有しているため、UV 光照射により分子間の二重結合同士で光架橋が行われる。表面が滑らかな EPD 膜に UV 光 (365 nm) を 10 分間照射することで光架橋を施した。クロスカット試験 (JIS K5600) により UV 光照射前後の EPD 膜の剥離強度を評価した (Fig. 1.8a)。Fig. 1.8b,c は EPD 膜からテープを剥がした後のテープの写真を示している。UV 光照射前ではテープに EPD 膜が多く付着しているのに対し、UV 光照射後ではほぼ付着していなかった。この結果から、PM2-sulfone は UV 光照射により PM2-sulfone の分子間で光架橋が進行することで、膜の剥離強度を向上させることに成功したといえる。

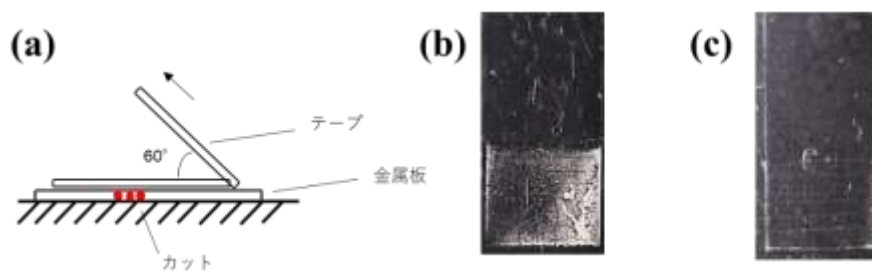


Figure 1.8 (a) The schematic of the cross-cut test. The pictures of tape peeled from coating films (b) before and (c) after UV-light irradiations.

## 1.4 結言

主鎖中に二重結合を有する非イオン性ポリエステルスルホン ADMET 重合とオキソン酸化により合成した。得られたポリエステルスルホンは EPD 法により金属基板に均一にコーティングした。続いて、そのコーティング膜に UV 光を照射することで、ポリエステルスルホン中の二重結合間で光架橋が進行し、膜の剥離強度を向上させることに成功した。本研究で得られた結果は、EPD 法の用途の拡張に大きく貢献することが期待できる。

## 1.5 参考文献

- [1] Nagao, Y.; Takasu, A., Boccaccini, A. R.; *Macromolecules* **2012**, *45*, 3326-3334.
- [2] Yokoyama, M.; Takasu, A., *Polymer* **2016**, *88*, 1-8.
- [3] Hayashi, T.; Takasu, A., *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1259-1266.
- [4] Kameyama, T.; Takasu, A., *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4336-4342.
- [5] Ohno A.; Hayashi, M.; Takasu, A., *Polym. J.* **2018**, *50*, 959-966.
- [6] Traskowski, J.; Quinzler, D.; Bahrle, C., *Macro. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1352-1356.
- [7] Stempfle, F.; Ortmann, P.; Mecking, S., *Macro. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 47-50.
- [8] Wagener, K. B.; Brzezinska, K.; Anderson, J. D.; Younkin, T. R.; Steppe, K., DeBoer, W., *Macromolecules* **1997**, *30*, 7363-7369.
- [9] Hatice, M.; Andrei, N. P.; Pieter, C. A.; Bert, M.; Michael, A. R., *Macromolecules* **2012**, *45*, 1866-1878.
- [10] Gaines, T. W.; Nakano T.; Chujo, Y.; Trigg, E. B.; Winey, K. I.; Wagener K. B., *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 624-627.

## 第 2 章

A 鎖に光架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体の  
光架橋によるミクロ相分離構造の熱安定性の向上

## 2.1 緒言

互いに非相溶な成分から構成されるブロック共重合体は両成分間の偏析力に応じて様々なナノメートルサイズのマイクロ相分離構造が形成される<sup>1-6</sup> (Fig. 2.1)。そのため、このようなブロック共重合体はパターンを有する基板材料<sup>7-9</sup>や光学機能材料<sup>10-12</sup>などのナノマテリアルとして利用されている。偏析力は重合度 ( $N$ ) と両成分間の Flory-Huggins の  $\chi$  パラメータにより決定される<sup>13-15</sup>。 $\chi$  パラメータは  $\chi = A + B/T$  と表すことができ、 $A$  と  $B$  はそれぞれエンタルピー項とエントロピー項を示している<sup>16-17</sup>。多くの場合、 $B$  は正の値を示すことから、温度の上昇に伴い  $\chi$  パラメータは減少する。すなわち、温度が上昇すると偏析力は減少するため、ある温度でマイクロ相分離構造が形成されている秩序状態から相分離構造が崩壊された無秩序状態へと転移する<sup>18-22</sup> [order disorder transition (ODT)]。なお、両成分間の偏析力が非常に強い場合では、ODT が行われる前に高分子鎖の熱分解が先に行われる。どちらの場合でも温度の上昇に伴い、ドメイン間距離や構造の規則性などは徐々に変化することが知られている。

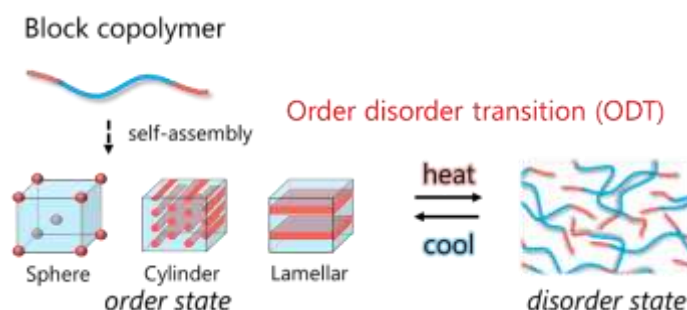


Figure 2.1 Schematic of the micro phase separated structures formed from self-assembly of block copolymers and order disorder transition (ODT).

これまでに、片方のブロック成分を物理架橋または化学架橋を施すことでマイクロ相分離構造の熱安定性にどのような影響を与えるかについて調査されてきた。N. P. Balsara らは、スチレンとイソプレンのブロック共重合体 (PS-*b*-PI) に架橋剤を加えて加熱することで選択的に PI ドメインを架橋させた<sup>23,24</sup>。昇温下での散乱測定により、架橋後では熱によるモルホロジー変化が小さくなったことが示された。しかし、この系では ODT が行われる温度  $T_{ODT}$  ( $\sim 105$  °C) を超える温度 ( $\sim 160$  °C) まで加熱することで熱架橋を施しているため、モルホロジーが乱された状態で架橋されている (Fig. 2.2a)。また、J. K. Kim らはスチレンと 4-ビニルピリジンのブロック共重合体 (PS-*b*-P4VP) に金属塩を添加することで、P4VP 間で配位結合を施した<sup>25</sup>。架橋により  $T_{ODT}$  は上昇し、マイクロ相分離構造の熱安定性が向上した。しかし、金属塩自体が体積を有しているため、金属塩を添加することでドメインが膨張させてしまっている<sup>26,27</sup> (Fig. 2.2b)。これらの報告のように、架橋が行われる際、モルホロジーに影響を与えてしまうことで架橋前のモルホロジーを保持することができていない。そのため、現段階では片成分のドメインを架橋させた際、架橋がマイクロ相分離構造の熱安定性を与える「純粋」な効果を評価することができていない。

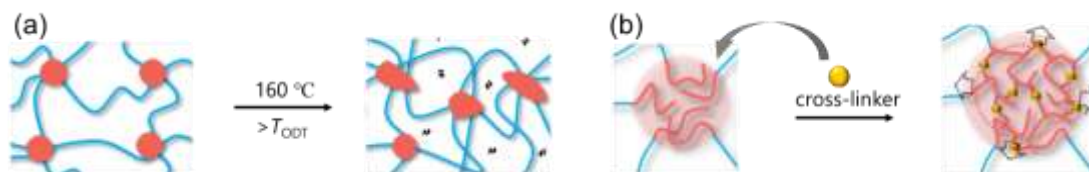


Figure 2.2 The changes of morphology by (a) thermal cross-linking and (b) coordinating cross-linking reported by N. P. Balsara et al. and J. K. Kim et al, respectively.

架橋の純粋な効果を評価するためには、架橋時にモルホロジーに影響を与えない必要が

ある。そこで、我々は架橋方法として光架橋に着目した。光架橋は架橋剤が不要でかつ室温で架橋が進行するため、架橋前のモルホロジーを保持した状態で架橋を施すことが可能であると考えられる。これまでに、光架橋を用いることで様々な架橋材料が調製されてきたが<sup>28-36</sup>、光架橋前後のモルホロジー変化については詳細に調査されていない。本研究では、A鎖に光架橋性基を有する高分子鎖とB鎖に熔融状態の高分子鎖を有するABAトリブロック共重合体を合成し、光架橋がマイクロ相分離構造の熱安定性に与える影響を調査した (Fig. 2.3)。A鎖がガラス状態、B鎖が熔融状態で構成されるABAトリブロック共重合体は主にエラストマーとして利用されており、今後は光架橋が力学的性質や粘弾性に与える影響についても調査する予定である。本報告では、最初の段階として光架橋がモルホロジーおよびマイクロ相分離構造の熱安定性に与える影響について調査した。

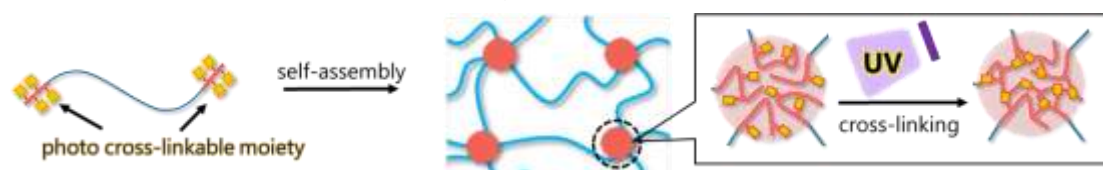


Figure 2.3 Schematic of the ABA triblock copolymer containing photo cross-linkable moiety in A blocks and the photo cross-linking in the A domains.



## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬および装置

2-bromoisobutyl bromide [東京化成社製 (TCI)], diethylene glycol [和光純薬工業社製 (Wako)], triethylamine (Wako)、*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA) (TCI)、CuBr (Wako)、4-benzoylbenzoic acid (Aldrich)、SOCl<sub>2</sub> (ナカライタスク) はそのまま用いた。2-ethylhexyl methacrylate (TCI)、2-hydroxyethyl methacrylate (TCI) は重合禁止剤を取り除くためにアルミナカラムに通してから使用した。

<sup>1</sup>H NMR 測定は Bruker 社製 DPX-400 (400 MHz) を用いて室温下で行った。テトラメチルシランを標準物質 (0 ppm) として用いた。数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) はサイズ排除クロマトグラフィーによって評価した。ポンプは東ソー社製 DP-8020 型、カラムは東ソー社製 TSK-gel  $\alpha$ -3000 と  $\alpha$ -5000、検出器は東ソー社製 RI-8020 をそれぞれ用いた。カラム温度を 40 °C、溶離液には THF を用い、流速 0.35 ml/min で測定を行った。ポリマーの密度はガスピクノメーター (ULTROPYCNOMETER 1000, Quantachrome Instruments) を用いて測定した。FT-IR 測定には FT-IR-430 スペクトルメーターと全反射測定法 (ATR) 装置 (JASCO Co.) を用いた。熱重量分析には TG/DTA7300 (Hitachi) を用いて、窒素雰囲気下で 30 °C から 450 °C まで 10 °C/min で昇温を行った。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は国内のつくば市にあるフォトンファクトリーで検出器 Pilatus 1M か 2M が取り付けられた BL-6A と BL-10C のビームラインで行った。BL-6A ではカメラ長が 2.4 m で X 線の波長が 0.15 nm であり、BL-10C ではカメラ長が 3.1 m で X 線の波長が 0.10 nm であった。温度変調 SAXS 測定では、試料温度の調節にリンカムを使用し、昇温速度を 10 °C/min で行った。また、試料が目的温度に達した際、その温度で平衡時間として 3 min あるいは 10 min 保った後に X 線を照射した。

### 2.2.2 二官能性開始剤の合成

ナスフラスコに diethylene glycol (2.1 ml, 22 mmol)、triethylamine (7.4 ml, 53 mmol)、dichloromethane (100 ml) を加え、反応容器を 0 °C まで冷却した。溶液を攪拌しながら、2-bromoisobutyl bromide (12 g, 52 mmol) を滴下して室温で終夜反応させた<sup>37</sup>。得られた溶液を水と NaHCO<sub>3</sub> 飽和水溶液で 3 回ずつ洗浄を行い、MgSO<sub>4</sub> によって脱水を行った。ロータリーエバポレーターで濃縮した後、シリカカラムクロマトグラフィー (CHCl<sub>3</sub>) により精製した。

### 2.2.3 Benzophenonecarbonyl chloride の合成

ナスフラスコに 4-benzoylbenzoic acid (2.0 g, 8.8 mmol) を加え、ナスフラスコ内を窒素下にした後、SOCl<sub>2</sub> (9.9 ml, 0.14 mol) を加えた。超脱水 DMF を数滴滴下することで、5 分後には完全に固体が溶解した。温度を 60 °C に上昇させ、終夜反応させた<sup>38</sup>。得られた溶液をロータリーエバポレーターで未反応の SOCl<sub>2</sub> を取り除き、黄色の固体を得た。

### 2.2.4 ABA トリブロック共重合体の合成

2-ethylhexyl methacrylate (EHMA) と anisole (30 wt%) を含んだ溶液を 30 分間窒素でバブリングすることで溶液内の溶存酸素を取り除いた。そこに、窒素下で PMDETA (ligand)、CuBr、2.2.2 節で得た二官能性開始剤を加えた。仕込み比は、 $[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0 : [L]_0 = 370 : 1 : 1 : 1$

とした。窒素下、60℃で重合を行った。5時間後、反応容器を氷水に浸漬させ、反応溶液を空気でバブリングすることで重合を停止した。得られた溶液を THF に溶解し、メタノールで3回再沈殿精製を行った。最後に、得られた試料を  $\text{CHCl}_3$  に溶解し、アルミナカラムに通すことで銅触媒を取り除いた。

続いて、2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) を PEHMA マクロ開始剤から重合を行った。PEHMA マクロ開始剤を dioxane (20 wt%) に溶解し、30 分間窒素でバブリングすることで溶液内の溶存酸素を取り除いた。そこに、窒素下で HEMA、PMDETA、CuBr を加えた。仕込み比は、 $[\text{M}]_0 : [\text{I}]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{L}]_0 = 130 : 1 : 1 : 1$  とした。窒素下、60℃で重合を行った。重合の停止は反応容器を氷水に浸漬させ、反応溶液を空気でバブリングすることで行った。得られた溶液を THF に溶解し、水で3回再沈殿精製を行うことで、未反応のモノマーと銅触媒を取り除いた。

最後に、ベンゾフェノンに HEMA の OH 基を導入するために、まず上記で得られた共重合体 (0.20 g) を超脱水 pyridine (2.0 ml) に溶解した。その後、2.2.3 節で得た benzophenonecarbonyl chloride (0.29 g, 1.2 mmol) を加え、室温で終夜反応させた<sup>39</sup>。反応後、得られた溶液を THF に溶解し、メタノールで3回再沈殿精製を行った。

## 2.2.5 試料フィルムの作成

2.2.4 節で得た ABA トリブロック共重合体を  $\text{CHCl}_3$  に溶解した。3 日間溶液キャストすることでバルクフィルムを作成し、その後1日間真空乾燥を行った。フィルムの厚さは約 0.5 mm とした。そのバルクフィルムを 130℃で1日間アニール処理した。アニール処理後、UV 光 (365 nm, 41 mW/cm<sup>2</sup>, MAX303, Asahi spectra) を室温下で照射することで光架橋を施した。

## 2.2.6 Paracrystalline distortion 理論

ブロック共重合体から形成されるミクロ相分離構造の散乱強度は次式で表される<sup>40,41</sup>。

$$I(\mathbf{q}) = \langle |f^2(\mathbf{q})| \rangle - \langle |f(\mathbf{q})| \rangle^2 + \langle |f(\mathbf{q})| \rangle^2 Z(\mathbf{q})$$

$f(\mathbf{q})$  と  $Z(\mathbf{q})$  は粒子内干渉による散乱振幅と粒子間干渉による散乱強度をそれぞれ示している。 $\langle x \rangle$  は  $x$  の平均であり、シリンダー粒子の半径  $r$  と長さ  $L$  で  $f(\mathbf{q})$  は次のように表すことができる。

$$f(\mathbf{q}) = 2\pi r^2 L \frac{J_1(qr \sin \beta)}{qr \sin \beta} \frac{\sin\left(\frac{qL}{2} \cos \beta\right)}{\frac{qL}{2} \cos \beta} \exp\left[-\frac{1}{2} q^2 \sigma^2 \sin^2 \beta\right]$$

$\sigma$  は半径に沿ったシリンダーの界面の厚さを表すパラメータである。今回は、簡潔にするために  $\sigma=0$  としている。 $\beta$  はシリンダー軸と散乱ベクトル間の角度である。シリンダー粒子の半径  $r$  の分布がガウス分布  $P(r)$  に従うと仮定した場合、次式で表せる。

$$P(r) \sim \exp\left[-\frac{(r - \bar{r})^2}{2\sigma_r^2}\right]$$

$\bar{r}$  は平均半径であり、 $\sigma_r$  は  $\bar{r}$  から  $r$  の標準偏差を示している。よって、 $\langle f(\mathbf{q}) \rangle$  は次式で表せる。

$$\langle f(\mathbf{q}) \rangle = \frac{\int_0^\infty P(r) f(\mathbf{q}) dr}{\int_0^\infty P(r) dr}$$

シリンダーからなる準結晶格子では、その構造因子  $Z(\mathbf{q})$  は格子点のフーリエ変換により求めることができる。第二種の歪みがある準結晶では、その格子点の位置は3つの軸に沿った格子点の畳み込みにより与えられる結晶格子の位置の分布関数のみで表せる。したがって、その分布関数  $Z(\mathbf{q})$  は次式となる。

$$Z(\mathbf{q}) = \prod_{k=1}^3 Z_k(\mathbf{q})$$

$k$  番目の格子因子  $Z_k(\mathbf{q})$  は、

$$Z_k(\mathbf{q}) = 1 + \frac{F_k(\mathbf{q})}{1 - F_k(\mathbf{q})} + \frac{F_k^*(\mathbf{q})}{1 - F_k^*(\mathbf{q})}$$

$$F_k(\mathbf{q}) = |F_k(\mathbf{q})| \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_k)$$

$$|F_k(\mathbf{q})| = \exp\left[-\frac{1}{2} g_k^2 q^2 \mathbf{a}_k^2\right]$$

$g_k$  は準結晶歪み因子 (Hosemann's g-factor) であり、次式で表せる。

$$g_k^2 = \Delta^2 \mathbf{a}_k / \mathbf{a}_k^2$$

$\mathbf{a}_k$  と  $\Delta \mathbf{a}_k$  は、 $k$  番目の軸の基本ベクトルとその変位をそれぞれ表している。本研究では、等方性変位を仮定した。そのため、フィッティングには g-factor、シリンダー平均半径、シリンダー半径  $\bar{r}$  から  $r$  の標準偏差、ドメイン間距離のパラメータを調節して行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 光架橋性 ABA トリブロック共重合体の合成

A 鎖に光架橋性基であるベンゾフェノンをもつ ABA トリブロック共重合体は 2 段階の ATRP とエステル化反応により合成した (Fig. 2.4)。

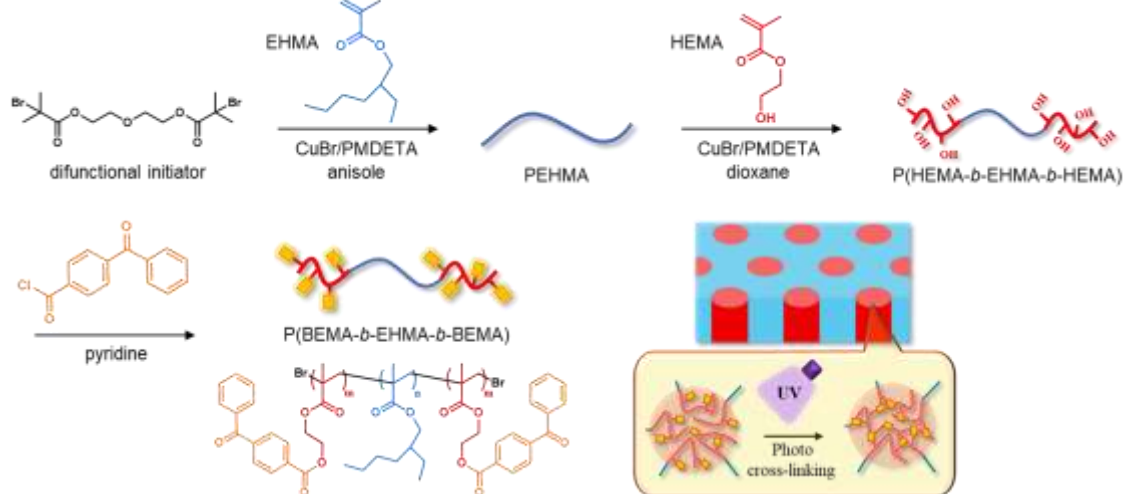


Figure 2.4 Synthesis scheme of the ABA triblock copolymer bearing photo cross-linkable end blocks. The schematic of domain cross-linking is also shown.

まず、両末端に ATRP 開始点を有する 1,2-bis(bromoisobutyryloxy) diethylether をエステル化反応により合成した (Scheme 2.1)。Fig. 2.5 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは目的物のプロトンピークのみが観測されたことから、不純物を含まない開始剤を得ることができた。

Scheme 2.1 Synthesis of the difunctional initiator

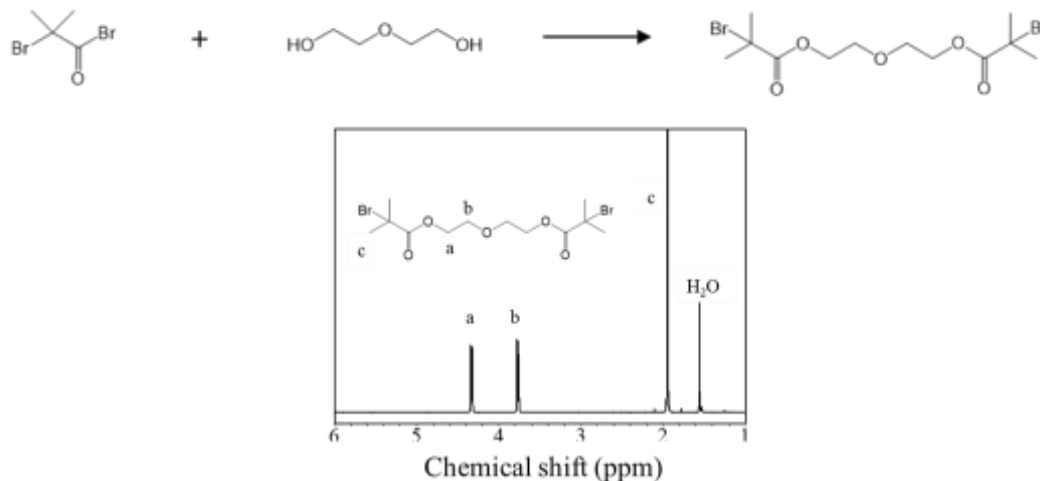


Figure 2.5  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the difunctional initiator in  $\text{CDCl}_3$ .

2 官能性開始剤から溶融 B 鎖となる poly(2-ethylhexyl methacrylate) (PEHMA) ( $T_g = -10\text{ }^\circ\text{C}$ ) を ATRP により合成した。PEHMA の重合度は  $^1\text{H}$  NMR 測定から求めた (Fig. 2.6)。開始剤の  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  のプロトンピーク (3.8 ppm) と PEHMA の  $-(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2-$  のプロトンピーク (4.0-4.4 ppm) の積分比から数平均分子量を求めた結果、 $M_n = 2.64 \times 10^3$  となった。

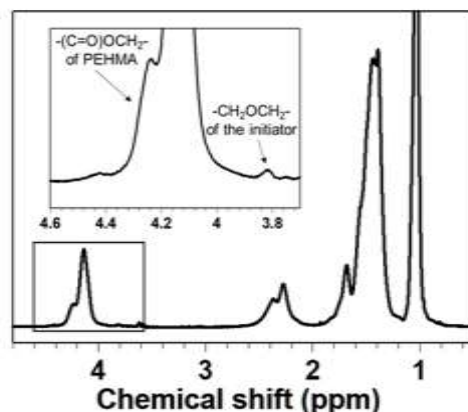


Figure 2.6  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PEHMA in pyridine- $d_5$ . The inset shows the expanded spectrum from 3.7 to 4.7 ppm.

続いて、側鎖に水酸基を有する 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) を PEHMA マクロ開始剤の両末端から ATRP により成長させることで  $\text{P(HEMA-}b\text{-EHMA-}b\text{-HEMA)}$  を得た。 $^1\text{H}$  NMR 測定より HEMA の  $-(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  のプロトンピーク (4.4 ppm) が観測された (Fig. 2.7)。また、SEC 曲線では、HEMA の重合によりピークトップが高分子量側にシフトした (Fig. 2.8c)。以上の結果から、A 鎖に PHEMA を有する ABA トリブロック共重合体が合成できたことを確認した。

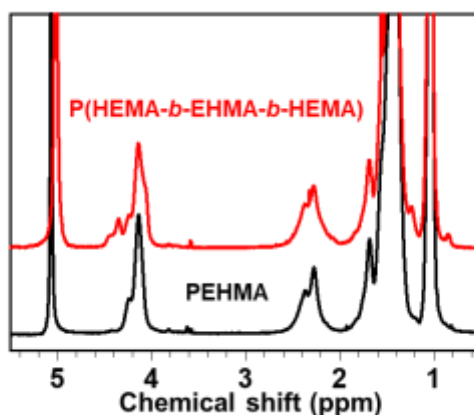


Figure 2.7  $^1\text{H}$ -NMR spectrum (in pyridine- $d_5$ ) of PEHMA (black) and  $\text{P(HEMA-}b\text{-EHMA-}b\text{-HEMA)}$  (red).

最後に、HEMA の水酸基にベンゾフェノンを経由してエステル化反応により導入することで A 鎖に poly(2-benzophenoxyethyl methacrylate) (PBEMA) を有するトリブロック共重合体を得た。 $^1\text{H}$  NMR 測定では、7.2-8.2 ppm にベンゾフェノンのプロトンピークが観測された (Fig. 2.8a)。PBEMA の数平均分子量は PEHMA の [a] のピークと PBEMA の [b], [c] のピークの積分比から求めた結果、 $M_n = 1.10 \times 10^3$  であった。FT-IR 測定では  $\text{P(HEMA-}b\text{-EHMA-}b\text{-HEMA)}$  で観測された水酸基のピーク ( $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) が  $\text{P(BEMA-}b\text{-EHMA-}b\text{-BEMA)}$  ではみられなかった (Fig. 2.8b)。また、ベンゾフェノンを導入することで SEC 曲線は高分子量側にシフトしていた (Fig. 2.8c)。これらの結果から、A 鎖の水酸基全てにベンゾフェノンが導入されたことを確認した。両ブロックの  $M_n$  と密度の値 ( $d_{\text{PEA}} = 1.21\text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{PBEMA}} = 1.31\text{ g/cm}^3$ ) から共重合体の A 鎖の体積分率 ( $\phi_A$ ) は 0.24 であった。

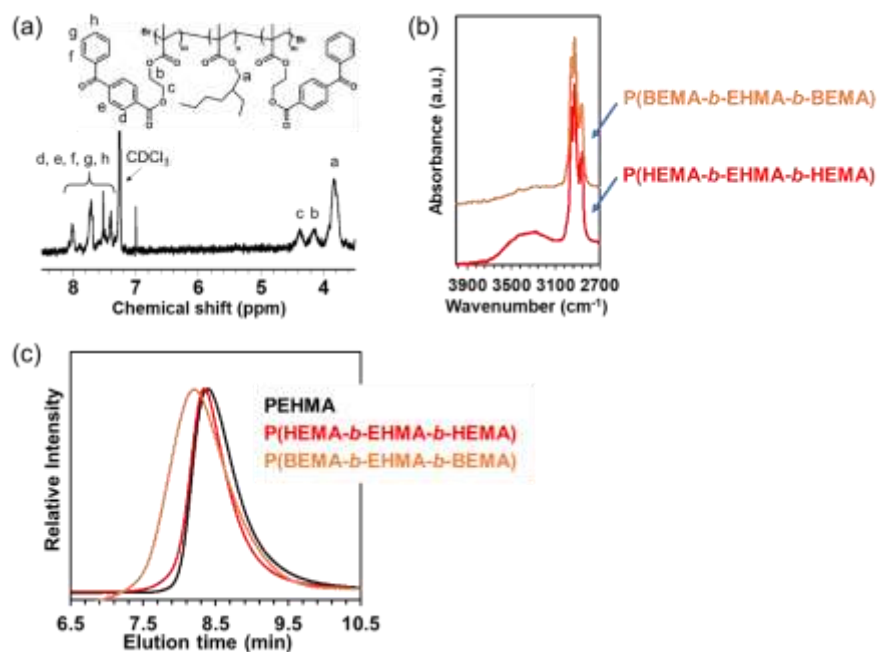


Figure 2.8 (a)  $^1\text{H}$ -NMR spectrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) for P(BEMA-*b*-EHMA-*b*-BEMA). (b) FT-IR spectra and (c) SEC curves for PEHMA (black), P(HEMA-*b*-EHMA-*b*-HEMA) (red) and P(BEMA-*b*-EHMA-*b*-BEMA) (orange).

### 2.3.2 光架橋の進行

得られた ABA トリブロック共重合体を  $\text{CHCl}_3$  に溶解し、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。続いて、 $130^\circ\text{C}$  で 1 日間アニールすることで熱力学的に最安定なミクロ相分離構造を形成させた。なお、アニール温度は PBEMA の  $T_g (=55^\circ\text{C})$  以上になるように設定した。その後、光架橋を施すために UV 光を照射した。ベンゾフェノン<sup>42-44</sup>は UV 光照射下でケチルジラジカルを生成する。その励起三重項状態が脂肪族の水素を引き抜くことにより架橋が進行し、ケトン<sup>45</sup>は水酸基に変化する (Fig. 2.9a)。Fig. 2.9b,c に UV 光の照射に伴う FT-IR スペクトルの変化を示した。UV 光照射前では  $1660\text{ cm}^{-1}$  にケトンのピークが観測され、 $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  に水酸基のピークはみられなかった。UV 光を 2 分間照射することでケトンのピークはほぼ消失し、水酸基のピークが出現した。また、試料の両面に対してそれぞれ UV 光を 20 分間照射した試料で膨潤試験を行った結果、試料は膨潤し、ゾル成分は得られなかった。以上のことから、フィルムの内部まで光架橋が十分に進行していることがわかった。

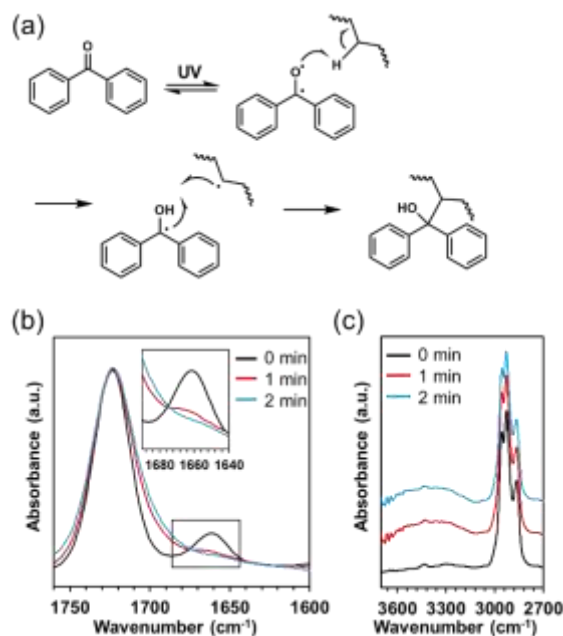


Figure 2.9 (a) The scheme of the photo cross-linking reaction for benzophenone. FT-IR spectra of (b)  $1600\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$  and (c)  $2700\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$  for the sample film irradiated by UV light for different periods. The inset in (b) shows the expanded spectra from  $1640$  to  $1690\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.3 モルホロジー

光架橋前後のモルホロジーを調査するために SAXS 測定を行った (Fig. 2.10)。散乱プロファイルの  $q$  は散乱ベクトル ( $= 4\pi\sin\theta\lambda^{-1}$ ) を示しており、 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  は散乱角である。架橋前の試料では散乱ピーク比が  $1:\sqrt{3}:(\sqrt{4}):\sqrt{7}:\sqrt{9}$  であったことから、シリンダー型の六方最密充填構造の形成が示唆された。一方で、架橋後の散乱プロファイルを架橋前と比較すると、 $\sqrt{3}$  のピーク強度はやや減少し、 $\sqrt{4}$  のピークが出現していた。これは、架橋前後で A ドメインの密度が少し変化したためだと考えられる。より詳細に光架橋前後のモルホロジー変化を調査するために、paracystalline distortion 理論 (2.2.6 節参照) に基づいて散乱プロファイルのフィッティングを行った。

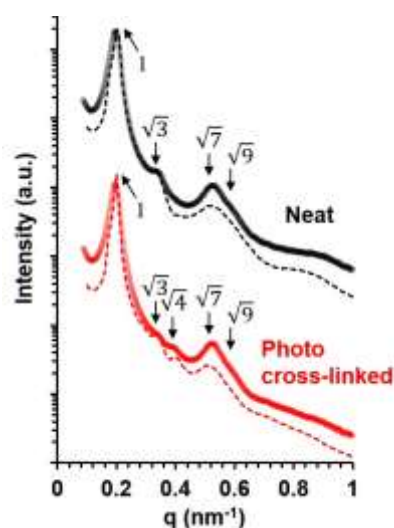


Figure 2.10 SAXS profiles at room temperature for neat (black) and photo cross-linked (red) samples. The broken lines indicate fitting curves based on the paracystalline distortion theory.

フィッティングにより求められたシリンダーの平均半径  $\bar{r}$ 、 $\bar{r}$  から  $r$  の標準偏差  $r_{\text{dev}}$ 、 $g_k$  (Housemann's  $g$ -factor) の値を Table 2.2 にまとめた。また、ドメイン間距離  $D$  と構造の規則性の高さを表す<sup>17,46</sup> 一次ピークの半値幅  $\Delta H_1$  を散乱プロファイルからそれぞれ求めた。全てのパラメータにおいて、それらの値は架橋前後でほぼ変化していなかった。この結果から、光架橋を用いることで架橋前のモルホロジーを保持しながら架橋が進行していることを確認できた。ベンゾフェノン は A 鎖内だけでなく、B 鎖とも架橋を行う可能性がある。しかし、架橋前後でモルホロジーに変化がほぼみられなかったことから、架橋は A 鎖間でのみ進行した可能性が高いといえる。

Table 2.2 The values obtained from the scattering profiles

Sample	$\bar{r}$ (nm) <sup>a</sup>	$r_{\text{dev}}$ (nm) <sup>b</sup>	$g_k$ (-) <sup>c</sup>	$\Delta H_1$ (nm <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	$D$ (nm) <sup>e</sup>
Neat	10.1	1.10	0.100	0.029	31.0
Cross-linked	10.8	1.40	0.085	0.028	31.5

<sup>a</sup>Mean radius of the cylinders; <sup>b</sup>standard deviation ( $r_{\text{dev}}$ ) of the  $r$  from  $\bar{r}$ ; <sup>c</sup>paracystal distortion factor (Hosemann's  $g$ -factor); <sup>d</sup>half width at half maximum for the 1st peak; <sup>e</sup>domain spacing.



### 2.3.4 ミクロ相分離構造の熱安定性

A ドメインの架橋がミクロ相分離構造の熱安定性に与える影響について調査するために温度変調 SAXS 測定を行った。室温から 10 °C/min で昇温を行い、目的温度に到達してから平衡時間として 10 分間その温度で保持した後、X 線を 1 分間照射することで測定を行った。架橋前の試料では、約 210 °C から散乱ピーク強度の減少がみられた (Fig. 2.11a)。一方で、架橋後では 230 °C まで昇温を行っても散乱プロファイルに変化はみられなかった (Fig. 2.11b)。昇温による散乱ピークの変化をより詳細に評価するために、 $D$ 、 $\Delta H_1$  と 30 °C の一次ピークとの強度比 ( $I_1/I_{1(30^\circ\text{C})}$ ) の値をそれぞれ求め、温度に対して Fig. 2.11c にプロットした。架橋前の試料では、 $D$  と  $I_1/I_{1(30^\circ\text{C})}$  が 170 °C から変化し始め、 $\Delta H_1$  は 210 °C で急激に増加した。これは、その温度付近でモルホロジーが乱れ始めていることを示している。特に、Fig. 2.11a の 230 °C の散乱プロファイルでは 2 次、3 次ピークが消失し、1 次ピークが大きくブロード化していたことから、ミクロ相分離構造が崩壊したと考えられる。一方で、架橋後の試料では全てのパラメータ ( $D$ ,  $\Delta H_1$ ,  $I_1/I_{1(30^\circ\text{C})}$ ) が一定の値を示した。この結果から、A ドメインの架橋によりモルホロジーの無秩序化が抑止されたことがわかった。

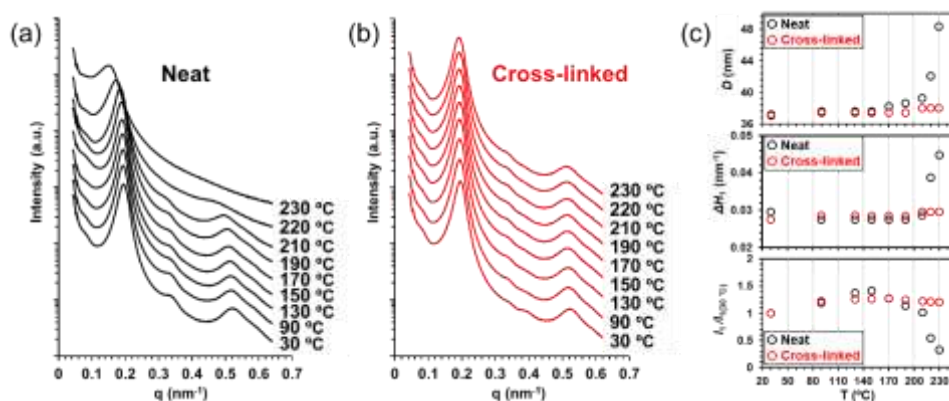


Figure 2.11 SAXS profiles for (a) neat and (b) photo cross-linked samples taken with increasing temperatures. (c) Temperature dependence of  $D$ ,  $\Delta H_1$  and  $I_1/I_{1(30^\circ\text{C})}$  values. The heating was conducted at a ramp rate of 10 °C/min with the equilibration time of 10 min.

架橋前の試料を 230 °C まで昇温させた後に室温まで冷却した際の SAXS 測定結果を Fig. 2.12a に示した。室温まで冷却しても元の散乱プロファイルに戻らなかったため、モルホロジーが無秩序化したのは ODT と共に高分子鎖の熱分解も同時に行われたことが要因であると考えられる。一般的に、温度の上昇に伴い両ブロック間の偏析力は弱まるため、 $D$  は減少することが知られている<sup>20,23</sup>。しかし、架橋前の  $D$  の値は予想に反して 170 °C から増加していた (Fig. 2.11c)。試料の熱分解挙動を調査するために TGA 測定を行った (Fig. 2.12b)。架橋前の試料の熱分解は 2 段階で行われており、1 段階目は約 20% の重量減少がみられた。A 鎖の重量分率は約 20% であることから、熱分解は A 鎖から行われていると考えられる。この結果から、昇温により  $D$  が増加した要因を考察する。まず、熱分解により生じた A 成分の小さな分子はより大きな自由体積を有しているため、A ドメイン内の密度は減少する。その熱分解により生じる A 成分は昇温に伴いさらに増加するため、 $D$  は増加したと考えられる (Fig. 2.12c)。一方で、架橋後の試料の  $D$  が増加しなかったのは、A 鎖間の架橋が A ドメインの熱膨張を抑止したためだと考えられる。

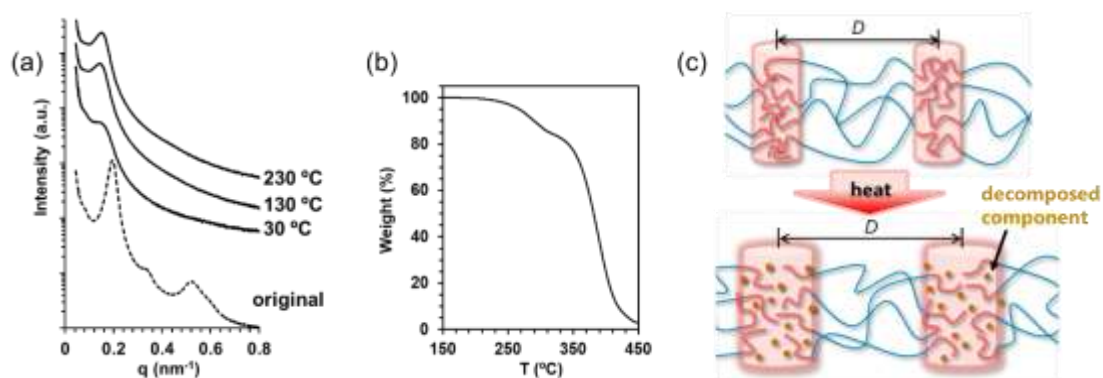


Figure 2.12 (a) SAXS profiles of neat sample when the temperature was cooled from 230 °C to 30 °C. (b) TGA curves of neat sample. (c) Schematic of the increasing for  $D$  with an increase in temperature.

最後に、架橋によるマイクロ相分離構造の熱安定性の向上度を調査するために、より高い温度まで昇温しながら SAXS 測定を行った (Fig. 2.13a,b)。得られた散乱プロファイルから同様に、 $D$ ,  $\Delta H_1$ ,  $I_1/I_{1(30^\circ\text{C})}$  の値をそれぞれ Fig. 2.13c にプロットした。なお、平衡時間は試料の熱分解を抑制するために 10 分から 3 分に短縮して行った。そのため、 $D$  の増加度は平衡時間 10 分時よりも小さくなっていた (Fig. 2.12c, 2.13c)。 $\Delta H_1$  と  $I_1/I_{1(30^\circ\text{C})}$  の値に関しては、架橋前が約 240 °C、架橋後が約 320 °C からそれぞれ変化し始めた。この結果から、A ドメイン内の架橋によりマイクロ相分離構造の熱安定性は約 80 °C 向上されたことを見出した。

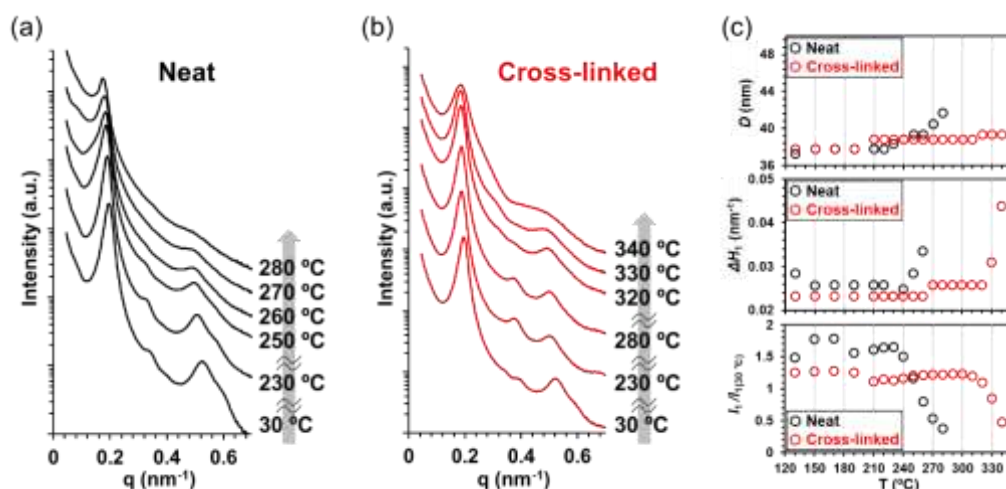


Figure 2.13 SAXS profiles for (a) neat and (b) photo cross-linked samples taken with increasing temperatures. (c) Temperature dependence of  $D$ ,  $\Delta H_1$  and  $I_1/I_{1(30^\circ\text{C})}$  values. The heating was conducted at a ramp rate of 10 °C/min with the equilibration time of 3 min. The  $\Delta H_1$  values for neat sample at temperatures higher than 270 °C were not obtained because the intensities of primary peaks were too small.

## 2.4 結言

本研究では、光架橋を用いてブロック共重合体から形成されるマイクロ相分離構造の熱安定性の向上を試みた。A 鎖に光架橋性基であるベンゾフェノン側鎖を有する ABA トリブロック共重合体を合成した。SAXS 測定から、架橋前後でモルホロジーに変化はほぼみられなかったため、光架橋は架橋時にモルホロジーに影響を与えることなく進行していることがわかった。架橋前後の試料の温度変調 SAXS 測定を行った結果、A ドメインの架橋によりマイクロ相分離構造の熱安定性が大幅に向上されたことを見出した。本研究で得られた結果は、ブロック共重合体の用途の拡大に貢献することが期待できる。

## 2.5 参考文献

- [1] Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigtmartin, I.; Leibler, L., *Macromolecules* **1995**, 28, 3080-3097.
- [2] Matsushita, Y., *Macromolecules* **2007**, 40, 771-776.
- [3] Mai, Y. Y.; Eisenberg, A., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5969-5985.
- [4] Matsen, M. W.; Bates F. S., *Macromolecules* **1996**, 29, 7641-7644.
- [5] Matsen, M. W.; Bates F. S., *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 2436-2448.
- [6] Matsen M. W.; Thompson, R. B., *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7139-7146.
- [7] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H., *Science* **1997**, 276, 1401-1404.
- [8] Thompson, R. B.; Ginzburg, V. V.; Matsen, M. W.; Balazs, A. C., *Macromolecules* **2002**, 35, 1060-1071.
- [9] Ndaya, D.; Bosire, R.; Mahajan, L.; Huh, S.; Kasi, R., *Polym. Chem.* **2018**, 9, 1404-1411.
- [10] Edrington, A. C.; Urbas, A. M.; DeRege, P.; Chen, C. X.; Twager, T. M.; Hadjichristidis, M.; Xenidou, M.; Fetters, L. F.; Joannopoulos, J. D.; Fink, Y.; Thomas, E. L., *Adv. Mater.* **2001**, 13, 421-425.
- [11] Kang, Y.; Walish J. J.; Gorishnyy, T.; Thomas, E. L., *Nat. Mater.* **2007**, 6, 957-960.
- [12] Fan, Y.; Tang, S. C.; Thomas, E. L.; Olsen, B. D., *ACS Nano* **2014**, 8, 11467-11473.
- [13] Leibler, L., *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617.
- [14] Fredrickson, G. H.; Bates, F. S., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 501-550.
- [15] Matsen, M. W.; Bates, F. S., *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1098.
- [16] Kressler, J.; Higashida, N.; Shimomai, K.; Inoue, T.; Ougizawa, T., *Macromolecules* **1994**, 27, 2448-2453.
- [17] Ogawa, T.; Sakamoto, N.; Hashimoto, T.; Han, C. D.; Baek, D. M., *Macromolecules* **1996**, 29, 2113-2123.
- [18] Sakurai, S.; Kawada, H.; Hashimoto, T.; Fetters, L. J., *Macromolecules* **1993**, 26, 5796-5802.
- [19] Khandpur, A. K.; Forster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K., *Macromolecules* **1995**, 28, 8796-8806.
- [20] Kim J. K.; Lee, H. H.; Ree, M.; Lee K. B.; Park, Y., *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 641-653.
- [21] Takagi, H.; Yamamoto, K.; Okamoto, S.; Sakurai, S., *Polymer* **2015**, 67, 20-27.
- [22] Wang, W. T.; Wang, X. H.; Jiang, F.; Wang, Z. G., *Polym. Chem.* **2018**, 9, 3067-3079.
- [23] Hahn, H.; Chakraborty, A. K.; Das, J.; Pople, J. A.; Balsara, N. P., *Macromolecules* **2005**, 38, 1277-1285.
- [24] Gomez, E. D.; Das, J.; Chakraborty, A. K.; Pople, J. A.; Balsara N. P., *Macromolecules* **2006**, 39, 4848-4859.
- [25] Lee, D. H.; Han, S. H.; Joo, W.; Kim, J. K.; Huh, J., *Macromolecules* **2008**, 41, 2577-2583.
- [26] Noro, A.; Sageshima, Y.; Arai, S.; Matsushita, Y., *Macromolecules* **2010**, 43, 5358-5364.
- [27] Hayashi, M.; Matsushima, S.; Noro, A.; Matsushita, Y., *Macromolecules* **2015**, 48, 421-431.
- [28] Anthamatten, M.; Zheng, W. Y.; Hammond, P. T., *Macromolecules* **1999**, 32, 4838-4848.
- [29] Guo, A.; Liu, G. J.; Tao, J., *Macromolecules* **1996**, 29, 2487-2493.
- [30] Liu, G. J.; Qiao, L. J.; Guo, A., *Macromolecules* **1996**, 29, 5508-5510.
- [31] Tao, J.; Stewart, S.; Liu, G. J.; Yang, M. L., *Macromolecules* **1997**, 30, 2738-2745.
- [32] Kawarazaki, I.; Takasu, A., *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 2595-2600.
- [33] Kuckling, D.; Harmon, M. E.; Frank, C. W., *Macromolecules* **2002**, 35, 6377-6383.
- [34] Manhart, J.; Karunakaran A. S.; Radl, S.; Oesterreicher, A.; Moser, A.; Ganser, C.; Teichert, C.; Pinter, G.; Kern, W.; Griesser, T.; Schloegl, S., *Polymer* **2016**, 102, 10-20.
- [35] Tamate, R.; Ueki, T.; Akimoto, A. M.; Yoshida, R.; Oyama, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M., *RSC Adv.* **2018**, 8, 3418-3422.
- [36] Cheng, Z.; Tang, R.; Wang, R.; Xie, Y.; Chen, P.; Liu, G.; Li, Z., *Polym. Chem.* **2018**, 9, 3522.
- [37] Kavitha, A. A.; Singha, N. K., *Macromolecules* **2010**, 43, 3193-3205.

- [38] Zheng, Y. J.; Mieie, M.; Mello, S. V.; Mabrouki, M.; Andreopoulos, F. M.; Konka, V.; Pham, S. M.; Leblanc, R. M., *Macromolecules* **2002**, *35*, 5228-5234.
- [39] Abe, K.; Koga, M.; Wakabayashi, T.; Kang, S.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M., *Macromolecules* **2015**, *48*, 8354-8360.
- [40] Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T., *Macromolecules* **1991**, *241*, 240-251.
- [41] Forster, S.; Timmann, A.; Konrad, M.; Schellbach, C.; Meyer, A.; Funari, S. S.; Mulvaney, P.; Knott, R., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1347-1360.
- [42] Sanchez-Ferrer, A.; Fischl, T.; Stubenrauch, M.; Wurmus, H.; Hoffmann, M.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1671-1677.
- [43] Christensen, S. K.; Chiappelli, M. C.; Hayward, R. C., *Macromolecules* **2012**, *45*, 5237-5246.
- [44] Preston, G. W.; Wilson, A. J., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3289-3301.
- [45] Jothimuthu, P.; Carroll, A.; Bhagat, A. A. S.; Lin, G.; Mark J. E.; Papautsky, I., *J. Micromech. Microeng.* **2009**, *19*, 045024.
- [46] Floudas, G.; Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pakula, T.; Fischer, E. W., *Macromolecules* **1994**, *27*, 7735-7746.

## 第 3 章

**ABA** トリブロック共重合体のガラス状 **A** ドメイン光架橋が  
溶融 **B** 鎖のセグメント運動に与える影響

### 3.1 緒言

互いに非相溶な成分から構成されるブロック共重合体は、分子量や体積分率、両成分間の相互作用のパラメータによってラメラ、シリンダー、ジャイロイド、スフェアなど様々なミクロ相分離構造を形成する<sup>1-9</sup>。ブロック共重合体を用いた材料の物性は主にモルホロジーとミクロ相分離構造の安定性によって決定される<sup>10-17</sup>。ブロック共重合体において、特に A 鎖に硬い成分（高  $T_g$ ）と B 鎖に軟らかい成分（低  $T_g$ ）から構成される ABA トリブロック共重合体はエラストマー（例：polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene, SBS）として利用されている<sup>18-25</sup>。ABA トリブロック共重合体の鎖の自己組織化によりガラス状 A 鎖は疑似架橋ドメインを形成し、一方で熔融 B 鎖はその架橋ドメイン間を繋ぐ橋架け鎖の役割を果たしている。

これまでに、ABA トリブロック共重合体型エラストマーの熱安定性や力学的性質の向上について多くの調査が行われてきた<sup>26-31</sup>。その一例として、A ドメインを化学架橋する方法がある。J. Shin らは、poly(lactide)-*block*-poly(carvomenthene)-*block*-poly(lactide) (PLA-*b*-PCM-*b*-PLA)を調製し、架橋剤である 3 官能性アジリジンを加えて 180 °Cで加熱することで選択的に PLA ブロックドメインを熱架橋した<sup>32</sup>。粘弾性測定の結果より、架橋後の試料の方が熱安定性が高くなっていることを明らかにした。また、E. Chen と S. Yang らは A 鎖に poly(4-vinylpyridine) (P4VP)と B 鎖に poly[2,5-di(*n*-hexagycarbonyl)styrene] (PHCS)を有する ABA トリブロック共重合体を調製した<sup>33</sup>。そこに、架橋剤である  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ を加え、P4VP 間で配位結合を行うことで熱安定性と靱性の向上に成功している。

しかしながら、これまでの報告では A ドメインを架橋する際にモルホロジーが乱れてしまうことが問題となっている。J. Shin らの報告では、熱架橋を行うためには PLA ブロックの  $T_g$  (44 °C) よりも高い温度まで加熱する必要があるため、モルホロジーが乱された状態で架橋が行われてしまっている<sup>32</sup> (Fig.3.1)。また、超分子架橋では架橋剤が必要不可欠であり、E. Chen と S. Yang らの報告でも金属塩自体が体積を有するため、金属塩の添加によりドメイン間距離が拡張されてしまっている<sup>33</sup>。これらの報告のように、架橋前後でモルホロジーが変化していることから、架橋が物性に与える純粋な影響を調査することができない。それを達成するためには、架橋前のモルホロジーを保持しながら架橋を進行させる必要がある。

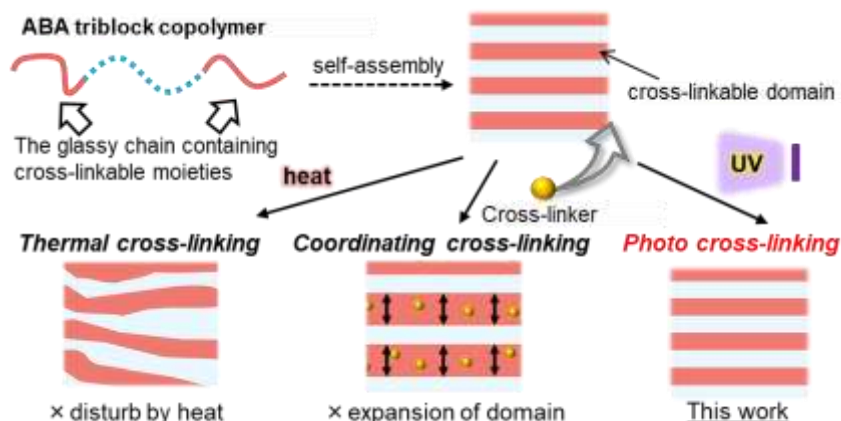


Figure 3.1 The changes of morphologies formed from ABA triblock copolymer containing cross-linkable moiety in A blocks by the cross-linking in the A domains.

そこで、私は架橋剤が不要でかつ室温下で架橋が進行する光架橋<sup>34-39</sup>に着目した。実際に、我々は A 鎖に光架橋性基であるベンゾフェノン基を有する ABA トリブロック共重合体を調製し、架橋前のモルホロジーを保持しながら光架橋を進行させることに成功している<sup>40</sup>。以上を踏まえて、本研究では光架橋性基を有するガラス状 A 鎖と熔融 B 鎖を有する ABA ト

リブロック共重合体を調製し、光架橋がモルホロジーと物性に与える純粋な影響を調査した。Fig. 3.2 に目的物となる ABA トリブロック共重合体の分子骨格を示した。初めに、poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*block*-poly(ethyl acrylate)-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA-*b*-PEA-*b*-PHEMA) を 2 段階の原子移動ラジカル重合 (ATRP) により合成した。続いて、光架橋性基であるシンナメートを PHEMA の水酸基に導入することで、ガラス状 A 鎖に poly(2-cinnamoyloxyethyl methacrylate) (PCEMA) と溶融 B 鎖に PEA を有する ABA トリブロック共重合体を得た。溶媒キャストによりバルクフィルムを調製後、UV 光を照射することで光架橋を施した。光架橋前後のモルホロジーを小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により調査した。続いて、示差走査熱量 (DSC) 分析と粘弾性測定によりガラス状 A ドメインの架橋が熱的性質や粘弾性に与える影響を調査した。その結果より、ガラス状 A ドメインの架橋が溶融 B 鎖のガラス転移挙動に影響を与えるという興味深い知見が得られた。さらに、その要因を解明するために、B 鎖の分子量と A 鎖の体積分率を変化させた数種類の試料を調製し、A ドメインの架橋が溶融 B 鎖のガラス転移挙動に与える影響を調査した。

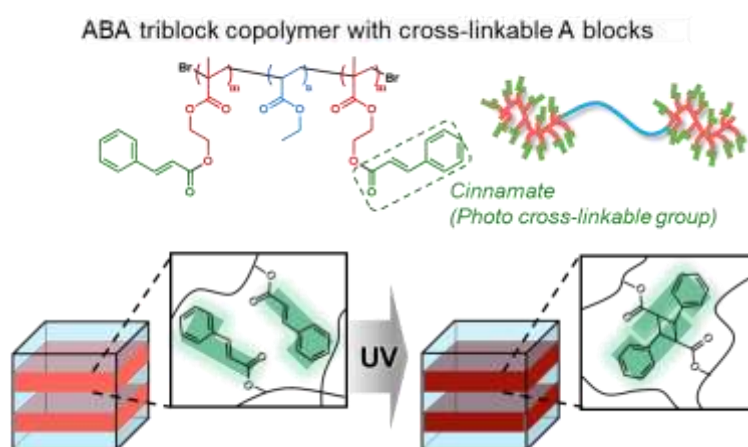


Figure 3.2 The chemical structure of ABA triblock copolymer and illustration of the morphology before and after photo cross-linking in the A domains.



## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬および装置

2-bromoisobutyl bromide [東京化成社製 (TCI)], diethylene glycol [和光純薬工業社製 (Wako)], triethylamine (Wako)、*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA) (TCI)、CuBr (Wako)、cinnamoyl chloride (TCI) はそのまま用いた。ethyl acrylate (TCI)、2-hydroxyethyl methacrylate (TCI) は重合禁止剤を取り除くためにアルミナカラムに通してから使用した。

<sup>1</sup>H NMR 測定は Bruker 社製 DPX-400 (400 MHz) を用いて室温下で行った。その際、テトラメチルシランを標準物質 (0 ppm) として用いた。数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) はサイズ排除クロマトグラフィーによって評価した。ポンプは東ソー社製 DP-8020 型、カラムは東ソー社製 Shodex KD803+804、検出器は東ソー社製 RI-8020 をそれぞれ用いた。カラム温度を 40 °C、溶離液には LiBr (0.05 wt%) を含む DMF を用い、流速 0.5 ml/min で測定を行った。ポリマーの密度はガスピクノメーター (ULTROPYCNOMETER 1000, Quantachrome Instruments) を用いて測定した。FT-IR 測定には FT-IR-430 スペクトルメーターと全反射測定法 (ATR) 装置 (JASCO Co.) を用いた。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は、日本つくば市にあるフォトンファクトリーの BL-10C と日本愛知シンクロトロン BL8S3 のビームラインで行った。BL-10C ではカメラ長が 2.1 m で X 線の波長が 0.15 nm であり、BL8S3 ではカメラ長が 3.0 m で X 線の波長が 0.10 nm であった。示差走査熱量 (DSC) 測定は、日立社製 DSC7020 を用いて窒素雰囲気下で行った。最初に、30 °C から 140 °C まで昇温を行った後、-90 °C まで冷却した。再び、-90 °C から 140 °C まで昇温を行い、その間のガラス状態からゴム状態に転移する比熱容量の中間点をガラス転移温度 ( $T_g$ ) とした。なお、昇温速度は 10 °C/min で行った。レオロジー測定は、一軸固体粘弾性装置 DMS6100 (Hitach High-Tech) を用いた。様々な周波数 (1, 2, 4, 10, 20 Hz) を用いて、0.05% のひずみ下で -40 °C から 130 °C まで 3 °C/min で昇温を行った。

### 3.2.2 ABA トリブロック共重合体の合成

ethyl acrylate (EA) と anisole (50 wt%) を含んだ溶液を 30 分間窒素でバブリングすることで溶液内の溶存酸素を取り除いた。そこに、窒素下で PMDETA (ligand)、CuBr、2.2.2 節で得た 2 官能性開始剤を加えた。仕込み比は、 $[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0 : [L]_0 = 700 : 1 : 4 : 4$  とした。窒素下、70 °C で重合を行い、8 時間後、反応容器を氷水に浸漬させ、反応溶液を空気中でバブリングすることで重合を停止した。得られた溶液を THF に溶解し、ヘキサンで再沈殿精製した。最後に、得られた試料を  $CHCl_3$  に溶解し、アルミナカラムに通すことで銅触媒を取り除いた。

続いて、2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) を PEA マクロ開始剤から重合を行った。PEA マクロ開始剤を dioxane (3.2 wt%) に溶解し、30 分間窒素でバブリングすることで溶液内の溶存酸素を取り除いた。そこに、窒素下で HEMA、PMDETA、CuBr を加えた。仕込み比は、 $[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0 : [L]_0 = 320 : 1 : 5 : 10$  とした。窒素下、80 °C で重合を行い、24 時間後、反応容器を氷水に浸漬させ、反応溶液を空気中でバブリングすることで重合を停止した。得られた溶液を THF に溶解し、水で 3 回再沈殿精製を行うことで、未反応のモノマーと銅触媒を取り除き、P(HEMA-*b*-EA-*b*-HEMA) (HEH) を得た。

### 3.2.3 シンナメートの導入

HEH (0.20 g) を超脱水 pyridine (2.0 ml) に溶解し、cinnamoyl chloride を加えて室温で終夜反応させた<sup>41</sup>。反応後、得られた溶液を THF に溶解し、メタノールと水の混合溶媒 (w/w

=2/8) で再沈殿した後、貧溶媒にヘキサンを用いて再沈殿精製を行った。シンナメートの導入率は添加する cinnamate chloride の量を調節することで制御した。

### 3.2.4 バルクフィルムの作成

3.2.3 節で得た ABA トリブロック共重合体を THF に溶解した。3 日間かけて溶液キャストすることでバルクフィルムを作成し、その後 1 日間真空乾燥を行った。そのバルクフィルムを 110 °C で 1 日間アニール処理した。アニール処理後、UV 光 (365 nm, 41 mW/cm<sup>2</sup>, MAX303, Asahi spectra) を室温下で照射することで光架橋を施した。なお、シンナメートは高温下において解架橋<sup>42</sup>する恐れがあるため、光架橋後の試料に関しては熱アニール処理を行っていない。

### 3.2.5 2 相ラメラモデル

A ブロックと B ブロックから成る 2 相のラメラ構造の散乱曲線は次式で表される<sup>43,44</sup>。

$$I(q) = 2N \left( \frac{\Delta\rho}{q} \right)^2 \frac{1}{(1 - g_A g_B)^2 + 4g_A g_B \sin^2(qd/2)} \times$$

$$[(1 - g_A)(1 - g_B)(1 - g_A g_B) + 2g_A(1 - g_B^2) \sin^2(qd_A/2) + 2g_B(1 - g_A^2) \sin^2(qd_B/2)]$$

$\Delta\rho$  は 2 つのブロック相間の散乱長密度の差、 $N$  はラメラ層の数、 $d$  は 2 つのラメラ厚の合計 ( $=d_A + d_B$ )、 $d_A$  は A 相のラメラ厚をそれぞれ示している。また、 $g_A = \exp\left[-\frac{1}{2}\sigma_A^2 q^2\right]$  であり、 $\sigma_A$  は A 相のラメラ厚の標準偏差を示している。B 相に関しても同様に、 $d_B$ ,  $g_B$ ,  $\sigma_B$  として示されている。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 光架橋性 ABA トリブロック共重合体の合成

A 鎖に光架橋性基であるシンナメートを有する ABA トリブロック共重合体を 2 段階の ATRP とエステル化反応により合成した (Fig. 3.3)。

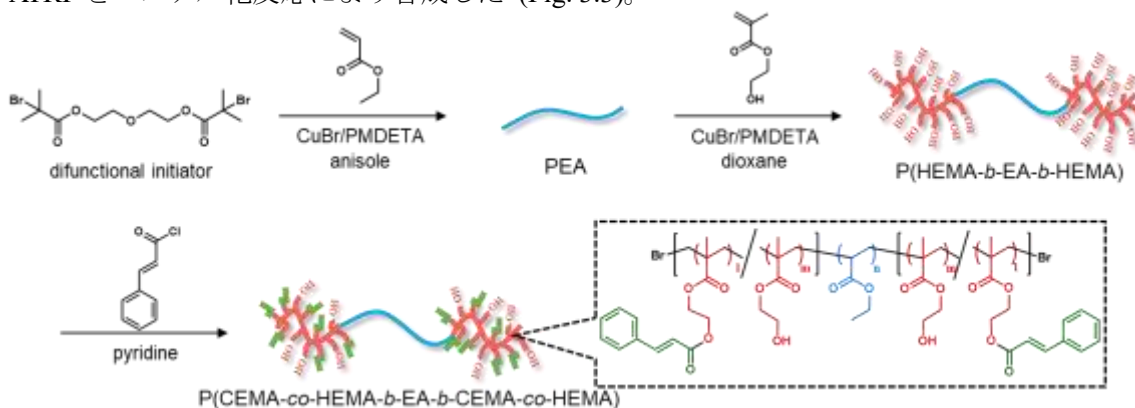


Figure 3.3 Synthesis scheme of the ABA triblock copolymer with photo cross-linkable moieties in the A blocks.

まず、2 官能性開始剤から溶融 B 鎖となる poly(ethyl acrylate) (PEA) を ATRP により合成した。Fig. 3.4 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより、開始剤の [a] のプロトンピーク (3.7 ppm) と PEA の [c] と開始剤の [b] のプロトンピーク (4.0-4.2 ppm) の積分比から PEA の数平均分子量を求めた。

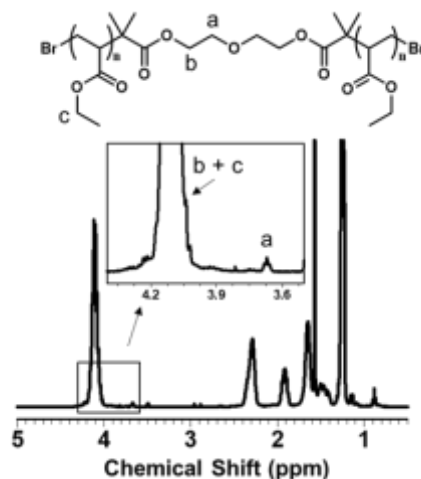


Figure 3.4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PEA in  $\text{CDCl}_3$ . The inset shows the expanded spectra from 3.55 to 4.30 ppm.

続いて、側鎖に水酸基を有する 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) を PEA マクロ開始剤の両末端から ATRP により成長させることで P(HEMA-*b*-EA-*b*-HEMA) (HEH) を得た。HEMA の重合により SEC 曲線のピークトップが高分子量側にシフトした (Fig. 3.5)。Fig. 3.6 中の HEH の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは PHEMA の OH 基のプロトンピーク (4.8 ppm) が観測された。これらの結果から、HEMA の重合の進行を確認した。PHEMA の数平均分子量を PEA の [a] と PHEMA の [b], [c] のプロトンピーク (3.8-4.1 ppm) と PHEMA の OH 基のプロトンピーク (4.8 ppm) の積分強度比から求めた。

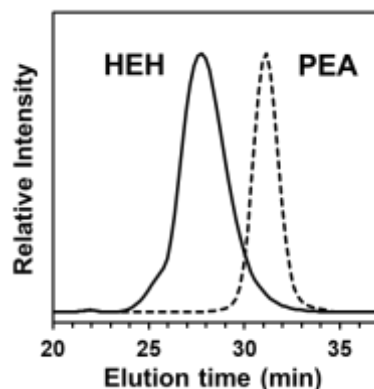


Figure 3.5 SEC traces of PEA macroinitiator (dash line) and HEH (solid line).

最後に、HEMA の水酸基にシンナメートをエステル化反応により導入した。HEH の OH 基に対して 5 当量の cinnamoyl chloride を加えると、HEH の OH 基のプロトンピークは完全に消失し、シンナメートのプロトンピークが出現した (Fig. 3.6 中の Cin-100)。一方で、HEH の OH 基に対して cinnamoyl chloride を 0.5 当量加えた場合は、HEH の OH 基のプロトンピーク強度はほぼ半分減少した (Fig. 3.6 中の Cin-44)。OH 基とシンナメートのプロトンピーク強度の積分比からそれぞれ PHEMA のエステル化反応率 ( $X_{\text{HEMA}}$ ) を求めた。Table 3.1 に数平均分子量 ( $M_n$ )、PDI、 $X_{\text{HEMA}}$ 、A 鎖の体積分率 ( $\phi_A$ ) を示した。全ての試料の B 鎖の  $M_n$  は統一 ( $M_n = 2.30 \times 10^4$ ) しており、PEA の臨界分子量以下となっている。 $X_{\text{HEMA}}$  が 44% と 100% の 2 つの試料を調製し、試料名をそれぞれ Cin-44 と Cin-100 とした。

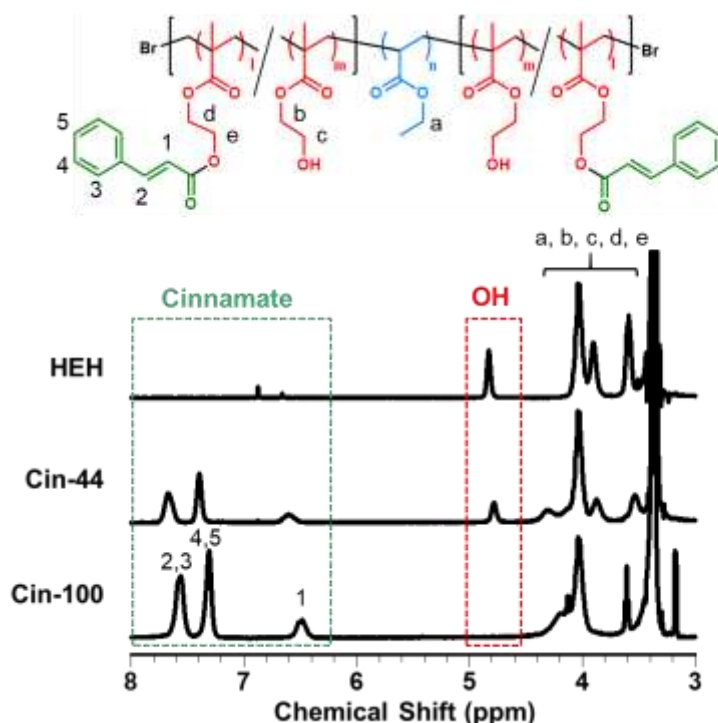


Figure 3.6  $^1\text{H}$  NMR spectra of HEH, Cin-44 and Cin-100 in  $\text{DMSO-}d_6$ .

Table 3.1 Characterization of polymers

Code	$M_n^a \times 10^4$	PDI <sup>b</sup>	$X_{\text{HEMA}} (\%)^c$	$\phi_A^d$
PEA	2.30	1.03	-	-
HEH	3.87	1.16	0	0.42
Cin-44	4.57	1.35	44.4	0.49
Cin-100	5.45	1.28	100	0.56

<sup>a</sup>Determined by  $^1\text{H}$  NMR. <sup>b</sup>Determined by SEC in DMF using poly(methyl methacrylate) standards. <sup>c</sup>The reaction conversion of HEMA units with cinnamoyl chloride calculated by  $^1\text{H}$  NMR. <sup>d</sup>The volume fraction of A blocks calculated based on density of PEA (1.20 g/cm<sup>3</sup>), PHEMA (1.15 g/cm<sup>3</sup>) and PCEMA (1.27 g/cm<sup>3</sup>).

### 3.3.2 光架橋の進行

得られた試料を THF に溶解し、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。続いて、110 °C で 1 日間アニール処理することで熱力学的に最安定なマイクロ相分離構造を形成させた。その後、A ドメイン内で光架橋を施すために UV 光を照射した。シンナメートは UV 光の照射により [2+2] 光二量化反応が進行する (Fig. 3.7a)。Fig. 3.7b,c に UV 光照射時間を変化させた FT-IR 測定結果を示した。1720  $\text{cm}^{-1}$  のエステル基のピーク強度で規格化すると、UV 光照射時間の増加に伴い、1635  $\text{cm}^{-1}$  の二重結合のピーク強度の減少がみられた。その減少度を UV 光照射時間に対してプロットした図を Fig. 3.7d,e に示した。Cin-44 では、UV 光を 30 分間照射した段階で 80% の二重結合のピーク強度の減少すなわちシンナメートの二量化が進行していた。Cin-100 も同様に 30 分間 UV 光を照射した段階で 85% のシンナメートの二量化の進行がみられた。また、試料の両面に対してそれぞれ UV 光を 30 分間照射した試料を用いて膨潤試験を行った結果、Cin-44 と Cin-100 のゾル成分はそれぞれ 10% と 0% であった。この結果から、どちらの試料もフィルムの表面だけでなく内部まで光架橋が十分に進行していることがわかった。

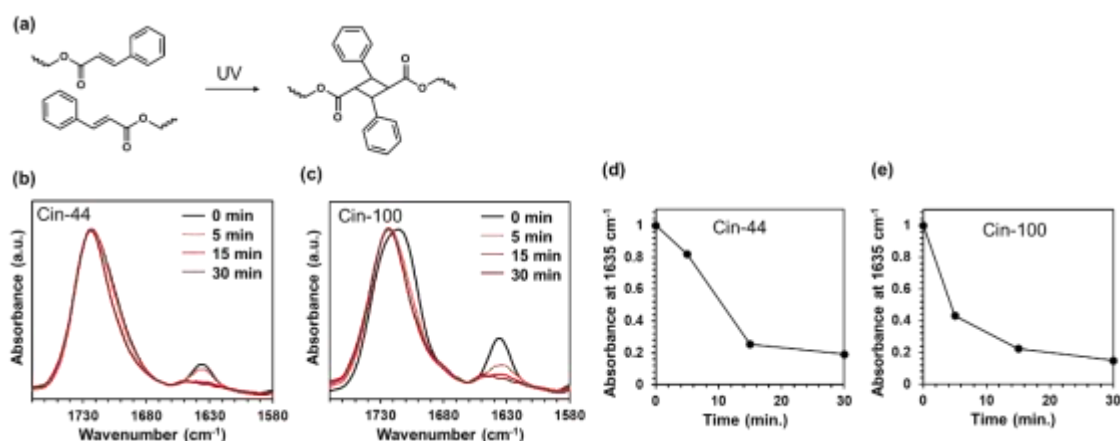


Figure 3.7 (a) The scheme of the photo cross-linking reaction occurring in the PCEMA blocks. FT-IR spectra of (b) Cin-44 and (c) Cin-100 irradiated by UV light for different periods. The intensity was normalized by an ester C=O signal at 1720  $\text{cm}^{-1}$ . The plots of the absorbance at 1635  $\text{cm}^{-1}$  for (c) Cin-44 and (d) Cin-100 as a function of UV light irradiation time. The absorbance at  $t = 0$  was defined as 1.0.

### 3.3.3 モルホロジー

モルホロジーを調査するために HEH、Cin-44、Cin100 の SAXS 測定を行った (Fig. 3.8)。散乱プロファイルの  $q$  は散乱ベクトル ( $=4\pi\sin\theta\lambda^{-1}$ ) を示しており、 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  は散乱角である。HEH の散乱プロファイルでは、1 次および 2 次ピークが観測されたが、比較的ピークがブロードであったためミクロ相分離構造の規則性は低いといえる。一方で、Cin-44 と Cin-100 では一次ピークの  $q$  の値の整数倍の  $q$  の位置にピークが観測されたことから、ラメラ構造の形成が示唆された。また、HEH と比べてピークがシャープであることから、HEH の OH 基にシンナメートが導入されたことで  $\chi$  パラメータは向上し、構造の規則性が向上されたことがわかった。

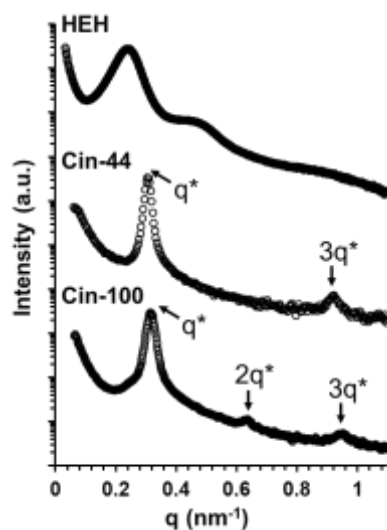


Figure 3.8 SAXS profiles of HEH, Cin-44 and Cin-100. Arrows with numbers represent relative  $q$  positions at peaks.

HEH の構造の規則性が低いのは、A 鎖の PHEMA の OH 基と B 鎖の PEA のカルボニル基間で相互作用したためだと考えられる。それを確かめるために、HEH と Cin-44 の FT-IR 測定を行った (Fig. 3.9)。HEH では  $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  に水素結合を形成している OH 基が観測された。それに対し、Cin-44 では  $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  にピークはほぼみられなかったため、Cin-44 の OH 基は主にフリーな状態であり、B 鎖のカルボニル基と相互作用していないことがわかった。

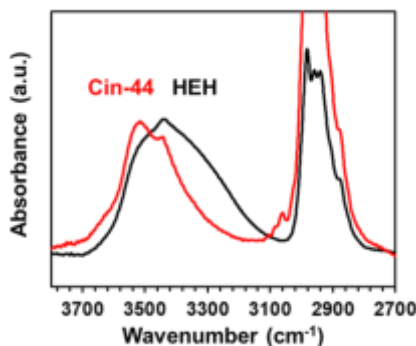


Figure 3.9 FT-IR spectra of HEH (black) and Cin-44 (red).

続いて、ガラス状 A ドメイン内の光架橋がモルホロジーに与える影響を調査した。Fig. 3.10 に Cin-44 と Cin-100 の光架橋前後の散乱プロファイルを示した。どちらの試料も架橋前後で同じ  $q$  の位置にピークが観測されたことから、架橋前後で同じマイクロ相分離構造が形成されていることがわかった。より詳細に光架橋前後のモルホロジー変化を調査するために、2相ラメラモデル (3.2.5 節参照) を用いてフィッティングを行った。そのフィッティング曲線は Fig 3.10 中の点線で示されており、フィッティングにより得られたパラメータ [ラメラ厚 ( $d$ )、ラメラ厚の標準偏差 ( $\sigma$ )] を Table 3.2 にまとめた。それらのパラメータは、どちらの試料も架橋前後で 0.2 nm 以上の差がみられなかった。この結果から、光架橋は架橋前の構造を保持した状態でガラス状 A ドメイン内で進行していることがわかった。

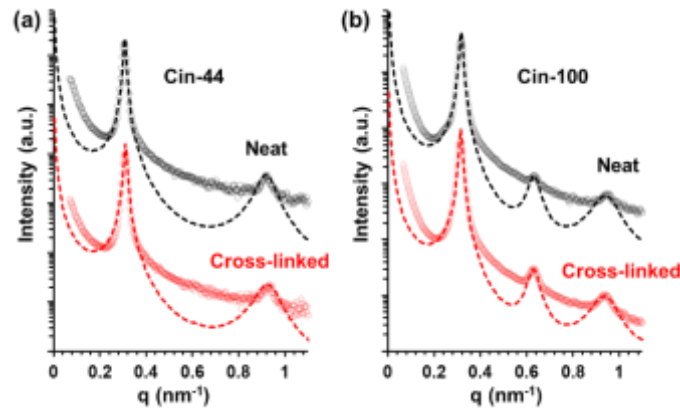


Figure 3.10 SAXS profiles of neat and cross-linked (a) Cin-44 and (b) Cin-100. The dash lines are calculated scattering based on the ideal-two phase lamellar model.

Table 3.2 Characterization of lamellar structures

Sample	$d_A$ (nm) <sup>a</sup>		$\sigma_A$ (nm) <sup>b</sup>		$d_B$ (nm) <sup>a</sup>		$\sigma_B$ (nm) <sup>b</sup>		$t_{\text{int}}$ (nm) <sup>c</sup>	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
Cin-44	10.2	10.1	1.0	1.0	10.2	10.1	1.0	1.0	1.0	1.0
Cin-100	11.1	11.3	1.2	1.2	8.7	8.6	1.1	1.1	1.5	1.5

<sup>a</sup>Average thickness of A and B blocks. <sup>b</sup>Standard deviation of the thickness. <sup>c</sup>Interfacial mixed layer thickness.

また、散乱プロファイルの高  $q$  領域からラメラ構造の界面の混合相の厚さ ( $t_{\text{int}}$ ) を求めた。最初に、散乱プロファイルの高  $q$  領域は非晶の散乱であるため次式で表されるバックグラウンド ( $I_b$ ) を実験値から引いた (Fig. 3.11a,c)。

$$I_b(q) = aq^n + b$$

T. Hashimoto らの報告<sup>45,46</sup>によると、バックグラウンドを引いた後の高  $q$  領域の散乱強度は次式のように表すことができる。

$$I(q) = q^{-4} \exp(-\gamma^2 q^2)$$

$\gamma$  は境界相の散漫さと電子密度の変化を示しており、その値は、 $\ln(q^4 I)$  と  $q^2$  でプロットした際の近似曲線の傾きから求められる (Fig. 3.11c,d)。そして、 $t_{\text{int}}$  の値を次式で計算した結果を Table 3.2 に示した。

$$t_{\text{int}} = 12^{1/2} \gamma$$

どちらの試料も架橋前後で  $t_{\text{int}}$  の値に変化はみられなかったことから、光架橋は界面の混合相の厚さにも影響を与えていないことを確認できた。



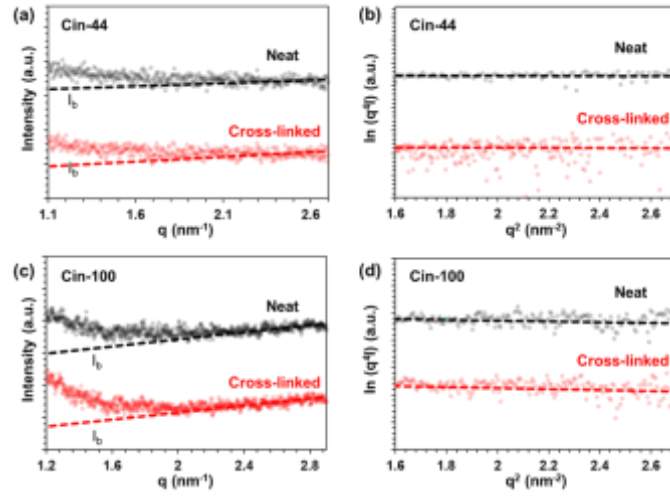


Figure 3.11 SAXS profiles at high  $q$  region for (a) Cin-44 and (b) Cin-100 and the background scattering  $I_b$  (dash lines). The  $\ln(q^4 I)$  for (b) Cin-44 and (d) Cin-100 were plotted against the  $q^2$  for analysis of the interfacial thickness, where the dash lines represent approximation straight lines between the plots.

### 3.3.4 熱的性質

光架橋が熱的性質に与える影響を調査するために、光架橋前後の Cin-44 と Cin-100 の DSC 測定を行った (Fig. 3.12a)。全ての試料において、2 つの  $T_g$  が観測されており、低温側が熔融 B 鎖、高温側がガラス状 A 鎖の  $T_g$  をそれぞれ示している。両鎖の  $T_g$  と比熱容量の差 ( $\Delta C_p$ ) の値を Table 3.3 に示した。架橋前の試料で比較すると、Cin-100 の A 鎖の  $T_g$  ( $T_{g,A}$ ) は Cin-44 よりも低かった。これは、PCEMA は PHEMA より  $T_g$  が低く、Cin-100 の方が PCEMA の含有量が多いためである。そして、光架橋により両方の試料の  $T_{g,A}$  は向上した。この結果は、A ドメイン内で分子間架橋が行われたことにより A 鎖のセグメント運動が束縛されたことを示している。また、シンナメートの量がより多い Cin-100 では  $\Delta C_p$  も大幅に減少していた。

続いて、架橋前の熔融 B 鎖の  $T_{g,B}$  は Cin-44 が  $-14.4$  °C で、Cin-100 が  $-10.7$  °C であった。また、PEA ホモポリマーの DSC 測定を行った結果、 $T_g$  はそれらの値よりも低い  $-22.5$  °C であった (Fig. 3.12b)。これは、ガラス状 A 鎖が PEA の両末端に付加されたことで B 鎖のセグメント運動が制限されたためである。Cin-44 と Cin-100 の  $T_{g,B}$  に差が生じたのは、B 鎖のコンホメーションが異なるためである。B ブロックのラメラ厚 [ $d_B = 10.2$  nm (Cin-44),  $d_B = 8.7$  nm (Cin-100)] を考慮すると、B 鎖の分子量は同じであるため、Cin-44 の B 鎖セグメントの方がより伸びたコンホメーションであることがわかる。延伸されたコンホメーションの方が  $T_g$  は低い値を示すことが報告<sup>47</sup> されているため、Cin-44 の方が  $T_{g,B}$  は低くなったと考えられる。続いて、架橋前後で比較すると、興味深いことにどちらの試料も光架橋後の方が  $T_{g,B}$  は低い値を示した。この結果から、ガラス状 A ドメインの架橋は A 鎖のセグメント運動だけでなく、熔融 B 鎖のセグメント運動にも影響を与えていることがわかった。なお、架橋により  $T_{g,B}$  が低下した要因については 3.3.5 節で考察する。

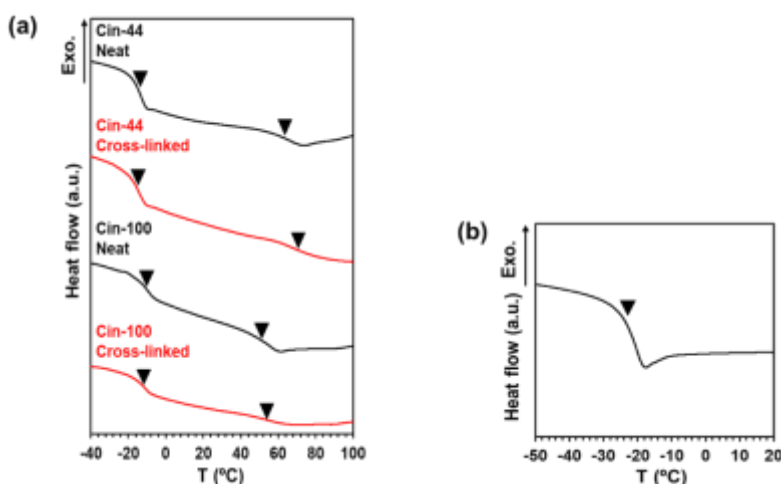


Figure 3.12 DSC 2nd heating curves of (a) neat/cross-linked samples for Cin-44 and Cin-100, and (b) PEA homopolymer, where the arrows represent  $T_g$ s.

Table 3.3 Glass transition temperature and specific heat capacity of A and B blocks<sup>a</sup>

Sample	$T_{g,A}$ (°C)		$\Delta C_{p,A}$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )		$T_{g,B}$ (°C)		$\Delta C_{p,B}$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
Cin-44	63.4	70.9	0.102	0.103	-14.4	-15.5	0.200	0.223
Cin-100	51.1	53.6	0.103	0.060	-10.7	-12.1	0.124	0.121

<sup>a</sup> Determined by DSC measurements.

### 3.3.5 レオロジー

光架橋前後の粘弾性を調査するために、光架橋前後の Cin-44 と Cin-100 の動的粘弾性 (DMA) 測定を行った。Fig 3.13a,b は温度に対して貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と損失弾性率 ( $E''$ ) をプロットした図である。架橋前の両方の試料において、 $E'$  は 2 段階で急激に減少しており、低温側が B 鎖のガラス転移に伴う  $E'$  の減少である。B 鎖のガラス転移後はゴム状平坦領域が観測され、A 鎖のガラス転移により 2 段階目の  $E'$  の急激な減少が行われた。それにより、 $E'$  は  $E''$  の値を下回り、高分子鎖は流動した。2 段階目の  $E'$  の減少は、Cin-44 より Cin-100 の方が低い温度で行われた。これは、DSC 測定で Cin-100 の  $T_{g,A}$  の値の方が低かった結果と一致している。一方で、架橋後ではどちらの試料でも 2 段階目の  $E'$  の急激な減少はみられず、 $E'$  は 130 °C でも  $E''$  を上回っていた。この結果から、ガラス状 A ドメインの架橋は高分子鎖の流動を抑制していることがわかった。Fig. 3.13c,d に温度に対しての  $\tan\delta$  曲線を示した。 $\tan\delta$  のピークトップを熔融 B 鎖の  $\alpha$  緩和時の温度 ( $T_{\alpha,B}$ ) として定め、その値を Table 3.4 にまとめた。どちらの試料も架橋により  $\tan\delta$  のピークトップが低温側にシフトしており、 $T_{\alpha,B}$  が低下していた。この結果は、DSC 測定で架橋により  $T_{g,B}$  が低下した結果と一致しており、明らかに A ドメインの架橋が B 鎖のガラス転移挙動に影響を与えていることがわかった。

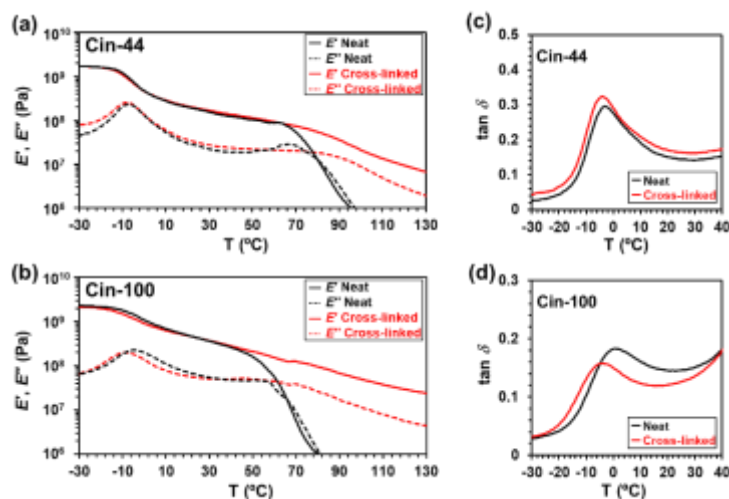


Figure 3.13 Storage moduli ( $E'$ ) and loss moduli ( $E''$ ) as a function of temperatures for (a) neat/cross-linked Cin-44 and for (b) neat/cross-linked Cin-100.  $\tan\delta$  of neat (black) and cross-linked (red) samples for (c) Cin-44 and (d) Cin-100. The data were taken at a frequency of 1 Hz and a strain 0.05%.

Table 3.4  $\alpha$ -relaxation temperature and activation energy of the B soft block

Sample	$T_{\alpha,B}$ (°C) <sup>a</sup>		$E_{a,B}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
PEA	-17.5		179	
Cin-44	-3.1	-3.8	252	277
Cin-100	0.4	-4.0	219	309

<sup>a</sup>Peak top temperature of the  $\alpha$ -relaxation for the B block determined by viscoelastic measurements at a frequency of 1 Hz. <sup>b</sup>Apparent activation energies for the segmental motion of the B block.

ここで、A ドメインの架橋により  $T_{g,B}$  および  $T_{\alpha,B}$  が低下した要因について考察する。まず、光架橋前後でモルホロジーに変化がみられなかったことから、 $T_{g,B}$ 、 $T_{\alpha,B}$  が変化した要因はモルホロジーの影響ではないことがわかる。そこで、我々は架橋により AB 両鎖が共存している界面の混合相中の B 鎖のコンホメーションが変化したことを予想した。S.C. Lee らは、延伸された試料は延伸されていない試料よりも  $T_g$  が低い値を示すことを報告した<sup>47</sup>。

ゴム状態で延伸された高分子鎖はエントロピーが減少し、冷却によりガラス状態に転移後も延伸前と比べてエントロピーは小さい値を示す (Fig. 3.14a)。その後、加熱によりガラス転移が行われる際に、延伸により生じたエントロピーの減少分が駆動力として働くことで、 $T_g$  は低下される。この報告のように、A 鎖間の架橋により界面の混合相中の熔融 B 鎖の剛直性が増加し、エントロピーが低下したため  $T_{g,B}$  および  $T_{\alpha,B}$  が低下したと考えられる (Fig. 3.14b)。

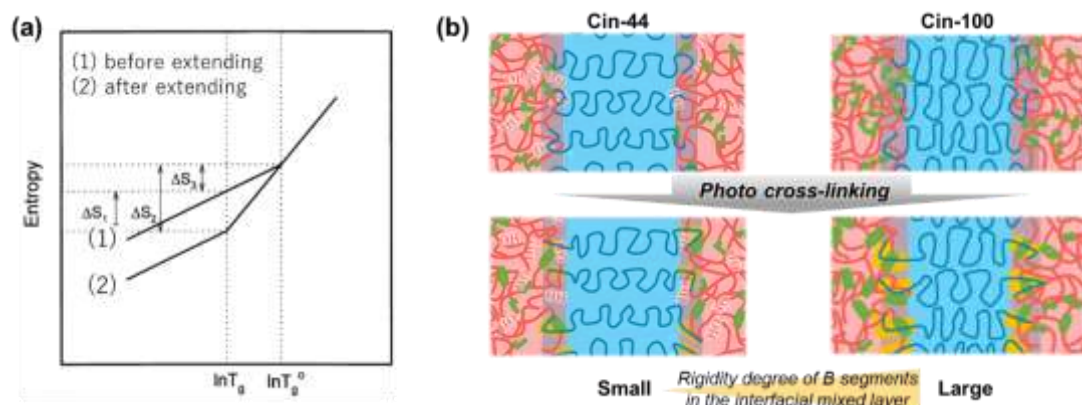


Figure 3.14 (a) Schematic illustration of the temperature dependence of entropy before and after extending<sup>47</sup>. (b) The schematic of lamellar structure for Cin-44 and Cin-100 before and after cross-linking of the A domain, where the rigidity change of the B block segment in the interfacial mixed layer is assumed.

### 3.3.6 溶融 B 鎖セグメント運動の活性化エネルギー

A ドメインの架橋が溶融 B 鎖セグメント運動に与える影響をより詳細に調査するために、溶融 B 鎖セグメント運動の活性化エネルギー ( $E_{\alpha,B}$ ) を求めた。 $E_{\alpha,B}$  を求めるために、様々な周波数を印可しながら DMA 測定を行った。その結果の  $\tan \delta$  曲線を Fig. 3.15a-d に示した。全ての試料において、周波数の増加に伴い、 $\alpha$ 緩和のピークトップが高温側にシフトした。 $\alpha$ 緩和の温度 ( $T_\alpha$ ) と周波数 ( $f$ ) との間にアレニウス型の関係を仮定すると、次式で表される<sup>48-50</sup>。

$$\ln(f) = \ln(f_0) \times \frac{E_a}{RT_\alpha}$$

R は気体定数、 $f_0$  は頻度因子を示している。 $1/T_\alpha$  に対して  $\ln(f)$  の値を Fig. 3.15e,f にプロットした。 $E_{\alpha,B}$  の値をその近似曲線の傾きから求め、それらの値を Table 3.4 にまとめた。PEA ホモポリマーの  $E_{\alpha,B}$  に関しては、ずり粘弾性測定を用いて同様に求めた (Fig. 3.16a-c)。PEA の  $E_{\alpha,B}$  は Cin-44 や Cin-100 と比べて小さい値であった。この結果は、 $E_\alpha$  はセグメント運動を開始するために必要なエネルギーを表しているため、Cin-44 と Cin-100 の溶融 B 鎖はガラス状 A 鎖が両末端に導入されたことにより、セグメント運動が制限されたことを示している。また、架橋前の Cin-44 の  $E_{\alpha,B}$  は Cin-100 よりも大きい値を示した。この差は溶融 B 鎖のコンホメーションの違いにあり、Cin-44 の B 鎖セグメントの方がより伸びた状態で存在していたためだと考えられる。そして、架橋前後ではどちらの試料も架橋により  $E_{\alpha,B}$  は増大する結果が得られた。セグメント運動は鎖の末端から開始することが知られているため、A ドメインの架橋により B 鎖の両末端の拘束度が増加したと考えられる。この結果は、架橋により  $T_{g,B}$  と  $T_{\alpha,B}$  が低下した要因と一致している。特に、Cin-100 では架橋度が Cin-44 より高く、かつ  $t_{int}$  が B 相中に占める割合 ( $= t_{int}/d_B$ ) も Cin-100 の方が大きいので、架橋による  $E_{\alpha,B}$  の増大度と  $T_{g,B}$  の減少度はより大きくなったと考えられる (Fig. 3.14b)。以上のことから、ガラス状 A ドメインの架橋は界面の混合相中の溶融 B 鎖の剛直性を増加させていることを見出した。

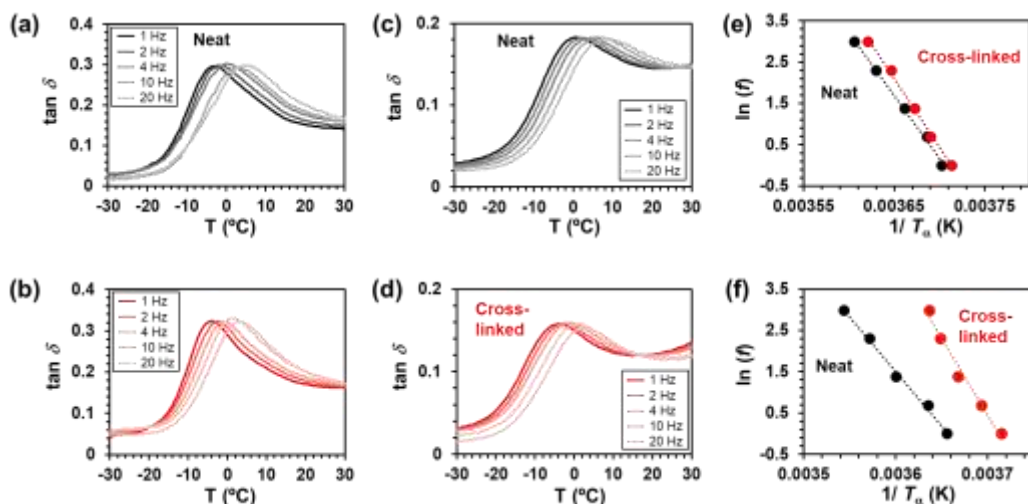


Figure 3.15 Curves of  $\tan \delta$  for neat (black) and cross-linked (red) (a,b) Cin-44 and (c,d) Cin-100 as a function of temperature at various frequencies. Arrhenius plots of neat and cross-linked (e) Cin-44 and (f) Cin-100, where the lines represent approximation straight line between the points.

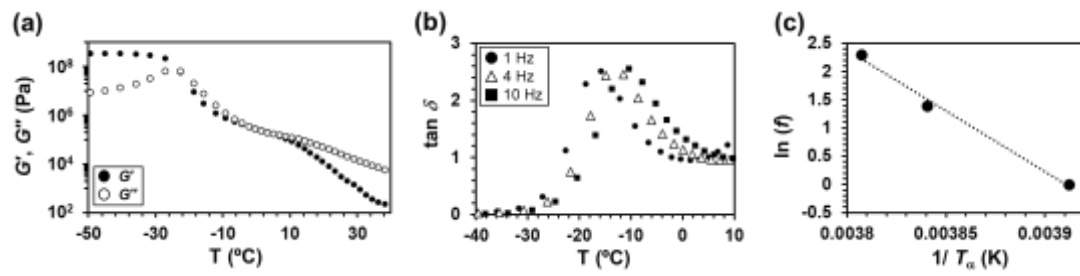


Figure 3.16 (a) Temperature dependence of  $G'$  and  $G''$  for PEA at a frequency of 1 Hz. (b) Relationship of  $\tan \delta$  and temperature for PEA at various frequencies. (c) Arrhenius plots of PEA, where the lines represent approximation straight line between the points.

### 3.3.7 $M_{n,B}$ および $\phi_A$ が異なる試料の調製と架橋前後の溶融 B 鎖セグメント運動の挙動変化

#### ・ 試料調製

A ドメインの架橋がラメラ界面の混合相中の溶融 B 鎖セグメント運動に与える影響についてより詳細に調査するために、B 鎖の分子量 ( $M_{n,B}$ ) と A 鎖の体積分率 ( $\phi_A$ ) が異なる試料を新たに調製した。調製した試料の A,B 鎖の重合度 ( $N_A, N_B$ ) と分子量分布 (PDI) および  $\phi_A$  を Table 3.5 に示した。試料名の CEC(X, Y) の X は  $N_B$ 、Y は  $\phi_A$  をそれぞれ表している。CEC(230, 0.56) においては、3.3.1 節の Cin-100 と同じ試料である。CEC(182, 0.48) と CEC(182, 0.58) の  $N_B$  は同じ値であり、 $\phi_A$  が 0.1 の差がある。同様に、CEC(232, 0.43) と CEC(230, 0.56) の  $N_B$  はほぼ同じ値であり、 $\phi_A$  が 0.1 以上の差がある。Fig. 3.17 の全ての試料のシンナメート導入後の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは OH 基のプロトンピークが完全に消失していたことから、A 鎖の側鎖全てにシンナメートが導入されたことを確認した [CEC(232, 0.56) は Fig. 3.6 参照]。

Table 3.5 Characterization of polymers

Code	$N_A^a$	$N_B^a$	PDI <sup>b</sup>	$\phi_A^c$
CEC(182, 0.48)	74	182	1.31	0.48
CEC(182, 0.58)	109	182	1.37	0.58
CEC(232, 0.43)	77	232	1.50	0.43
CEC(230, 0.56)	118	230	1.28	0.56

<sup>a</sup>Determined by  $^1\text{H}$  NMR. <sup>b</sup>Determined by SEC in DMF using poly(methyl methacrylate) standards. <sup>c</sup>The volume fraction of A blocks calculated based on density of PEA (1.20 g/cm<sup>3</sup>) and PCEMA (1.27 g/cm<sup>3</sup>).

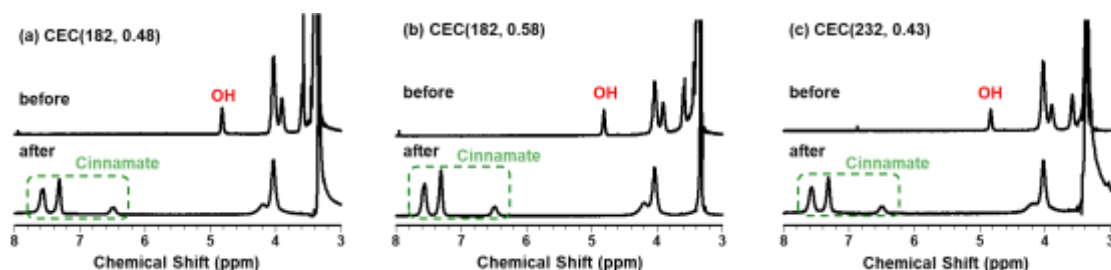


Figure 3.17  $^1\text{H}$  NMR spectra of before and after attaching of cinnamate for (a) CEC(182, 0.48), (b) CEC(182, 0.58) and (c) CEC(232, 0.43) in DMSO- $d_6$ .

得られた試料のバルクフィルムを作成後、アニール処理を施し、UV 光をフィルムの両面に 30 分間ずつ照射した。Fig. 3.19 に UV 光照射前後の FT-IR 測定結果を示した [CEC(232, 0.56) は Fig. 3.7c 参照]。全ての試料において、UV 光照射前にみられた 1635 cm<sup>-1</sup> の二重結合のピークが UV 光照射後では消失していた。この結果より、光架橋が十分に進行していることを確認できた。



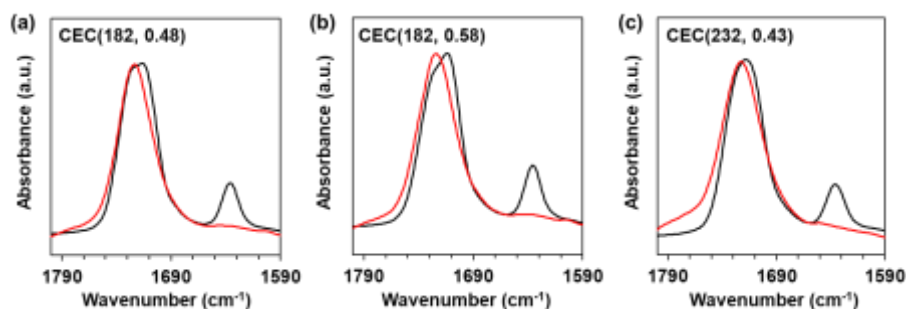


Figure 3.18 FT-IR spectra of neat (black) and UV-light irradiated (red) (a) CEC(182, 0.48), (b) CEC(182, 0.58) and (c) CEC(232, 0.43). The intensity was normalized by an ester C=O signal at 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ・ SAXS 測定

光架橋前後の SAXS プロファイルを Fig. 3.19 に示した [CEC(232, 0.56) は Fig. 3.10b 参照]。3.3.3 節と同様に得られた散乱プロファイルに対してフィッティングを行い、そのフィッティングパラメータ [ラメラ厚 ( $d$ )、ラメラ厚の標準偏差 ( $\sigma$ )] を Table 3.6 にまとめた。架橋前の試料を比較すると、 $\phi_A$  の増加に伴い、 $d_A$  は増加する傾向がみられた。ラメラ相の厚さは  $D \sim N^{2/3}$  の関係<sup>51,52</sup>であるため、 $N_A$  の増加に伴い、 $d_A$  は増大したと考えられる。しかし、CEC(182, 0.58) と CEC(232, 0.56) では CEC(232, 0.56) の方が  $N_A$  は大きい、 $d_A$  は小さい値を示した。これは、CEC(232, 0.56) は CEC(182, 0.58) よりも PDI が小さいため、 $d_A$  は小さくなったと考えられる。なぜなら、ラメラ構造の  $D$  は分子量分布の増大に伴い、増加することが報告<sup>53</sup>されているためである。一方で、 $d_B$  に関しては  $N_B$  がほぼ同じ値の試料同士で比較しても、大きな差が生じていた。具体的には、 $\phi_A$  が大きい試料の方が  $d_B$  は小さい値を示す傾向がみられた。A 鎖は B 鎖と比べて、側鎖が長く、かつ側鎖に芳香環を有していることから体積が大きい。そのため、 $N_A$  が増加すると界面積は大きく増大することが予想される。ラメラ構造の場合、両鎖は同じ界面積を占める必要があるため、A 鎖の界面積の増加に伴い B 鎖の伸びきり度は小さくなる。それにより、 $\phi_A$  が大きい試料の方が  $d_B$  は小さい値を示したと考えられる。

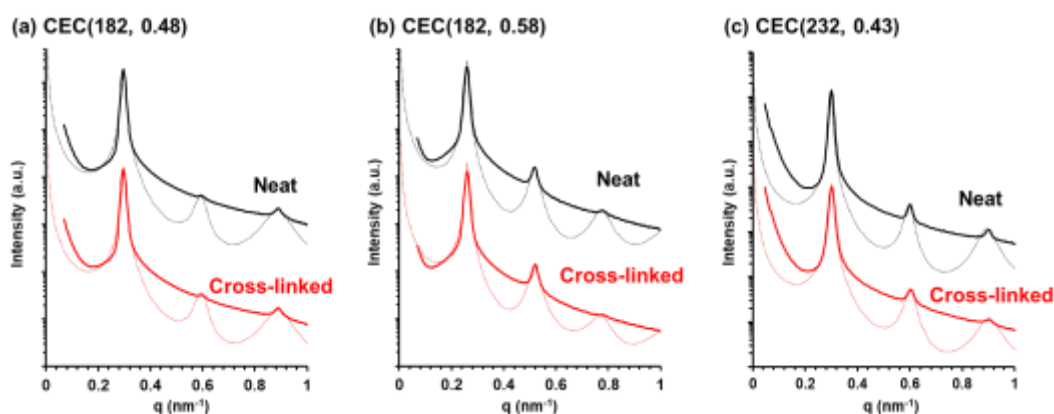


Figure 3.19 SAXS profiles of neat and cross-linked (a) CEC(182, 0.44), (b) CEC(182, 0.58) and (c) CEC(232, 0.43). The dash lines are calculated scattering based on the ideal-two phase lamellar model.



Table 3.6 Characterization of lamellar structures

Sample	$d_A$ (nm) <sup>a</sup>		$\sigma_A$ (nm) <sup>b</sup>		$d_B$ (nm) <sup>a</sup>		$\sigma_B$ (nm) <sup>b</sup>		$t_{\text{int}}$ (nm) <sup>c</sup>	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
CEC(182, 0.48)	9.4	9.3	1.0	1.0	11.7	11.8	1.3	1.3	2.0	2.2
CEC(182, 0.58)	14.4	14.6	1.4	1.4	9.8	9.6	1.1	1.3	2.0	1.7
CEC(232, 0.43)	9.0	8.8	0.8	0.9	12.0	12.0	1.1	1.2	1.7	1.5
CEC(230, 0.56)	11.1	11.3	1.2	1.2	8.7	8.6	1.1	1.1	1.6	1.6

<sup>a</sup>Average thickness of A and B blocks. <sup>b</sup>Standard deviation of the thickness. <sup>c</sup>Interfacial mixed layer thickness.

また、高  $q$  領域の散乱曲線から界面の混合相の厚さ  $t_{\text{int}}$  を 3.3.3 節と同様にして求めた (Fig. 3.20)。Table 3.6 より  $t_{\text{int}}$  の値は架橋前の全ての試料間で大きな差はみられなかった。そして、全ての試料において架橋前後で  $d$ ,  $\sigma$ ,  $t_{\text{int}}$  の値はほぼ変わらない結果が得られたことから、架橋前後でモルホロジーが変化していないことを確認できた。

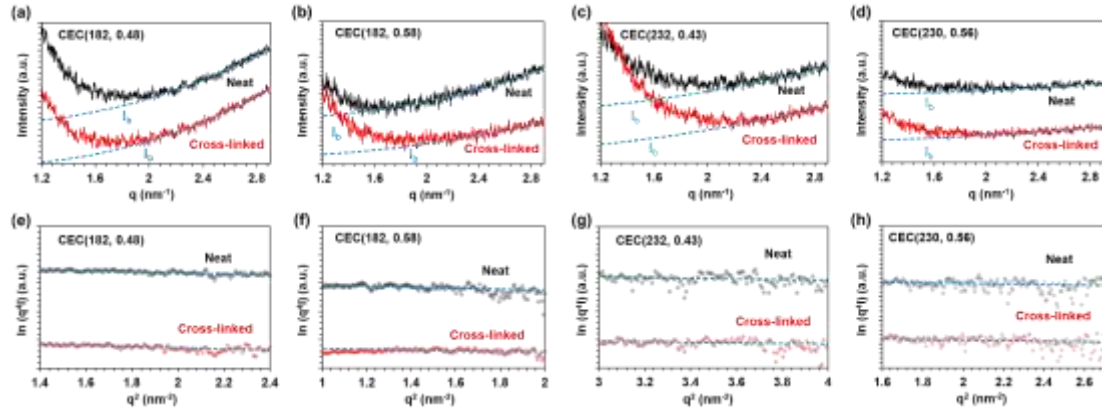


Figure 3.20 SAXS profiles at high  $q$  region for (a) CEC(182, 0.44), (b) CEC(182, 0.58), (c) CEC(232, 0.43) and (d) CEC(230, 0.56) and the background scattering  $I_b$  (dash lines). The  $\ln(q^4I)$  for (e) CEC(182, 0.44), (f) CEC(182, 0.58), (g) CEC(232, 0.43) and (h) CEC(230, 0.56) were plotted against the  $q^2$  for analysis of the interfacial thickness, where the dash lines represent approximation straight lines between the plots.

#### ・ DSC 測定

架橋前後の DSC 測定を行った結果を Fig. 3.21 に示した。全ての試料において、A,B 両鎖の  $T_g$  がそれぞれの温度で観測され、Table 3.7 に  $T_g$  と  $\Delta C_p$  の値を示した。全ての試料の A 鎖に関しては、架橋により  $T_g$  は向上し、 $\Delta C_p$  は減少した。この結果から、架橋により A 鎖のセグメント運動が減少していることがわかった。一方で、全ての試料の B 鎖の  $T_g$  は架橋により低下していた。

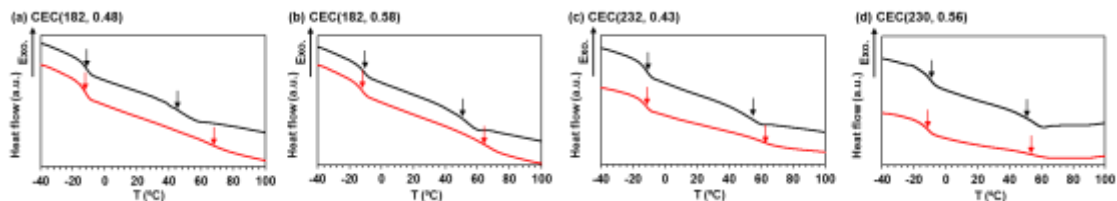


Figure 3.21 DSC 2nd heating curves of neat/cross-linked samples for (a) CEC(182, 0.44), (b) CEC(182, 0.58), (c) CEC(232, 0.43) and (d) CEC(230, 0.56), where the arrows represent  $T_g$ .

Table 3.7 Glass transition temperature and specific heat capacity of A and B blocks<sup>a</sup>

Sample	$T_{g,A}$ (°C)		$\Delta C_{p,A}$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )		$T_{g,B}$ (°C)		$\Delta C_{p,B}$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
CEC(182, 0.48)	45.5	68.7	0.14	0.05	-11.0	-11.7	0.16	0.17
CEC(182, 0.58)	51.5	64.8	0.12	0.11	-10.8	-12.0	0.12	0.12
CEC(232, 0.43)	55.5	63.0	0.11	0.08	-11.5	-11.9	0.16	0.18
CEC(230, 0.56)	51.1	53.6	0.10	0.06	-9.2	-11.7	0.19	0.16

<sup>a</sup> Determined by DSC measurements.

より詳細に B 鎖のガラス転移を観察するため、 $T_{g,B}$  付近の DSC 曲線を微分した DDSC 曲線を Fig. 3.22 に示した。全ての試料において、架橋によりピークトップが低温側にシフトしていた。DDSC 曲線のピークトップは  $T_g$  を表しているため、架橋により明らかに  $T_{g,B}$  は低下していることがわかった。

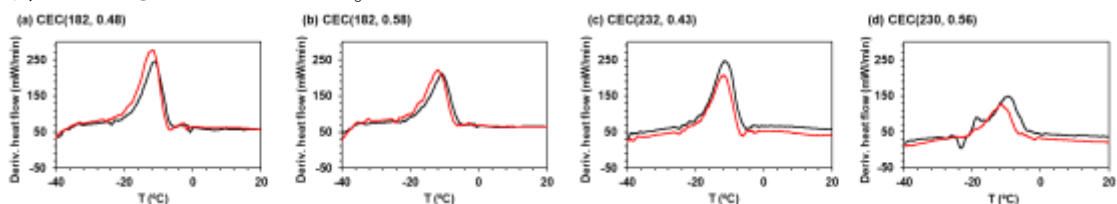


Figure 3.22 DDSC curves of neat/cross-linked samples for (a) CEC(182, 0.44), (b) CEC(182, 0.58), (c) CEC(232, 0.43) and (d) CEC(230, 0.56).

#### • DMA 測定

光架橋前後の DMA 測定を行った結果を Fig 3.23 に示した。全ての試料において、架橋後では高分子鎖の流動がみられなかったことから、ガラス状 A ドメイン内で架橋が進行していることを確認した。続いて、-10 °C 付近でみられた B 鎖の  $\alpha$  緩和の  $E''$  のピークトップを  $\alpha$  緩和温度 ( $T_{\alpha,B}$ ) として定め、その値を Table 3.8 にまとめた。CEC(230, 0.56) を除く 3 つの試料においては架橋により  $T_{\alpha,B}$  は低下した。これは、DSC 測定で架橋により  $T_{g,B}$  が低下した結果と一致している。しかし、CEC(230, 0.56) の  $T_{\alpha,B}$  においては、予想に反して架橋により 1.0 °C 上昇していた。架橋前後の  $T_{\alpha,B}$  の変化については後に考察する。なお、3.3.5 節の Cin-100 [CEC(232,0.43)] の  $T_{\alpha,B}$  と本節の  $T_{\alpha,B}$  の値が異なっているのは、3.3.5 節では  $\tan\delta$  のピークトップの値、本節では  $E''$  のピークトップの値を  $T_{\alpha}$  として定めているからである。

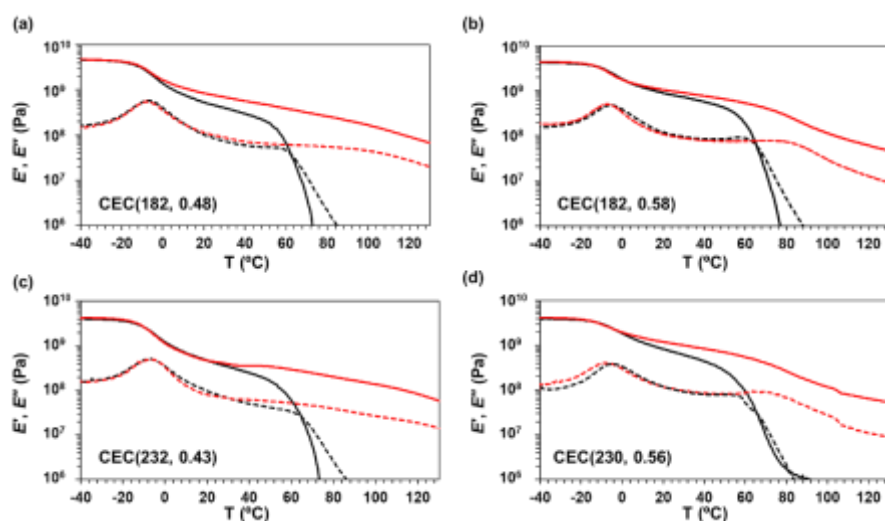


Figure 3.23 Storage moduli ( $E'$ ) and loss moduli ( $E''$ ) as a function of temperatures for (a) CEC(182, 0.44), (b) CEC(182, 0.58), (c) CEC(232, 0.43) and (d) CEC(230, 0.56). The data were taken at a frequency of 1 Hz and a strain 0.05%.

Table 3.8  $\alpha$ -relaxation temperature and activation energy of the B soft block

Sample	$T_{\alpha,B}$ (°C) <sup>a</sup>		$E_{a,B}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
CEC(182, 0.48)	-6.9	-7.7	269	252
CEC(182, 0.58)	-5.4	-7.3	245	276
CEC(232, 0.43)	-7.8	-6.8	266	284
CEC(230, 0.56)	-4.6	-8.0	255	248

<sup>a</sup>Peak top temperature of the  $\alpha$ -relaxation for the B block determined by viscoelastic measurements at a frequency of 1 Hz. <sup>b</sup>Apparent activation energies for the segmental motion of the B block.

続いて、溶融 B 鎖セグメント運動の活性化エネルギー ( $E_{\alpha,B}$ ) を求めた。様々な周波数を印可しながら DMA 測定を行い、 $E''$  の値を Fig. 3.24 に示した。全ての試料において、周波数の増加に伴い、 $\alpha$ 緩和のピークトップが高温側にシフトした。 $1/T_{\alpha}$  に対して  $\ln(f)$  の値をプロットしたアレニウスプロットも Fig. 3.24 に示した。3.3.5 節と同様にして  $E_{\alpha,B}$  の値を求め、Table 3.8 にまとめた。架橋前後で  $E_{\alpha,B}$  が増加または減少している試料があり、全ての試料においてその変化量は 31 kJ/mol 以下であった。メチル基緩和の  $E_{\alpha}$  が約 20 kJ/mol であることから、A ドメインの架橋は  $E_{\alpha,B}$  にほぼ影響を与えていないことがわかった。

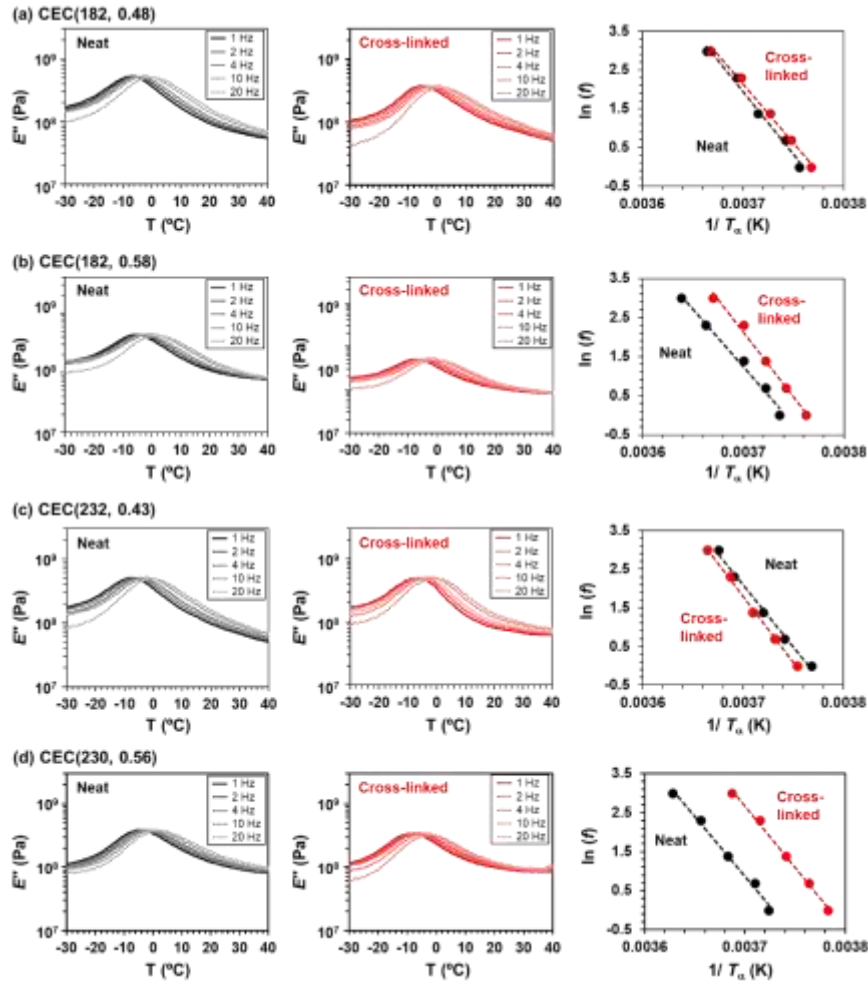


Figure 3.24 Curves of  $E''$  for neat (black) and cross-linked (red) (a) CEC(182, 0.44), (b) CEC(182, 0.58), (c) CEC(232, 0.43) and (d) CEC(230, 0.56), and Arrhenius plots of neat and cross-linked samples, where the lines represent approximation straight line between the points.

#### ・考察

架橋前の  $T_{g,B}$  および  $T_{\alpha,B}$  の値はどちらも  $\text{CEC}(230, 0.56) > \text{CEC}(182, 0.58) > \text{CEC}(182, 0.48) > \text{CEC}(232, 0.43)$  の関係であった (Table 3.7, 3.8)。  $T_g$  と  $T_\alpha$  はコンホメーションすなわちセグメントの伸びきり度が大きく影響している。そのため、B鎖の重合度 ( $N_B$ ) と B 相のラメラ厚 ( $d_B$ ) から B鎖の伸びきり度 ( $N_B/d_B$ ) を求め、Table 3.9 に示した。  $N_B/d_B$  の値が大きいすなわちセグメントの伸びきり度が小さい程  $T_g$  と  $T_\alpha$  は高くなるため、  $N_B/d_B$  の値が最も大きい  $\text{CEC}(230, 0.56)$  の  $T_{g,B}$  と  $T_{\alpha,B}$  が最も高い値であった。しかし、  $T_{g,B}$ 、  $T_{\alpha,B}$  が最も低かった  $\text{CEC}(232, 0.43)$  においては、  $N_B/d_B$  の値は最小値を示さなかった。そこで、界面の混合相中に存在する熔融 B鎖はガラス状 A鎖と共存下にあるため、混合相中に存在している B鎖の割合が多い程、  $T_g$ 、  $T_\alpha$  はより上昇することが予想される。そのため、1つの界面の混合相中に存在するセグメント数 ( $N_{int}$ ) を次式により求めた。

$$N_{int} = \frac{N}{d} \times \frac{t_{int}}{2}$$

A, B鎖それぞれの  $N_{int}$  の値と、B鎖が界面の混合相中に存在しているセグメントの割合  $R_B$  ( $= 2N_{int,B}/N_B$ ) を求め、Table 3.9 に示した。  $R_B$  の値が小さい程、混合相中に存在している B鎖

セグメントが  $T_g$ ,  $T_\alpha$  に与える影響は小さくなるため、 $T_{g,B}$ ,  $T_{\alpha,B}$  の上昇度は小さくなる。すなわち、 $T_{g,B}$ ,  $T_{\alpha,B}$  が最も低かった CEC(232, 0.43) の  $N_B/d_B$  が最小値を示さなかったのは、 $R_B$  の値が他の試料と比べて小さかったためだと考えられる。このことから、架橋前の  $T_{g,B}$ ,  $T_{\alpha,B}$  の値と  $N_B/d_B$  と  $R_B$  の積との間に相関があることが推測できる。そのため、 $N_B/d_B$  と  $R_B$  の積を簡単にまとめた  $2N_{\text{int},B}/d_B$  に対して  $T_{g,B}$  と  $T_{\alpha,B}$  の値をそれぞれ Fig. 3.25 にプロットした。 $2N_{\text{int},B}/d_B$  の増加に伴い、 $T_{g,B}$  と  $T_{\alpha,B}$  が上昇する傾向がみられた。また、それらのプロットは 1 次関数の近似曲線上にほぼ位置していたことから、架橋前の  $T_{g,B}$  と  $T_{\alpha,B}$  は B 相のラメラ厚に対しての混合相中の B 鎖のセグメント数 ( $= 2N_{\text{int},B}/d_B$ ) との間に相関があることが示唆された。

Table 3.9 Conformation of the B segment and characterization of the interfacial mixed layer

Sample	$N_B/d_B$ <sup>a</sup>	$N_{\text{int},A}$ <sup>b</sup>	$N_{\text{int},B}$ <sup>b</sup>	$R_B$ <sup>c</sup>	$D_{\text{int}}$ <sup>d</sup>
CEC(182, 0.48)	15.6	7.9	15.6	0.17	18.5
CEC(182, 0.58)	18.6	7.5	18.4	0.20	13.9
CEC(232, 0.43)	19.3	7.0	16.0	0.14	11.7
CEC(230, 0.56)	26.4	8.7	21.5	0.19	13.1

<sup>a</sup>The degree of stretch for B segments. <sup>b</sup>The degree of polymerization for A block and B block existing in the interfacial mixed layer. <sup>c</sup>The ratio of B segment existing in the interfacial mixed layer. <sup>d</sup>The area density of the segments in the interfacial mixed layer.

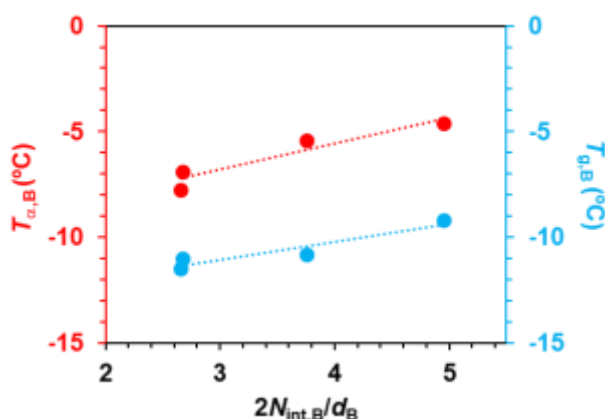


Figure 3.25 Plots of  $T_{\alpha,B}$  (red) and  $T_{g,B}$  (blue) for neat samples against  $2N_{\text{int},B}/d_B$ , where the lines represent approximation straight line of a linear function between the plots.

続いて、架橋前後の B 鎖のガラス転移に着目すると、全ての試料の  $T_{g,B}$  は架橋により低下していた。しかし、 $T_{\alpha,B}$  に関しては CEC(232, 0.43) のみが架橋により上昇していた。この結果は 3.3.5 節で述べた考察では説明づけることができないため、新たに次のように考察した。まず、Cinnamate は架橋体を形成する際、大きな立体障害を生じるため、架橋時に界面に存在する B 鎖の一部が界面の混合相から押し出されると想定した (Fig. 3.26)。ガラス状 A 鎖と共存下にある混合相中の B 鎖は、純粋な B 鎖と比べて  $T_\alpha$  は高い。そのため、混合相から押し出された B 鎖 ( $B_{\text{ext}}$ ) は混合相中での B 鎖と比較し  $T_\alpha$  が低下する。一方で、押し出されずに混合相中に残存した B 鎖 ( $B_{\text{con}}$ ) は、A 鎖間の架橋により拘束されることでセグメントの運動性が低下し、 $T_\alpha$  が上昇する。つまり、 $B_{\text{ext}}$  と  $B_{\text{con}}$  の大小関係により  $T_{\alpha,B}$  の増減は決定されるのではないかと考察した。 $B_{\text{ext}}$  の量は混合相中のセグメントの面密度が高い程、多くなるので架橋前後の  $T_\alpha$  の変化量と混合相のセグメントの面密度との間に相関を見いだせばこの考察は正しいといえる。そのため、混合相の面密度 ( $D_{\text{int}}$ ) を次式により求めた。

$$D_{int} = \frac{N_{int,A} + N_{int,B}}{t_{int}}$$

$D_{int}$  に  $R_B$  を掛け合わせた値と架橋前後の  $T_{\alpha,B}$  の変化量を Fig. 3.27 にプロットした。 $R_B$  を掛けた理由は、混合相に存在する B 鎖のセグメント運動の変化が B 鎖全体に与える影響度を考慮しなければならないためである。 $D_{int}R_B$  の増加に伴い、 $T_{\alpha,B}$  の低下度は増加する傾向がみられた。また、架橋前後の  $T_{g,B}$  の変化量も Fig. 3.27 にプロットした結果、 $T_{\alpha,B}$  と同様の傾向がみられた。また、それらのプロットは1次関数の近似曲線上にほぼ位置していたことから、架橋前後の  $T_{\alpha,B}$  と  $T_{g,B}$  の変化量は  $D_{int}R_B$  と相関があることが示唆された。以上の結果から、混合相中の面密度が大きい程、 $B_{ext}$  の量は多くなり、 $T_{\alpha,B}$  および  $T_{g,B}$  の低下度は大きくなったといえる。

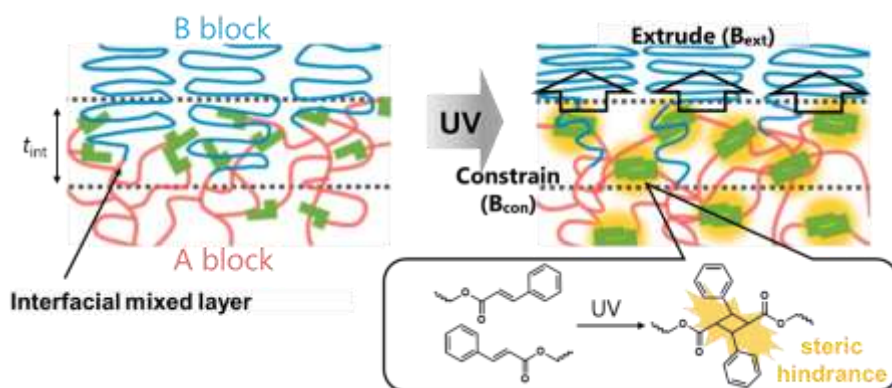


Figure 3.26 The schematic of interfacial mixed layer for lamellar structure before and after cross-linking of the A block.

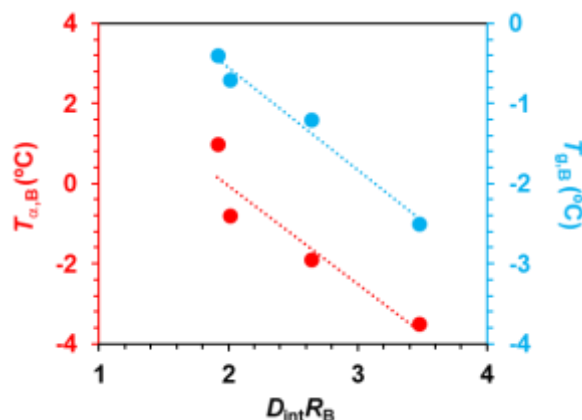


Figure 3.27 Plots of the increased value of  $T_{\alpha,B}$  (red) and  $T_{g,B}$  (blue) by the cross-linking against (a)  $D_{int}R_B$ , where the lines represent approximation straight line of a linear function between the plots.

### 3.4 結言

本研究では、ABA トリブロック共重合体のガラス状 A ドメインが物性に与える効果を調査した。光架橋性基であるシンナメートを側鎖に有するガラス状 A 鎖と熔融 B 鎖からなる ABA トリブロック共重合体を調製した。バルクフィルムを作成後、UV 光を照射することで A ドメイン内に光架橋を施した。その際、架橋前後でモルホロジーに変化はみられなかったことから、架橋前後の物性の変化において架橋の効果を純粹に評価することが可能となった。DSC 測定および DMA 測定により、興味深いことにガラス状 A ドメインの架橋は A 鎖セグメントの運動性だけでなく熔融 B 鎖セグメントの運動性にも影響を与えていることがわかった。その具体的な影響について以下に示す。

- Cin-44 と Cin-100 [CEC(230, 0.56)] は架橋により  $T_{g,B}$  と  $T_{\alpha,B}$  は低下しており、光架橋性基を多く有する Cin-100 の方がその低下度は大きかった。
- CEC(232, 0.43) の  $T_{\alpha,B}$  のみが架橋により上昇しており、それ以外の試料 [CEC(182, 0.48), CEC(182, 0.58), CEC(230, 0.56)] の  $T_{g,B}$  と  $T_{\alpha,B}$  および CEC(232, 0.43) の  $T_{g,B}$  は低下していた。
- $D_{int}R_B$  の増加に伴い、架橋による  $T_{g,B}$ ,  $T_{\alpha,B}$  の低下度は増加した。

以上の結果をまとめると、まず架橋前後の  $T_{g,B}$ ,  $T_{\alpha,B}$  の変化量は A ドメインの架橋度が高い程、大きくなることがわかった。続いて、架橋前後の  $T_{g,B}$ ,  $T_{\alpha,B}$  の低下度は界面の混合相中の面密度 ( $D_{int}$ ) と B 鎖が界面の混合相中に存在しているセグメントの割合 ( $R_B$ ) の積の値の増加に伴い、増加する傾向がみられた。このことから、A ドメインの架橋（シンナメートの二量化）により界面の混合相中の熔融 B 鎖の一部は混合相から押し出され、押し出されずに混合相中に残存した B 鎖は架橋により拘束された可能性が非常に高いことがわかった。このような結果はこれまでに見出されておらず、ABA トリブロック共重合体を用いた材料の発展のために重要な知見となり得る。



### 3.5 参考文献

- [15] Matsen, M. W.; Bates, F. S., *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091-1098.
- [16] Matsen, M. W.; Bates, F. S., *Macromolecules* **1996**, *29*, 7641-7644.
- [17] Matsen, M. W.; Bates, F. S., *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2436-2448.
- [18] Torikai, N.; Takabayashi, N.; Noda, I.; Koizumi, S.; Morii, Y.; Matsushita, Y., *Macromolecules* **1997**, *30*, 5698-5703.
- [19] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., *Phys. Today* **1999**, *52*, 32-38.
- [20] Matsen, M. W.; Thompson, R. B., *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7139-7146.
- [21] Bucknall, D. G.; Anderson, H. L., *Science* **2003**, *302*, 1904-1905.
- [22] Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L., *Polymer* **2003**, *44*, 6725-6760.
- [23] Matsushita, Y., *Macromolecules* **2007**, *40*, 771-776.
- [24] Deschamps, A. A.; Grijpma, D. W.; Feijen, J., *Polymer* **2001**, *42*, 9335-9345.
- [25] Discher, B. M.; Won, Y. Y.; Ege, D. S.; Lee, J. C. M.; Bates, F. S.; Discher, D. E.; Hammer, D. A., *Science* **1999**, *284*, 1143-1146.
- [26] Eceiza, A.; Martin, M. D.; de la Caba, K.; Kortaberria, G.; Gabilondo, N.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I., *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 297-306.
- [27] Honeker, C. C.; Thomas, E. L., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1702-1714.
- [28] Hunt, J. N.; Feldman, K. E.; Lynd, N. A.; Deek, J.; Campos, L. M.; Spruell, J. M.; Hernandez, B. M.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J., *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2327.
- [29] Lee, B. S.; Chun, B. C.; Chung, Y. C.; Sul, K. I.; Cho, J. W., *Macromolecules* **2001**, *34*, 6431-6437.
- [30] Takano, A.; Kamaya, I.; Takahashi, Y.; Matsushita, Y., *Macromolecules* **2005**, *38*, 9718-9723.
- [31] Tuncaboylu, D. C.; Sari, M.; Oppermann, W.; Okay, O., *Macromolecules* **2011**, *44*, 4997-5005.
- [32] Elabd, Y. A.; Napadensky, E.; Walker, C. W.; Winey, K. I., *Macromolecules* **2006**, *39*, 399-407.
- [33] Hayashi, M.; Matsushima, S.; Noro, A.; Matsushita, Y., *Macromolecules* **2015**, *48*, 421-431.
- [34] Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B., Aliphatic Polyester Block Polymers., *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2390-2396.
- [35] Huy, T. A.; Adhikari, R.; Michler, G. H., *Polymer* **2003**, *44*, 1247-1257.
- [36] Jiang, F.; Fang, C.; Zhang, J.; Wang, W.; Wang, Z., *Macromolecules* **2017**, *50*, 6218-6226.
- [37] Luo, Y.; Wang, X.; Zhu, Y.; Li, B. G.; Zhu, S., *Macromolecules* **2010**, *43*, 7472-7481.
- [38] Moineau, C.; Minet, M.; Teyssie, P.; Jerome, R., *Macromolecules* **1999**, *32*, 8277-8282.
- [39] Yan, M.; Cao, L.; Xu, C.; Chen, Y., *Macromolecules* **2019**, *52*, 4329-4340.
- [40] Allen, M. H., Jr.; Hemp, S. T.; Zhang, M.; Zhang, M.; Smith, A. E.; Moore, R. B.; Long, T. E., *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2333-2341.
- [41] Chang, R.; Huang, Y.; Shan, G.; Bao, Y.; Yun, X.; Dong, T.; Pan, P., *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5899-5910.
- [42] Chen, Y.; Guan, Z., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10868-10870.
- [43] Noro, A.; Hayashi, M.; Matsushita, Y., *Soft Matter* **2012**, *8*, 6416-6429.
- [44] Noro, A.; Matsushita, Y.; Lodge, T. P., *Macromolecules* **2009**, *42*, 5802-5810.
- [45] Zhang, W.; Fan, X.; Tian, W.; Chen, H.; Zhu, X.; Zhang, H., *RSC Adv.* **2015**, *5*, 66073-66081.
- [46] Jang, J.; Park, H.; Jeong, H.; Mo, E.; Kim, Y.; Yuk, J. S. Choi, S. Q.; Kim, Y. W.; Shin, J., *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1245-1257.
- [47] Liu, X.; Zhao, R. Y.; Zhao, T. P.; Liu, C. Y.; Yang, S.; Chen, E. Q., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 18431-18441.
- [48] Jiang, J.; Qi, B.; Lepage, M.; Zhao, Y., *Macromolecules* **2007**, *40*, 790-792.
- [49] Kawarazaki, I.; Takasu, A., *Chem. Phys.* **2016**, *217*, 2595-2600.
- [50] Li, J.; Lewis, C. L.; Chen, D. L.; Anthamatten, M., *Macromolecules* **2011**, *44*, 5336-5343.
- [51] Li, X.; Gao, Y.; Xing, X.; Liu, G., *Macromolecules* **2013**, *46*, 7436-7442.
- [52] Manhart, J.; Ayalur-Karunakaran, S.; Radl, S.; Oesterreicher, A.; Moser, A.; Ganser, C.; Teichert, C.; Pinter, G.; Kern, W.; Griesser, T.; Schloegl, S., *Polymer* **2016**, *102*, 10-20.
- [53] Rabnawaz, M.; Liu, G., *Macromolecules* **2014**, *47*, 5115-5123.
- [54] Kawarazaki, I.; Hayashi, M.; Yamamoto, K.; Takasu, A., *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 2842-2847.



- [55] Abe, K.; Koga, M.; Wakabayashi, T.; Kang, S.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M., *Macromolecules* **2015**, *48*, 8354-8360.
- [56] Tunc, D.; Coz, C. Le; Alexandre, M.; Desbois, P.; Lecomte, P.; Carlotti, S., *Macromolecules* **2014**, *47*, 8247-8254.
- [57] Glinka, C. J., *Phys. Today* **2001**, *54*, 60.
- [58] Hayashi, M.; Kuribayashi, J.; Tokita, M., *Polymer* **2019**, *178*, 121555.
- [59] Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.; *Macromolecules*, 1980, **13**, 1237-1247.
- [60] Shibayama, M.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, 1986, **19**, 740-749.
- [61] Lee, S. C.; Min, B. G., *Polymer* **1999**, *40*, 5445-5448.
- [62] Huang, H. M.; Yang, S. J., *Polymer* **2005**, *46*, 8068-8078.
- [63] Szefer, E.; Stafin, K.; Leszczynska, A.; Zajac, P.; Hebda, E.; Raftopoulos, K. N.; Pielichowski, K., *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **2019**, *57*, 1133-1142.
- [64] Yang, J. H.; Lee, J.; Lim, S.; Jung, S.; Jang, S. H.; Jang, S. H.; Kwak, S.Y.; Ahn, S.; Jung, Y. C.; Priestley, R. D.; Chung, J. W., *Polymer* **2019**, *172*, 13-26.
- [65] Kennemur, G. J.; Hilimyer, A. M.; Bates, S. F.; *Macromolecules* **2012**, *45*, 7228-7236.
- [66] Kennemur, G. J.; Yao, L.; Bates, S. F.; Hilimyer, A. M.; *Macromolecules* **2014**, *47*, 1411-1418.
- [67] Lynd, A. N.; Hilimyer, A. M.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 8803-8810.

## 第 4 章

### ABA トリブロック共重合体型エラストマーの 局所的 B 鎖間光架橋による物性向上

## 4.1 緒言

エラストマーは、独特の伸縮性を有することから車体材料、電子材料、接着剤など幅広い用途で利用されており、我々が生活する上で必要不可欠な材料である。エラストマーには一例として、A鎖に硬い成分（高  $T_g$ ）とB鎖に軟らかい成分（低  $T_g$ ）から構成されるABAトリブロック共重合体が用いられている<sup>1-5</sup>。このようなトリブロック共重合体は自己組織化によりガラス状A鎖は疑似的な架橋ドメイン（Aドメイン）を形成し、一方で熔融B鎖はその架橋ドメイン間を繋ぐ橋架け鎖の役割を果たすことで3次元な網目構造を形成している。トリブロック共重合体型エラストマーのAドメインは物理架橋により形成されているため、熱による再成形が可能である。しかし、物理架橋の結合エネルギーは小さいことから、伸長下においてAドメインの変形や鎖の引き抜きが行われる<sup>6-9</sup>。そのため、化学架橋型のエラストマーと比べて強度が弱く、残留ひずみが大きいなどの欠点が存在する。

これまでに、ABAトリブロック共重合体のB鎖間に化学架橋を施すことで強度の向上および残留ひずみの低減が達成されてきた<sup>10-11</sup>(Fig.4.1)。Z. Wangらは、A鎖に poly(isobornyl acrylate) (PIBA) とB鎖に poly(*n*-butyl acrylate)-co-poly(1-vinylimidazole) [P(BA-co-VI)] を有するABAトリブロック共重合体を調製した。そこに、架橋剤である 1,6-dibromohexane を添加することで、架橋剤とABAトリブロック共重合体のB鎖のVI間でイオン性架橋を施した。そのイオン性架橋がAドメインへ効率的に応力を伝搬することで残留ひずみが減少している。また、B鎖の架橋密度は増加するため、最大応力も向上している。しかし、それと同時に伸びが大幅に減少してしまうことが欠点となっている。

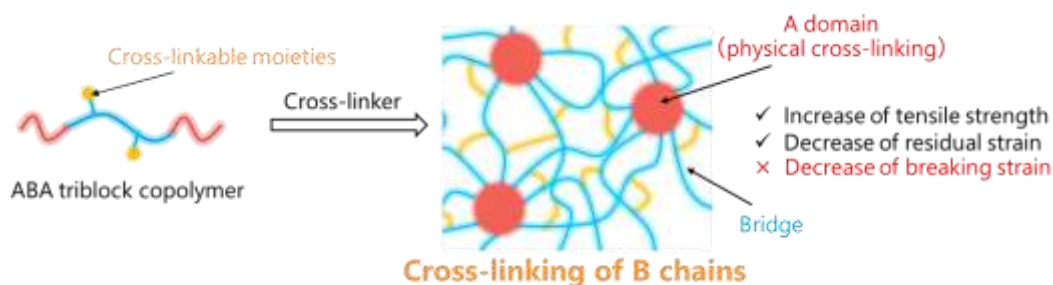


Figure 4.1 Illustration in which the ABA triblock copolymer with cross-linkable moieties in the B chain forms the network structure and cross-linking of the B chains.

そこで、本研究ではB鎖間を局所的に架橋することで伸びの減少を抑制し、かつ強度の向上と残留ひずみの低減を試みた。その手法としては、ABAトリブロック共重合体に対して複数の架橋点を有するマクロ架橋剤を添加し、B鎖とマクロ架橋剤間で架橋を施すことで行う (Fig. 4.2)。Z. Wangらの報告ではB鎖に架橋性基を多点で有していることから、架橋によりB鎖の架橋点間分子量が大幅に減少されてしまう。一方で、本研究ではB鎖には架橋性基を含んでいないため、大幅な架橋点間分子量の減少を抑制しながら強度の向上が期待できる。また、マクロ架橋剤がB鎖と複数点で架橋されることで架橋の集合体（架橋クラスター）が形成される。その架橋クラスターはスター型ポリマーの核と類似した構造を形成している。W. Registerらは直鎖状と6-armのスター型のABAトリブロック共重合体の力学的性質を比較し、スター型の方が残留ひずみが小さくなることを見出している<sup>12</sup>。これは、スター型ポリマーの核（共有結合で繋がれた結合点）がAドメインに集中する応力を効率的に分散しているからである<sup>13,14</sup>。このような働きを架橋クラスターが行うことで、残留ひずみの低減が期待できる。

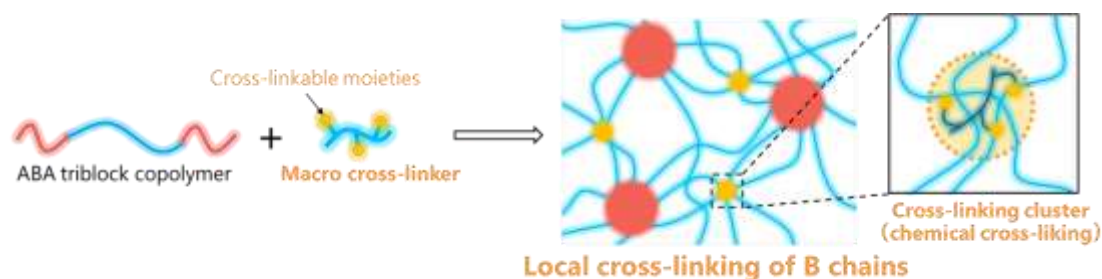


Figure 4.2 Illustration of the network structure formed from self-assembly for ABA triblock copolymer and macro cross-linker. The yellow spheres show the cross-linking cluster formed by local cross-linking of B chains.

ABA トリブロック共重合体は 2 段階の原子移動ラジカル重合 (ATRP) により、poly(*tert*-butyl methacrylate)-*block*-poly(ethyl acrylate)-*block*-poly(*tert*-butyl methacrylate) (BEB) を合成した。続いて、マクロ架橋剤は ATRP により ethyl acrylate と側鎖に光架橋性基であるベンゾフェノンをもつアクリレート共重合体 poly(ethyl acrylate)-*co*-poly(2-benzophenonyloxyethyl methacrylate) [P(EA-*co*-BEA)] を合成した。マクロ架橋剤は B 成分のマトリックス中へ選択的に導入する必要があるため、共重合体の片成分を BEB の B 鎖と同じにした。また、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き、架橋体が形成される<sup>15</sup>。BEB とマクロ架橋剤を共に溶解して、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。マクロ架橋剤の添加前後および光架橋前後のモルホロジーは小角 X 線散乱 (SAXS) により調査した。熱的性質は示差走査熱量 (DSC) 測定と動的粘弾性 (DMA) 測定、力学的性質は引張試験を用いてそれぞれ調査した。また、マクロ架橋剤には分子量やベンゾフェノンのユニット数が異なる 3 種類の試料を調製し、架橋クラスターの数や架橋密度を変化させた際の物性の変化を調査した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬および装置

2-bromoisobutyl bromide [東京化成社製 (TCI)], diethylene glycol [和光純薬工業社製 (Wako)], triethylamine (Wako)、*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA) (TCI)、CuBr (Wako)、(1-bromoethyl) benzene (Aldrich)、4-benzoylbenzoic acid (Aldrich)、SOCl<sub>2</sub> (ナカライテスク) はそのまま用いた。ethyl acrylate (TCI)、2-hydroxyethyl acrylate (TCI)、*tert*-butyl methacrylate (TCI) は重合禁止剤を取り除くためにアルミナカラムに通してから使用した。

<sup>1</sup>H NMR 測定は Bruker 社製 DPX-400 (400 MHz) を用いて室温下で行った。その際、テトラメチルシランを標準物質 (0 ppm) として用いた。数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) はサイズ排除クロマトグラフィーによって評価した。ポンプは東ソー社製 DP-8020 型、カラムは東ソー社製 TSK-gel  $\alpha$ -3000 と  $\alpha$ -5000、検出器は東ソー社製 RI-8020 をそれぞれ用いた。カラム温度を 40 °C、溶離液には THF を用い、流速 0.35 ml/min で測定を行った。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は、日本の愛知シンクロトロン BL8S3 のビームラインを用いて、カメラ長が 2.1 m で X 線の波長が 0.15 nm であった。示差走査熱量 (DSC) 測定は、日立社製 DSC7020 を用いて窒素雰囲気下で行った。最初に、30 °C から 140 °C まで昇温を行った後、-90 °C まで冷却した。再び、-90 °C から 140 °C まで昇温を行った際の結果を使用した。なお、昇温および冷却速度は 10 °C/min で行った。動的粘弾性 (DMA) 測定は、一軸固体粘弾性装置 DMS6100 (Hitach High-Tech) で行った。0.05% のひずみ下で -40 °C から 130 °C まで 3 °C/min で昇温を行った。引張試験および繰り返し引張試験は島津製作所の AGS-x を用いて、クロスヘッド速度は 10 mm/min で行った。

### 4.2.2 ABA トリブロック共重合体の合成

ethyl acrylate (EA) と anisole (50 wt%) を含んだ溶液を 30 分間窒素でバブリングすることで溶液内の溶存酸素を取り除いた。そこに、窒素下でリガンドとして PMDETA、銅触媒として CuBr、2.2.2 節で得た 2 官能性開始剤を加えた。仕込み比は、 $[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0 : [Ligand]_0 = 650 : 1 : 4 : 4$  とした。窒素下、80 °C で重合を行い、3 時間後、反応容器を氷水に浸漬させ、反応溶液を空気でバブリングすることで重合を停止した。得られた溶液を THF に溶解し、ヘキサンで再沈殿精製した。最後に、得られた試料を CHCl<sub>3</sub> に溶解し、アルミナカラムに通すことで銅触媒を取り除いた。

続いて、*tert*-butyl methacrylate (*t*BMA) を上記で合成した PEA マクロ開始剤を用いて重合を行った。PEA マクロ開始剤を anisole (3.2 wt%) に溶解し、30 分間窒素でバブリングすることで溶液内の溶存酸素を取り除いた。そこに、窒素下で *t*BMA、PMDETA、CuBr を加えた。仕込み比は、 $[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0 : [Ligand]_0 = 320 : 1 : 5 : 10$  とした。窒素下、80 °C で重合を行い、24 時間後、反応容器を氷水に浸漬させ、反応溶液を空気でバブリングすることで重合を停止した。得られた溶液を CHCl<sub>3</sub> に溶解し、ヘキサンで再沈殿精製を行った。最後に、得られた試料を CHCl<sub>3</sub> に溶解し、アルミナカラムに通すことで銅触媒を取り除いた。

### 4.2.3 マクロ架橋剤の合成

ethyl acrylate (EA) と 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) を DMF (50 wt%) に溶解し、30 分間窒素でバブリングすることで溶液内の溶存酸素を取り除いた。そこに、窒素下で PMDETA、CuBr、開始剤の (1-bromoethyl) benzene を加えた。窒素下、60 °C で重合を行い、重合の停止は反応容器を氷水に浸漬させ、反応溶液を空気でバブリングすることで行った。得られた溶液を THF に溶解し、水とメタノールの混合溶媒で再沈殿精製した。

続いて、ベンゾフェノン HEA の OH 基に導入するために、上記で得られた共重合体を超脱水 pyridine に溶解した。その後、2.2.3 節で得た benzophenonecarbonyl chloride を加え、室温で終夜反応させた。反応後、得られた溶液を THF に溶解し、水とメタノールの混合溶媒で再沈殿精製した。再度、得られた試料を  $\text{CHCl}_3$  に溶解し、ヘキサンで再沈殿精製を行った。

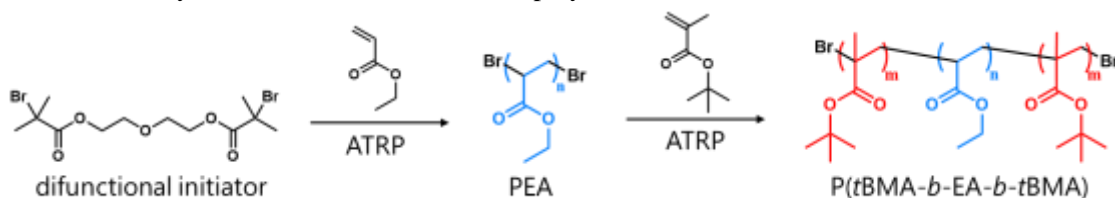
#### 4.2.4 バルクフィルムの作成

ABA トリブロック共重合体とマクロ架橋剤を  $\text{CHCl}_3$  に溶解した。3 日間溶液キャストすることでバルクフィルムを作成し、その後 1 日間真空乾燥を行った。80 °C, 2 MPa で 1 分間熱プレスすることでフィルムを成形した。そのフィルムを 90 °C で 1 日間アニール処理した。アニール処理後、UV 光 (365 nm, 41 mW/cm<sup>2</sup>, MAX303, Asahi spectra) を室温下で両面に対して 30 分間ずつ照射することで光架橋を施した。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 ABA トリブロック共重合体とマクロ架橋剤の合成

ABA トリブロック共重合体を 2 段階の ATRP により合成した (Scheme. 4.1)。  
Scheme 4.1 Synthesis of the ABA triblock copolymer.



2 官能性開始剤から溶融 B 鎖となる poly(ethyl acrylate) (PEA) を ATRP により合成した。PEA の数平均分子量は  $^1\text{H}$  NMR 測定から求めた ( $M_n = 1.82 \times 10^4$ ) (求め方については 3.3.1 節参照)。続いて、*tert*-butyl methacrylate (*t*BMA) を PEA マクロ開始剤の両末端から ATRP により成長させることで P(BMA-*b*-EA-*b*-BMA) (BEB) を得た。*t*BMA の重合により SEC 曲線のピークトップが高分子量側にシフトした (Fig. 4.3)。SEC 測定により分子量を求めた結果、 $M_n = 2.20 \times 10^3$  であった。また、両鎖の密度の値 ( $d_{\text{PEA}} = 1.11 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{BMA}} = 1.02 \text{ g/cm}^3$ ) から A 鎖の体積分率は 0.18 であった。

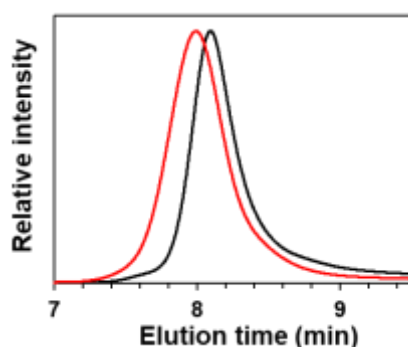
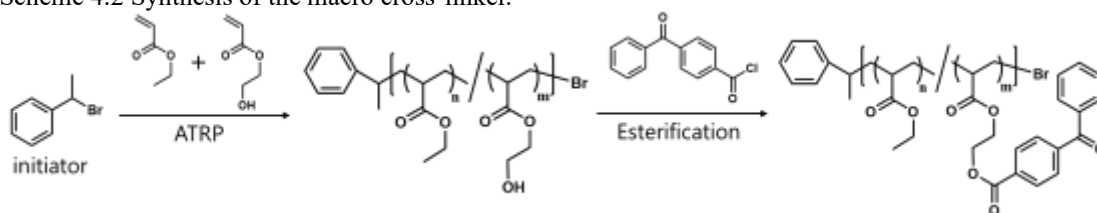


Figure 4.3 SEC traces of PEA macroinitiator (black line) and BEB (red line).

次に、マクロ架橋剤を ATRP とエステル化反応により合成した (Scheme 4.2)。

Scheme 4.2 Synthesis of the macro cross-linker.



まず、EA と 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) の共重合体を ATRP により合成した。Fig. 4.4 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより開始剤の芳香環のプロトンピーク (7.1-7.3 ppm) (Fig. 4.4 中の a,b) と PEA と HEA の  $-(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2-$  のプロトンピーク (3.9-4.2 ppm) (Fig. 4.4 中の c,d) の積分比から数平均分子量を求めた。また、EA と HEA の組成比を HEA の水酸基のプロトンピーク (4.7 ppm) (Fig. 4.4 中の h) と EA と HEA の  $-(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2-$  のプロトンピーク (3.9-4.2 ppm) (Fig. 4.4 中の c,d) の積分比から求めた。

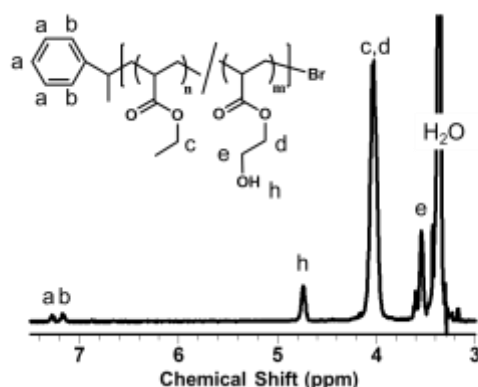


Figure 4.4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of EA-co-HEA in  $\text{DMSO}-d_6$ .

続いて、HEA の水酸基にベンゾフェノンを経由してエステル化反応により導入することで poly(ethyl acrylate)-co-poly(2-benzophenoxylethyl methacrylate) [P(EA-co-BEA)] を得た。Fig. 4.5a の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは 4.7 ppm の HEA の OH 基が完全に消失し、新たに 4.3-4.6 ppm にプロトンピークが出現した。また、Fig. 4.5b の [P(EA-co-BEA)] の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルではベンゾフェノンのプロトンピークが観測された。これらの結果から、HEA の OH 基の全てにベンゾフェノンが導入されたことを確認した。

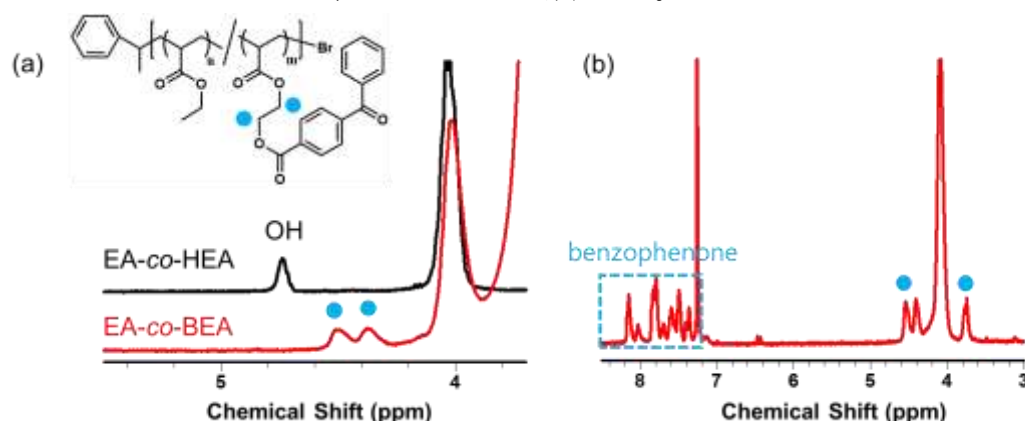


Figure 4.5 (a)  $^1\text{H}$  NMR spectra of P(EA-co-HEA) (black) and P(EA-co-BEA) (red) in  $\text{DMSO}-d_6$ . (b)  $^1\text{H}$  NMR spectrum of P(EA-co-BEA) in  $\text{CDCl}_3$ .

Table 4.1 にマクロ架橋剤の  $M_n$ 、重合度 ( $N$ )、BEA の重合度 ( $N_{\text{BEA}}$ )、分子量分布 (PDI) と組成比をまとめた。PDI は SEC 測定により求めた。全てのマクロ架橋剤の  $M_n$  は、ABA トリブロック共重合体の B 鎖の分子量以下となっている。試料名の NX(BY)の X は共重合体の  $N$ 、Y は  $N_{\text{BEA}}$  をそれぞれ表している。N23(B3) と N36(B13) の  $N$  はほぼ同じ値になるように統一し、 $N_{\text{BEA}}$  が異なるように調製した。一方で、N36(B13) と N101(B17) においては、 $N_{\text{BEA}}$  の値がほぼ同じであり、 $N$  が異なっている。

Table 4.1 Characterization of the macro cross-linkers

Sample	$M_n \times 10^4$ <sup>a</sup>	$N$ <sup>a</sup>	$N_{\text{BEA}}$ <sup>a</sup>	PDI <sup>b</sup>	EA/BEA <sup>c</sup>
N23(B3)	0.30	23.4	2.6	1.2	8/1
N36(B13)	0.66	35.7	12.7	1.4	2/1
N101(B17)	1.41	101	16.8	1.4	5/1

<sup>a</sup>Determined by  $^1\text{H}$  NMR. <sup>b</sup>Determined by SEC in THF using poly(methyl methacrylate) standards.

<sup>c</sup>Ratio of EA/BEA in the copolymer calculated by  $^1\text{H}$  NMR.



#### 4.3.2 試料の作成と光架橋

BEB と各マクロ架橋剤を  $\text{CHCl}_3$  に溶解し、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。その際、各マクロ架橋剤は BEB の 10 wt% の量を添加した。なお、N101(B17) においては、5 wt% と 20 wt% の量を添加した試料も作成した。80 °C、2 MPa で 1 分間熱プレスすることでフィルムを成形した後、90 °C で 1 日間アニール処理することで熱力学的に最安定なミクロ相分離構造を形成させた。光架橋は UV 光を試料の両面に 30 分間ずつ照射することで光架橋を施した。光架橋の進行の確認は膨潤試験により行った。光架橋後の試料を  $\text{CHCl}_3$  に浸漬させ、1 日間放置した後にゾル成分を測った。Table 4.2 より全ての試料においてゲル成分が得られたことから、光架橋が進行していることがわかった。また、全ての試料間でゾル成分の量に大きな変化はみられなかった。

Table 4.2 Results of swelling tests

Macro cross-linker	Addition amount		Sol component (%)
	wt%	mol%	
N23(B3)	10	73.2	41.7 ± 8.2
N36(B13)	10	33.4	42.7 ± 9.2
	5	7.7	52.9 ± 3.4
N101(B17)	10	15.4	54.6 ± 4.6
	20	30.8	56.6 ± 8.3

### 4.3.3 モルホロジー

SAXS 測定によりモルホロジーを調査した (Fig. 4.6)。散乱プロファイルの  $q$  は散乱ベクトル ( $=4\pi\sin\theta/\lambda$ ) を示しており、 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  は散乱角である。全ての試料において、散乱ピークが観測されたことからマイクロ相分離構造の形成が示唆された。N36(B13) と N101(B17) を 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、マクロ架橋剤のベンゾフェノン同士が凝集した散乱だと考えられる。その散乱ピークが N23(B3) でみられなかったのは、マクロ架橋剤のベンゾフェノンのユニット数が少ないためである。また、N23(B3) の分子量はマクロ架橋剤の中で最も小さいため、N23(B3) の分散性が高かったことも考えられる。N101(B17) を 5 wt% 添加した試料においてはマクロ架橋剤の添加量が少ないため、マクロ架橋剤が凝集した散乱ピークはみられなかった。N101(B17) を 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、その凝集散乱ピークは 1 次ピークと同じ  $q$  の位置に出現したと考えられる。Fig. 4.7 の試料の写真では、N101(B17)-20 wt% はマクロ架橋剤の凝集が大きいことにより、他の試料と比べて透明度が低下していることがわかる。

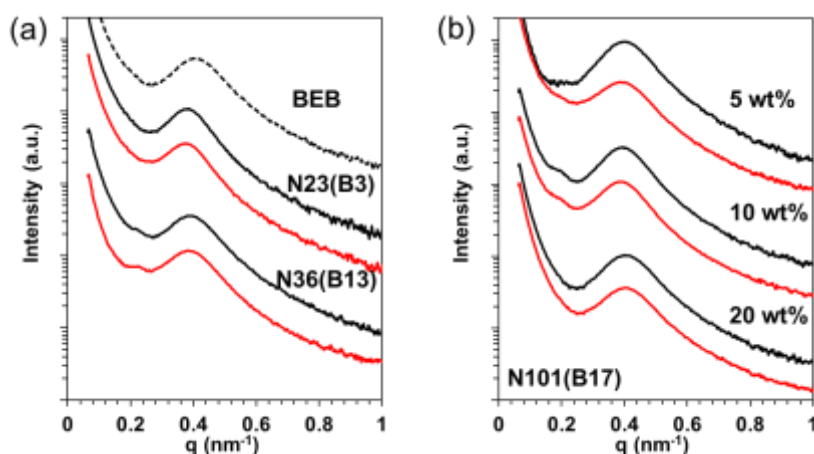


Figure 4.6 SAXS profiles of (a) BEB, N23(B3), N36(B13) and (b) samples with 5 wt%, 10 wt% and 20 wt% N101(B17). The red lines show cross-linked samples, respectively.

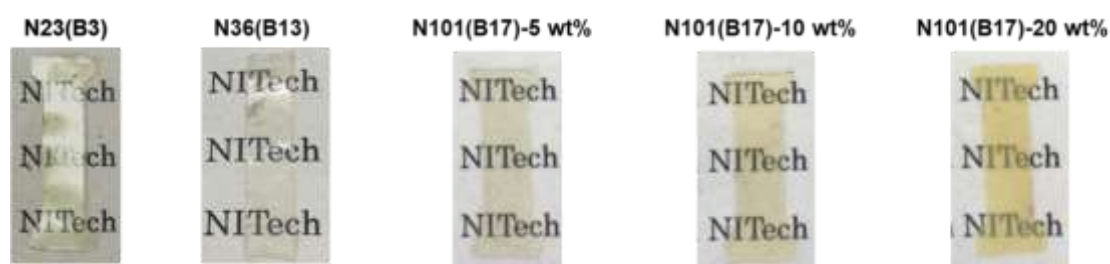


Figure 4.7 The pictures of the neat samples with macro cross-linker.

1 次ピークのピークトップの  $q$  の値と半値幅 ( $\sigma$ ) の値を Table 4.3 にそれぞれまとめた。N23(B3) を除いた全ての試料はマクロ架橋剤を含んでいない BEB と  $q$  および  $\sigma$  がほぼ同じ値であった。このことから、マクロ架橋剤添加前後で A ドメイン間の距離やマイクロ相分離構造の規則性が変化していないことがわかった。N23(B3) を添加した試料では BEB と比べて  $q$  と  $\sigma$  がやや小さい値を示した。これは、N23(B3) の添加によりややドメイン間距離が増加し、マイクロ相分離構造の規則性が向上したことを示している。N23(B3) はマクロ架橋剤が添加されたモル分率が最も大きい (Table 4.2 参照)、モルホロジーに影響が表れたのだと考えられる。また、光架橋前後では全ての試料において、 $q$  および  $\sigma$  の値はほぼ変化して

いなかった。この結果から、光架橋前後ではミクロ相分離構造が変化していないことがわかった。

Table 4.3 The  $q$  position and the full width at half maximum of 1st scattering peak

Sample	$q$ (nm <sup>-1</sup> )		$\sigma$ (nm <sup>-1</sup> )	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
BEB	0.40	-	0.14	-
N23(B3)	0.38	0.38	0.10	0.11
N36(B13)	0.39	0.39	0.13	0.13
N101(B17)-5 wt%	0.40	0.39	0.15	0.13
N101(B17)-10 wt%	0.39	0.40	0.13	0.13
N101(B17)-20 wt%	0.40	0.40	0.15	0.14

#### 4.3.4 熱的性質

マクロ架橋剤が実際に BEB の B 鎖と架橋しているかを調査するために、DSC 測定を行った (Fig. 4.8)。全ての試料において、 $-10^{\circ}\text{C}$  付近で B 鎖の  $T_g$  が観測され、その値を Table 4.4 にまとめた。A 鎖の  $T_g$  に関しては、A 鎖の重量分率が小さいため観測できなかった。N23(B3) と N36(B13) においては、架橋により B 鎖の  $T_g$  が上昇した。この結果から、光架橋が B 鎖間で進行することで B 鎖のセグメントの運動性が低下していることがわかった。N101(B17) に関しては、20 wt% 添加した試料は架橋による  $T_g$  の上昇がみられたが、5 wt% と 10 wt% では  $T_g$  の上昇がみられなかった。これは、マクロ架橋剤のモル分率が他の試料と比べて小さく (Table 4.2 参照)、架橋によるセグメントの拘束度が小さかったためだと考えられる。

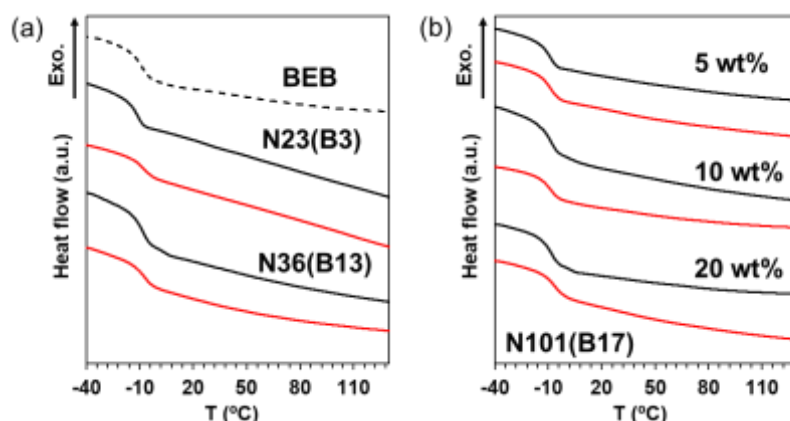


Figure 4.8 DSC curves of (a) BEB, N23(B3), N36(B13) and (b) samples with 5 wt%, 10 wt% and 20 wt% N101(B17). The red lines show cross-linked samples, respectively.

Table 4.4 Glass transition temperature and  $\alpha$ -relaxation temperature of B chains

Sample	$T_g (^{\circ}\text{C})$		$T_{\alpha} (^{\circ}\text{C})$	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
BEB	-8.4	-	-6.5	-
N23(B3)	-11.1	-7.8	-9.9	-3.5
N36(B13)	-7.9	-6.9	-6.0	-4.2
N101(B17)-5 wt%	-8.9	-8.8	-6.8	-5.6
N101(B17)-10 wt%	-8.3	-8.3	-6.4	-3.1
N101(B17)-20 wt%	-8.0	-6.4	-6.2	-5.1

続いて、架橋前後の粘弾性を調査するために、DMA 測定を行った。Fig. 4.9 に温度に対して貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と損失弾性率 ( $E''$ ) をプロットした。全ての試料において、 $E'$  は 2 段階で急激に減少しており、低温側が B 鎖のガラス転移に伴う  $\alpha$  緩和、2 段階目が A 鎖のガラス転移による緩和である。 $E''$  のピークトップを  $\alpha$  緩和温度 ( $T_{\alpha}$ ) と定め、Table 4.4 にまとめた。全ての試料の  $T_{\alpha}$  が架橋により上昇していた。このことから、DMA 測定では全ての試料が B 鎖間で光架橋が進行していることを確認できた。

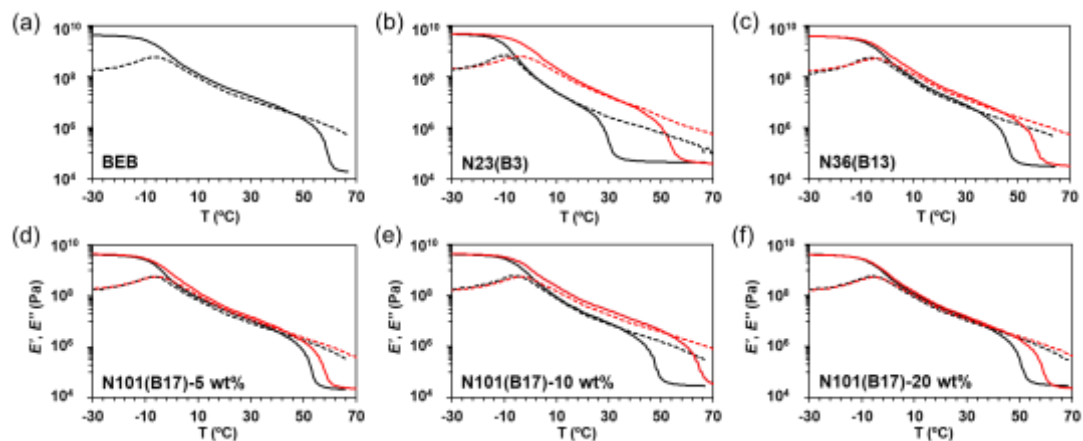


Figure 4.9 Storage moduli ( $E'$ ) (solid line) and loss moduli ( $E''$ ) (dashed line) as a function of temperatures for neat (black) and cross-linked (red) (a) BEB, (b) N23(B3), (c) N36(B13), (d) N101(B17)-5 wt%, (e) N101(B17)-10 wt% and (f) N101(B17)-20 wt%.

### 4.3.5 引張試験

引張試験により力学特性を測定し、応力ひずみ曲線を Fig. 4.10 に示した。その結果から、ヤング率 ( $E_Y$ )、最大応力 ( $\sigma_{\max}$ )、破断伸び ( $\epsilon_b$ )、靱性を Table 4.5 にまとめた。マクロ架橋剤を添加した全ての試料の架橋前の引張特性は BEB と大きな変化はみられなかった (Fig. 4.10a)。一方で、光架橋後の全ての試料は BEB と比較して最大応力は大きく向上した (Fig. 4.10b)。また、破断伸びにおいては架橋による減少がほぼみられなかったことから、靱性を向上させることに成功した。

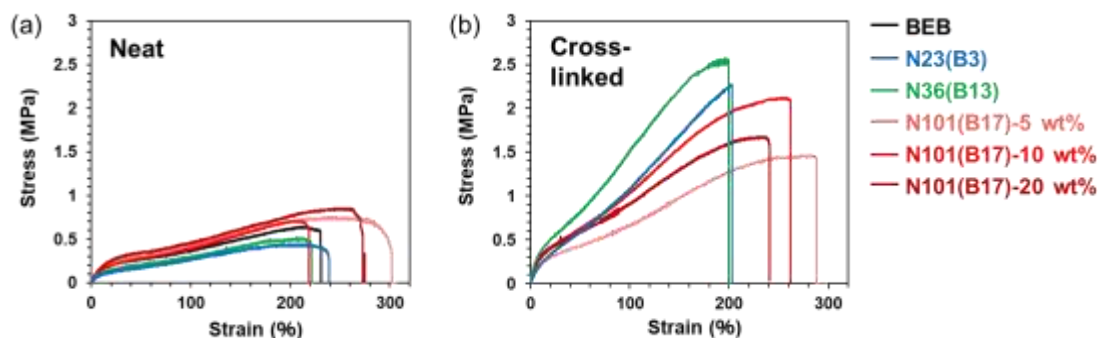


Figure 4.10 Stress-strain curves of (a) neat and (b) cross-linked samples.

Table 4.5 Mechanical Characterization

Sample	$E_Y^a$ (MPa)		$\sigma_{\max}^b$ (MPa)		$\epsilon_b^c$ (%)		Toughness <sup>d</sup> (MJ/m <sup>3</sup> )	
	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked	Neat	Cross-linked
BEB	2.0	-	0.64	-	231	-	0.94	-
N23(B3)	1.6	2.7	0.44	2.3	239	203	0.69	2.3
N36(B13)	1.7	9.2	0.52	2.6	222	200	0.71	3.0
N101(B17)-5 wt%	2.7	6.1	0.75	1.5	302	288	1.6	2.6
N101(B17)-10 wt%	2.4	6.5	0.71	2.1	219	262	1.0	3.4
N101(B17)-20 wt%	1.6	8.7	0.86	1.7	275	241	1.5	2.5

<sup>a</sup>Young's modulus; <sup>b</sup>maximum stress; <sup>c</sup>breaking elongation; <sup>d</sup>mechanical toughness estimated from the area under SS curve.

光架橋後の引張試験結果をそれぞれのマクロ架橋剤を 10 wt% 添加した試料間で比較すると、 $\sigma_{\max}$  が最も大きかったのは N36(B13) であった。これは、架橋クラスターの架橋度と数に関係していると考えられる。Fig. 4.11 にそれぞれのマクロ架橋剤が形成する架橋クラスターの模式図を示した。まず、架橋クラスターの架橋密度に関しては  $N_{\text{BEA}}$  の値が大きい程、高くなることが予想できる。そのため、N36(B13) ( $N_{\text{BEA}} = 12.7$ ) は N23(B3) ( $N_{\text{BEA}} = 2.6$ ) よりも  $\sigma_{\max}$  は大きくなっている。しかし、N101(B17) ( $N_{\text{BEA}} = 16.8$ ) においては  $N_{\text{BEA}}$  が最も大きいものにも関わらず、 $\sigma_{\max}$  は最も小さかった。N101(B17) は他のマクロ架橋剤と比べて分子量が大きいことから添加されたマクロ架橋剤のモル分率が小さい。つまり、架橋クラスターの数が最も少ないことから、 $\sigma_{\max}$  は小さくなったと考えられる。続いて、破断伸びに関しては N101(B17) が最も大きい値を示しており、興味深いことにマクロ架橋剤を含まない BEB よりもやや大きい値を示した。ABA トリブロック型のエラストマーの破断の大きな要因として、A ドメインからの末端鎖の引き抜きが挙げられる<sup>6,8</sup>。局所的な架橋により形成された架橋クラスターの存在により、鎖が A ドメインから引き抜かれた後も網目構造を保持できたと考えられる (詳細は 4.3.7 節で説明)。特に、N101(B17) においては  $N$  が他のマクロ架橋剤と比べて大きいことから、より多くの B 鎖を架橋に巻き込むことができる。つまり、

架橋クラスターのサイズが最も大きいため、 $a_b$ は最大値を示したと考えられる。以上のことから、架橋クラスターの架橋密度、数、サイズを調整することで力学特性の制御が可能であることが示唆された。

次に、マクロ架橋剤の添加量が異なる試料間で比較すると、N101(B17) を 5 wt% 添加した試料では 10 wt% よりも  $\sigma_{\max}$  は小さい値を示した。これは、5 wt% の方がマクロ架橋剤の添加量が少なく、架橋クラスターの数が少ないためである。しかし、10 wt% よりも添加量が多い 20 wt% の試料では 10 wt% よりも  $\sigma_{\max}$  は大きな値を示さなかった。これはマクロ架橋剤が BEB の B 鎖と架橋するより架橋剤同士で架橋した割合の方が多くなったためだと考えられる。実際に、4.3.3 節では 20 wt% 添加した試料の透明度は低かったため、マクロ架橋剤同士での凝集体の形成が示唆されていた。この結果より、マクロ架橋剤の添加量がある一定以上増やしてもマクロ架橋剤同士が凝集体を形成してしまい、力学特性の向上はみられないことがわかった。

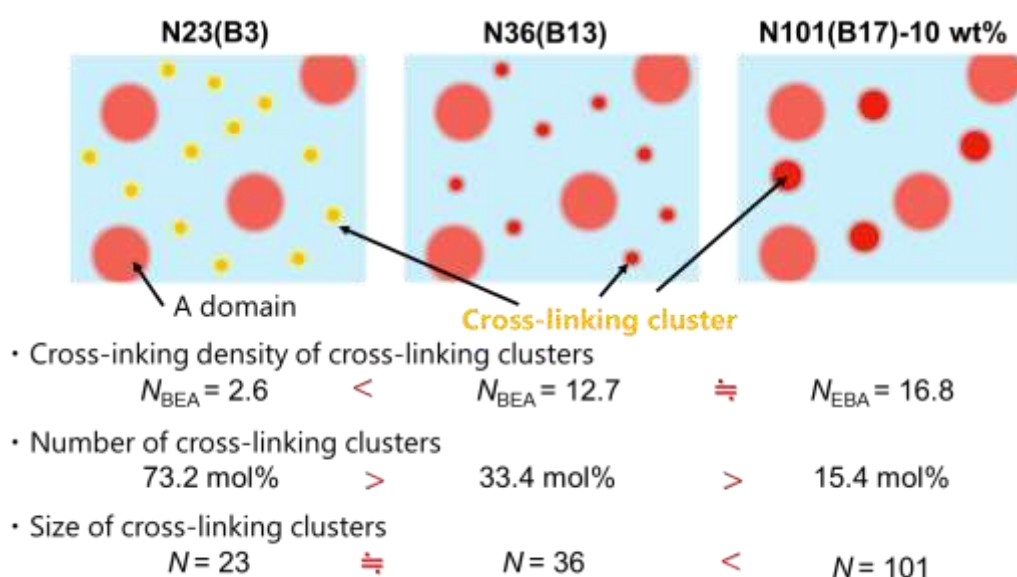


Figure 4.11 The difference of cross-linking density, number and size for cross-linking clusters.



#### 4.3.6 繰り返し引張試験

試料がある所定のひずみ ( $\varepsilon_a$ ) になるまで伸長した後、試験開始時のチャック間距離まで戻した際の残留ひずみ ( $\varepsilon_r$ ) を測定した。 $\varepsilon_a$  は 25%, 50%, 75%, 100%, 125%, 150% で行い、それにより得られた応力ひずみ曲線を Fig. 4.12 に示した。全ての試料において、残留ひずみはみられたが、架橋前後で比較すると全体的に架橋後の方が残留ひずみは減少していることがわかった。

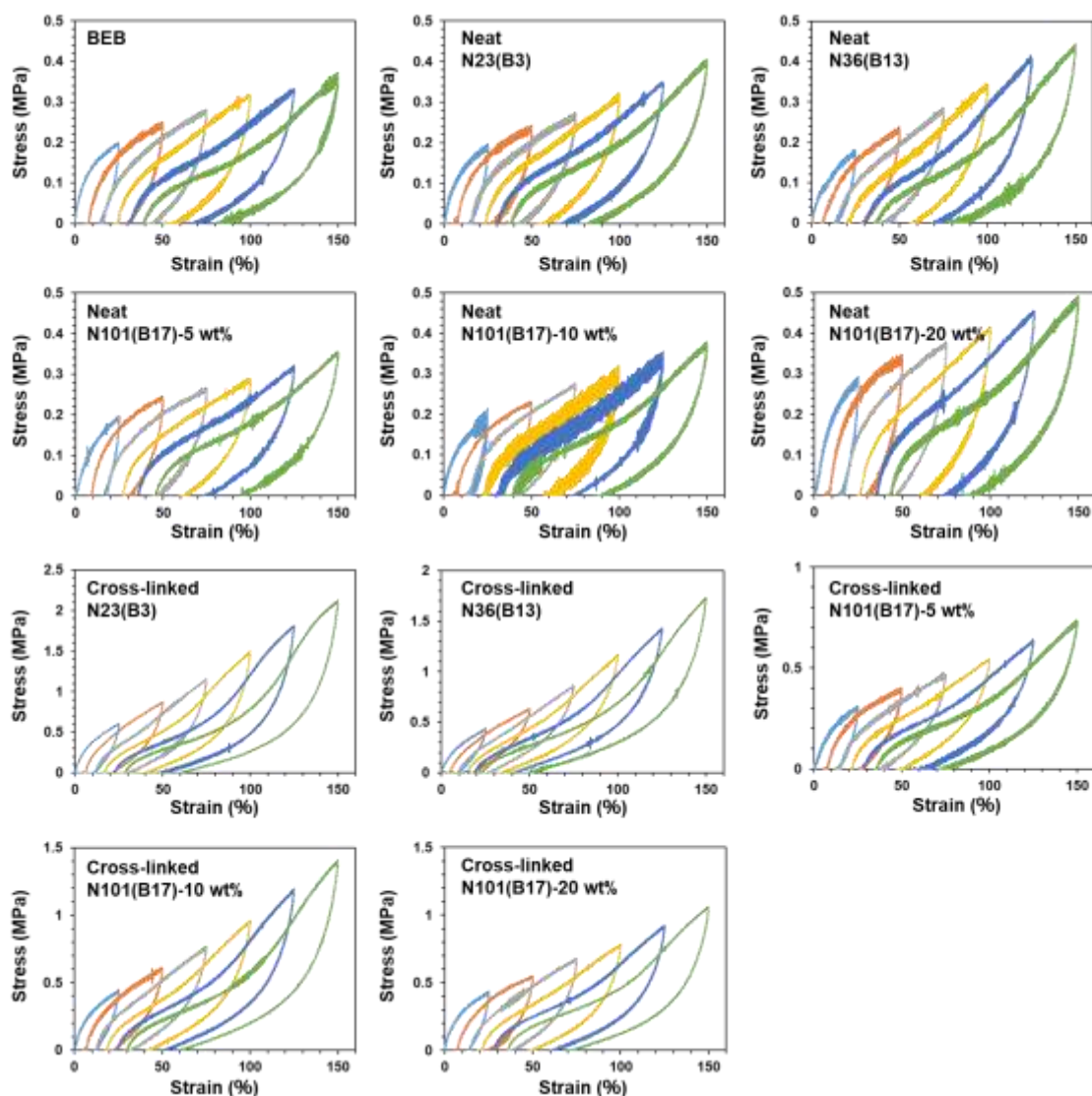


Figure 4.12 Cycle stress-strain curves of neat and cross-linked samples.

マクロ架橋剤の種類や量の違いが残留ひずみに与える影響をより詳細に評価するために、残留ひずみの値からそれぞれのひずみ下での弾性回復度を次式により求めた。

$$\text{Elastic recovery (\%)} = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_r}{\varepsilon_a} \times 100$$

その値を  $\varepsilon_a$  に対して、Fig 4.13 にそれぞれプロットした。架橋前の試料に関しては、BEB を含む全てのプロットが弾性回復度 40% 付近で重なっていたことから、架橋剤の添加前後で弾性回復度がほぼ変化していなかったことがわかった。それに対して、架橋後の試料は全てが BEB



よりも弾性回復度は高い値を示した。それぞれのマクロ架橋剤を 10 wt%添加した光架橋後の試料間で比較すると、弾性回復度が最も高かったのは N23(B3) であった。N23(B3) はマクロ架橋剤の中で添加されたモル分率が最も大きいいため、架橋クラスターの数他の試料と比べて多い (Fig. 4.11)。このことから、弾性回復度をより向上させるには架橋クラスターの架橋密度やサイズを大きくするよりも、架橋クラスターの数を増やした方が有効的であることがわかった。

次に、マクロ架橋剤の添加量が異なる試料間で比較すると、N101(B17) を 10 wt%添加した試料が最も弾性回復度が高かった。その理由としては、4.3.5 節で N101(B17) を 10 wt%添加した試料の  $\sigma_{\max}$  が最も大きくなった要因と同様である。

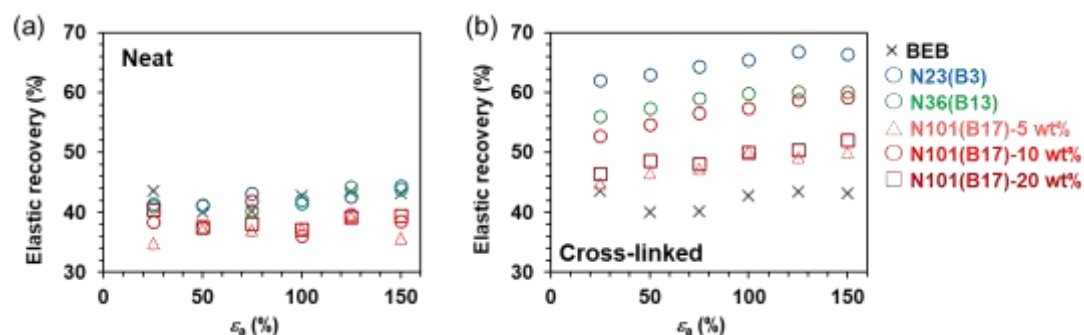


Figure 4.13 The plots of elastic recovery for (a) neat and (b) cross-linked sample against the value of  $\epsilon_a$ .

### 4.3.7 応力緩和試験

応力の緩和挙動を調査するために、室温下でひずみを 25% で固定し応力緩和試験を行った。Fig. 4.15 は試料のひずみが 25% に到達時の応力を 1 として規格化した際の応力の緩和挙動を示している。全ての試料において、架橋剤を含まない BEB よりも緩和は遅くなっており、N23(B3) が最も BEB と差がついた結果が得られた。

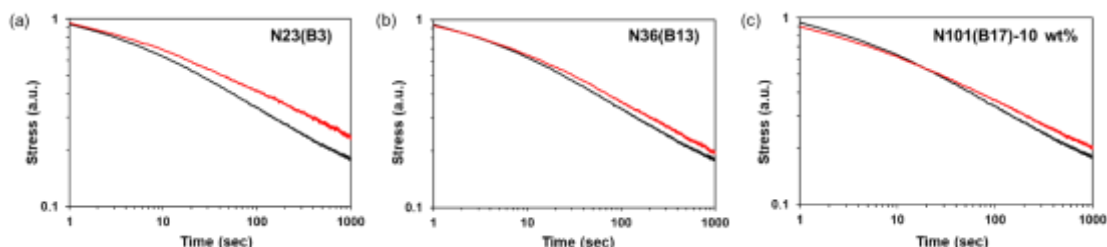


Figure 4.15 Stress relaxation curves at a fixed strain of 25% for (a) N23(B3), (b) N36(B13) and (c) N101(B17)-10 wt%. The black line shows BEB.

BEB は伸長下で末端鎖が A ドメインから引き抜かれると、その引き抜かれた鎖は完全に緩和してしまう (Fig. 4.16a)。一方で、マクロ架橋剤と B 鎖間で架橋が行われている場合、末端鎖が A ドメインから引き抜かれた後も、架橋クラスターが網目構造を保持することができる (Fig. 4.16b)。これにより、架橋後の試料は BEB よりも緩和が遅くなったと考えられる。N23(B3) においては、架橋クラスターの数が他のマクロ架橋剤と比べて多いため、網目構造を効率的に保持できたのだと考えられる。また、それにより光架橋後の試料の方が弾性回復度は高い値を示したと考えられる。

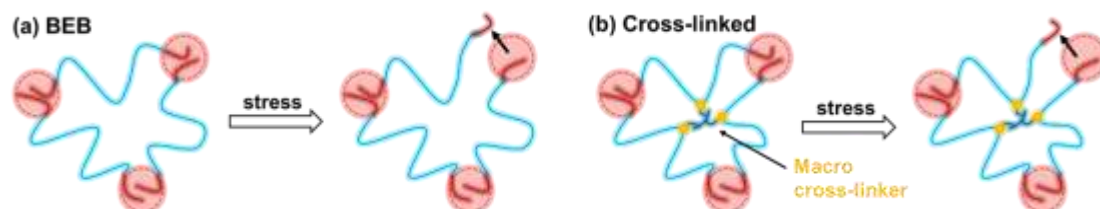


Figure 4.16 Illustration of end chains being pulled out from the A domains under stress in (a) BEB and (b) samples after cross-linking between B chains and the macro cross-linker.

#### 4.3.8 再成形評価

最後に、再成形評価を行った (Fig. 4.17)。N23(B3) の架橋後の試料をカッターで細かく切断し、錠剤の形をした型に切断した試料を入れた。80 °C, 2 MPa で熱プレスで 30 分間行うことで、試料同士が混ざり合い、切断面がみえないフィルムを得ることができた。N36(B13), N101(B17)-10 wt% の架橋後の試料においても同様に再成形することができた。一般的な化学架橋型のエラストマーでは、高温下においても試料は流動しないため再成形は不可能である。それに対して、本研究では化学架橋を施しているのにも関わらず、局所的に架橋することにより高温下で試料が流動することを可能とした。Fig. 4.9 の DMA 測定の結果からも架橋後の試料が流動していることがわかる。

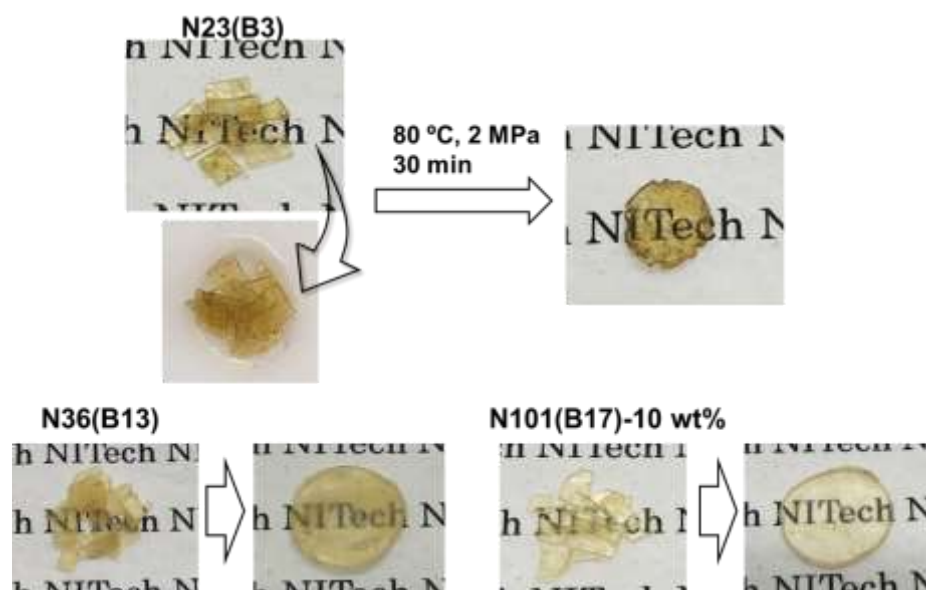


Figure 4.17 Elevate of recyclability for N23(B3), N36(B13) and N101(B17)-10 wt%.

## 4.4 結言

本研究では、ABA トリブロック共重合体型エラストマーの B 鎖間を局所的に光架橋することで物性の向上を試みた。その手法としては、ABA トリブロック共重合体に光架橋性基を複数有するマクロ架橋剤を添加し、UV 光を照射することで B 鎖とマクロ架橋剤間で光架橋を施した。DSC 測定および DMA 測定より光架橋後の試料の B 鎖の  $T_g$  および  $T_\alpha$  が向上していたことから、光架橋が B 鎖間で進行していることを確認した。引張試験の結果、架橋により破断伸びがほぼ減少することなく、最大応力が向上していることがわかった。これは、局所的な架橋により形成された架橋クラスターが点在していることにより、破断伸びの減少を抑制できたと考えられる。また、繰り返し引張試験から求めた弾性回復度においても、局所的な架橋により大幅に増加させることができた。これは、架橋クラスターが A ドメインに効率的に外部応力を伝搬することで、A ドメインの変化を抑制できたことと、A ドメインからの鎖の引き抜きが行われた後も架橋クラスターが網目構造を保持していたためだと考えられる。化学架橋を施すことで失われる再成形性についても、局所的に架橋することによりその性質を保持することができた。このような B 鎖間を局所的に架橋するといった手法はこれまでに行われていないため、本研究で得られた成果は ABA トリブロック型エラストマーの発展に貢献できる。

## 4.5 参考文献

- [1] Moineau, C.; Minet, M.; Teyssie, P.; Jerome, R., *Macromolecules* **1999**, *32*, 8277-8282.
- [2] Huy, T. A.; Adhikari, R.; Michler, G. H., *Polymer* **2003**, *44*, 1247-1257.
- [3] Elabd, Y. A.; Napadensky, E.; Walker, C. W.; Winey, K. I., *Macromolecules* **2006**, *39*, 399-407.
- [4] Luo, Y. W.; Wang, X. G.; Zhu, Y.; Li, B. G.; Zhu, S. P., *Macromolecules* **2010**, *43*, 7472-7481.
- [5] Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B., *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2390-2396.
- [6] Daniel, C.; Hamley, I. W.; Mortensen, K., *Polymer* **2000**, *41*, 9239-9247.
- [7] Hagita, K.; Akutagawa, K.; Tominaga, T.; Jinnai, H., *Soft Matter* **2019**, *15*, 926-936.
- [8] Seguela, R., *Polymer* **1989**, *30*, 1446-1455.
- [9] Tomita, S.; Wataoka, I.; Igarashi, N.; Shimizu, N.; Takagi, H.; Sasaki, S.; Sakurai, S., *Macromolecules* **2017**, *50*, 3404-3410.
- [10] Yan, M. W.; Cao, L. M.; Xu, C. H.; Chen, Y. K., *Macromolecules* **2019**, *52*, 4329-4340.
- [11] Jiang, F.; Fang, C.; Zhang, J.; Wang, W. T.; Wang, Z. G., *Macromolecules* **2017**, *50*, 6218-6226.
- [12] Burns, A. B.; Register, R. A., *Macromolecules* **2016**, *49*, 9521-9530.
- [13] Bi, L. K.; Fetters, J. L., *Macromolecules* **1976**, *9*, 732-742.
- [14] Shim, S. J.; Kennedy, P. J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 815-824.
- [15] Kawarazaki, I.; Hayashi, M.; Yamamoto, K.; Takasu, A., *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 2842-2847.

## 総括

本論文は光架橋を用いた新規機能性高分子材料を創製し、光架橋前後の高分子の物性（熱的性質や力学的性質など）や構造を評価することで光架橋の効果を追究した結果についてまとめたものである。各章は以下のように要約される。

第 1 章では、電気泳動堆積 (EPD) 法を用いて高分子塗料を金属基板にコーティングし、光架橋によるコーティング膜の剥離強度の向上を試みた。EPD 法に用いられる塗料成分はイオン性ポリマーに限られていたが、当研究室では主鎖中にスルホン基を有するポリエステルスルホンが非イオン性であるにも関わらず、EPD 法によりコーティング膜を形成させることに成功した。本研究では、主鎖に光架橋性基（二重結合）を有する非イオン性のポリエステルスルホンを非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重合とオキソ酸化により合成した。得られた試料を EPD 法により金属基板にコーティングし、そのコーティング膜に対して UV 光を照射することで光架橋を施した。クロスカット試験によりコーティング膜の剥離強度を評価した結果、光架橋により膜の剥離強度が向上していることを見出した。

第 2 章では、光架橋を用いてブロック共重合体から形成されるマイクロ相分離構造の熱安定性の向上を試みた。互いに非相溶なブロック共重合体は自己組織化により様々なマイクロ相分離構造が形成される。これまでに、配位結合性架橋や熱架橋などの方法により片ブロック成分を架橋することでマイクロ相分離構造の熱安定性を向上させることに成功しているが、架橋前後でモルホロジーが変化してしまっていることが問題となっていた。それに対し、光架橋は架橋剤が不要でかつ室温下で架橋が進行可能であるため、架橋前のモルホロジーを保持しながらの架橋の進行が期待できる。そこで、A 鎖の側鎖に光架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体を合成し、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を用いてモルホロジーを調査した。その結果、架橋前のモルホロジーを保持した状態で光架橋が進行していることを確認できた。また、光架橋によりマイクロ相分離構造の熱安定性を大幅に向上させることに成功した。

第 3 章では、ABA トリブロック共重合体から形成されるエラストマーにおいて、ガラス状 A ドメイン内の光架橋が物性に与える純粋な影響を調査した。A 鎖に室温でガラス状態の高分子鎖と B 鎖に熔融状態の高分子鎖からなる ABA トリブロック共重合体はエラストマーとして利用されている。光架橋は架橋前のモルホロジーを保持した状態で架橋を進行させることができるため、架橋前後の物性の変化において架橋の効果のみを純粋に評価することが可能である。A 鎖に光架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体を調製し、示差走査熱量 (DSC) 測定と動的粘弾性 (DMA) 測定により架橋前後の熱的性質を調査した結果、興味深いことにガラス状 A ドメインの光架橋が熔融 B 鎖のガラス転移挙動に影響を与えていることがわかった。その要因は、両鎖が共存している界面の混合相中の熔融 B 鎖のセグメントの運動性が A 鎖間の光架橋により変化したためであることを見出した。

第 4 章では、ABA トリブロック型エラストマーにおいて B 鎖間を局所的に光架橋することで物性の向上を試みた。これまでに、B 鎖に架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体を用いて、B 鎖間を架橋することで強度の向上と残留ひずみを低減させることに成功している。しかし、それと同時に B 鎖の架橋点間分子量が減少するため、伸びが大幅に減少してしまっている。本研究では、ABA トリブロック共重合体に対して、複数の光架橋性基を有するマクロ架橋剤を添加することで B 鎖間を局所的に光架橋した。架橋前後の引張試験の結果を比較すると、架橋後の試料の伸びはほぼ減少しておらず、最大応力は大きく向上していた。また、残留ひずみにおいても架橋後の試料の方が小さい値を示した。したがって、B 鎖間を局所的に光架橋することでエラストマーの力学的性質を向上させることに成功した。

光架橋により、第 1 章ではコーティング膜の剥離強度、第 2 章ではマイクロ相分離構造の熱安定性、第 4 章ではエラストマーの力学的性質を向上させることに成功した。また、第 3 章では光架橋を用いることでこれまでに報告がなされていない新たな知見を得ることができた。以上のことから、これらの結果は光架橋が様々な物性を向上させる上で有効な手段であることを示しており、光架橋を用いた機能性高分子材料の用途の拡張に貢献できることが期待される。

## 論文リスト

1. Kawarazaki, I.; Takasu, A.

Synthesis of Unsaturated Non-Ionic Poly(ester-sulfones) via Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization and Anode-Selective Electrophoretic Deposition

*Macromolecular Chemistry and Physics*, **2016**, 217(23), 2595-2600.

2. Kawarazaki, I.; Hayashi, M.; Yamamoto, K.; Takasu, A.

Quick and efficient thermal stability enhancement of micro-phase separated structure formed from ABA triblock copolymers by photo cross-linking approach

*Chemistry Select*, **2020**, 5(9), 2842.

3. Kawarazaki, I.; Hayashi, M.; Takasu, A.

Extraction of intrinsic cross-linking effects of A hard domains on segmental motion of B soft block for ABA triblock copolymer-based elastomers by utilizing photo cross-linking

*Polymer*, **2020**, 192(27), 122343.

4. Kawarazaki, I.; Hayashi, M.; Takasu, A.

Change of segmental motion of B soft block in the interfacial mixed layer by photo cross-linking of A hard domains for ABA triblock copolymer-based elastomers

*In preparation.*

5. Kawarazaki, I.; Hayashi, M.

Enhancement of mechanical properties of triblock copolymer-based elastomers by incorporating partial cross-links on the soft bridge chains

*In preparation.*



## 謝辞

本研究を行うにあたり、適切な御助言や御指導をして頂きました指導教官である名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 高須 昭則 教授に心より感謝の意を表します。

博士前期過程 2 年次から本研究を行うにあたり、適切な御助言やご指導をして頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 林 幹大 助教に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、日々の研究だけでなく御指導や御支援をして頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 稲井 嘉人 教授に深く感謝申し上げます。

本論文を作成するにあたり、審査委員として多くのご助言を頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 山本 勝宏 准教授、信川 省吾 助教、岐阜大学院 工学研究科 化学・生命工学科 物質化学コース 三輪 洋平 准教授 に厚くお礼致します。

SAXS 測定を行うにあたり、適切な御助言や御指導をして頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 山本 勝宏 准教授と山本研究室の皆様に深く御礼申し上げます。

TGA 測定を使用させて頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 永田 謙二 教授に感謝申し上げます。

TEM 測定を行うにあたり、適切な御助力、御助言を頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 樋口 真弘 教授と樋口研究室の皆様に御礼申し上げます。

GPC 測定を使用させて頂きました名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 松岡 真一 准教授に感謝申し上げます。

SAXS 測定を使用させて頂きました東京工業大学 物質理工学院 応用科学系応用化学コース 戸木田 雅利 准教授と戸木田研究室の皆様に感謝申し上げます。

ポリマーの合成を行うにあたり、適切な御助言をして頂きました名古屋大学 工学研究科 化学・生物工学専攻 内山 峰人 講師に感謝申し上げます。

ガスピクノメーターによるポリマーの密度の測定を行うにあたり、適切な御助力、御助言を頂きました名古屋大学 工学研究科 物質化学専攻 土肥 侑也 助教にお礼申し上げます。

SAXS 測定は、日本のつくば市にある高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (PF) と日本の愛知県にある高エネルギー加速器研究機構のあいちシンクロトロン光センサーで行いました。また、本研究はフォトンファクトリー諮問委員会 (2019G667) の承認の下で実行しました。

本研究を推進するにあたり、研究費の支援をして頂きました公益財団法人 立松財団に厚く感謝申し上げます。

この 6 年間の研究生生活を通じて大変お世話になりました高須・林研究室ならびに稲井研究室の諸先輩方、同級生ならびに後輩方の皆様に深く感謝いたします。

最後に、これまで自分が望む進路に対して反対をせず尊重し、そして温かく見守りご支援してくださった両親に対して深い感謝の意を示して謝辞と致します。

2021 年  
河原崎 勇