

研究内容及び成果

研究課題名「動的非共有結合と分子内相分離を利用した

高性能ソフトクロスリンクエラストマーの創製」

名古屋大学大学院工学研究科 野呂篤史

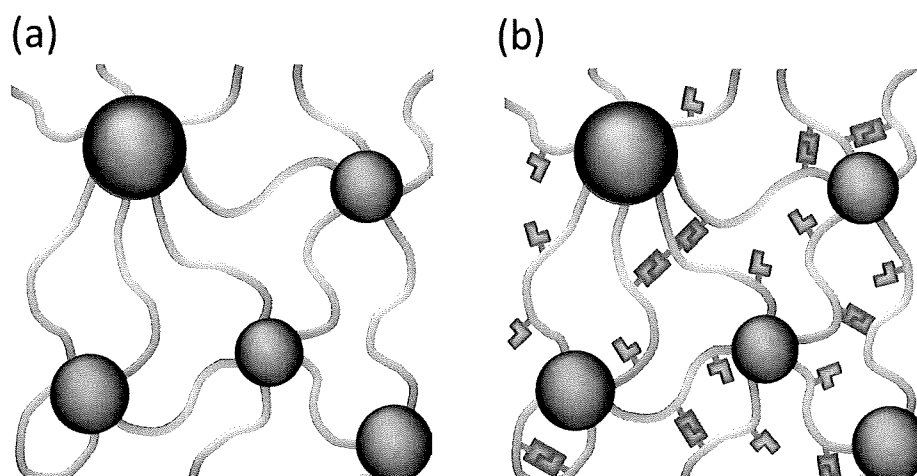
1. はじめに

エラストマーとは溶媒を含有しない溶融の高分子網目からなるソフト材料であり、室温において柔軟性・伸縮性を兼ね備えた材料のことである。金属やセラミックスでは見られない力学特性を示すため、その特徴を利用して制振材や自動車用タイヤなどとして多方面で利用されている。再加工が可能なエラストマーとしては熱可塑性エラストマー（TPE）が知られている。TPE は巨視的流動を妨げる硬いセグメントドメインと、柔軟性を担う柔らかいセグメント網目から構成されており、硬いセグメントの融点もしくはガラス転移点以上となると試料全体が流動するため、加工性に優れる。典型的な TPE としては、ポリスチレン-ポリイソプレン（もしくはポリブタジエン）-ポリスチレントリブロック共重合体が挙げられる。

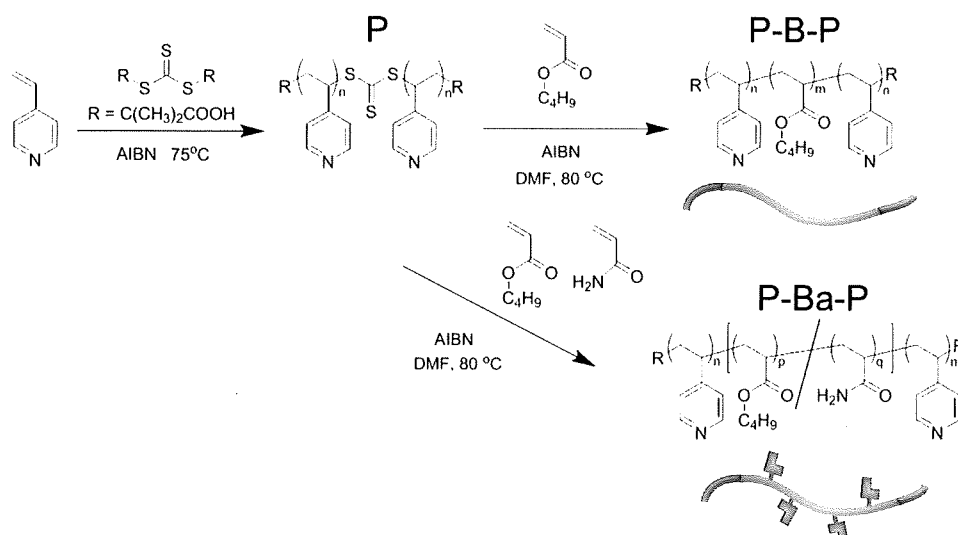
ブロック共重合体 TPE に関する研究は、その研究が始められた 1950 年代後半から半世紀以上が経過した今日においても盛んである。高分子成分を変更することによる性能向上に関する試みが数多く行われている。また最近では、水素結合やイオン性相互作用などの非共有結合を導入した TPE にも関心が寄せられている。たとえばガラス状末端鎖からなるドメインを強化するために、ガラス状末端鎖に水素結合性官能基を導入した研究が報告されている[1]。しかしドメイン内に存在するガラス状末端鎖のセグメント運動は凍結されているため、導入した水素結合性官能基は室温での力学特性に大きな影響を与えず、性能向上に十分には生かされていなかった。

そこで我々は水素結合を導入することによる効果は、セグメント運動が生じているときにこそその影響が強く生じると考え、水素結合性官能基であるアミド基を導入した溶融 B 鎖とガラス状 A 鎖とを連結させた ABA トリブロック共重合体を合成し、その力学特性を評価した（Figure 1）[2]。具体的にはポリ（4-ビニルピリジン）-b-（ポリアクリル酸ブチル-co-ポリアクリルアミド）-b-ポリ（4-ビニルピリジン）（以下では P-Ba-P と記述）とアミド基を導入していないポリ（4-ビニルピリジン）-b-ポリアクリル酸ブチル-b-ポリ（4-ビニルピリジン）（以下では P-B-P と記述）を可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合法により合成した（Figure 2）。末端鎖、中央鎖の平均重合度はそれぞれ約 24（両末端分合わせてで約 48）、約 200、全体平均分子量が約 3 万と、ほぼ等しい分子特性を示すのにも関わらず、アミド基を有した P-Ba-P のほうがすぐれた最大応力、破断伸び、タフネス等を示した（Figure 3）。P-B-P、P-Ba-P ともに分子量、相構造がほぼ同じであることを考慮する

と、この力学特性の違いは溶融中央鎖へのアミド基導入の効果であるといえる。つまりアミド基導入、水素結合形成により、見かけの架橋密度が上昇することで発生応力が上昇したと考えられる。また伸長時には溶融鎖中の水素結合が優先的に解裂するので試料中のガラス状ドメインへの応力集中は生じにくく、ゆえに伸長能も向上し、全体として力学特性が向上することが分かった。しかし用いた溶融 Ba 中央鎖の分子量が 2 万 5 千程度と小さかったため、その破断伸びは 200%にとどまり、ゆえに応力-ひずみ曲線の内面積から見積もられるタフネスも 2.8 MJ/m<sup>3</sup>にとどまっていた。



**Figure 1.** Comparison between polymer network of conventional ABA triblock copolymers (a) and supramolecular polymer network of ABA triblock copolymers with hydrogen bonds in the B middle block (b).



**Figure 2.** Synthetic schemes of P-B-P and P-Ba-P via reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization.

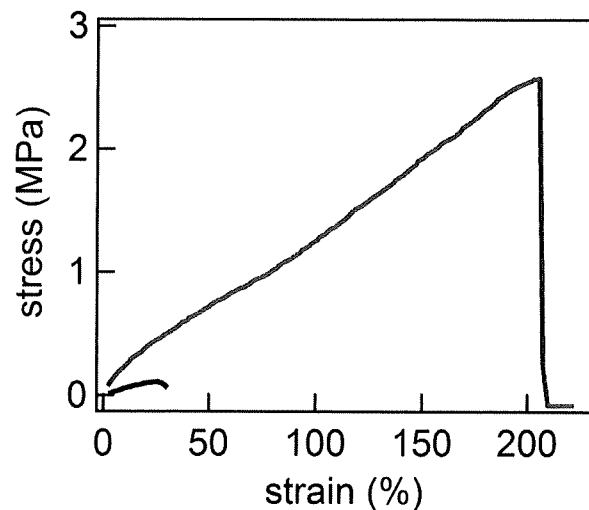


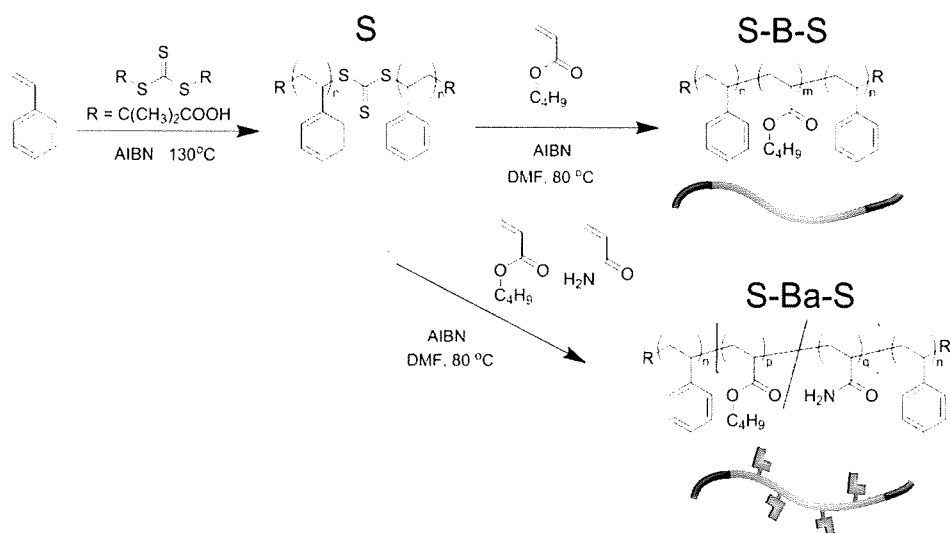
Figure 3. Stress-strain curves of P-B-P (black line) and P-Ba-P (red line). See also ref #2.

破断伸びやそれと連動するタフネス、最大応力を大きくするためには溶融 Ba 中央鎖の分子量を大きくすればよいと考えられる。そこで本研究では水素結合性溶融中央鎖が十分に大きいトリブロック共重合体を合成し、高応力・高伸長を同時に示すソフトクロスリンクエラストマー（超分子エラストマー）を得ることを試みた。

## 2. 超分子エラストマーの調製と力学特性

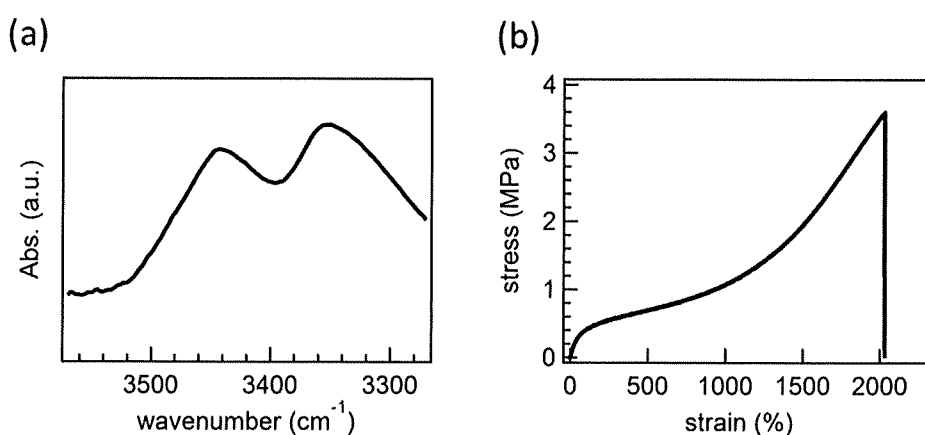
### 2.1 超分子エラストマーの力学特性に対する溶融中央鎖分子量の影響

二官能性 RAFT 剤 (S,S'-ビス (R,R'-ジメチル-R"-酢酸) トリチオカーボネート) [3]とスチレンモノマーとを混合して加熱することで、室温においてガラス状のポリスチレン (S) を RAFT 重合により合成した (Figure 4)。得られた S 鎖の中央部には RAFT 剤残基 (トリチオカーボネート) が導入されているため、これをマクロ RAFT 剤[4]として、さらにアクリル酸ブチルモノマー、アクリルアミドモノマーと混合して加熱し 300MPa の高圧下でランダム共重合することで、S 鎖の中央部に 2 つのモノマーがランダムに挿入されたポリスチレン-b- (ポリアクリル酸ブチル-co-ポリアクリルアミド) -b-ポリスチレン (以下では S-Ba-S と記述) を合成した。ゲル浸透クロマトグラフィーとプロトン核磁気共鳴法によって分子特性を評価したところ、ポリスチレン、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリルアミドの重合度 ( $N_S$ ,  $N_B$ ,  $N_A$ ) はそれぞれ 365、21000、6300 であり、Ba 中央鎖の数平均分子量は 314 万であった (アミド含有率 23 mol%)。対照試料として S 鎖からなるマクロ RAFT 剤とアクリル酸ブチルモノマーとを混合して 300MPa 下で重合したところ、 $N_S$ ,  $N_B$  がそれぞれ 365、22000 のポリスチレン-b-ポリアクリル酸ブチル-b-ポリスチレン (S-B-S、B 中央鎖の分子量が 278 万) も得ることができた。これらのトリブロック共重合体をピリジンに溶解し、溶媒キャスト、真空乾燥を施すことで均一な膜試料を得た。



**Figure 4.** Synthetic schemes of S-B-S and S-Ba-S via RAFT polymerization.

溶媒キャスト後に得られた S-B-S 試料は非常に柔らかく、自立性がなくかつ高粘着性の膜であったため、引張試験を行うことはできなかった。溶融成分である B の分子量が 278 万と大きく、その組成が 0.99 であったためである。一方、S-Ba-S も溶融成分である Ba の分子量が 314 万と大きくその組成が 0.99 であったにもかかわらず、自立性を示す膜となった。この S-Ba-S 膜に対して FT-IR 測定を行ったところ、フリーなアクリルアミドの N-H 伸縮振動に由来する吸収 ( $3450\text{cm}^{-1}$ ) が見られた (Figure 5a) のと同時に、自己相補的水素結合を形成したアクリルアミドの N-H 伸縮振動 ( $3350\text{cm}^{-1}$ ) に由来する吸収も見られ、S-Ba-S 中の一部のアクリルアミド間で自己相補的な水素結合を形成していることを確認できた。



**Figure 5.** FT-IR spectrum (a) and stress-strain curve (b) of S-Ba-S. See also ref #5.

Figure 5b には S-Ba-S の引張試験の結果を示す (初期ひずみ速度約  $0.21\text{s}^{-1}$ 、試料長さ約 12mm、ひ

ずみ速度 2.5mm/s)。横軸がひずみ  $\varepsilon$  (%)、縦軸が応力  $\sigma$  (MPa) である。S-Ba-S では中程度の応力を発生し、最大応力  $\sigma_{\max}$  が 3.6MPa、破断伸び  $\varepsilon_b$  が 2030%、応力-ひずみ曲線の内面積から求まるタフネスが 28 MJ/m<sup>3</sup>であった。分子量が 3 万と小さかった P-Ba-P と比較すると、 $\sigma_{\max}$ 、 $\varepsilon_b$ 、タフネスのすべてにおいて優れており、高応力・高伸長を同時に示す水素結合性超分子エラストマーとなっていることが分かった。溶融鎖への水素結合性官能基の導入により溶融鎖間で水素結合を形成しており、見かけの架橋密度が上昇することで応力発生能が向上していると考えられる。一方で溶融鎖中の水素結合は伸長により比較的容易に開裂していくので、試料中のドメインでは応力集中は生じにくい。そのためドメインは崩壊しにくく、かつ溶融鎖が長がったために大きな破断伸びを示したと考えられる[5]。

## 2.2 超分子エラストマーの力学特性に対する官能基導入率の影響

上記で用いたのと同様の二官能性RAFT 剤とスチレンモノマーとを混合して加熱することで、ポリスチレン (S) をRAFT 重合により合成した。得られたS 鎖をマクロRAFT 剤としてアクリル酸ブチルモノマーとアクリルアミドモノマーとをランダム共重合することで、S-Ba-Sを合成した。また、重合時に混合するアクリル酸ブチルモノマーとアクリルアミドモノマーの比率を変えることでアミド含有率は異なるが全体分子量はほぼ等しいトリブロック共重合体を合成した。プロトン核磁気共鳴法によって分子特性を評価したところ、ブロック共重合体の分子量はどれもおよそ11万でアミド含有率は0、11、16、28 mol%であった。ちなみにアミド含有率が0 mol%のものはS-B-Sである。X (=0、11、16、28) をBa中央鎖中のアミド含有率としたとき、サンプルコードをtri(X)と表すことにする (Figure 6)。得られた試料をピリジンに溶解させ、50 °Cで2日間溶媒キャスト、真空乾燥することで均一な膜試料を得た。

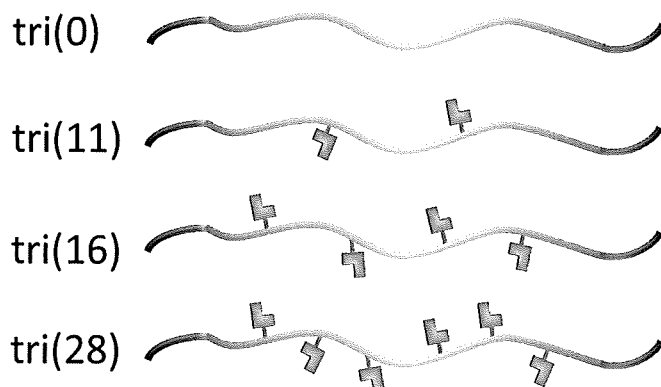
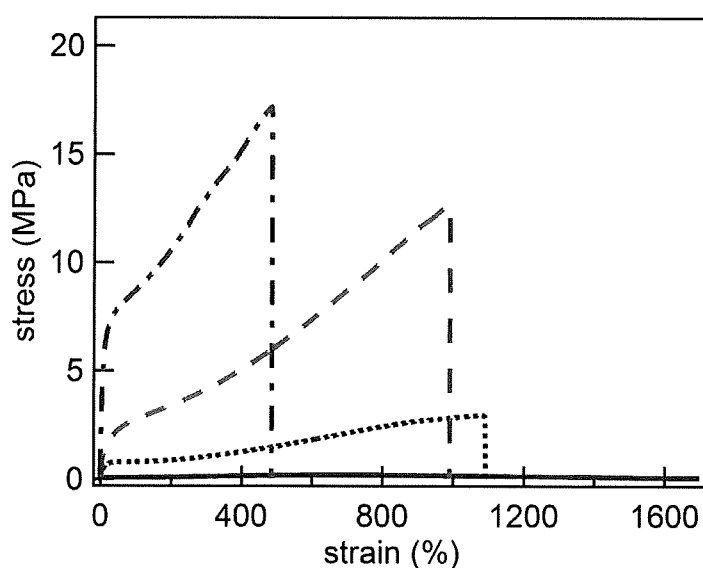


Figure 6. Schematic illustrations of tri(X), where X = 0, 11, 16, and 28.

Figure 7 には引張試験によって得られた応力-歪み曲線を示す (初期ひずみ速度 0.20 s<sup>-1</sup>、試料長

さ約 10 mm、ひずみ速度約 2 mm/s)。tri(0)は 16 倍以上に伸張できたが、応力はほとんど発生しなかった。溶融中央鎖に水素結合性官能基を導入した tri(11)では、12 倍にまで伸長でき、かつ応力も 3.0 MPa まで上昇した（タフネスは 19 MJ/m<sup>3</sup>）。アミド含有率がより大きい tri(16)では、11 倍までに伸長でき、最大応力は 13 MPa にまで上昇した（タフネスは 65 MJ/m<sup>3</sup>）。アミド含有率の上昇にともなって水素結合性の動的架橋（ソフトクロスリンク）の数も増加し、見かけの架橋密度が上昇した効果であると考えられる。さらにアミド含有率の大きい tri(28)では、最大応力はさらに上昇して 17 MPa であったが、破断伸びは 6 倍程度にとどまった（タフネスは 57 MJ/m<sup>3</sup>）。伸長時に開裂・切断されない水素結合数が多くなり、結果としてガラス状ドメインへの応力集中も避けられなくなって、ドメイン崩壊・試料破断を引き起こしたためと考えられる。



**Figure 7.** Stress-strain curves of tri(X), where X = 0 (purple solid line), 11 (blue dotted line), 16 (green dashed line), and 28 (red chain line).

### 3. おわりに

本研究では超分子エラストマーとして、室温においてガラス状の A 鎖と水素結合性溶融 B 鎖とを連結させた ABA トリブロック共重合体を合成した。具体的にはポリスチレン-*b*- (ポリアクリル酸ブチル-co-ポリアクリルアミド) -*b*-ポリスチレン (S-Ba-S) トリブロック共重合体 (Ba の分子量 314 万) を合成した。対照試料としてアミド基を有しないポリスチレン-*b*-ポリアクリル酸ブチル-*b*-ポリスチレン (S-B-S) トリブロック共重合体 (B の分子量 278 万) も用意した。S-B-S は自立性を示さないほどに柔らかかったのに対し、S-Ba-S では  $\sigma_{\max}$  は 3.6 MPa、 $\varepsilon_b$  が 2030 %、タフネスは 28 MJ/m<sup>3</sup> と優れた力学特性を示した。さらに水素結合性官能基の導入率の影響を調査するためにアミド含有率を変化させて S-Ba-S を合成した。アミド含有率の上昇にともなって  $\sigma_{\max}$  は上昇したが、 $\varepsilon_b$

は減少することが分かり、適度な導入率（～20 mol%）により最良の力学特性（ $\sigma_{\max}$  は 13 MPa、 $\epsilon_b$  が 990 %、タフネスは 65 MJ/m<sup>3</sup>）を達成できることが明らかとなった[6]。

#### 4. 謝辞

本研究を進めるにあたり、研究実施に関して多くの自由度を与えていただいた名古屋大学松下裕秀教授に感謝します。また本研究に取り組んでくれた名古屋大学卒業生の林幹大君、現在も研究に取り組んでくれている名古屋大学大学院生の梶田貴都君に感謝します。また動的粘弾性測定、引張試験、高圧装置の取扱いにおいてお世話いただいた TA インストルメントジャパンの相川様、名古屋市工業研究所の二村様、シンコーポレーションの松本様、永澤様に深く感謝します。本研究は江野科学振興財団からの研究助成（田中ゴム科学技術賞）を受けて実施したものです。

#### <参考文献>

- [1] Mather, B. D.; Baker, M. B.; Beyer, F. L.; Berg, M. A. G.; Green, M. D.; Long, T. E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6834.
- [2] Hayashi, M.; Matsushima, S.; Noro, A.; Matsushita, Y.: *Macromolecules* **2015**, *48*, 421.
- [3] Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R.: *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754.
- [4] Noro, A.; Matsushita, Y.; Lodge, T. P.: *Macromolecules* **2008**, *41*, 5839.
- [5] Hayashi, M.; Noro, A.; Matsushita Y.: *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 678.
- [6] 野呂篤史、梶田貴都、松下裕秀 日本ゴム協会誌 in press.