ポリマーブレンド - 重合誘起型相分離 -

久保山 敬一*

1. はじめに

ポリマーブレンドの特性を考える上で相分離現象は非常に重要であり、いまだに数多くの研究報告がなされている。そのような相分離現象の中で、今回は重合誘起型相分離に注目した。重合誘起型相分離で最もよく知られている系の一つにエポキシ樹脂/熱可塑性樹脂ブレンドが挙げられる。エポキシ樹脂は耐熱性、接着性、電気絶縁性など各種特性に優れている一方で、脆いという欠点を有する。そのため、熱可塑性樹脂などとのブレンドにより特性の改善が行われているが、その相分離挙動は通常の高分子どうしのブレンドとは異なることが知られている。

たとえば下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相図を持つエポキシオリゴマーとポリエーテルスルホン (PES) のブレンドの場合¹⁾、一相域において温度を上昇させると硬化反応によりエポキシの分子量が増大する。これにより LCST が低下して二相域に突入し相分離を生じる (重合誘起型相分離)。その際、通常の高分子どうしのブレンドには見られない興味深い相分離挙動や構造が得られることが知られている。

本稿では、このような重合誘起型相分離についての最近 (2016年~2017年) の報告を中心に幾つかの研究を紹介する。

2. 重合誘起型相分離の相分離過程

近年、重合誘起型相分離に関する基礎的な研究報告はあまり多くないが、エポキシ系ブレンドのスピンodal分解挙動に関する報告があったので紹介する。本題に入る前に、まず高分子どうしのブレンドにおけるスピンodal分解の特徴について簡単に述べておく。スピンodal分解による相分離過程において形成される周期構造は、多くの場合、光散乱測定によって観測することができる。スピンodal分解の初期過程では、ある散乱ベクトル q_m に光散乱ピークが現れ、その散乱強度が時間の経過に伴い次第に強くなる。さらに相分離の中期・後期過程では相分離構造の粗大化に伴い、低波数側にピーク位置がシフトしていくことが知られている。一方、重合誘起型相分離におけるスピン

odal分解の過程では、一般的なスピンodal分解とは異なる挙動が見られることがこれまでに報告されている²⁾。それらの現象の一部について、小林らがより詳細な実験結果ならびにシミュレーションの結果を報告している³⁾。

彼らは、エポキシ/ポリスチレン (PS) 95/5) ブレンドならびに2種類のエポキシモノマーを用いたエポキシ/エポキシ (50/50) ブレンドの重合過程におけるスピンodal分解挙動について、光散乱測定や超小角 X 線散乱測定により詳細に検討した (図 1a)。どちらの試料も相分離の初期過程では散乱ピークの位置が一定であったのに対し、中期、あるいは後期過程においては通常の高分子ブレンド (PS/PVME) の場合とは逆に、高波数側に散乱ピークがシフト (図 1b)、すなわち周期長が短くなった。ここで、通常の高分子ブレンドでは一相域から二相域に温度

図 1 エポキシ/エポキシ (50/50) ブレンドの相分離過程における (a) 超小角 X 線散乱プロファイルと (b) 還元波数 $Q_m = q_m(t)/q_m(0)$ の変化³⁾ (q_m : 散乱強度のピーク波数, $\tau = t/t_c$, $t_c = [q_m(0)D_{app}]^{-1}$, D_{app} : 見かけの拡散速度)

Polymer Blend Polymerization-induced Phase Separation

* Kuboyama, Keiichi

東京工業大学 物質理工学院 材料系

東京都目黒区大岡山 2 12 1 S 8 33 (〒152 8552)

kkuboyam@o.cc.titech.ac.jp

2018 5 25 受理

図2 全 PLA 中の PLA-OH の割合 r_H の異なる各試料の重合直後の写真⁷⁾

ジャンプさせた後、温度一定条件下で相分離を進行させるため、過冷却度（相分離温度とスピノーダル温度の差）は一定である。一方、重合誘起型相分離の系では、反応による分子量増大に伴いスピノーダル温度が変化するため、時間の経過に伴い過冷却度も連続的に変化する。この点がこの系の特異な挙動の原因であると考えられている。

重合誘起型相分離については、過去に Cahn-Hilliard 型の非線形拡散方程式を用い、連続的に過冷却度を変化させた系の 1 次元の相分離シミュレーションが行われている⁴⁾。その結果から、過冷却度の増加が遅い場合には、相分離の後期過程において周期長が短波長化 (q_m が高波数化) することが予測されており、今回の結果はそれと合致している。

小林らは、動的な自己無撞着場理論を用いた重合誘起相分離におけるスピノーダル分解挙動のコンピューターシミュレーションも行っている。通常の過冷却度一定条件下でのシミュレーションも併せて行ったところ、過冷却度一定条件下では、スピノーダル分解の後期過程において相分離構造の周期長が長周期化したのに対し、過冷却度が増加する系においては短周期化が観察され、実験結果の特徴を再現する結果が得られている。また、この現象について、スピノーダル分解の初期過程に関する Cahn-Hilliard の線形化理論⁵⁾を用いて解釈を行っている。

3. 相分離構造の制御

3.1 ブロック共重合体を用いた重合誘起マイクロ相分離構造の制御

ブロック共重合体を *in situ* 生成させると重合誘起型マイクロ相分離により非常に微細な構造が得られる。これと重合誘起型相分離を組み合わせることで様々な構造や特性を発現させることが可能となるため、近年、ブロック共重合体を用いた重合誘起型相分離に関する研究が数多くなされている。ここではそのような研究の報告例を紹介する。

まず重合誘起型マイクロ相分離については、過去に Seo らがブロック共重合体の *in situ* 生成の過程で生じる重合誘起型マイクロ相分離により共連続な微細構造を形成させ、一方の相をエッチングで除去することにより作製したメソ多孔体について報告している⁶⁾。具体的には、ポリ乳酸マクロ連鎖移動剤 (PLA-CTA) を用い、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により、スチレン (St) とジビニルベンゼン (DVB) のランダム共重合体を合成することにより、PLA-*b*-P(S-co-DVB) を作製した。この重合過程においてマイクロ相分離によりナノスケールの共連続構造が形成され、そこから PLA をエッチングすることにより、パーコレートした 4~8 nm の細孔を有する多孔体を作製した。

通常の重合誘起型相分離では、より大きな相分離構造が得られることを利用し、彼らは上記の系にポリ乳酸のホモポリマー（水酸基末端ポリ乳酸、PLA-OH）を加えることにより、様々なサイズの相分離構造ならびに多孔体の作製を試みた⁷⁾。PLA-CTA、PLA-OH、CTA 分子、St、DVB（モル比は [S]:[DVB]=4:1）からなる混合物において、全 PLA 中の PLA-OH の割合 $r_H = W_{PLA-OH} / (W_{PLA-OH} + W_{PLA-CTA})$ の異なる試料を作製し、重合したものの写真を図 2 に示す。 r_H の値が小さい試料ほど透明度が高く、反応に関与しない PLA-OH 含量が増加するにつれて白濁していることが分かる。これらのブレンドから PLA をエッチングにより除去したものの走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像（図 3）から、反応に関与しない PLA-OH が少ないほど ($r_H \sim 0$)、ミクロ相分離により微細な構造が形成されており、図 2 において透明度が高かったのもそのためであると考えられる。一方、PLA-OH が多いほど ($r_H \sim 1$)、重合誘起型相分離の寄与が大きくなることを反映して相分離構造が大きくなっており、そのため重合直後の試料は白濁している。このよ

図3 図2のブレンドから PLA を除去した試料の SEM 画像⁷⁾

うに、二種類の相分離機構の組み合わせにより、相分離構造のサイズを大きく変化させることに成功している。

3.2 結晶性高分子中における重合誘起型相分離と相分離構造

結晶性高分子にモノマーを含浸させ、このモノマー成分を結晶の融点より低い温度で重合することにより重合誘起型相分離を生じ、ナノスケールの分散相を作製する方法が30年ほど前から研究されている。

Chenらはアイソタクチックポリプロピレン (iPP), ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液, St を混合することにより、図4中のbに示すように、St を iPP ペレットの周りに局在化させた⁸⁾。さらに、90℃で2時間保持することにより St を iPP 中に拡散させた後、重合開始剤 (Benzoyl peroxide; BPO) を加え St を重合することにより、PS/iPP ブレンドを作製した (図4)。ここで、iPP を直接 St 中に入れるのではなく PVA 水溶液と混合することで、懸濁重合と同様、温度制御が容易で、ペレットどうしの凝結を妨げることができる点が従来の方法とは異なっている⁹⁾。このようにして作製した PS/iPP ブレンドの切断面の SEM 観察から、直径 100 nm オーダーの微細な球状の PS が iPP ペレット中に分散していることが確認された。また、ペレットの中心部に比べ、周辺部では PS の粒径も濃度も高くなっていることが確認された。結晶性高分子中にモノマーを浸透させた際、結晶相にはモノマーが浸透できず、図4に示すように iPP の結晶ラメラ間の非晶部に拡散する。これを重合したことにより相分離が生じ、PS の分散相が形成されたものと考えられる。このように iPP 中に St を拡散させた後に重合することで微細な相分離構造を作製する研究自体は 1990 年代初めから行われており、iPP フィルムを直接 St に浸漬させたり、超臨界 CO₂ 処理することにより St を拡散させたりすることが検討されてきた。上記の報告では、懸濁重合と同様の条件下で試料を作製することにより、少量の St を効果的に iPP 中に拡散させた点や、ペレット中における PS の分布を観察したことが新規な点といえるだろう。

図4 iPP ペレット中におけるスチレンの拡散ならびに重合過程の模式図⁸⁾

4. 重合誘起型相分離を利用したエポキシ樹脂の強靱化

エポキシ樹脂は、その脆さを改善するため熱可塑性樹脂等とのブレンドに関する様々な研究が行われてきた。現在もなお、その力学特性については活発な研究が行われている。そこで、ここではエポキシ/熱可塑性樹脂ブレンドの相分離構造制御による強靱化に関する最近の研究について紹介する。

ハイパーブランチポリマー (HBP) を用いたエポキシの強靱化に関する研究結果については、20 年程前から報告されている。HBP は球状の形態を持ち、多量の末端基を有するため反応性の高い高分子であり、類似の化学構造を持つ同じ分子量の線状高分子に比べて絡み合いが少ないため粘度が低く溶解性も高い。このような特徴を持つ HBP とエポキシ樹脂のブレンドに関しては、これまでも様々な報告がなされてきたが、ハイパーブランチポリウレタン (HBPU) とのブレンドに関する報告はほとんどなかった。そこで、Zou らは、柔軟なポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) セグメントを有する HBPU を合成し (図5)、エポキシ樹脂とのブレンドの作製を試みた¹⁰⁾。彼らは HBPU をエポキシ (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル: DGEBA) モノマーに溶解させ、これに硬化剤を加えて 80℃で硬化させることにより、ブレンド試料を作製した。参照試料として、線状ポリウレタン (LPU) についても同様にエポキシ樹脂とのブレンドを作製し、衝撃強度を比較したところ (図6)、HBPU とのブレンドの方が LPU に比べてより高強度であった。またガラス転移温度 (T_g , 動的粘弾性測定) については、LPU とのブレンドはエポキシ単体とほぼ同じ 65℃程度であったが、HBPU とのブレンドは、5 wt% の添加で 70℃程度にまで上昇していた。彼らは重合過程の構造変化について観察していなかったため、構造形成過程については不明であるが、重合前は透明であった試料が重合後には白濁していたことから重合誘起型相分離が生じたことは確かである。また SEM 観察ではエポキシ中に HBPU, LPU とともに球状の形態で分散していた。動的粘弾性測定の結果では、HBPU の方

図5 ハイパーブランチポリウレタン (HBPU) と線状ポリウレタン (LPU) の化学構造¹⁰⁾

図6 エポキシとHBPUあるいはLPUとのブレンドの衝撃強度（横軸：PUの添加量）⁹⁾

がLPUに比べてエポキシとの反応点が多かったため、より多くのPU分子が架橋構造に組み込まれたことにより、前者の方がエポキシ中により微分散し、衝撃強度の改善や T_g の上昇をもたらしたものと考えられる。

一方、添加する高分子を変えるのではなく、エポキシ樹脂の化学構造によって、熱可塑性樹脂とのブレンドの相分離構造やその力学特性を制御する試みもなされている。過去に、多官能エポキシを使用したブレンドについての研究が行われており¹¹⁾、テトラグリシジル4,4'-ジアミノジフェニルメタン (TGDDM)、トリグリシジルパラアミノフェノール (TGAP) と4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (44 DDS)、ならびに熱可塑性樹脂としてPESを用いた二種類のブレンド、すなわちTGDDM/TGAP/DDS/PESとTGAP/DDS/PESの比較についての報告がなされている (図7)。それによると、前者の方が相分離構造がより微細であることが報告されていたが、相分離構造のブレンド組成依存性については報告されていなかった。そこで、Chengらは上記の系において、多官能エポキシの組成が重合誘起型相分離の構造や力学特性に与える影響について検討した¹²⁾。まず、このブレンド中における反応について核磁気共鳴分光測定並びにフーリエ変換赤外吸収分光測定により調べたところ、フェノール末端のPESならびに44 DDSが共にエポキシドと反応していた。さらにブレンド中のTGDDM

図7 (a)44 DDS, (b)TGDDM, (c)TGAP, (d)PES¹¹⁾

図8 TGDDM/TGAP/4 DDS/PES ブレンド (TGDDM/TGAP=50/50)のAFM弾性率像 (Derjaguin-Muller-Toporov理論により解析) 明部：高弾性率，暗部：低弾性率¹²⁾

とTGAPの重量比を変えた試料について原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行ったところ、数十ナノメートルスケールの相分離構造が観察された (図8)。その構造のサイズについて、TGDDMとTGAPの組成比との相関について検討したところ、エポキシ基の数が少ないTGAP含量の多いブレンドの方が、より大きい相分離構造を有していた。また破壊靱性はTGAP含量の多い方が優れており、これにはPES-rich相が重要な役割を果たしているため、PES-rich相が小さすぎるTGDDM含量の多い試料ではTGAP含量の多いものに比べて特性が劣るものと結論づけている。

5. 重合誘起型相分離による連結粒子構造の形成と水滴の高接角度・高吸着特性

ここでは、重合誘起型相分離によって生じた構造を利用したコーティングによる表面特性の制御に関する論文を紹介する。

エポキシ樹脂系のポリマーブレンドにおいては、重合誘起型相分離の際、しばしば連結粒子構造が得られることが知られている¹⁾。このことを踏まえ、Chenらはエポキシモノマーの低分子液晶溶液をガラス基板上に塗布し、これを重合することにより重合誘起相分離構造を形成した後、液晶分子を除去した¹³⁾。その結果、図9に示すように粒径分布の狭い多数のエポキシ微粒子が連結した相分離構造を得ることに成功した。このような構造でコーティングされたガラス基板は、見かけの水接角度が約150°であった。エポキシ樹脂のみで作製した平滑な試料の水接角度は79°であったことから、図9の連結微粒子構造により、超撥水性が実現されたことが分かる。一方、水滴の付着したエポキシ微粒子コートガラス基板を90°あるいは180°傾けたところ、水滴は滑り落ちることなく全く動かなかった。このように超撥水性であるにもかかわらず水滴の吸着力が大きい理由について、彼らは図10のようなモデルを提案している。エポキシ微粒子上の水滴は粒子間の隙間に浸透し、これが吸着力に寄与していると考えられる。一方、図9中の拡大図において、微粒子表面にしわ状の起伏が観察され

図9 エポキシ微粒子 (epoxy microspheres ; EMSs) の SEM 画像¹³⁾

図10 エポキシ微粒子コート表面の階層構造と Cassie 浸透濡れ状態にある水滴¹³⁾

ているが、これを濡らしてその隙間に浸透することはできないものと考えられ、これによって超撥水性が発現したと考察している。

6. おわりに

本稿ではポリマーブレンドの重合誘起型相分離について、相分離機構に関連した基礎的な研究から、通常のポリマーブレンドとは異なる特異な相分離挙動を利用した微細構造の制御、さらにはその特性に関する最近の研究の幾つかを紹介した。今回は紹介しなかったが、エポキシ樹脂系のブ

レンドは電子部品や炭素繊維強化樹脂 (CFRP) など、様々な用途に利用されており、重合誘起型相分離によって形成される構造やその特性は実用上も非常に重要である。そのため数多くの研究が行われているが、ここでは紙面の都合上、それらの研究の内のごく一部のみを紹介させていただいた。重合誘起型相分離についてはこれまでも数多くの研究がなされてきたが、未解明な点も多い。応用上大きな可能性を秘めた現象であるため、今後のさらなる研究の進展に期待したい。

参考文献

- 1) Yamanaka, K. and Inoue, T. : *Polymer*, 30, 662 (1989)
- 2) Kyu, T. and Lee, J. H. : *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3746 (1996)
- 3) Kobayashi, S., Nomura, K. and Ougizawa, T. : *J. Macromol. Sci. Part B : Phys.*, 55, 229 (2016)
- 4) Ohnaga, T. and Inoue, T. : *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 27, 1675 (1989)
- 5) Cahn, J. W. : *J. Chem. Phys.*, 42, 93 (1965)
- 6) Seo, M. and Hillmyer, M. A. : *Science*, 336, 1422 (2012)
- 7) Park, J., Saba, S. A., Hillmyer, M. A., Kang, D. -C. and Seo, M. : *Polymer*, 126, 338 (2017)
- 8) Chen, F., Guo, Z. -X. and Yu, J. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 43934 (2016)
- 9) Yao, X.-R., Yu, J. and Guo, Z. -X. : *Polymer*, 52, 667 (2011)
- 10) Zou, Z. -P., Liu, X. -B., Wu, Y. -P., Tang, B., Chen, M. and Zhao, X. -L. : *RSC Adv.*, 6, 18060 (2016)
- 11) Zhang, J., Guo, Q. and Fox, B. L. : *Comp. Sci. Tech.*, 69, 1172 (2009)
- 12) Cheng, X., Wu, Q., Morgan, S. E. and Wiggins, J. S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 44775 (2017)
- 13) Chen, M., Hu, H., Liang, X., Zhou, C., Li, F., Zhang, L., Chen, F. and Yang, H. : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 23246 (2017)