ポリマーアロイ・ブレンド

秋 葉 勇*

1. はじめに

ポリマーアロイ・ブレンドに関しては、2003 年も非常に多くの研究が報告されている。その内訳は昨年の総覧¹⁾と同様、従来から行われている相溶性、表面・界面、相分離から成形加工、応用に至るまで極めて多岐に渡っている。その中で、加圧下や超臨界流体中での相形成に関する報告^{2)~5)}が、相構造制御の新しい手法として、著者の興味を引いた。しかしながら、やはり昨年度も、2002 年度と同様に、“環境”、“ナノ”というキーワードを意識した研究報告が多数なされている。そこで、本稿では昨年報告されたポリマーブレンド・アロイ研究のうち、“環境”、“ナノ”をキーワードとしたものを取り上げ、紹介する。

2. “環境”系ポリマーアロイ・ブレンド

“環境”をキーワードとするポリマーアロイ・ブレンドの研究では、セルロースやキチン、リグニンなどバイオマス由来の高分子を用いた材料や生分解性高分子を含むブロック共重合体、ブレンドの調製に関するものが目立つ^{6)~13)}。その中でも、最近、特に注目されているのがリグニンである。リグニンは木質中に多く存在する高分子であるが、接着剤等に僅かに用いられているだけで、材料としてはほとんど利用されていないのが現状である^{14), 15)}。これを有用な材料に変換し、利用することがバイオマスの有効利用のために必要不可欠である。リグニンは熱可塑性に乏しいため、これを改良することが、有効利用への第一歩である。そのための手段として、リグニンと熱可塑性の高分子をブレンドすることは有効であると考えられる。

Kubo らはリグニンに熱可塑性のポリビニルアルコール (PVA) やポリエチレンオキシド (PEO) をブレンドし、それらの相溶性や熱的性質等について検討を行っている^{10), 13)}。リグニンと PVA は相分離系であるが、PVA の融点降下やガラス転移温度の大幅な低下などが熱分析から観察されており、非相溶のブレンドであっても成形性など、熱可塑性が必要とされる特性の改質が期待できる¹⁰⁾。図 1 はリグニン/PEO ブレンドの DSC サーモグラムである¹³⁾。ブレンドは単一のガラス転移を示し、その温度が PEO 含量の増加に伴い系統的に低下していることがわかる。それ

図 1 リグニン/PEO ブレンドの DSC サーモグラム

図 2 リグニン-PEO 間の分子間水素結合の模式図

ゆえ、リグニンと PEO は相溶する。リグニン/PEO ブレンドの相溶性は図 2 に示す分子間の水素結合によりもたらされるものであると理解されている。リグニン/PEO の相溶ブレンドを紡糸して得られた繊維の力学的性質を表 1 に示す。ヤング率、引張強度とも PEO 含量の増加に伴い系統的に低下することが予想されるが、PEO 含量が 12.5% まではそれらの値はほぼ一定であるか、むしろ高くなっている。このことは、リグニンに PEO を僅かに加えることで、リグニンの力学的特性を保持しつつ、成形性に優れた素材が得られることを示しており、今後の展開が大いに期待される。

* Akiba, Isamu
北九州市立大学 国際環境工学部
北九州市若松区ひびきの 1-1 (〒808-0135)
2004. 6. 11 受理

表1 リグニン/PEO ブレンド繊維の力学特性

blend ratio (weight)		diameter (μm)	tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	elongation (%)
lignin	PEO				
100	0	148 $\pm$ 25	23.1 $\pm$ 3.3	3.85 $\pm$ 0.27	0.6 $\pm$ 0.1
95	5	162 $\pm$ 11	24.7 $\pm$ 2.5	4.19 $\pm$ 0.31	0.6 $\pm$ 0.1
87.5	12.5	163 $\pm$ 21	22.5 $\pm$ 1.6	4.04 $\pm$ 0.20	0.6 $\pm$ 0.1
75	25	151 $\pm$ 7	16.4 $\pm$ 1.5	2.35 $\pm$ 0.08	0.8 $\pm$ 0.1
50	50	185 $\pm$ 27	15.1 $\pm$ 0.7	1.07 $\pm$ 0.08	3.5 $\pm$ 0.5
25	75	114 $\pm$ 5	13.2 $\pm$ 3.3	0.98 $\pm$ 0.04	19.7 $\pm$ 3.7
0	100	274 $\pm$ 16	12.6 $\pm$ 0.2	0.51 $\pm$ 0.03	5.4 $\pm$ 0.6

3. “ナノ” 構造制御ポリマーアロイ・ブレンド

最近のナノテクブームの影響で、ポリマーアロイのナノ構造が注目されており、昨年も多くの研究が報告されている。ポリマーアロイのナノ構造制御手法として、ブロック・グラフト共重合体の利用、分子間反応の利用、分子間相互作用の利用などがあげられる^{16)~23)}。ブロック共重合体やグラフト共重合体を利用したナノ構造の創製は、従来より行われており、これらについては清書や総説を参考にしていただきたい²⁴⁾。ここでは、最近活発に試みられている、分子間相互作用を利用したポリマーブレンドのナノ構造制御に関する研究について紹介する。

ブロックやグラフト共重合体は高分子鎖の特定の位置が他の高分子鎖と共有結合によりつながれるため、巨視的に相分離することができず、ナノ空間で秩序を持った相分離構造を形成する。したがって、ポリマーブレンドにおいても、高分子鎖中の特定位置に極性基を導入し、極性基間の引力相互作用が高分子鎖間の偏析力に勝れば相分離は巨視的に発展することができず、ブロック・グラフト共重合体と同様の相分離構造を形成すると考えられる¹⁷⁾。

著者らはこのような観点から、分子鎖末端に極性基を持つ高分子と界面活性剤（分子鎖末端に極性基を持つオリゴマーのモデル分子）の相挙動について検討している¹⁸⁾。図3は末端スルホン化ポリスチレン-トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド混合系の相図である。これらは分子鎖の末端間で強く会合するが、長鎖アルキル鎖とポリスチレン鎖は元来、非相溶系である。ブロック共重合体と同様に、組成の変化に伴い、ラメラ、球状、ジャイロイドなどのナノ相分離構造が出現している。

Pispasらは、図4に示す分子鎖の片末端に3つのプロトンアクセプターをもつポリスチレンと末端に強いプロトンドナーをもつポリイソプレンをアニオン重合により合成し、それらをブレンドすることにより非共有結合型の星型ブロック共重合体を調製し、そのナノ相分離構造をTEMや小角X線散乱を駆使して調べている²²⁾。図5は末端官能化PS-PIブレンドの小角X線散乱プロファイルである。左側の図はPSの体積分率が0.56、右側は0.77である。PSとPIの体積分率がほぼ等しい場合にはラメラ構造を形成し、PSがリッチな場合にはシリンダー状ナノ相分離構造を形成していることがわかる。図6は、この非共有結合型PS-PI擬ブロック共重合体の相図である。図の実線はA-Bn星型ブロック共重合体に対して、Milnerの理論か

図3 末端スルホン化ポリスチレン-末端三級アミノ化長鎖アルカン混合系の相図

図4 末端官能化PS-PIブレンドの会合による擬星型ブロック共重合体形成

図5 星型PS-PI擬ブロック共重合体のSAXS プロファイル

図6 星型PS-PI擬ブロック共重合体の
モルホロジーダイアグラム

ら計算されるモルホロジー境界線である。また、図の縦軸の ϵ は、A-BnのA鎖とB鎖の本数の比とA鎖とB鎖のサイズの比の平方根をかけたものである。図からわかるように、Pispasらが調製したPS-PI擬星型ブロック共重合体が形成するナノ相分離構造は、共有結合によりつながったA-Bn星型ブロック共重合体に対して理論的に予測されるものとよく一致しており、分子鎖の末端間同士のみが引力相互作用によって結合された擬ブロック共重合体でも、共有結合でつながられたブロック共重合体と同様の相挙動を示すことが示された。このような系は、成分間が容易に切り離すことのできる二次結合によってつながれていることから、一方の成分を取り除いたり、あるいは、目的に合うように成分をコンビナトリアルに組み合わせることができ、ブロック共重合体には無い用途への展開が大きいと期待できる。

参考文献

- 1) 秋葉 勇：成形加工，**15**，463 (2003)
- 2) Ruzette, A.-V. G., Mayes, A. M., Pollard, M., Russell, T. P. and Hammouda, B. : *Macromolecules*, **36**, 3351 (2003)
- 3) Walker, T. A., Melnichenko, Y. B., Wignall, G. D. and Spontak, R. J. : *Macromolecules*, **36**, 4245 (2003)
- 4) Lipson, J. E. G., Tambasico, M., Willets, K. A. and Higgins, J. A. *Macromolecules*, **36**, 2977 (2003)
- 5) Vogt, B. D., RamachandraRao, A. S., Gupta, R. R.,

- Lavery, K. A., Francis, T. J., Russel, T. P. and Watkins, J. J., *Macromolecules*, **36**, 4029 (2003)
- 6) Teramoto, Y. and Nishio, Y. : *Polymer*, **44**, 2701 (2003)
- 7) Tsuji, H. and Del Carpio, C. A. : *Biomacromolecules*, **4**, 7 (2003)
- 8) Frick, E. M., Zalusky, A. S. and Hillmyer, M. C. : *Biomacromolecules*, **4**, 216 (2003)
- 9) Kolhe, P. and Kannan, R. M. : *Biomacromolecules*, **4**, 173 (2003)
- 10) Kubo, S. and Kadla, J. F. : *Biomacromolecules*, **4**, 561 (2003)
- 11) Li, S., Liu, L., Garreau, H. and Vert, M. : *Biomacromolecules*, **4**, 372 (2003)
- 12) Sarazin, P. and Favis, B. D. : *Biomacromolecules*, **4**, 1669 (2003)
- 13) Kadla, J. F. and Kubo, S. : *Macromolecules*, **36**, 7803 (2003)
- 14) 日本木材学会編：木材の利用・4—木質バイオマスの利用技術—，文永堂，東京 (1991)
- 15) Funaoka, M. : *Macromol. Symp.*, **210**, 213 (2003)
- 16) Akiba, I., Nomura, K., Shikasho, K., Jeong, Y. and Sakurai, K. : *Macromolecules*, **36**, 8890 (2003)
- 17) Guo, Q., Thomann, R., Gronski, W., Staneva, R., Ivanova, R. and Stulhn, B. : *Macromolecules*, **36**, 3635 (2003)
- 18) Jiang, S., Gopfert, A. and Abetz, V. : *Macromolecules*, **36**, 6171 (2003)
- 19) Ky Hirschberg, J. H. K., Ramzi, A., Sijbesma, R. P. and Meijer, E. W. : *Macromolecules*, **36**, 1429 (2003)
- 20) Adam, M. M., Tonzola, C. J. and Jenekhe, S. A. : *Macromolecules*, **36**, 6577 (2003)
- 21) Akiba, I., Jeong, Y. and Sakurai, K. : *Macromolecules*, **36**, 8433 (2003)
- 22) Pispas, S., Floudas, G., Pakula, T., Lieser, G., Sakellariou, S. and Hadichristidis, N. : *Macromolecules*, **36**, 759 (2003)
- 23) Thunemann, A. F., Kubowicz, S., Burger, C., Watson, M. D., Tchegotareva, N. and Mullen, K. : *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 352 (2003)
- 24) 例えば，高分子ABC研究会編：ポリマーABCハンドブック，NTS，東京 (2001)