



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2211113F

BL番号：BL11

(様式第5号)

## 新規多元オレフィン系共重合自己修復性エラストマーの 小角 X 線散乱測定による階層構造解析 Hierarchical Structure Analysis of Novel Multi Olefine-Type Self-Healing Copolymers by Small Angle X-ray Scattering

檜垣勇次  
Yuji Higaki

大分大学 理工学部  
Faculty of Science and Technology, Oita University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

力学物性と自己修復特性を改質した新規エチレン／アニシル置換プロピレン共重合体の分子鎖凝集構造を小角 X 線散乱（SAXS）測定により評価した。フェニルスルフィド基、ジメチルアミノフェニル基、ピレニル基で修飾した共重合体において円環平均した一次元散乱プロファイルに電子密度の不均一性に起因する散漫なピークが  $0.1-0.4 \text{ nm}^{-1}$  に観測された。エチレン連鎖が形成する微結晶ドメインとゴム状態のマトリクスで構成される海島状相分離構造に由来すると考えられる。すなわち、新規エチレン／アニシル置換プロピレン共重合体における特徴的な分子鎖凝集構造が発見され、自己修復特性との相関と紐づけることで新たな自己修復性高分子材料の分子設計指針になりうる知見を得た。

### (English)

Molecular aggregation structures of a novel copolymer composed of ethylene and anisyl-substituted propylenes with improved mechanical performances and self-healing properties were investigated employing small-angle X-ray scattering measurement. The circular-averaged SAXS intensity profiles of copolymers modified with phenylsulfide, dimethylaminophenyl and pyrenyl groups exhibited a diffusive peak owing to the inhomogeneous electron density at  $0.1-0.4 \text{ nm}^{-1}$ . The diffuse scattering is assigned to the sea-island structure consisting of microcrystal domains and a rubbery amorphous copolymer matrix. Overall, we discovered specific molecular aggregation structures of which are characteristic of the new-type ethylene/anisylpropylene copolymers; thereby it would be valid for developing a molecular design for new class self-healing polymer materials through the connection with the self-healing performances.

## 2. 背景と目的

高分子材料は、軽量で成形や加工が容易であるため様々な産業に幅広く利用されている。近年、損傷を自動的に復元できる「自己修復高分子」が、製品の長寿命化、環境負荷の低減、資源・エネルギーの節約など様々な観点から注目されている[1]。これまでに様々な自己修復性高分子が提案されているが、いずれも精巧な分子設計のため多段階合成や高価な原料を必要とすることが多い。そのため、安価な原料から簡便に合成可能な高性能自己修復高分子材料の開発が強く望まれている。

侯、西浦らは、極性オレフィンと非極性オレフィンとの共重合を高度に制御可能な希土類錯体触媒を開発し、従来の触媒では実現困難であった精密重合反応を実現している[2,3,4]。希土類触媒が持つ強いヘテロ原子親和性と高いオレフィン重合活性を活用することで、極性オレフィンモノマーであるアニシル置換プロピレンと非極性オレフィンモノマーであるエチレンとの精密共重合を初めて実現し、優れたゴム弾性に加え、乾燥空気中だけでなく、水や酸、アルカリ性水溶液中でも、優れた自己修復能を示すことを見出した[4]。我々は、この新規オレフィン系共重合体の自己修復特性発現機構を、小角 X 線散乱 (SAXS) と広角 X 線回折測定 (WAXD) を相補的に利用した構造解析に基づき探究し、結晶性ナノドメインの形成による接合点における迅速なネットワーク構造形成が自己修復特性発現に重要であることを突き止めた[4]。侯、西浦らは、モノマー組成や、重合反応時の濃度、圧力を調整することで、力学物性が向上した新規共重合体を次々と開発している。その力学特性、自己修復特性発現機構のナノスケール秩序構造に基づく解明を目的とし、SAXS 測定によりサブミクロンスケール相分離構造を解析した。

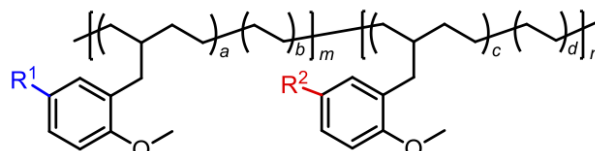


Figure 1. Chemical structure of the Poly(ethylene-anisylpropylenes) copolymers.

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

真空熱プレス成形したエチレン/アニシル置換プロピレン共重合体シート (厚み: 約2.0 mm) をキャピラリーホルダに貼付け、サンプルホルダに設置した。X線エネルギー 8000 eV (波長 1.55 Å) のX線を試料に照射し、検出器としてPILATUS 300K (DECTRIS Co. Ltd., pixel size: 172×172 μm<sup>2</sup>, total number of pixels: 487×619, frame rate: 200 Hz) を用い、散乱X線の2次元強度データを得た。カメラ長は1592 mmで実験した。解析ソフトFit2Dを用い、1次元散乱X線強度プロファイルを得た。

## 4. 実験結果と考察

新規エチレン/アニシル置換プロピレン共重合体の二次元 SAXS データを円環平均した一次元散乱強度プロファイルを Figure 2 に示す。0.1-0.4 nm<sup>-1</sup> 付近に電子密度の不均一性に起因する散漫な散乱が観測された。この散乱は広角 X 線回折プロファイルにおいてエチレン連鎖の結晶に帰属される回折ピークが観測されている試料においてのみ観測されていることから、微結晶ドメインとゴム状態のマトリクスで構成される海島状相分離構造に由来すると考えられる。

SAXS 強度プロファイルの一次元自己相関関数解析により二相構造のドメインサイズと長周期を算出した。自己相関関数に周期構造の不均一性に起因する振動が観測された、相関関数の極小値と極大値からドメインサイズと長周期を見積もったところ、それぞれ 4.8 nm、14.2 nm であった。平均直径 4.8 nm の無定型微結晶が結晶の平均中心間距離 14.2 nm で分散した海島状相分離構造を形成していると推測される。この構造周期はエチレン/アニシル置換プロピレン共重合体置換基の分子構造に応じて変化しており、エチレン連鎖の結晶性と置換基の分子間力に応じて相分離構造が変化していると推測される。

## 5. 今後の課題

今回の実験により、エチレン/アニシル置換プロピレン共重合体の分子構造に応じた多様な相分離構造の形成が明らかとなった。この周期構造の起源と、共重合体の力学物性、自己修復性との相関を解明することで、製造コスト面でアドバンテージが高く社会実装が期待されるポリオレフィン系自己修復材料における普遍的分子設計指針の確立が期待される。引き続き、共重合体の分子構造とナノ構造を SAXS 測定に基づき系統的に研究するとともに、温調 SAXS 測定や弾性試料を歪ませた状態での SAXS 測定によって周期構造の起源に迫る予定である。

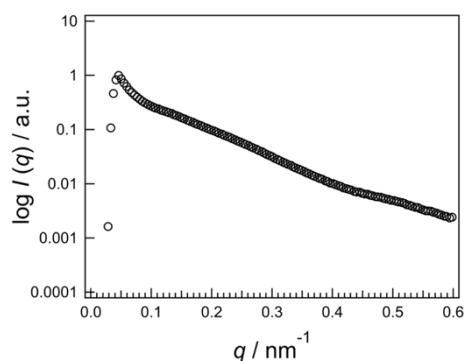


Figure 2. SAXS profiles of the ethylene-anisylpropylene multi-block copolymer.

## 6. 参考文献

- [1] Patrick, J. F.; Robb, M. J.; Sottos, N. R.; Moore, J. S.; White, S. R., Polymers with Autonomous Life-Cycle Control. *Nature* **2016**, *540*, 363-370.
- [2] Pan, L.; Zhang, K.; Nishiura, M.; Hou, Z., Chain-Shuttling Polymerization at Two Different Scandium Sites: Regio- and Stereospecific “One-Pot” Block Copolymerization of Styrene, Isoprene, and Butadiene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (50), 12012-12015.
- [3] Higaki, Y.; Suzuki, K.; Kiyoshima, Y.; Toda, T.; Nishiura, M.; Ohta, N.; Masunaga, H.; Hou, Z.; Takahara, A., Molecular Aggregation States and Physical Properties of Syndiotactic Polystyrene/Hydrogenated Polyisoprene Multiblock Copolymers with Crystalline Hard Domain. *Macromolecules* **2017**, *50* (16), 6184-6191.
- [4] Wang, H.; Yang, Y.; Nishiura, M.; Higaki, Y.; Takahara, A.; Hou, Z., Synthesis of Self-Healing Polymers by Scandium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Anisylpropylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (7), 3249-3257.

## 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

1. Wang, H.; Yang, Y.; Nishiura, M.; Hong, Y. L.; Nishiyama, Y.; Higaki, Y.; Hou, Z., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (42), e202210023.
2. Yang, Y.; Wang, H.; Huang, L.; Nishiura, M.; Higaki, Y.; Hou, Z., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26192-26198.
3. Wang, H.; Yang, Y.; Nishiura, M.; Higaki, Y.; Takahara, A.; Hou, Z., Synthesis of Self-Healing Polymers by Scandium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Anisylpropylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (7), 3249-3257.
4. Higaki, Y.; Suzuki, K.; Kiyoshima, Y.; Toda, T.; Nishiura, M.; Ohta, N.; Masunaga, H.; Hou, Z.; Takahara, A., Molecular Aggregation States and Physical Properties of Syndiotactic Polystyrene/Hydrogenated Polyisoprene Multiblock Copolymers with Crystalline Hard Domain. *Macromolecules* **2017**, *50* (16), 6184-6191.

## 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

小角 X 線散乱, ポリオレフィン、自己修復性材料

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2024年 3月）