

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：破壊機構の分子的解明プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 2 7 年 度

研究開発課題名：

タフポリマーの実現に向けた高靱性ゲルの創製と破壊機構の解明

研究開発機関名：

国立大学法人北海道大学

研究開発責任者

龔 劍萍

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

第1班 ダブルネットワークゲルの破壊機構の分子論的解明と、犠牲結合最適設計の確立

当該年度の目標は、1-1) ダブルネットワークゲルの降伏メカニズムの解明、1-2) ダブルネットワークゲル内部破壊の可視化、および1-3) ダブルネットワークエラストマーの創製である。

第2班 Polyampholyte ゲルの破壊機構の分子論的解明と、可逆的犠牲結合最適設計の確立

当該年度の目標は、2-1) Polyampholyte ゲルの構造を、引張試験結果の詳細な解析による解明、および Polyampholyte ゲルの高靱性原理を基とした、より最適な分子設計による2-2) ポリイオンコンプレックス形成による高靱性・自己修復性ゲルの創製である。

第3班 実際の耐久性と強い相関を有するタフネスパラメータ、およびその評価法の確立

ゲルのき裂近傍の現象観察に適した装置を開発し、モデルゲルの引張試験、Pure-shear 試験を通じて実際のゲルの耐久性と高い相関を示すタフネスパラメータの確立を最終目標としており、当該年度の目標は、3-1) 試作機製作に向けた主要構成部品の形状、および動力伝達系の機構決定である。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

1-1) ダブルネットワークゲルの降伏メカニズムの解明

ゲルの構造と力学物性の関係を定量的に議論するために、構造既知の Tetra-PEG ゲルを第1網目とした。架橋点間分子量、濃度、伸び切り度合いをコントロールした各種 Tetra-PEG ゲルを第1網目とした DN ゲルを作製し、それらのサンプルの引張試験を行った。詳細な解析の結果、第一網目の構造と降伏応力、降伏歪との定量的な関係を初めて明らかにした。

1-2) ダブルネットワークゲル内部破壊の可視化

DN ゲルの内部破壊の可視化に当たって、高分子鎖破断により生じるラジカル種に着目した。このラジカル種に誘起される化学反応を利用し、内部破壊の化学的証明を試みた。具体的には、二種類の化学反応を試みた。1つは、高分子破断ラジカルが誘起する鉄イオンの還元反応である。もう1つは、高分子破断ラジカルによって開始されるラジカル重合反応である。引張変形を与えた DN ゲル内部でこれらの反応を誘起させることで、DN ゲルの内部破壊の可視化に成功した。

1-3) ダブルネットワークエラストマーの創製

DN ゲルの原理をエラストマーに適用し、セルロースゲルを第1網目の犠牲結合成分としたダブルネットワークエラストマーを創製した。得られたエラストマーは、強靱性、および熱による物性の自己回復性を示した。

2-1) 引張試験の結果による Polyampholyte (PA) ゲルの構造解析

カチオンモノマーとアニオンモノマーのランダム共重合体である PA ゲルの合成濃度、膨潤・収縮挙動、低分子イオン透析前後の引張試験の速度依存性を系統的に調べた。さらに、力学挙動を Gent-Upper Convected Maxwell (UCM) 粘弾性モデルで解析することで、弱いイオン結合による粘弾性成分と強い結合による弾性成分を分離し、定量的に求めた。さらに、PA 鎖のコンフォーメーション、Kuhn Length b_k 、Kuhn number N_k をスケーリング理論を使って定量的に求めた。

2-2) ポリイオンコンプレックス形成による高靱性・自己修復性ゲルの創製

Polyampholyte のイオン結合は可逆的犠牲結合として働くが、その結合の安定性が低い点が問題であった。そのため、反対電荷を持つ高分子同士によるポリイオンコンプレックスゲルの創製を試みた。均一なサンプルを得るために、二段階合成法を試みた。

3-1) き裂近傍の現象観察に適した装置を開発

当該年度における第3班の具体的な実施予定内容は、大きく分けて①含水ゲル薄膜の固定に適したサンプル固定機構の形状決定、②引っ張り機構（動力および動力伝達部）の構成決定、③温湿度調節機構の構成決定、そして④サンプル自動追尾機構の選定の4項目である。

実施項目①～③について、試作に必要な主要部品の形状、部品の構成案はほぼ決定し、当該年度内に各部品の発注手続きは完了する見込みで、計画からの遅れはほとんどない状況である。

一方、④の自動追尾機構に関しては、要求仕様を満たす基本技術を有する企業を数社見つけたが、いずれも試作段階であり、製品供給に時間を要するが困難な段階にあり、現在交渉中である。

2-2 成果

1-1) ダブルネットワークゲルの降伏メカニズムの解明

第一網目の線形膨潤率を a とした時、降伏伸長率 l_y は a^{-1} に、降伏応力 s_y は a^{-2} にそれぞれ比例すること、 l_y 、 s_y が第二網目にほぼよらないこと、DN ゲルの降伏伸長率 l_y は、第一網目の極限伸長率 l_{\max} とほぼ一致することが明らかとなった。本成果を基に、例えばかなりの大変形を加えても物性の低下がほとんど起こらない DN ゲルを実現した (Macromolecules, 2016, 49, 1865-1872)。

1-2) ダブルネットワークゲル内部破壊の可視化

Figure 1 に示すように、DN ゲルの内部破壊発生部位を、高分子鎖破断により生じるラジカルによる鉄イオン還元反応で可視化することに成功した。さらに、内部破壊によって高分子重合を局所的に誘起することにも成功した。これによって、DN ゲルに劣化部位の自己修復・自己強化機能を与えられることも確認できた。本系は、力学的刺激が化学反応を誘起する点で稀有な系であり、刺激応答性材料、自己修復材料など、新規材料への応用が期待される (JACS, 投稿予定)。

1-3) ダブルネットワークエラストマーの創製

セルロースを塩化リチウム+ジメチルアセトアミド溶液に溶解させ、水蒸気と溶媒置換することでセルロースゲルを得た。この内部で第2網目としてポリエチルアクリレートを重合することによって DN エラストマーを得た。得られた DN エラストマーは高い強靱性を示し、破壊エネルギーはセルロース添加前より2ケタ向上した。また高い透明性を示し、着色が可能であった。さらに、本エラストマーの変形によって生じる劣化は、熱を掛けることで完全に回復することも示すことが出来た。

2-1) 引張試験の結果による Polyampholyte (PA) ゲルの構造解析

合成直後の PA ゲルでは部分的に強いイオン結合が形成され、ほぼ弾性的であるに対して、低分子イオンを水中透析で除去した平衡 PA ゲルは、強い粘弾性を示した。また、合成直後の PA ゲルでは Kuhn number N_k と Kuhn Length b_k がモノマー濃度の増加に伴って減少した。前者は高分子鎖の絡み合い効果、後者はイオン強度の効果によるものと考えられる。一方、透析後の PA ゲルはゲルの組成によらず一定の b_k と N_k を示し、高分子間の強いイオン結合が架橋構造を支配していることを解明した。さらに、高分子の両末端間距離を表す理論式 $R=b_k N_k^\alpha$ において、 $\alpha=0.4$ であることを明らかにした。良溶媒中のランダムコイル状態では $\alpha=0.6$ 、貧溶媒中のグロビュール状態では $\alpha=0.3$ であることから、PA ゲル内部の高分子鎖は分子内や分子間のイオン結合によってかなりコンパクトな形態をとっていることを解明した。これらの構造解析結果は新規タフ材料の設計に重要な指針を与える (Soft Matter, 2015)。

2-2) ポリイオンコンプレックス形成による高靱性・自己修復性ゲルの創製

二段階重合で合成したカチオンホモポリマーとアニオンホモポリマーの混合体であるポリイオンコンプレックス(PIC)ゲルは高い安定性を有し、高靱性・自己修復性、各種基板への高接着性、高い加工性など、優れた性質を示した。中でも特筆すべきは高い加工性であり、PIC ゲルを濃厚な塩溶液に溶解させ、水中で再透析させることによって、優れた物性を損なわずに様々な形状に成型することが可能である。リサイクルや3Dプリンティングが可能な、革新的強靱ゲルとして期待される (ACS Macro Letters, 2015)。

3-1) き裂近傍の現象観察に適した装置開発

新規に導入した3Dプリンタ (KEYENCE 社製) を用いて薄膜ゲルサンプルの固定用治具を数種類試作し、材料試験機を用いてサンプルが最も抜けにくく、且つ固定部におけるサンプルダメージの少ない治具形状を選定した。結果的に治具形状のみでは安定したサンプル抜けの解消が実現できなかったため、大手繊維メーカーが開発したグリップ性の高い織物を併用することによって、変形しやすい低摩擦性含水ゲル薄膜をしっかりと固定することが可能となった。その他、動力伝達部にはギアなどの振動源を使用せず、緩衝効果を持つ軸継手や精度 C3 以上のボールねじ、および摺動ナットを用いることと、温調機構に関してもペルチェ素子の採用により低振動のシステムを構築した。

2-3 新たな課題など

なし。

3. アウトリーチ活動報告

なし。