

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 8 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) 内部破壊の可視化によるダブルネットワークゲル強靱化原理の解明、および1-2) 合成法の見直しによる、破壊エネルギー $10,000 \text{ J/m}^2$ に達するダブルネットワークエラストマーの合成である。

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) クリープ試験によって破壊の延滞時間と応力との相関を解明し、これら結果をモデルに導入することにより、PA ゲル内のイオン結合の階層性、結合寿命、再結合時間とPA ゲルの力学物性・自己修復特性との相関を見出すことである。

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

ゲルの亀裂近傍の現象観察に適した装置を開発し、モデルゲルの引裂試験、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) 内部破壊の可視化によるダブルネットワークゲル強靱化原理の解明

様々な条件で合成されたDN ゲルについて、破壊エネルギー（タフネス）と、亀裂近傍のダメージゾーンの厚さとダメージ密度の分布を調べた。ダメージゾーンの厚さとダメージの分布は、メカノケミストリーと蛍光分子を併用する方法により三次元的に可視化した。本手法により、ゲル亀裂近傍におけるダメージの密度分布を定量的に明らかにした。また本観察結果より、最も効率よくダメージゾーンを生み出すDN ゲルの組成を見出した。

1-2) ダブルネットワークエラストマーの最適化

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、セルロースゲル化法の水蒸気曝露法から水添加法への改善により最適化した。結果、破壊エネルギーが従来の2.5倍である $20,000 \text{ J/m}^2$ に向上し、また合成の再現性やスケールアップも可能となった。さらに、構造・物性に大きな異方性を有するエラストマーも創製された。

2-1) クリープ試験による、破壊の延滞時間と応力との相関の解明

PA ゲルに対し、恒湿チャンバー付き引張試験機によるクリープ試験を行った。これら結果をモデルに当て嵌めることにより、系内のイオン結合のサイズ、結合エネルギー、および寿命を見積もることに成功し、PA ゲルの内部構造について知見を得ることが出来た。さらにイオン結合の性質に対する化学架橋の効果も検証することが出来た。

3-1) 亀裂近傍の現象観察に適した装置の開発

含水薄膜ゲルサンプルの引き裂き試験装置の試作機製作、および新規案件としてゲル内部の電位分布解析に用いる防電磁防音箱（ファラデーボックス）の製作をおこなった。引き裂き試験装置開発に関しては、前年度に決定した主要部品の形状、装置全体の構成案に従い、駆動系・制御系、安全装置の仮組みと動作確認を実施した。また大型放射光施設（SPRING-8）でのX線構造解析に用いる事を想定し、一部装置デザインの変更をおこなった。ファラデーボックスに関しては実際の試験条件にて電位測定を行い、性能確認を実施中である。

2-2 成果

1-1) 内部破壊の可視化によるダブルネットワークゲル強靱化原理の解明

様々な条件で合成されたDN ゲルにモノマーNIPAAm、疎水性場で蛍光を発する色素ANSを導入し、Ar 雰囲気下で引裂試験を行った。この際、亀裂近傍における第1網目の破断によりラジカルが発生し、破断面近傍にPNIPAAmが合成された。その後、亀裂近傍を 40°C で共焦点レーザー顕微鏡観察することによりPNIPAAmを疎水化し、疎水場で蛍光を発する色素ANSの蛍光観察によりダメージゾーンを観察した。結果、Figure 1に示すように亀裂近傍において蛍光とその強度分布が確認された。本蛍光強度分

布は内部の PNIPAAm 濃度に概ね対応している。また、これら PNIPAAm は第 1 網目破断点に生じたラジカルから重合していることから、本蛍光強度分布は第 1 網目内部における高分子鎖破断点の密度（ダメージ密度）とも関係していることが示唆される。蛍光強度分布を 3 次元的に解析した結果、DN ゲル亀裂近傍のダメージ密度は第 1 網目の濃度が濃いほど大きいこと、またダメージゾーンの幅は原則第 1 網目の濃度が薄いほど広いことが分かり、両者はトレードオフの関係にあることが分かった。また DN ゲルの引裂破壊エネルギーと亀裂近傍に生じた総ダメージ量の間には比例関係を見出した。

1-2) ダブルネットワークエラストマーの最適化

セルロース/ポリエチルアクリレート DN エラストマーについて、セルロースのゲル化方法を、制御が困難で再現性に乏しい水蒸気曝露法から制御が容易な水添加法へと変更した。これにより、DN エラストマー内のセルロース成分の合成簡便化、また添加水量のコントロールによる構造・物性の最適化に成功し、破壊エネルギー $20,000 \text{ J/m}^2$ に達する DN エラストマーが創製され、目標を達成した。また DN エラストマーの合成再現性も向上した。さらに、得られたセルロースゲルを延伸した状態で内部にポリエチルアクリレートを重合することにより、配向構造を有する DN エラストマーも創製した。本エラストマーは、配向方向およびその垂直方向について、ヤング率が 2 倍以上異なることが確認された。

2-1) クリープ試験による、破壊の延滞時間と応力との相関の解明

PA ゲルに対し、恒温チャンバー付き引張試験機によるクリープ試験を行った。結果、化学架橋を用いずに合成した PA ゲルでは、応力 0.15 MPa 以上でサンプルの破断が見られた。破壊の延滞時間は応力が大きいほど短くなり、例えば応力 0.3 MPa では 10^4 秒、 0.8 MPa では 10^2 秒であった。また化学架橋を僅かに加えた PA ゲルでは延滞時間の増大がみられ、特に化学架橋密度が高い場合、クリープによるサンプルの破断は（少なくとも 36 時間経過後も）見られなかった。

これら結果を既存のモデルに当て嵌めた結果、ゲル内のイオン結合の特徴的サイズはおよそ 3 nm と見積もられた。これはモノマーユニットサイズ ($\sim 0.3 \text{ nm}$) よりもはるかに大きいことから、PA ゲル内部では複数のアニオンとカチオンの相互作用によるイオン集合体が形成され、これが実質的な架橋点として働いていることが示唆された。また、本イオン結合の寿命は 10^5 s 程度と見積もられた。これは、従来行ってきたレオロジー測定の結果と対応している。さらに、PA ゲル内の化学架橋はイオン結合のサイズや結合エネルギーには影響を与えないが、イオン結合寿命を延ばす効果があることも確認された。

3-1) 亀裂近傍の現象観察に適した装置開発

製作中の引き裂き試験装置を用い、次年度よりゲルの引き裂き試験を実施する計画であるため、当該年度における実験的な成果はなし。当初、顕微鏡ステージ上での引き裂き試験のみ想定していたが、装置の構成・形態を SPRING-8 における X 線構造解析にも対応可能とした事により、より微視的なゲルネットワークの破壊メカニズムの解明に寄与できるものと期待される。

2-3 新たな課題など

なし。

3. アウトリーチ活動報告

なし。