

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 9 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

### 1) ダブルネットワーク (DN) 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、これまでの研究で得られた DN ゲルの破壊メカニズム（例えば、引裂試験時に生じるダメージゾーンとゲルの破壊エネルギーとの相関）が、DN ゲルの化学種、網目の均一性によらず適用可能であることを検証することである。

また、併せて、平成 26 年度から平成 28 年度の研究開発結果を第 1 網目構造がアモルファスの DN ゲルの挙動や溶媒を含まない DN エラストマーの挙動と比較し、これまでの研究で得られた DN ゲル破壊メカニズムの一般性を検証する。

### 2) Polyampholyte (PA) 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、イオン結合を有する強靱 PA ゲルの研究で得られた破壊理論 (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、様々な非共有結合、例えば水素結合を有する強靱ソフトマテリアルにも適用可能であることを検証することである。

また、化学種の異なる PA ゲル、ポリイオンコンプレックスゲル、水素結合ゲルなどの物理ゲルの挙動と比較し、上述の諸パラメータと分子構造との相関を解明すると共に、上述の結論の一般性を検証する。加えて、PA ゲルにガラス繊維、炭素繊維などを複合し、繊維由来の剛性と PA ゲル由来のタフネスを両立させた繊維強化ゲルを創製する。

### 3) 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

当該年度の目標は、引っ張り速度 1~1000 mm/min、最大引き裂き力 500 kPa に耐える引っ張り機構を有する Pure-shear 試験、および引き裂き試験が可能な装置の試作機を製作し、顕微鏡および SPring-8 の小角散乱測定ラインに組み込み、ゲル破壊時の構造変化のその場観察を行うことである。

また、開発した薄膜ゲル引き裂き試験装置を偏光顕微鏡などと組み合わせて、進展する亀裂先端の破壊の様子を可視化し、ゲル破壊のメカニズムの解明に繋げる。さらに、薄膜ゲルを高速で伸長した際にゲル内部で起こる犠牲結合等の破断に関して、SPring-8 にて非結晶小角広角散乱測定を実施し、得られた X 線小角散乱イメージなどから実際のゲル耐久性と強い相関を示すタフネスパラメータの確立を目指す。

## 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) ダブルネットワーク (DN) 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

##### 1-1) DN ゲルの溶媒依存性

DN ゲルの強靱性は、全体の破壊に先立ち、脆い第 1 網目が広範囲に破壊されることによるエネルギー散逸によってもたらされているとされる。このような第 1 網目の破壊が生じるためには、両網目間の力の伝達が重要であり、それには両網目間のトポロジ的な絡み合いに加え、化学的な相互作用が影響すると考えられる。本研究では、DN ゲルの両網目間に働く相互作用の強さを溶媒により変化させると、その引張特性は変化しないが、破壊靱性が大きく変化することを見出した。

##### 1-2) 粘性散逸を生じないダブルネットワークエラストマーの創製

DN ゲルのように純弾性的で強靱な DN エラストマーの開発を試みる中で、これまでは、強靱ではあるものの粘性を有するエラストマーが得られていた。本研究では、①両網目に、 $T_g$  が低く、かつ同じ化学種のポリマーを用いる、②第 1 網目に微量なイオン基を導入する、③第 2 網目重合時に、ポリマーにとって良溶媒かつ高極性な溶媒を添加することにより、粘性散逸を大きく低減した DN エラストマーの創製に成功した。

## 2) Polyampholyte (PA) 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

### 2-1) 多様な物理的犠牲結合を有する材料群の合成とその解析

イオン結合を多量に含む強靱なポリアンフォライトゲルに倣い、多様な物理的相互作用（例えば水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、カチオン- $\pi$ 相互作用）を濃厚に導入した強靱なゲルやエラストマーの開発を行った。得られた材料は、その相互作用の種類によらず強靱であり、またその強靱化機構はポリアンフォライトゲルに類似していることが示唆された。

### 2-2) 繊維強化ソフトコンポジットのさらなる強靱化

繊維として、従来のガラス繊維に加えて炭素繊維、ケブラー繊維などを、またマトリックスとして従来のポリアンフォライトゲルに加えて水素結合性の強靱なエラストマーを用いて多様なソフトコンポジットを作製し、その延伸・破断特性を精査した。その結果、最適化されたコンポジットにおいては、従来の5倍以上の破壊エネルギー  $2 \text{ MJ/m}^2$  を示すことが分かった。また現在、繊維強化材料の破壊メカニズムを構築中である。

## 3) 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

### 3-1) 亀裂近傍の現象観察に適した装置の開発

前年度に引き続き、含水薄膜ゲルサンプルの引裂試験装置の試作機製作を行った。その中で、大型放射光施設 (SPring-8) で用いる際にサンプル周辺の温湿度管理ができるよう、関連する制御系装置の追加設計と、防水・防錆・保温性を考慮した装置本体の設計修正を行った。

### 3-2) DN ゲルの内部構造測定とタフネスとの相関検証

SPring-8 において、DN ゲルの変形・破壊時の構造を小角散乱の手法を用いてその場解析した。その結果、延伸に伴って DN ゲル内部にロッド状の構造が生じることが分かった。現在のところ、本構造は延伸時に引き伸ばされた第 1 網目のボイドに由来すると考えられており、タフネスとの関係について検証を進めている。

## 2-2 成果

### 1) ダブルネットワーク (DN) 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

#### 1-1) DN ゲルの溶媒依存性

DN ゲルの強靱化に対する化学種依存性検証のため、DN ゲルの溶媒を様々に変化させる実験を行った。溶媒種を変化させることで、DN ゲルの両網目間に働く相互作用の強さが変化すると期待される。様々な良溶媒（具体的には水/エタノール混合系、水/DMF 混合系、水/エチレングリコール混合系）に浸漬させた DN ゲルの機械的物性を測定した結果、弾性率や引張試験結果は溶媒種に依存しなかったが、引裂試験（破壊試験）結果は溶媒種に大きく依存した。具体的には、混合溶媒中の有機溶媒濃度が高いほどタフネスは低下し、また破断面近傍のダメージゾーンが小さくなっていることが観察された。ここから、両網目間の相互作用は DN ゲルの破壊プロセス、すなわち両網目間の応力伝達に大きく影響することが強く示唆された。現在、両網目間相互作用の大きさを SPring-8 での小角散乱による構造観察や熱分析により見積もっている。

### 1-2) 粘性散逸を起こさないダブルネットワークエラストマーの創製

ゴム（エラストマー）とゲルは、溶媒の有無こそ異なるものの、同じゴム弾性に従う材料であるので、DN ゲルの強靱化原理は、理屈上は溶媒を含まないエラストマーにも適用可能である。しかし DN ゲルは純弾性的で、繰り返し変形に際してエネルギーを散逸しないのに対し、これまで開発されてきた DN エラストマーは概して粘弾性的で、繰り返し使用時のエネルギー効率や極低温環境での使用に難があった。これまでの研究により、DN エラストマーの第 1 と第 2 網目が非相溶、または第 1 網目の Tg が高い際に粘性散逸が生じることが見出された。そこで本研究では、第 1、第 2 網目に同化学種かつ Tg が低い高分子を用いることで粘性散逸の低減を試みた。一方で DN エラストマー強靱化のためには、その第 1 網目は膨潤し、脆い構造でなくてはならない。このために、僅かなイオン基を第 1 網目に導入し、その電離を促すため第 2 網目重合時に高極性溶媒である N-メチルホルムアミドを添加することで第 1 網目を大きく膨潤させ、脆い第 1 網目と柔軟な第 2 網目を有する、強靱かつ粘性散逸機構を有しない DN エラストマーを得ることが出来た。粘性がないことによるタイヤの燃費低減、物性の温度依存性が小さいことによる低温環境下での使用が期待できる。

## 2) Polyampholyte (PA) 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

### 2-1) 多様な物理的犠牲結合を有する材料群の合成とその解析

濃厚なイオン結合を有するポリアンフォライトゲルに倣い、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、カチオン- $\pi$ 相互作用を有する、多様な強靱ゲル・エラストマーを創製した。本材料群の特徴は、これらの結合を形成する官能基が極めて濃厚に導入されていること、また（ゲルであっても）ポリマーが平衡膨潤状態で高濃度であること（体積分率 30%以上）である。このような条件を満たす材料は、導入した相互作用の種類によらず、変形時にこれら物理的相互作用の切断と破壊に極めて大きなエネルギーが必要となるために強靱であった。

例えばカチオン- $\pi$ 相互作用を導入したゲルは、平衡膨潤時で 40%程度の含水率を有するゲルであるが、1-50 MPa という極めて高い弾性率と、500%という高い破断歪を両立する材料であった。これらのゲルやエラストマーについて動的粘弾性測定を行ったところ、いずれの材料についても相互作用の緩和に伴うと考えられる  $\tan \delta$  のピークが観察された。これはポリアンフォライトゲルと同様の現象であり、これらゲルは結合の種類こそ違うものの類似の強靱化機構を有していることが示唆された。

### 2-2) 繊維強化ソフトコンポジットのさらなる強靱化

近年報告した繊維強化ゲルは、高い強度を持つガラス繊維織物と、ガラス繊維に吸着する強靱なポリアンフォライトゲルを複合させた材料であり、柔軟性を保ちつつも金属を凌駕する靱性を示し、新規ソフト材料として期待されている。このようなソフト複合材料の強靱性をさらに増加させるため、様々な繊維・マトリックスを用いてソフト複合材料を創製した。具体的には、繊維として従来のガラス繊維に加えて炭素繊維、ケブラー繊維などを、またマトリックスとして従来のポリアンフォライトゲルに加えて水素結合性の強靱なエラストマーなどを用いて多様なソフトコンポジットを作製し、その延伸・破断特性を精査した。結果、特に繊維の強度を増すことでコンポジットの靱性は増加し、例えばケブラー繊維を用いた場合、従来の 5 倍以上の破壊エネルギー  $2 \text{ MJ/m}^2$  を示すことが分かった。

現在、これらの知見を基に繊維強化ソフトコンポジットの破壊メカニズムを構築中であり、実験結果を定性的に再現することに成功している。

### 3) 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

#### 3-1) 亀裂近傍の現象観察に適した装置の開発

大型放射光施設（SPring-8）で用いる際にサンプル周辺の温湿度管理が可能な、含水薄膜ゲルサンプルの引裂試験装置の試作が完成した。

#### 3-2) DN ゲルの内部構造測定とタフネスとの相関検証

DN ゲルの強靱化の理解には、その変形に伴う第 1 網目の破壊プロセスを理解することが望ましい。DN ゲル内で第 1 網目が確かに破壊されていることは、DN ゲルの力学的ヒステリシス、破断ラジカルの間接的検出などにより既に明らかである。しかし、その詳細な破壊プロセスについてはまだ分かっておらず、課題 1-1)とも関連して解析が期待されている。

DN ゲルの変形・破壊時の構造を検討するため、SPring-8 の高輝度放射光を利用し、小角散乱によって変形過程のその場解析を行った。その結果、延伸に伴い、延伸方向に垂直なストリーク状の散乱パターンが観察された。本パターンを、延伸に伴って生じたロッド状の構造に対応していると考えて Ruland のモデルを適用したところ、延伸に伴ってロッド構造が延伸されること、また本構造の長径方向の長さは第 2 網目の濃度が高いほど小さくなることが分かった。これらのことから、ロッド構造の起源は第 1 網目に存在するボイド構造であると考えられており、現在そのタフネスとの関係について解析を進めている。

### 2-3 新たな課題など

なし。

### 3. アウトリーチ活動報告

なし。