

平成27年 3月31日

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26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：

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】

目標は、DNゲルの調製条件（構造因子）と、ゲルの様々なパラメーター（最大応力、最大ひずみ、降伏応力、降伏ひずみ、破壊エネルギー）との相関を明らかにすること、また、DNゲルの高強度化に対し、真に不可欠な構造因子を決定することである。

【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】

目標は、PAゲルについて、物理結合の密度、結合寿命、結合修復時間とPAゲルの力学挙動（応力-歪曲線の形状、自己回復挙動、破壊エネルギー）との関係を解明し、強い結合と弱い結合の分子機構を解明する。

## 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

【第1班】

DNゲルは、脆い第1網目と柔らかい第2網目という、2種の異なる網目からなる高強度ゲルである。DNゲルの物性や破壊挙動が、どちらの網目の構造に支配されているかを調べるため、調製条件を様々な変化させたDNゲルを作製し、一軸引張試験、サイクル引張試験、および引裂試験を行った。

一軸引張試験の結果、降伏点前においては、DNゲルの物性は脆い第1網目によって支配されていることが分かった。また、降伏点における応力とひずみも、第1網目によってほぼ決まっていることが分かった。一方、降伏後においては、両網目の構造が物性に影響していることが分かった。第1網目が降伏と同時に細かく破壊されたために、第2網目の寄与が現れてきたものと考えられる。特にDNゲルの最大ひずみを調べてみると、第1網目と第2網目の濃度が低いほど大きくなることが分かった。これは、各網目の濃度が高くなるとゲル内部に拘束された絡み合いが発生し、これが伸びを小さくするためだと考えられる。

サイクル引張試験を行った結果、加えたひずみに対する脆い第1網目の破壊量は、第2網目の構造には依存しないことが分かった。これはつまり、DNゲル内部では両網目が独立に変形、破壊していることを示唆するものである。一方、最大ひずみは両網目の構造によって決定されるため、「ゲルが破壊された点における」第1網目の破壊量は、両網目の構造に依存することになる。

今後は、これらの実験事実をより深く考察していく。また、各ゲルの引裂試験を行い、破壊エネルギーと両網目の組成、物性との間の相関について調べていく。

【第2班】

イオン結合性物理架橋ゲルであるPAゲルはイオン架橋点の結合寿命および結合修復時間を温度によって制御することができる。そこで、様々な温度での力学物性を測定するために、温調可能な水中力学測定ユニットを開発した。水中で測定することにより、ハイドロゲルの乾燥を防ぎつつ、試料温度を均一に保つことが可能となる。この装置を用い、架橋点の結合寿命及び結合修復時間が力学挙動に及ぼす

影響を検討した。また、結合寿命と歪速度の時間相対的観点から、歪速度を変えて力学物性を測定することで、異なる時間スケールに対応した力学挙動を観察した。

膨潤状態の異なるPAゲルに対して、異なる歪速度で力学試験を行ったところ、合成直後の高い含水率の状態では換算応力の緩和が比較的遅いのに対し、純水で平衡後の収縮したゲルでは換算応力の緩和が1桁程度速いことが明らかとなった。これは、高分子密度が低い時には高分子鎖のレプテーションが緩和を支配しており、高分子濃度が高くなるとイオン結合の解離が緩和挙動を支配していることを示していると考えられる。また、温度を変えた力学試験からは、歪速度が高いほど、また温度が低いほど弾性率が高くなる結果が得られた。これらの結果から、短時間の力学物性を支配するイオン架橋点の結合寿命が観測時間に対し相応に短いことが考えられる。

今後は、継続して結合寿命の観点からサイクル力学試験のヒステリシス挙動の観察および引裂き試験から、靱性を示す散逸エネルギーおよび破断エネルギーを評価する系を構築する。これらの試験系から短時間の結合寿命が靱性にもたらす影響を解明していく。

## 2-2 成果

論文執筆中。

## 2-3 新たな課題など

DNゲルについて、現在使用しているゲルは第1網目の構造がランダムであるため、構造と物性との相関が不明確である。これを改善するために、構造が制御されたDNゲルを用いて同様の実験を行っていく予定である。

PAゲルにおいて、速い緩和をもたらすイオン架橋点の結合は単一の結合の平均として理解できるのか、あるいはイオン結合の集合として高次の構造が影響を及ぼすのか、X線構造解析などの手法を用い構造と力学物性との関係を解明していく必要がある。

## 3. アウトリーチ活動報告

なし。