

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：分子結合制御の新技术開発プロジェクト

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：

環動高分子・ブロックコポリマーを用いたタフポリマーの創製と破壊の分子

論的機構の解明

研究開発機関名：

東京大学

研究開発責任者

伊藤 耕三

# 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

各プロジェクトで用いられる環動高分子の合成、構造解析及び物性に関する研究開発を行なうことでタフポリマーの創製に寄与するとともに、多孔膜の破壊機構を分子論的に解明することを目指す。平成 26 年度は、環動性が破壊機構や耐衝撃性の向上に及ぼす影響を解明するための実験系の構築を目指すとともに、環動性を制御することで破壊機構の解明に迫ることのできるポリロタキサンの新規合成法の開発を行う。また、ブロックコポリマーを用いて様々な形状・連続性・サイズ等の構造パラメータを有する薄膜を作製し、その力学的性質を測定し、理解することを目的として、平成 26 年度には、ナノ多孔薄膜の作製方法について見当を行う。ナノ多孔薄膜の作成には、提案者らが開発したブロックコポリマーテンプレートと超臨界流体を用いる方法に加え、その代替溶媒を利用した手法により、多様なポリマー種へのナノ空孔の導入を目指す。

## 2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

環動高分子は、ポリロタキサンという環状成分と直鎖状高分子から成るネックレス状の超分子構造体を架橋することで得られ、その架橋点での高分子鎖のスライドによって、変形下で網目構造が変化することにより応力を分散させることで、大変形下でも破壊が起きにくいと考えられている。これは滑車効果と呼ばれている。そこでまず、様々な架橋密度を有する環動ゲルを用いて、変形下における網目構造の変化を小角 X 線散乱法によって観測した。その結果、環動ゲルであっても、この実験で用いた分子量 3.5 万の PEG を骨格に有し、環状分子の包接率が 25% 程度のゲルでは、延伸によって不均一構造が増大し、滑車効果はほとんど働いていないことが示唆された。また、主鎖分子量や環状分子の包接率の異なるポリロタキサンの合成手法も確立されつつある。滑車効果が有効に働くような環動ゲルの構造パラメータを、力学物性・構造解析の両面で探索することが今後の課題となる。

環動高分子の前駆体であるポリロタキサンは、環状成分が主鎖高分子上を回転やスライドすることが可能であり、これが架橋後に表れる滑車効果の起源となっている。それらの分子内運動は溶液中やゲル中では様々な応用がなされているのに対し、固体状態ではほとんど活かされていなかった。固体状態における分子運動についても様々な研究があるものの、ほとんどのポリロタキサンはガラス転移を示さず流動しない。いくつかの流動するポリロタキサンにおいても、通常の高分子材料との顕著な違いは見られていなかった。そこで、ポリロタキサンの主鎖高分子や環状成分を系統的に変化させながら、誘電緩和測定や粘弾性測定によって固体状態での分子運動を評価した。その結果、ガラス転移を示す非晶性のポリロタキサン（ポリロタキサンガラス）を得るための分子設計指針を得た。ポリロタキサンガラスは通常の高分子材料にはない以下の振舞いを示した。まず、ガラス転移領域におけるダイナミクス解析から、ポリロタキサンは緩和時間の温度依存性がほぼアレニウス型を示す非常に「ストロング」な物質であり、一般的な高分子材料が示す WLF 型の「フラジャイル」な振舞いと大きく異なることが明らかとなった。また、ガラス領域において弾性率が 3 倍程度変化する大きな副分散を示した。副分散の大きさは、高分子材料の耐衝撃強度との相関があることが示唆されているため、ポリロタキサンが持つ固有の運動モードを制御することによって、高分子材料に耐衝撃性を付与できると期待される。今後は、ポリロタキサンガラスのガラス転移と副分散について、骨格高分子や環状成分の修飾基が異なる様々なポリ

ロタキサンを用いて系統的に実験を行うとともに、実際に耐衝撃試験を行うことでこれらのポリロタキサンに特有の挙動が耐衝撃性に与える効果について明らかにする。

薄膜化した高分子薄膜は、バルクの高分子試料とは異なる力学的性質を示すことが知られている。例えば、ガラス転移温度の低下が知られている。高分子のナノ多孔化では、空孔間の壁の厚さが数 nm から数十 nm となり、薄膜化と同じ性質がバルク全体に現れることが予想される。そこで、ガラス転移温度とナノ多孔体の構造の関係について調べることは、セパレータ等に利用される高分子ナノ多孔薄膜の破壊の理解に不可欠な基盤となる知見を与える。たとえば、ナノ多孔化によるガラス転移温度の低下は、力学的物性と深く関連している。弾性率、破断伸び、破壊エネルギー等は、多孔薄膜の応用に向けて非常に重要なパラメータであるが、その測定はバルク試料に限られていた。セパレータ等は、薄膜で使われるため、その破壊には、厚さの因子が関連しているが、薄膜化した試料の力学測定は必ずしも容易ではない。また、薄膜化と多孔化は互いに影響を及ぼしつつ、破壊特性に影響を及ぼすことが予想されるため、多孔体かつ薄膜の力学的物性を直接測定することが必要となる。平成 26 年度においては、力学評価に向けたナノ多孔薄膜試料の作製のための手法を開発し、汎用なポリマーの代表であるポリスチレンーポリイソプレンプロックコポリマーにナノ多孔を導入できることを明らかにした。今後は、得られたナノ多孔薄膜の力学物性評価により、ナノ多孔体の空孔の空間的連続性と力学的性質の関連として理解を目指す。

## 2-2 成果

論文執筆中。

## 2-3 新たな課題など

環動高分子特有の環動性が発現するかどうかは、材料の構造パラメータに依存する部分が多い。どういった構造パラメータが環動性を支配しているのかを明らかにしていく必要がある。

## 3. アウトリーチ活動報告

なし。