

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：分子結合制御の新手法開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平 成 2 7 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

国立大学法人東京大学

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、環動ゲルやポリロタキサンガラス、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27年度は、他の高分子材料の強靱化を可能にするポリロタキサンの分子設計指針を確立する。同時に、ポリロタキサンや環動ゲルが有する特異なダイナミクスや変形下におけるき裂進展を系統的に観測することで、環動性が耐衝撃性や破壊機構に及ぼす影響を解明する。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27年度には、超臨界流体や選択溶媒を用いたナノ多孔薄膜の作製方法を確立するとともに、ナノ多孔薄膜の力学的性質を測定するために必要な、超薄膜の引っ張り試験機の開発を行う。

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) 環動ゲルの破壊機構の解明

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。環動ゲルの破壊機構を解明するために、き裂の長さを系統的に変化させた試料を作製し、J積分法によって破壊過程を解析することで、き裂発生に必要なエネルギーとき裂進展に必要なエネルギーを分離して定量した。その結果、環動ゲルでは通常の化学ゲルに比べて、き裂を生成させるのにより大きな必要なエネルギーが必要である事が分かった。またこのき裂成長の初期段階において、き裂が極めてゆっくりと進展しており、環動ゲルではき裂の進展が抑制されていることが明らかとなった。き裂が一定程度成長した後は、き裂進展速度が急激に上昇し、この後期過程においてき裂進展に必要なエネルギーは、通常の化学ゲルとほぼ同じであった。

2) ポリロタキサンガラスの粘弾性評価

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（結晶やガラス状態）ではほとんど活かされていなかった。そこで我々は、化学構造が明確な様々なポリロタキサン誘導体を用いて、その固体状態における分子運動について電緩和測定や粘弾性測定によって系統的に調査する中で、他の高分子材料には見られないダイナミクスを示す誘導体があることを発見した。ガラス転移は非常に緩慢で、そのダイナミクスの解析から、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。さらに、ポリ

ロタキサンの環状成分に導入する官能基の種類や修飾率が異なる誘導体について同様にダイナミクスを調査したところ、環状成分の相互作用は主にガラス転移温度に効いているものの、ガラス転移における「ストロング」な振舞いにはあまり変化を及ぼさず、副分散のダイナミクスと緩和強度に関してはほぼ影響がないことが明らかとなった。また、環状成分のみから成るガラス材料を合成して対照実験を行ったところ、強い副分散の起源は環状成分ではなく主鎖高分子の運動であることが明らかとなった。これらの実験結果は、特に副分散の起源となる分子運動は環状成分の化学構造には依存せず、むしろ骨格となる高分子と環状成分の独立性が重要であることを示しており、ガラス化した環状成分が形成するホストフレームワーク中でのゲスト高分子のスライド運動こそが副分散の起源であることを示唆している。我々はこれら一連のポリロタキサン誘導体を「ポリロタキサンガラス」と命名した。このポリロタキサンガラスに見られる特徴的なダイナミクスを、効果的に他の高分子材料に導入することができれば、既存の添加剤では実現不可能なレベルの強靱化が可能であると考えられる。

3) コストダウンに向けたポリロタキサン合成法開発

こうして得られたポリロタキサンや環動ゲルが有する特異なダイナミクスや変形下におけるき裂進展の原理を用いて、東レ、ブリヂストン、住友化学の3社でタフポリマーの実現に向けた検討を並行して進めてきた。様々なポリロタキサン誘導体を合成して各社に提供して複合化および物性測定を繰り返すことで、各複合材料の強靱化のために最適な化学構造や調製条件を探索した。その結果、いくつかの材料でポリロタキサンが耐衝撃性向上に顕著な効果があることが明らかとなった。さらに、これらのポリロタキサン誘導体については、そのプロセス条件が十分に確定しておらず企業が大量合成できないことが判明したため、東大で合成法の検討を行った。一方、より広範な高分子材料へこの強靱化法を展開するためには、ポリロタキサンの低価格化が必要となる。現在のポリロタキサンの合成法は非常に煩雑で、高分子末端の活性化、包接、末端封鎖、ポリロタキサンの可溶化、環状成分からのモノマー重合という5段階から成る。そこで新しい包接法を開発することで、包接からポリロタキサンの可溶化をワンポット化することが可能となった。得られたポリロタキサンは水だけでなく様々な有機溶媒に溶解することから、環状成分間の相互作用が既存のポリロタキサンよりも低く、より効果的な環動効果が得られると期待できる。

4) 高分子超薄膜の力学物性評価

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。薄膜のガラス転移は低下することがコンセンサスを得てきたが、それ以外の力学的物性への薄膜の効果は良く理解されていない。また、高分子のナノ多孔体では、空孔間の壁の厚さが数 nm から数十 nm となり、薄膜化と類似した性質がバルク全体に現れることが予想される。薄膜やナノ多孔体の構造と力学的性質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。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-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が、平成 27 年度においては、薄膜試料の弾性率、降伏応力、降伏ひずみなどを測定できるシステムを構築した。それを用いてポリスチレンモデル薄膜の力学評価を開始し、比較的高分子量のポリスチレン薄膜においては、脆性破壊から延性破壊に変化することを示唆する結果を得た。一方で、ポリスチレン-ポリイソプレンプロックコポリマーナノ多孔体のバルク試料の力学物性評価を開始し、ナノ空孔化により弾性率の低下に加え、破断にいたる過程で、延性の増

加と破断エネルギーの増大が観測された。これら薄膜と多孔体の物性は密接に関係しているが、現在のところ、限られたデータであることから、統合的な理解ができていない。平成 28 年度以降は、より詳細な解析を進める。

2-2 成果

- ・環動ゲルのき裂発生に必要なエネルギーとき裂進展に必要なエネルギーを分離して定量することに成功し、架橋点のスライドによって、き裂の生成および成長の初期過程が抑制されていることを明らかにした。
- ・ガラス転移及び副分散に特徴を示すポリロタキサンガラスを開発し、その粘弾性挙動の解析からポリロタキサン特有の分子運動性が起源になっていることを明らかにした。
- ・包接からポリロタキサンの可溶化までをワンポットで行う新規合成法を開発し、特許出願（特願 2016-145596「擬ポリロタキサン、ポリロタキサン、及びそれらの製造方法」）を行った。
- ・100nm 以下の超薄膜の力学物性を評価できるシステムを構築した。
- ・ナノ多孔化によってポリスチレンーポリイソプレンプロックコポリマーの強靱化に成功した。

2-3 新たな課題など

ポリロタキサンガラスで明らかになった特異なダイナミクスを複合材料中で制御することで強靱化が達成されると考えられるが、耐衝撃性向上の観点から、ポリロタキサンガラスの副分散のダイナミクスを制御する分子設計指針が確立されれば、ポリロタキサン複合材料中で環動性とそれに基づくエネルギー散逸を付与することが可能になると考えられる。そのためにも、ポリロタキサン構造（骨格高分子、環状成分、各成分の比）と副分散ダイナミクスとの相関を系統的に調査する必要がある。

3. アウトリーチ活動報告

ポリロタキサンガラスで初めて明らかになった特徴的なダイナミクスについての成果が、アメリカ化学会誌の *The Journal of Physical Chemistry Letters* に速報として掲載された。