

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28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28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しながら、ポリロタキサンの新規合成法の開発についても取り組む。またブロックコポリマーを用いて均質な孔の空いたモデル多孔膜を作製し、その破壊機構を分子論的に解明する。

## 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

#### 1) 低包接率化による環動高分子材料のタフ化

これまでの検討で既に様々な樹脂に対するタフ化効果が確認されているポリロタキサンの包接率を下げることで、より顕著なタフ化が期待される。そこで、以前合成を報告した包接率が5%（従来の5分の1の包接率）のポリロタキサンを用いて、その環状成分へのポリカプロラクトン（PCL）鎖のグラフトについて検討を行った。その結果、反応条件や精製法を最適化することによって、低包接ポリロタキサンの末端封鎖部分の分解を抑制しつつ、グラフト化されたポリロタキサンを効率よく単離できる方法を確認した。また、得られたPCLグラフト化低包接ポリロタキサンを架橋してエラストマーを合成し、その伸張特性について従来の環動エラストマーと比較を行ったところ、従来のエラストマーは伸長率1.5倍程度までに伸びきり効果が見られるのに対し、同程度の弾性率を有する低包接化エラストマーは伸長率3倍程度までNeo-Hookeanモデルでフィットでき、伸びきり効果が抑えられていることが明らかとなった。

#### 2) コストダウンに向けたポリロタキサン合成法開発

ポリロタキサンは現在、非常に多くの工程を経て合成されているが、包接錯体を形成しても環状成分間で強固な結合を形成しない環状分子を用いることで、包接から末端封鎖までを水中で高効率に行うポリロタキサン合成法を開発した。さらに、酵素反応を用いた末端封鎖反応を水中で効率良く行う方法を見出した。これらの研究成果について特許出願を行った。

#### 3) ポリロタキサンガラスのダイナミクスと破壊機構の解明

また、包接率の異なるポリロタキサンガラスを合成しその粘弾性測定を行ったところ、骨格高分子や環状成分の化学構造は同じであるにもかかわらず、包接率の上昇に伴いガラス転移が高温側にシフトし、二段階のガラス転移様の緩和が観測された。このことから、ポリロタキサンガラスにおけるガラス転移には、一般的な高分子ガラスとは異なり、分子間相互作用だけでなく、異なる成分間のトポロジカルな拘束が顕著に表れることが初めて示された。今回の結果は、包接率を制御することで大幅に成形加工性を改善できることを示唆しており、他の樹脂とのアロイ化においても重要な指針を与えるものになると考えられる。

また、ポリロタキサンガラスは1GPa程度の弾性率を示す延性材料で、3倍以上の延伸が可能であるが、延伸下での放射光X線による詳細な構造解析をPhoton factory や Spring-8 の ImPACT ビーム

ラインにて行った。その結果、材料がネッキングを起こすと、環状成分であるシクロデキストリン (CD) の相関距離が引張方向に対して短くなるという奇妙な現象が見られた。さらに、CD の相関距離が延伸に伴い短くなることに加え、骨格高分子であるポリエチレングリコール (PEG) の結晶化が時間をかけて破断サンプル内で起こることも明らかとなった。これらは延伸に伴う CD と PEG の分子内相分離を示しており、ネッキング形成時に PEG 鎖が CD から引き出されることで応力集中を緩和するメカニズムが材料のタフ化に寄与していると考えられる。さらに、ポリロタキサンの広角散乱データのより詳細な解析をすることで、CD の配向情報が得られることも示唆された。

#### 4) ポリロタキサン架橋剤を用いたエラストマー材料のタフ化メカニズムの解明

名古屋大学竹岡グループにおいて作製されたポリロタキサンを架橋剤にしたエラストマー材料の力学・破壊試験および小角 X 線散乱法 (SAXS) による微細構造解析を行った。ポリロタキサンを架橋剤に用いることで、エラストマーの亀裂進展が抑制され、破壊エネルギーも増大することが分かった。この強靱性を生み出している分子的起源を調べるために、エラストマーの伸長下における SAXS 測定を Spring-8 ImPACT ビームラインにて実施した。X 線を用いると、エラストマー中に存在するポリロタキサン中の環状分子のみを選択的に観察することができる。延伸前はエラストマー中においてポリロタキサンはコイル状の形態をとっているが、大変形下においては、環状分子が軸高分子上でシリンダー状に集まり、そのシリンダーが延伸方向に配列することが分かった。これは延伸に伴って、ポリロタキサン架橋剤に張力が均一にかかることで、エラストマー全体の応力を分散していることを示唆する結果であり、ポリロタキサン架橋剤を用いたエラストマー材料の高強度化メカニズムを解明する上で重要な知見である。

#### 5) ナノ多孔ポリマーおよびナノ薄膜のタフ化機構の解明

ナノ多孔ポリマーの変形と破壊についての予備検討では、空孔の導入により靱性の飛躍的な向上が確認されている。非常に大きな破断伸びとなり、ネッキングも起こし、不均一な変形をすることから、変形様式の理解が困難であった。そこで、試料に多数のマーカを打ち、マーカの動きを画像で追跡することにより、局所的な伸長方向、その垂直方向の歪を計算するシステムを構築した。さらに、局所的な歪から局所的なポアソン比を計算することも可能であり、ナノ多孔ポリマーの変形様式の解析が可能になった。ナノ多孔ポリマーはネッキングを起こして塑性変形をしたのち破断したが、塑性変形に伴い、ポアソン比が 0.2 以下まで低下することが確認された。非常に小さい局所的なポアソン比は、伸長に伴う体積増加を意味し、空孔の拡大を伴いながら変形していることが考えられる。空孔の伸長方向に平行な方向の壁が引き伸ばされることでエネルギー散逸しながら空孔が伸長方向に拡大することを示している。

ナノ薄膜のクレーズ発生応力の膜厚依存性を水面上での薄膜の直接伸長試験とブリュースターアングレイメージング (BAI) により検討した。BAI では、薄膜中の二次元クレーズの発生が確認され、その発生応力は伸長試験により検出された。その結果、クレーズ発生応力は降伏応力と一致することが分かった。クレーズ発生応力の分子量依存性を検討したところ、分子量によらない膜厚によるクレーズ発生応力の低下に加えて、高分子鎖の圧縮による絡み合いの減少の効果を起源としたクレーズ発生応力の低下が見られた。

## 2-2 成果

- ・低包接率化したポリロタキサンへの PCL グラフト反応を可能にし、その架橋体である環動エラストマーのさらなるタフ化に成功した。
- ・包接から末端封鎖までを水中ワンポットで行う新規ポリロタキサン合成法を確立した。
- ・ポリロタキサンガラスの延伸下での放射光 X 線を用いた構造解析により、ポリロタキサンに特有の強靱化機構を解明したとともに、包接率が粘弾性に及ぼす効果を明らかにした。
- ・ポリロタキサン架橋剤を用いたエラストマーの延伸下での小角 X 線散乱により、環状分子が軸高分子上でシリンダー状に集まり、そのシリンダーが延伸方向に配列することが応力分散に寄与していることを明らかにした。
- ・ナノ多孔体においては、空孔の伸長方向に平行な方向の壁が引き伸ばされることでエネルギー散逸することで、ナノ薄膜においては、膜厚によるクレーズ発生応力の低下と高分子鎖の圧縮による絡み合いの減少の効果を起源としたクレーズ発生応力の低下することで、それぞれ塑性変形を実現していることを明らかにした。

## 2-3 新たな課題など

- ・ポリロタキサンの低包接率化や水中ワンポットでの新規合成法をこれまで開発してきたが、これらの技術を使って高性能かつ低コスト化につなげるためには、企業への技術移転が必要になる。
- ・より効率的にポリロタキサンによる樹脂の強靱化を行うには、ポリロタキサンガラスの基礎的な研究から得られた強靱化機構に関する知見を分子設計にフィードバックをかける必要がある。また、このタフ化機構がより広範囲の樹脂に応用できるのかを検証する必要もある。
- ・ポリロタキサンガラスの延伸下での放射光 X 線散乱から示唆された、環状成分に関する配向情報についてより詳細を検討する必要がある。もしその配向情報が得られれば、ポリロタキサンガラスに限らず、様々な樹脂中でのポリロタキサンの変形下での振舞いが明らかになる可能性がある。

## 3. アウトリーチ活動報告

ポリロタキサンガラスの延伸下における変形機構についての成果が、アメリカ化学会誌の ACS や Applied Materials & Interfaces に速報として掲載された。