

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 9 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。当該年度は、以下の各検討項目に取り組んだ。[1] 薄膜の破壊挙動解析と強靱化、[2] ポリロタキサンガラスの合成と破壊挙動の解析、[3] ポリロタキサン架橋エラストマーのダイナミクス解析、[4] ポリロタキサン熱可塑性エラストマー (TPE) の加熱、冷却による自己組織化構造の変化、[5] ポリロタキサンの低包接率化が伸長誘起膨潤へ与える効果、[6] 軸分子がポリエチレンオキシド (PEO) -ポリプロピレンオキシド (PPO) -ポリエチレンオキシド (PEO) トリブロック共重合体からなる疑ポリロタキサンおよびポリロタキサンの合成と構造解析。

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、および 2-2 成果

[1] 薄膜の破壊挙動解明と強靱化

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ギュレイメージング (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ということが分かった。応力検出のためのロードセルの高感度化を図り、精度が著しく改善した。これにより、弾性率の測定精度と薄膜での弾性率の測定精度がともに向上し、本手法により、ポリスチレンの異常な破壊挙動を発見することができた。さらに、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリカーボネート (PC) などにも広げ、同様の結果を得た。以上のことから、薄膜化が力学特性に普遍的な影響を及ぼすことが明らかとなった。

また、高分子超薄膜は、一軸伸張に対してクレーズやネッキングとは異なる特殊な塑性変形を見せることが報告されているが、現在まで、塑性変形下での応力ひずみ応答が観察されたことはなく、力学特性の理解は進んでいない。そこで、ポリスチレン (PS)、PMMA の超薄膜について、スピんキャスト後のアニール条件が異なるサンプルを比較したところ、クレーズ発生応力と塑性変形領域の延伸倍率がアニール条件に依存することが明らかとなった。アニール温度の異なる 3 種類のサンプルを比較したところ、膜厚が同じ場合、高い温度でアニールしたサンプルのほうがクレーズ発生応力は高くなったが、このようなアニール温度の違いによるクレーズ発生応力及び延伸倍率の変化は、アニールによって薄膜中の絡み合い点密度が増加することに起因すると考えられる。

[2] ポリロタキサンガラスの合成と破壊挙動の解析

ポリロタキサンガラスの粘弾性と破壊挙動との相関を明らかにするために、環状成分に異なるアシル基を修飾した一連のポリロタキサンガラスを合成し、その動的粘弾性によりダイナミクスを比較した。骨格のポリエチレングリコール (PEG) 分子量が 35000、環状成分が α -シクロデキストリン (CD) で包接率 25% 程度のポリロタキサンに、アセチル化、プロピオニル化、n-ブタノイル化、i-ブタノイル化をそれぞれ施した 4 種類のポリロタキサン誘導体を合成し、溶融プレスにより非晶性のポリロタキサン

ガラスを得た。これらの引張試験により、アセチル化体および i-ブタノイル化体は数%程度で破断する脆性材料であったのに対し、プロピオニル化体および n-ブタノイル化体は降伏を示し、40%以上延伸可能な延性材料となった。また、プロピオニル化体と i-ブタノイル化体はガラス転移温度がほぼ同じであることから、これらの破壊様式とガラス転移温度との間には相関は無いように思われる。一方、動的粘弾性で観測された副分散には明確な違いが観測された。副分散領域における周波数分散の温度依存性のデータからマスターカーブを作成して、各ポリロタキサンガラスの副分散ダイナミクスを比較したところ、副分散ピークのうち低周波側の強度に顕著な違いが見られ、脆性破壊するガラスは、その緩和強度が延性破壊するガラスよりも有意に低いことが明らかになった。この部分の緩和は、環状成分のみから成るシクロデキストリンガラスとの比較から、凍結した CD のフレームワーク内での骨格 PEG の運動であると考えられているが、今回の結果は、ポリロタキサンガラス特有の分子運動が、大変形下での破壊様式と密接な関係を持つことを示唆している。

[3] ポリロタキサン架橋エラストマーのダイナミクス解析

Spring-8 BL-05 において、ポリロタキサン架橋剤を用いたエラストマー材料の X 線光子相関分光法 (XPCS) 測定を実施した。試料は名古屋大学 竹岡グループから提供を受けた。ポリロタキサン架橋剤を用いたエラストマーおよび低分子架橋剤を用いたエラストマーの双方において緩和モードが観測されたが、緩和速度はポリロタキサン架橋エラストマーの方が速く、ポリロタキサンを用いることで内部緩和が促進されていることが分かった。

[4] ポリロタキサン TPE の加熱、冷却による自己組織化構造の変化

ポリロタキサン TPE の加熱、冷却による自己組織化構造の変化を調べた。ポリロタキサン TPE 中の軸方向の CD 間距離は、加熱に伴い、1.3nm から 1.5nm に変化した。また、180°Cまで昇温した後、165°Cで恒温し 10 分間保持すると、ヘキサゴナル状に配列した CD ドメインの自己組織化構造が完全に崩壊することが分かった。さらに、この材料を室温まで戻しても、軸に沿った CD 間の距離は 1.5nm のままであることが明らかになった。

[5] ポリロタキサンの低包接率化が伸長誘起膨潤へ与える効果

京都工芸繊維大学 浦山健治教授との共同研究で、低包接率化したポリロタキサンを用いた環動ゲルの伸長誘起膨潤について調べた。一軸伸長試験を用いた以前の研究では、低包接率化によって環状成分のエントロピーが低下することで、架橋点での高分子鎖のスライドがより高延伸度まで起こることが示唆されているが、環のエントロピーに関する実験的アプローチはこれまでほとんどない。以前、環動ゲルの伸長誘起膨潤において、従来の化学ゲルでは見られない異常な振舞いが観測されていた。今回、大幅に低包接率化した環動ゲルを用いて、伸長誘起膨潤について系統的な実験を行った結果、以前の環動ゲルと同様に、低伸長領域で平衡ポアソン比が 0.25 よりも大幅に小さな値を示すという異常な振舞いが見られた。また、低包接率ゲルを用いることで、架橋密度に関わらず高伸長領域での平衡ポアソン比が 0.25 に収束することも明らかとなった。そして、この異常な振舞いの起源が、理想的なスライドによって完全に応力が緩和する平衡ポアソン比-1 の状態への漸近であることが示唆された。

[6] 軸分子が PEO-PPO-PEO トリブロック共重合体からなる疑ポリロタキサンおよびポリロタキサンの合成と構造解析

PEO-PPO-PEO トリブロック共重合体と β -シクロデキストリンからなるポリロタキサンを合成し、八の字架橋ゲルを作製した。伸長しながら小角 X 線散乱測定を行ったところ、通常のポリロタキサンでは見られない疎水性ドメインの形成に基づく構造因子が観察された。

2-3 新たな課題など

特になし。

3. アウトリーチ活動報告

該当なし。