

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：分子結合の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：

タフな3次元高分子網目の簡易合成

研究開発機関名：

国立大学法人名古屋大学

研究開発責任者

竹岡 敬和

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

本研究提案では、様々な高分子から構成される高分子ゲルやエラストマーを高靱性化することを第一の目的として、ポリロタキサン架橋剤の合成とその刺激応答性高分子ゲルやエラストマー調製への利用を行っている。当該年度は、エラストマーの高強度化に焦点を絞った研究に取り組んだ。特に、ポリロタキサン架橋剤の利用によるエラストマーの高靱性化メカニズムの解明を行った。

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

ポリロタキサン架橋剤 (MHPR) の利用によるエラストマーの高靱性化メカニズムの解明を行うために、1) 力学試験、2) 熱的性質測定、3) X線散乱測定を行った。なお、比較として従来の架橋剤であるエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) を架橋剤に用いた MEO2MA エラストマーの測定も行った。取り組んだ実験の条件を以下に述べる。

力学試験 : 1.0wt% EGDMA 架橋 MEO2MA エラストマーと 1.0wt% MHPR 架橋 MEO2MA エラストマーの両方について、ダンベル型試験片の一軸引張試験とシングルエッジノッチ引張 (SENT) 試験片の破断試験を実施した。

熱的性質測定 : DSC 分析は、MHPR-MEO2MA 内の凝集体もまた、高温でいくつかの熱的性質の変化と共に破壊されることを期待して実施した。

X線散乱測定 : T-MAXS および T-WAXS は、Photon Factory (PF) のビームライン BL-6A で実施した。厚さ 0.7mm の MHPR および EGDMA 架橋 MEO2MA エラストマーを 120 秒間 X 線ビーム (波長 : 0.15 nm、ビームサイズ : $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$) に曝し、散乱パターンを PILATUS3-1M 検出器で捕捉した。

2-2 成果

MHPR と MEO2MA より調製したエラストマーと、その比較として、EGDMA を架橋剤に用いた MEO2MA とから調製したエラストマーの応力(σ)–ひずみ(ϵ) 曲線を得た。両エラストマーにおいて、架橋剤の量は、モノマー量に対して、どちらも 1.0wt% としている。従来のエラストマーのゴム弾性においては、エラストマーを構成する高分子鎖の微視的変形をエラストマーとしての巨視的変形に比例するというアフィン変形の仮定で説明できる。このようなエラストマーの一軸伸張の場合、伸張前の長さ L_0 と伸張後の長さ L から、伸張比 λ は L/L_0 となり、ひずみ ϵ は、 $(L-L_0)/L_0$ によって得られる。応力–ひずみ曲線の初期比例部分の勾配から得られるヤング率 $E(=\sigma/\epsilon)$ に関しては、両エラストマーでほぼ同じ 0.27 MPa である。一軸伸張における応力 σ とひずみ ϵ の関係は、エラストマーを構成する鎖がガウス鎖とすると、以下の式で表すことができる。

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left((1+\epsilon) - \frac{1}{(1+\epsilon)^2} \right) \quad (*)$$

ここで、 ρ は材料密度、 R は理想気体定数、 T は温度、 M_c は架橋点間の平均分子量である。ポアソン比 $\nu=0.5$ と仮定すると、ヤング率 $E=2S(1+\nu)=3S$ であり、応力-ひずみ曲線より得られたヤング率 $E=0.27\text{MPa}$ とほぼ一致することから、EGDMAを架橋剤に用いたエラストマーの応力-ひずみ挙動はガウス理論に従うエラストマー網目であることがわかる。一方、PR架橋剤を用いたエラストマーは、全く異なる挙動を示し、ガウス理論は、もはや適用できず、異なる架橋ネットワーク構造であることを示唆している。また、EGDMAを架橋剤に用いた系は、破断時の歪みは75% ($\pm 15\%$) であるのに対し、PR架橋剤を用いた系は620%となり、架橋剤をPRにすることで極めて伸張性が向上する。

力学試験からは、従来の架橋剤を用いた系に比べて、PR架橋剤を利用したエラストマーの伸張性、破断エネルギーなどが向上し、高靱性化することが分かった。

このメカニズムを調べるために、熱的性質とX線散乱による分子レベルの挙動を観測したところ、エラストマーの伸張に伴って、PR架橋剤も伸張することが分かった(図1)。つまり、ポリロタキサンによる環動効果がエラストマーの高靱性化に寄与していることが示唆された。



図1 エラストマー伸張に伴うPR架橋剤の分子構造の変化を示した概念図

2-3 新たな課題など

現在架橋剤として用いているポリロタキサンを包接するシクロデキストリンの割合は30%であるが、この包接率が環動性の幅に影響を与えると思われる。より大きな環動性を示すためには、包接率を下げるのが望ましいと考えられる。今後の課題として、包接率のより小さなポリロタキサンを用いることに取り組む。

3. アウトリーチ活動報告

該当なし。