

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05511

研究課題名(和文) ジスルフィド結合を有する刺激応答性自己修復熱可塑性エラストマーの開発

研究課題名(英文) Development of self-healing thermoelastic polymers having disulfide bonds

研究代表者

寺境 光俊 (Mitsutoshi, Jikei)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70251618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：自己修復材料は生体のもつ修復能力を人工合成材料に付与する試みであり、製品の寿命、安定性、信頼性向上が期待できる新しい材料である。本研究ではゴム弾性を示し良好な成形加工性を有する熱可塑性エラストマーに修復機能を付与するジスルフィド結合を導入して刺激応答性自己修復熱可塑性エラストマーを合成し、その機能を評価した。合成試料を意図的に破断した後密着させてから紫外光を照射すると密着部分が修復し、破断伸びが90%以上回復した。修復はジスルフィド結合の動的組み替えとラジカル発生による架橋反応により達成された。本研究は熱可塑性エラストマーに自己修復性を付与する新しい方法論として波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：Self-healing is one of the most attractive functions of living bodies and endowing industrial materials with a self-healing function increases their durability, safety, and reliability. In this study, hard-soft multiblock copolymers containing disulfide bonds were synthesized as novel thermoplastic elastomers having self-healing ability. The healing ability of the polymer films were evaluated by tensile tests and microscopic observations. Over 90% of the elongation at break of damaged samples was recovered by UV irradiation at the damaged cite. The healing ability was strongly dependent on the disulfide content in the multiblock copolymers. Both disulfide exchange and crosslinking reactions occurred during the healing process. This study gives a new concept to design the self-healing thermoplastic elastomers.

研究分野：高分子化学

キーワード：自己修復性材料 熱可塑性エラストマー ジスルフィド結合 マルチブロック共重合体

1. 研究開始当初の背景

熱可塑性エラストマーは近年のリサイクル性への要求や低炭素社会を推進するため、あらためて注目されている材料である。ソフトセグメントとハードセグメントがマイクロ相分離構造をもつことが特徴で、ポリスチレン系などのトリブロック共重合体型とポリウレタン系などのマルチブロック共重合体型がある。自動車用部品や日用品など幅広い分野で柔らかい触感を示す樹脂として利用されている。

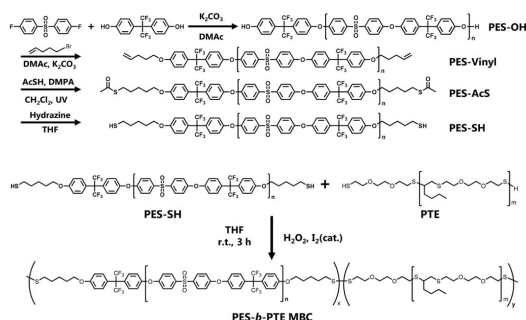
自己修復性高分子は自然界の自己修復能力を人工合成材料にも付与する新しい機能材料である。特に、おだやかな加熱や光などの外部刺激により修復する材料は室温付近で安定であり、かつ、繰り返し修復により長期間使用可能な実用的材料として大きな可能性を秘めている。

2. 研究の目的

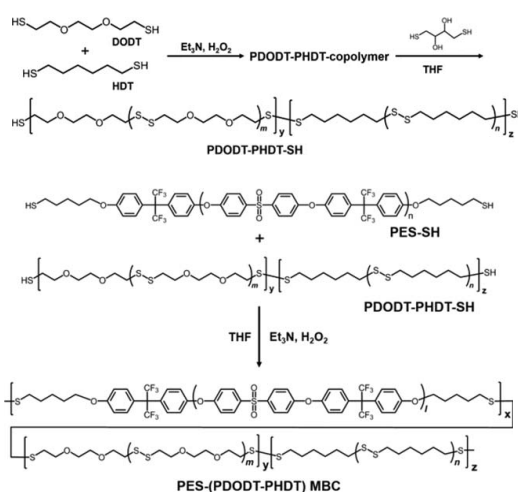
セグメントマルチブロック共重合体型熱可塑性エラストマーのソフトセグメントに動的共有結合であるジスルフィド結合を導入して刺激応答性自己修復熱可塑性エラストマーを合成することが目的である。これを達成するため、①末端にチオール基をもつソフトセグメント、ハードセグメントの合成、②これら混合物の酸化によるジスルフィド結合を有するマルチブロック共重合体を合成、③熱可塑性エラストマーとしての特性評価、④自己修復性評価を計画する。特にソフトセグメントの分子構造・組成と自己修復性の関連性について検討する。

3. 研究の方法

両末端をチオール化したソフトセグメントとハードセグメントの酸化カップリングによりジスルフィド結合をもつポリスルホン-ポリチオエーテルマルチブロック共重合体を合成した。



ジチオールの酸化によりジスルフィド結合を多量に含むチオール末端ソフトセグメントを合成し、チオール末端ポリスルホンオリゴマーとの酸化カップリングによりポリスルホン-ポリジスルフィドマルチブロック共重合体を合成した。



生成重合体の構造、分子量は NMR 測定、GPC 測定により行った。薄膜の表面特性は AFM 測定にて、熱特性は DSC, TGA 測定により評価した。短冊状試験片をキャスト法により作成し、引張り試験により力学特性を評価した。同じ形状の試験片の中央で破断し、破断部位に紫外光 (365 nm) を照射することで修復を試み、破断伸びの回復率から修復特性を評価した。

4. 研究成果

ポリスルホン-ポリチオエーテルマルチブロック共重合体

共重合体の組成は ¹H NMR 測定により評価し、組成比とほぼ同じ共重合体 が得られていることを確認した。共重合体の GPC 測定では共重合前のオリゴマーより明らかにピークが

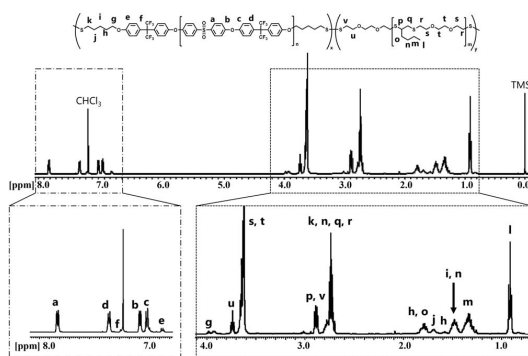


Fig. 1 ¹H NMR spectrum of poly(ether sulfone)-poly(alkylthioether) multiblock copolymer.

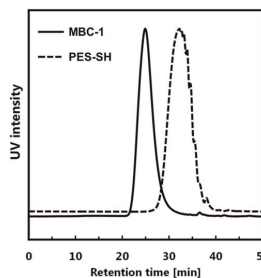


Fig. 2 GPC curves of thiol-terminated poly(ether sulfone) oligomer and poly(ether sulfone)-poly(alkylthioether) multiblock copolymer.

高分子量側にシフトしており、単峰性であることが確認された。ポリスチレン換算重量平均分子量は11万～19万であり、高分子量の共重合体の生成が確認された。

生成重合体のマイクロ相分離について、AFM測定とDSC測定により評価した。AFM測定における位相像では明暗のコントラストが得られており、柔らかい部分（明るい部分：ソフトセグメント）と硬い部分（暗い部分：ハードセグメント）が相分離していることを確認した。DSC測定ではソフトセグメント単独のガラス転移温度に近い -54°C に共重合体のガラス転移温度が観察され、相分離構造の形成が示唆された。

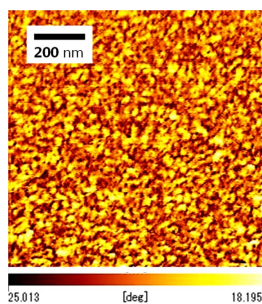


Fig. 3 AFM phase image of poly(ether sulfone)-poly(alkylthioether) multiblock copolymer.

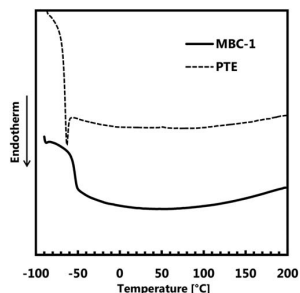


Fig. 4 DSC curves of thiol-terminated soft segment and poly(ether sulfone)-poly(alkylthioether) multiblock copolymer.

生成重合体の薄膜を作成し、引張り試験により力学特性を評価したところ、ハードソフトマルチブロック共重合体に典型的な大きな伸びを示した。サンプルを中央で破断・密着させ、紫外光(365 nm, 849 mW/cm²)を1時間照射したところ破断伸びがわずかに回復した。

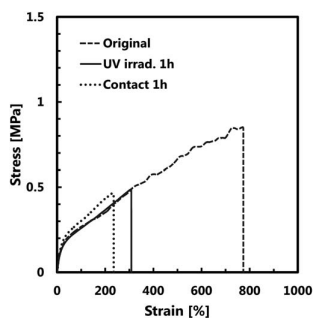


Fig. 5 Stress-strain curves of poly(ether sulfone)-poly(alkylthioether) multiblock copolymer.

照射時間を変えて修復挙動について検討した。5時間照射すると破断伸びが93%回復した。一方、試験片自体が密着性を持っているため、紫外光を照射しなくても51%回復することがわかった。結果として紫外光照射により回復した修復効率は約40%と見積もられた。

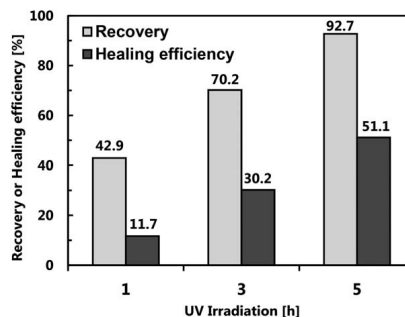


Fig. 6 Effect of UV irradiation time on recovery and healing efficiency.

修復実験において紫外光照射部が溶媒に溶けなくなることが観察された。吸収スペクトルにおいてもジスルフィド由来の吸収強度が減少していることから、この共重合体における修復は主にジスルフィド結合から発生したチルラジカルが水素を引き抜きことによる架橋反応が主な因子となっていることが示唆された。

ジスルフィド結合濃度を高くし、より低い照射エネルギーで修復可能な共重合体を合成するため、ジチオール酸化によるポリジスルフィドをソフトセグメントとしたマルチブロック共重合体を合成した。

共重合体組成は¹H NMR測定により決定し、ほぼ仕込み比と同じ組成の共重合体の生成が確認された。¹³C NMR測定ではソフトセグメントとハードセグメントに含まれるチオール末端近傍の炭素由来ピークが消失していることを確認した。

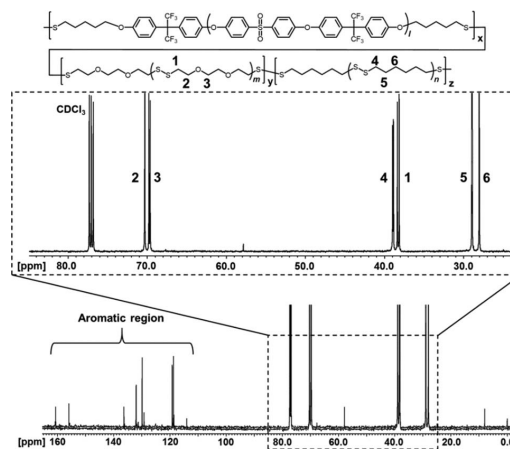


Fig. 7 ¹³C NMR spectrum of poly(ether sulfone)-poly(alkyl disulfide) multiblock copolymer.

GPC測定による重量平均分子量は約8万、対数粘度0.67 dL/gの共重合体であり、十分高分子量の共重合体が合成できたことを確

認した。AFM 測定, DSC 測定ではポリ (アルキルチオエーテル) 共重合体と同様にマイクロ相分離の確認とソフトセグメント由来のガラス転移が観察された。

短冊状試験片を作成し, 紫外光照射 (365 nm, 480mW/cm²) により修復試験を行った。膜厚の半分程度のキズをつけた試料に紫外光を照射したところ 10 分の照射でキズの深さが 88%修復され, 紫外光照射により修復が進行することが確認された。

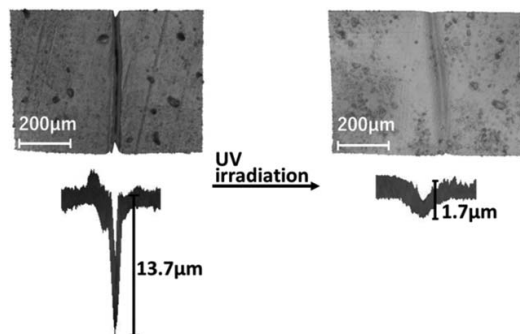


Fig. 8 Laser microscopic images of poly(ether sulfone)-poly(alkyl disulfide) multiblock copolymer.

中央で破断した試料に紫外光を照射して修復挙動について検討した。破断伸びの回復は 93%であり, 密着による修復を差し引いても 81%と高い修復効率を示した。この共重合体はジスルフィド結合を多く含んでいることが特徴である。照射時間を変えて破断試料の破断伸び回復率について検討した。

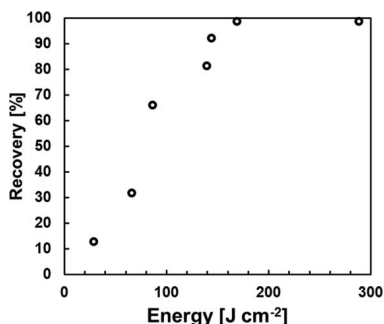


Fig. 9 Relationship between UV irradiation energy and recovery of elongation at break of poly(ether sulfone)-poly(alkyl disulfide) multiblock copolymer.

照射エネルギーが 170 J/cm² 以上で修復率は 90%以上となり, ポリ (アルキルチオエーテル) を用いたマルチブロック共重合体で修復に必要なエネルギー (15, 300 J/cm²) より治か

に小さなエネルギーで修復可能であることが確認された。また, この共重合体はジスルフィド結合が多いため修復にジスルフィド結合の動的交換が寄与していると考えられるが, 実際には照射部の不溶化も起こっているため, 架橋反応も同時に起こっていることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

①Y. Kawaguchi, K. Matsumoto, M. Jikei, Synthesis and healing properties of poly(arylene ether sulfone)-poly(alkyl disulfide) multiblock copolymers, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 56, 1358-1365 (2018) (査読付)

②T. Akiyama, A. Ushio, Y. Kawaguchi, K. Matsumoto, M. Jikei, Synthesis and healing properties of poly(arylether sulfone)-poly(alkylthioether) multiblock copolymers containing disulfide bonds, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 55, 3545-3553 (2017) (査読付)

③M. Jikei, Y. Aikawa, K. Matsumoto Synthesis and properties of poly(ether sulfone)-poly(tetrahydrofuran) multiblock copolymers, High Performance Polymers, 28, 1015-1023 (2016) (査読付)

[学会発表] (計 11 件)

①寺境 光俊, 川口 裕也, 松本 和也, ソフトセグメントにポリジスルフィド共重合体を用いた熱可塑性エラストマーの合成と自己修復特性, 第 25 回ポリイミド・芳香族系高分子会議 (東京), 2017 年 11 月 25 日

②川口 裕也, 松本 和也, 寺境 光俊, 芳香族ポリスルホンと脂肪族ポリジスルフィド共重合体の酸化カップリングによるマルチブロック共重合体の合成と自己修復特性, 2017 高分子学会東北支部発表会 (米沢), 2017 年 11 月 9 日

TABLE 1 Tensile and healing properties of PES-(PDODT-PHDT) multiblock copolymer films.

Types of Damage	Condition	Tensile Strength [MPa]	Elongation at Break [%]	Young's Modulus [MPa]	Recovery ^a [%]	Healing Efficiency ^b [%]
	Original	0.121 (± 0.016)	437 (± 32)	0.474 (± 0.060)	-	-
Notch	Notched	0.065 (± 0.004)	251 (± 14)	0.474 (± 0.058)	57.4	-
	UV irradi.	0.110 (± 0.015)	409 (± 24)	0.305 (± 0.049)	93.6	36.2
Cut	Contact	0.045 (± 0.005)	52 (± 18)	0.491 (± 0.044)	11.9	-
	UV irradi.	0.105 (± 0.010)	407 (± 4)	0.359 (± 0.020)	93.1	81.2

^a Calculated by dividing the elongation at break of "Notched", "Contact" or "UV irradi." by "Original."

^b Calculated by subtracting "Recovery" of "Contact" from "Recovery" of "UV irradi."

③寺境 光俊, Synthesis and properties of multiblock copolymers composed of rigid aromatic and flexible chains, 平成 29 年度化学系学協会東北大会 (盛岡), 2017 年 9 月 17 日 (招待講演)

④ Mitsutoshi Jikei, Synthesis and properties of multiblock copolymers containing poly(arylether sulfone) as hard segments, Japan-Taiwan Bilateral polymer Symposium (米沢), 2017 年 9 月 6 日 (招待講演)

⑤川口 裕也, 松本 和也, 寺境 光俊, 芳香族ポリスルホン-脂肪族ポリジスルフィドマルチブロック共重合体の合成と特性, 第 51 回秋田化学技術協会研究技術発表会 (秋田), 2017 年 3 月 2 日

⑥秋山 貴善, 川口 裕也, 松本 和也, 寺境 光俊, ジスルフィド結合による自己修復特性を有するポリスルホン-ポリチオエーテルマルチブロック共重合体の合成, 2016 高分子学会東北支部発表会 (米沢), 2016 年 11 月 11 日

⑦寺境 光俊, 秋山 貴善, 川口 裕也, 松本 和也, ジスルフィド結合をもつポリスルホン-ポリジスルフィドマルチブロック共重合体の合成と自己修復特性, 平成 28 年度繊維学会秋季研究発表会 (米沢), 2016 年 9 月 21 日

⑧川口 裕也, 秋山 貴善, 松本 和也, 寺境 光俊, ソフトセグメントにジスルフィド結合を導入したポリスルホン-ポリジスルフィドマルチブロック共重合体の合成と自己修復特性, 平成 28 年度繊維学会秋季研究発表会 (米沢), 2016 年 9 月 21 日

⑨Mitsutoshi Jikei, Synthesis and healing properties of poly(aryl ether)-poly(alkylthioether) multiblock copolymers containing disulfide bonds, Polycondensation 2016 (St. Petersburg, ロシア) 2016 年 9 月 15 日 (招待講演)

⑩川口 裕也, 松本 和也, 寺境 光俊, 芳香族ポリスルホン-脂肪族ポリジスルフィドマルチブロック共重合体の合成と特性, 第 65 回高分子学会年次大会 (神戸), 2016 年 5 月 26 日

⑪伊藤 嘉隆, 秋山 貴善, 松本 和也, 寺境 光俊, ジスルフィド結合を有するポリスルホン-ポリチオエーテルマルチブロック共重合体の合成と特性, 第 64 回高分子学会年次大会 (札幌), 2015 年 5 月 27 日

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①名称: マルチブロック共重合体及びその製造方法, 並びに, 自己修復性熱可塑性エラストマー

発明者: 寺境 光俊, 松本 和也, 秋山 貴善, 川口 裕也

権利者: 秋田大学

種類: 特許出願

番号: 2016-173365

出願年月日: 2016 年 9 月 6 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺境 光俊 (JIKEI, Mitsutoshi)

秋田大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 70251618

(2) 研究分担者

松本 和也 (MATSUMOTO, Kazuya)

秋田大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号: 70467025