

令和元年6月5日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17708

研究課題名(和文) 動的共有結合架橋の導入による新規多機能型モノドメイン液晶エラストマーの創製

研究課題名(英文) Creation of multi-functionalized monodomain liquid crystalline elastomers by incorporating dynamic covalent bonded cross-links

研究代表者

林 幹大 (Hayashi, Mikihiro)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70792654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：エラストマーは溶融高分子鎖が共有結合架橋で連結された三次元網目構造を有する。構成高分子鎖に液晶高分子を用いたものは液晶エラストマーと呼ばれ、外場(熱や電場など)により液晶メソゲンの配向を制御することで巨視的に伸縮するため、アクチュエータや人工筋肉への応用が期待される。本研究課題では、熱を加えるだけで架橋結合の交換が連続的に起こる「結合交換型動的共有結合性架橋」を効率的に高分子網目に導入する方法を構築し、再加工性や再利用性など従来の架橋材料では発現し得ない有用機能を有する新規ソフトマテリアルの開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共有結合架橋の不可逆な性質から、一度架橋反応を施した材料(例えば輪ゴム)の再成型・再利用は不可能である。本研究課題では、熱を加えるだけで架橋結合の交換が連続的に起こる「結合交換型動的共有結合性架橋」を施した新規高分子ソフトマテリアルを開発した。結合交換が活性化する温度以上では、再成型・再利用・傷の修復などユニークな機能を示した。これらの機能から、本材料コンセプトは環境に配慮したエコ・マテリアルの創製に有用であり、且つ資源やエネルギーの乏しい極限環境(宇宙や深海)での活躍も期待できる。

研究成果の概要(英文)：Elastomers possess 3D networks composed of covalently cross-linked molten polymers. Liquid crystalline elastomers are prepared by utilizing liquid crystalline polymers as the network components. These are expected for the application of actuators and artificial muscles owing to the spontaneous stretchability induced by the variation of mesogen orientation depending on the external stimuli, such as heat and light. In this research, we established the method to incorporate “bond-exchangeable cross-links” into the polymeric networks, which led to the creation of noble soft materials with unique functions, such as re-processability and recyclability.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：結合交換型動的共有結合 液晶エラストマー vitrimer ポリエステル 再成型 再加工 表面傷の修復 自己接着

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

液晶エラストマーは、液晶高分子鎖間を架橋することにより調製され、外場(熱や電場など)により液晶メソゲンの配向を制御することで巨視的に伸縮する。このような材料はアクチュエータや人工筋肉への応用が期待され、より大きな伸縮達成のためには液晶メソゲンのモノドメイン配向性が重要となる。液晶エラストマーの従来の調製法としては、二段階架橋法(分子鎖間を予備的にゆるく架橋した後に延伸配向を行い、その後完全架橋を行う方法)が代表的である。しかしながら、この従来型方法では、予備的な架橋結合が分子鎖の自由な運動を束縛するため、モノドメイン配向の阻害因子になってしまう。また、永久結合である共有結合架橋を伴うため、架橋後の再成形や材料破断後の再利用などは成し得なく、これは液晶エラストマーに限らずエラストマー材料全般に掛かる問題である。

このように、液晶エラストマーに関して「効率的なメソゲン配向手法」を、またエラストマー材料全般に関して、「再成型・再利用性の付与手法」を確立することは、現代・および将来の高分子ソフトマテリアル材料分野において重要である。

2. 研究の目的

- (1) 従来の架橋法で調製される液晶エラストマーは、永久結合である共有結合架橋を伴う。そのため、液晶ドメインの配向性、成形加工性、再利用性などに改善点・難点がある。本研究課題では、これらを解決するために、“結合交換型動的共有結合”により液晶高分子鎖を架橋した新規・液晶エラストマー調製法の構築を目指した。
- (2) 液晶エラストマーに限ることなく、結合交換型動的共有結合を導入した新規高分子ソフトマテリアルの調製法を確立し、機能発現・物性制御について挑戦した。

3. 研究の方法

以下には、これまで確立してきた結合交換型動的共有結合架橋を組み込んだ「液晶エラストマー」と「ポリエステルエラストマー」の調製法、および物性評価法について記す。具体的な結合交換機構としては、エステル結合とOH基間のエステル交換機構を利用している。

(1) 液晶エラストマーの課題に関して

目的の主鎖型液晶エラストマー調製法の確立と物性評価を主に行った。dimethyl p,p'-biphenylate と 1,2,6-hexanetriol、1,5-pentandiol を溶融重縮合し(図1a)、フリーOH基を含む主鎖型液晶ポリエステルを得たのち、エステル交換触媒(1,5,7-Triaza bicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBU))を混合して鎖間を熱架橋した(図1b)、フリーOH基とエステル結合間で架橋が起こり、その際新たにフリーOH基が生成するため、系中のフリーOH基の数は減少・消失しない。そのため、主鎖中のエステル結合とフリーOH基間でのエステル交換反応が高温で活性化される。物性評価は、熱特性評価として示差走査熱量測定(DSC)測定を、メソゲンの配向評価のために広角X線散乱を、力学特性評価として熱機械測定と応力緩和測定を行った。

(2) ポリエステルエラストマーに関して

まず、1,5-pentandiol、thiomalic acid (SH基を含む)、adipic acidの溶融重縮合によりSH基を多点で含むポリエステルを合成した。その後、Michael付加反応を介してSH基とacrylic acidを反応させ、PE-COOHを得た(図1c)(非晶・ガラス転移温度 << 0 °C)。1,4-butanediol diglycidyl ether(架橋剤)、zinc acetate(エステル交換触媒)PE-COOHを溶媒キャスト法により混合した。真空下、120°Cで4時間加熱し鎖間を架橋した(図1d)。エポキシ開環反応を利用した本架橋反応では、新たにOH基が生成する。そのため、主鎖中のエステル結合とフリーOH基間でのエステル交換反応が高温で活性化される。熱特性評価としてDSC測定を、力学特性評価として引っ張り試験、熱機械測定、応力緩和測定を行った。

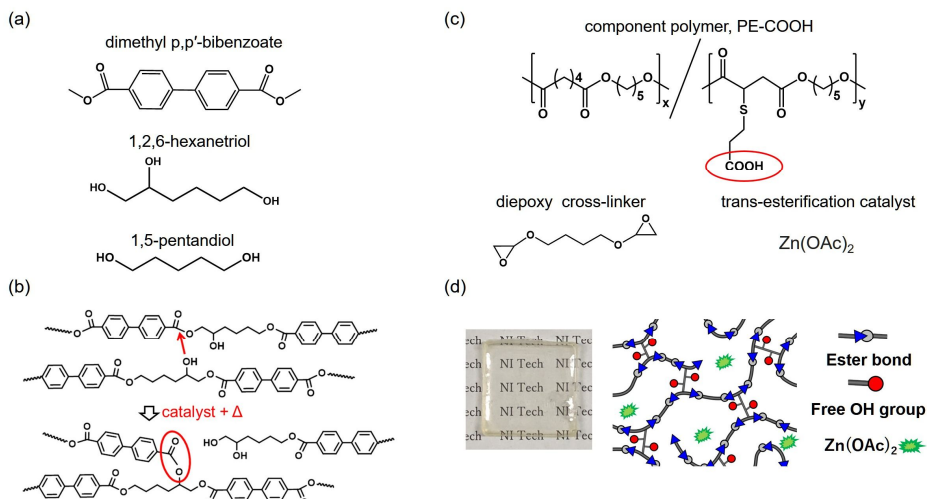


図 1. 結合交換型動的共有結合架橋を組み込んだ液晶エラストマー (a, b) とポリエステルエラストマー (c, d) の分子設計。

4. 研究成果

(1) 液晶エラストマーの課題に関して

溶融重縮合時には、1,2,6-hexanetriolの2級OH基は1級OH基と比較して反応性が低いため、フリーの2級OH基を多点で含む直鎖状主鎖型液晶ポリエステルが得られた。高効率なエステル交換触媒である1,5,7-Triaza bicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBU)を混合した後、180°Cで3時間加熱し、鎖中のエステル結合とフリーOH基間のエステル交換を介して架橋を施した。架橋後の試料の液晶液体相転移温度(T_i)は約109°Cに観察された(DSC測定)。膨潤試験によると、ゲルフラクションは約92%であった。なお、本設計では、架橋に用いたエステル交換触媒を架橋後も除去せず、系中に保持させている。以下では、エステル交換用触媒を含む架橋試料をcat-xLCと記し、触媒を含まない熱架橋試料(no-xLC)の結果も比較として示す。

まず、張力一定で150°Cから昇温すると(図2a)、cat-xLCでは166°C以上の高温で急激に伸長し始めた(この温度を軟化温度 T_{soft} とする)。また、180°Cで応力緩和試験を行うと(図2b)、約8時間後に初期応力がほぼ緩和された(一方で、no-xLCでは熱架橋が進行したためか、応力は時間とともに徐々に増大した)。これらの結果は、エステル交換触媒を内包しているcat-xLCでは、高温($>T_{soft}$)で鎖間のエステル交換が活性化され、架橋網目が緩和することを示している。実際に、200°Cのヒーター上に一定時間試料を置くと、徐々に軟化し、再成型が可能であった(図2c)。その後cat-xLCをモノドメイン化し、 $T < T_{soft}$ の温度範囲における試料の熱伸縮を調査した。図2dには、試料長(L)の昇降温に伴う変化を、初期長(L_i)で規格化して示す。調製時の熱履歴の残る1st heating以降では、 T_i 付近(~109°C)で可逆な伸縮を示した(伸縮率約40%)。この結果から、 $T < T_{soft}$ では結合交換は凍結されており、従来のLCEと同様の伸縮特性を有することが確認できた。

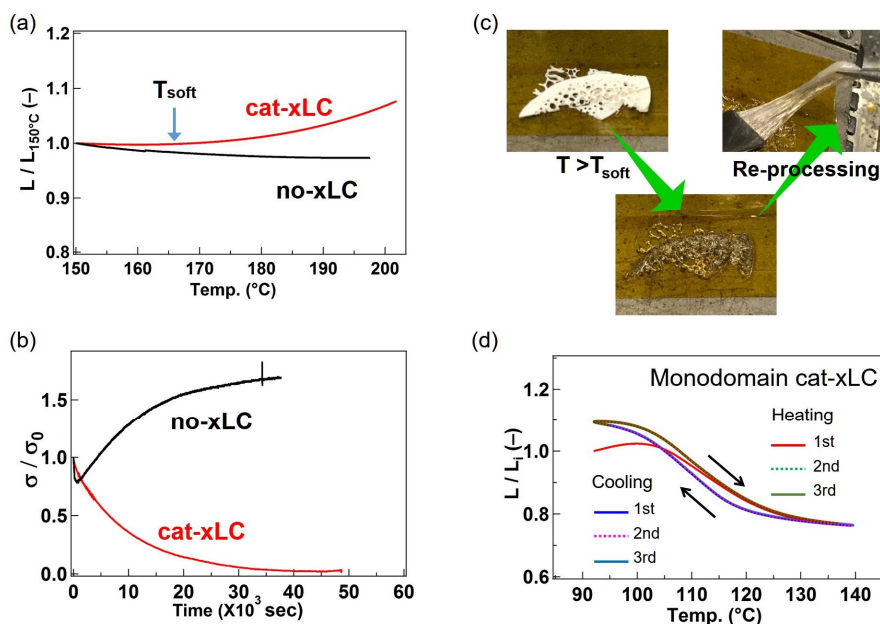


図 2. 結合交換型動的共有結合架橋を導入した液晶エラストマー (a) 試料長の温度に対する変化と(b)180°Cでの応力緩和測定結果。(c)高温での試料の軟化の様子。(d)モノドメイン配向した液晶エラストマーの軟化温度以下での熱可逆伸縮性。

(2) ポリエステルエラストマーに関して

得られた架橋試料はガラス転移温度を約-30°Cに有し、図1dに示すように室温では透明(非晶)且つ柔軟なエラストマーであった(破断伸び~100%、最大応力~2MPa)が、高温では特異的な性質を示した。図3aには、高温での軟化特性を、熱機械分析装置を用いて評価した結果を示す。そこでは、「エステル交換触媒有り・無し」で架橋したフィルム試料に対し、一定微弱張力(30mN)を印加しながら、温度上昇下での試料の線膨張率変化を調査した。図3a中、上図は100°Cの試料長で規格した試料長の温度変化を示し、下図は導出した線膨張率の温度変化を示す。一定の熱膨張率を示す「エステル交換触媒無し」試料に対し、「エステル交換触媒有り」試料は約150°Cで熱膨張率の急激な変化が観られる。また、「エステル交換触媒有り」試料に対して応力緩和測定を行うと、室温ではほとんど応力が緩和しないものの、150°C以上ではほぼ完全な応力緩和を示した(図3b)。また、高温ほど応力緩和速度が早まっており、温度により結合交換が促進されることがわかる。対照実験の結果から、上記に示した高温での急激な軟化・応力緩和は、高温でエステル結合とフリー水酸基間の結合交換が活性化されたためである、と結論付けられる。本試料は、高温での架橋結合交換に因み、再成型性・表面傷の修復性・自己接着性・リサイクル性など、従来の共有結合架橋材料では発現し得ない有用機能を有する(図3c)。また、現在は、架橋密度や分子運動性の観点から、より詳細な結合交換特性の制御に挑戦している。

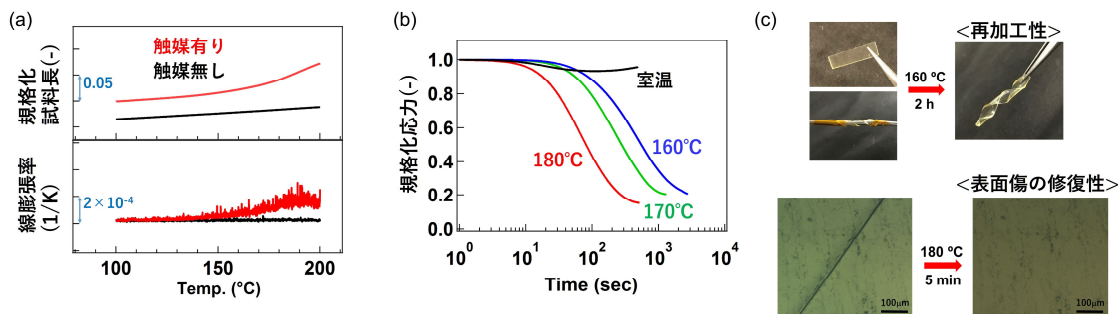


図 3. 結合交換型動的共有結合架橋を導入したポリエステルエラストマーの(a) 試料長の温度に対する変化と(b)様々な温度での応力緩和測定結果。(c) 結合交換特性を活かした再加工性と表面傷の修復性発現の様子。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Mikihiro Hayashi, Ryoto Yano, Akinori Takasu, “Synthesis of amorphous low T_g polyesters with multiple COOH side groups and their utilization for elastomeric vitrimers based on post-polymerization cross-linking”, *Polymer Chemistry*, 査読有り, 10(16), 2047-2056, 2019.

〔学会発表〕(計 13 件)

Mikihiro Hayashi, Ryoto Yano, Akinori Takasu, Adhesive-free adhesion of cross-linked soft polyester films by utilizing bond-exchangeable dynamic cross-links, 2018 年、IPC2018

Ryoto Yano, Mikihiro Hayashi, Akinori Takasu, Physical property investigation of polyester soft films Containing trans-esterification type dynamic cross-links, 2018 年、IPC2018

林幹大、矢野 稜人、高須 昭則、結合交換型動的共有結合架橋を施したソフトポリエステルフィルム調製の調製とその緩和特性、2018 年、第 66 回レオロジー討論会

矢野稜人、林幹大、高須昭則、エステル交換型動的架橋を組み込んだポリエステルソフトフィルムの調製と物性評価、2018 年、第 67 回高分子討論会

Mikihiro Hayashi, Junpei Kuribayashi, Masatoshi Tokita, Re-ordering for disordered structure of an amorphous - b - main-chain liquid crystal - b - amorphous copolymer into ordered lamellar structure by adding homo liquid crystalline chains, 2018 年、256th ACS National Meeting & Exposition

矢野稜人、林幹大、高須昭則、多点フリー OH 基を含む線状ポリエステルの分子間エステル交換反応を介したゲル化機構の調査、2018 年、第 67 回高分子学会年次大会

林幹大、種々の架橋様式を駆使した機能性ソフトマテリアルの設計 (招待講演)、2018 年、第 67 回高分子学会年次大会

林幹大、高須昭則、戸木田雅利、結合交換型動的架橋により調製される主鎖型液晶エラストマーの力学特性、2017 年、第 65 回レオロジー討論会

矢野稜人、林幹大、高須昭則、結合交換型動的架橋を有する熱可塑性ポリエステルエラストマーの調製、2017 年、第 66 回高分子討論会

林幹大、高須昭則、戸木田雅利、結合交換型動的架橋により調製される主鎖型液晶エラストマーの架橋密度と力学物性の相関、2017 年、第 66 回高分子討論会

林幹大、主鎖型液晶鎖を含むトリブロック共重合体を基盤としたラメラ構造体での液晶鎖の特質 (依頼講演)、2017 年、第 161 回東海高分子研究会講演会 (夏期合宿)

Mikihiro Hayashi, Masatoshi Tokita, Preparation of re-processable main-chain liquid crystalline elastomers utilizing dynamic covalent bonded cross-links, 2017 年、IUMRS-ICAM

林幹大、戸木田雅利、動的共有結合架橋を導入した再成型可能な主鎖型液晶エラストマーの調製、第 66 回高分子学会年次大会、2017 年

〔図書〕(計 1 件)

林 幹大、(株)加工技術研究会、2019 年 3 月号、pp88-91.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：自己接着性、再成型性、傷修復性を示すソフトな架橋ポリエステル樹脂・フィルム及びその製造方法

発明者：林 幹大、矢野稜人、高須昭則

権利者：同上

種類：特許
番号：特願 2019-036761
出願年：2019
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：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

研究室 HP:

<http://takasu-lab.web.nitech.ac.jp/>

研究者個人ページ:

http://researcher.nitech.ac.jp/html/100000627_ja.html

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）:

(2)研究協力者

研究協力者氏名：矢野稜人

ローマ字氏名：Ryoto Yano

研究協力者氏名：戸木田雅利

ローマ字氏名：Tokita Masatoshi

研究協力者氏名：高須昭則

ローマ字氏名：Takasu Akinori

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。