

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656082

研究課題名（和文） 結晶と界面の分子構造制御によるソフトアクティブ複合材料の創成

研究課題名（英文） Development of soft active composites by control of crystalline structure and interfacial molecular morphology

研究代表者

北條 正樹 (HOJO MASAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70252492

研究成果の概要（和文）：

ソフトアクティブマテリアルを繊維と複合化するソフトアクティブ複合材料の創成のため、変形機能の物理的基礎をマルチフィジックスの立場から検討した。具体的には、ポリウレタン系形状記憶ポリマーの機能の特徴づけるガラス転移過程について分子シミュレーションにより検討するとともに、形状記憶ポリマーの機能劣化と内部の構造変化との関連を、蛍光分光法により明らかとした。自由体積変化や分子運動性変化から機能特性の制御を議論することが有効であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

The present study investigated the physical basis of the deformation function in order to produce the soft active composites composed of the soft active materials with fibers. The glass transition characterizing the function of shape memory polymer of polyurethane series was first simulated using molecular simulations, while the relationship between the functional degradation of shape memory polymer to its internal morphological change was clarified using fluorescence spectroscopy. The discussion of the functionality based on the change of free volume and molecular mobility was found to be effective.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，機械材料・材料力学

キーワード：ソフトアクティブマテリアル， 複合材料， 分子力学， ガラス転移過程

## 1. 研究開始当初の背景

金属に代表される伝統的な硬い材料（ハードマテリアル）においては、材料の力学的機能（強度・弾性率）のみを主に用いていたが、高分子に代表されるソフトマテリアルでは強度・弾性率に加え高分子特有の機能性を生かすことが可能である。ガラス転移温度  $T_g$  を境に温度によって相変化が起こる熱励起、または、特定周波数の光により光化学反応が起こり、高分子骨格構造が変化する光励起に

より、形状固定性・形状回復性が現れる形状記憶樹脂 (Shape Memory Polymers, SMP) は、ソフトアクティブマテリアル (Soft Active Materials, SAM) として今後期待されている樹脂の代表である。従来材料について、形状記憶に関しては、Ni-Ti 形状記憶合金では回復ひずみが 8% 程度に留まり、その機能に限界があるとともに、比重が 6.5 と高い。一方、ソフトアクティブマテリアルは大きな変形能を持つことが多く、形状記憶樹脂として代

表的なポリウレタンでは 100%以上の変形および回復能力を持つとともに、比重が1に近く、成形性も優れ、かつ低コストであるなど、幅広い用途での発展が期待されている。しかし、その強度および回復応力が数十 MPa と金属系形状記憶材料や一般の構造材料の数百 MPa と比べはるかに低いことが大きな障害である。上述のソフトアクティブマテリアルの優れた機能特性を生かす方法として、高強度・高弾性率繊維等と組み合わせて複合材料とすることが考えられる。複合材料創成のための材料設計にはマルチフィジックスの立場からの検討が必要であるが、この分野の研究は緒についたばかりであり、かつ、現象論的なアプローチがなされているに過ぎない。

ソフトアクティブマテリアルの概念は非常に幅広くかつ学術的に最先端の領域である。前述の熱励起および光励起形状記憶樹脂のみならず、熱励起により分子構造の切断と修復を可能とする樹脂、熱および光励起液晶エラストマーなど、多様な機能性を有している。さらに、単に変形とその機能が大きいだけでなく、自己修復機能を持たせることができるため、夢のスマート材料につながる可能性が高い。熱可塑性樹脂の熔融による手法や治癒材料を用いた手法など、自己修復には様々な手法があるが、最近の文献では、形状記憶援用型自己治癒材料 (Shape Memory Assisted Self-Healing, SMASH) という概念が提案されている。これは、単一の材料システム内に形状記憶性と自己治癒性を持たせたものであり、耐腐食保護膜等への適用が期待されている。材料内に発生したき裂に対して、まず樹脂の形状回復を活用して閉口し、治癒用樹脂を融点以上に加熱することでき裂面を修復するものである。形状記憶樹脂は100%以上の大きな変形特性を有しき裂先端の特異応力場近くでも形状回復力の発現が可能と考えられるため、実際の構造材料の破壊で重要なき裂による損傷過程に対する自己修復性付与が期待される。

このような形状記憶樹脂の機能発現機構の把握のためには、分子論的考察も重要となる。形状記憶樹脂は、柔軟なソフトセグメントと剛直分子や結晶領域からなるハードセグメントの領域に分けられ、ソフトセグメントの領域が  $T_g$  を境にその運動性を変化させることが形状記憶のスイッチとなる。この樹脂に繊維を複合化した場合、界面での分子運動性変化が機能性に变化をもたらすと考えられるが、このような研究例は見られない。

本研究ではソフトアクティブ複合材料の創成のため、その機能性制御に重要な形状回復機構に関する物理的基礎を構築することを目的とした。特に、熱力学的環境下における形状回復の発現量の変化や、繊維と複合化した場合の機能性変化に着目して検討した。

## 2. 研究の目的

本研究では、熱や光により励起され大きな変形を示すソフトアクティブマテリアルを繊維等のファイラーと複合化するソフトアクティブ複合材料の創成を目指し、変形の原理であるガラス転移とその空間的な分布構造を分子レベルで把握することにより、変形機能の物理的基礎をマルチフィジックスの立場から検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 解析方法

形状記憶樹脂が繊維などのファイラーと複合化した場合の機能発現機構の把握のため、解析による分子論的考察を行った。

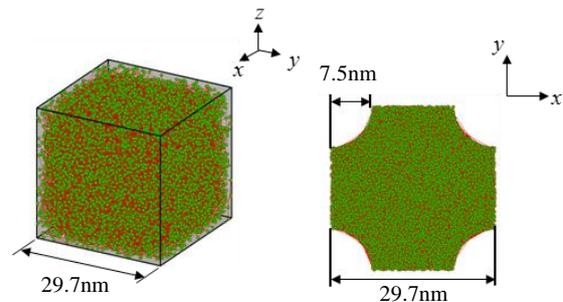
解析モデルでは、直鎖高分子として低密度ポリエチレンを想定し、1粒子50個のモノマーからなるものとして、ビーズ-スプリングモデルを用いて粗視化した。基本セルは、図1(a)のように一辺が29.7nmの立方体とし、3方向すべてに対し周期境界条件を適用した。このセル内に分子鎖をランダムに配置した。ファイラーおよびボイドを含むモデルでは、図1(b)のように基本セルの四隅に粒子が侵入しない空白領域として配置した。粒子間に働くポテンシャルは、下に示す分子鎖内の結合ポテンシャルと粒子間の分子間力ポテンシャル(レナード・ジョーンズ型)を設定した。

$$\Phi_{BS}(r) = \sum \left\{ k_r (r - r_0)^2 \right\} \quad (1)$$

$$\Phi_{LJ}(\vec{r}) = \sum 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{\vec{r}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\vec{r}} \right)^6 \right\} \quad (2)$$

ここで、 $k_r$ 、 $r_0$  は共有結合をバネと見た場合の弾性率、自然長を表し、係数 $\epsilon$ は分子間力ポテンシャル極小の大きさ、 $\sigma$ は粒子の直径を表す。また、ファイラー境界にも式(2)と同型のポテンシャルを設定した。

作成した各モデルは10000 fsの初期緩和を行い、得られた安定構造を用いて、 $z$ 軸方向に一定ひずみ増分で引張シミュレーションを行った。引張は100 fs、5.1%のひずみと



(a) Base cubic model. (b) Top view of filler model.

図1 分子シミュレーションモデル

なるまで行い、その後、一定ひずみのまま 2000 fs の間、緩和させた。時間ステップは 0.1fs /step、温度は速度スケージング法により定温に制御した。得られたポテンシャルから全エネルギーの変化を求め、その緩和曲線から緩和時間を求めた。

## (2) 実験方法

本研究ではポリウレタン系形状記憶フィルムを対象に、その内部構造変化と機能性の関係について検討した。一般に、形状記憶樹脂の内部構造は、ハードセグメントとソフトセグメントからなると考えられている。ハードセグメントは熱力学サイクルのもとで固定相として作用し、結晶やガラス領域、鎖の絡み合い、化学的架橋等が挙げられる。一方ソフトセグメントは可逆変形相として作用し、外部からの熱エネルギーによってアクティブに運動する。これらの内部構造は変形によって変化する。特に、フィルム状に加工するために製造工程において延伸処理されている場合、延伸・配向された分子鎖は、アニーリング処理によってアモルファス構造へと変化するという内部構造変化が生じる。これにより材料内の残留ひずみの制御が可能となる。あるいは、ガラス転移点以上の温度での加熱は結晶化度の変化をもたらす可能性がある。これらはハードセグメント・ソフトセグメントの分率変化につながり、機能特性へ影響すると考えられる。そこで、アニーリング処理や形状回復をもたらす熱力学サイクルの与え方の条件によって機能特性に及ぼす影響を評価した。

具体的には、厚さ約 50 $\mu\text{m}$  の形状記憶樹脂フィルム（一方向に延伸されたフィルム）を対象とした。材料は熱可塑性ポリウレタン（SMP テクノロジーズ MM5520）であり、ガラス転移温度は 55 $^{\circ}\text{C}$  である。このフィルムにアニーリング処理および熱サイクル負荷を与えた。湯浴によりフィルムを加熱することで、アニーリング処理を実施した。また、熱サイクル負荷を与えるため、加熱槽付きの引張試験機を用い、フィルムの形状変化についてデジタルマイクロスコブを用いて記録した。熱サイクル負荷については、60 $^{\circ}\text{C}$  の一例をここで説明する。（実際にはいくつかの温度で実験を実施した。）引張試験装置にフィルムを固定した後、ヒーターで 60 $^{\circ}\text{C}$  に加熱する。高温の状態です定のひずみを負荷し、その後、室温まで 10 min で冷却する。最後に、フィルムを 60 $^{\circ}\text{C}$  の熱浴に所定の時間入れて、形状回復させた。熱サイクル負荷中の最初のひずみ負荷時の温度と形状回復温度は同じとした。また、熱サイクル前のアニーリング温度も同一とした。アニーリング時間や形状回復時間を変化させて、それらの条件と形状回復率との関係について調べた。

また、熱サイクル負荷の回数を変化させた形状記憶樹脂に対して、形状回復率と内部構造変化の関係について調べた。フィルムの内部構造変化を調べるために蛍光分光法を用いた。ここで用いた蛍光分光法は蛍光剤の浸透量から内部構造変化を検出するものであり、簡便かつ迅速に計測可能で、高感度に検出することができる。

例えば、図 2 に蛍光剤として kayalight（日本化薬）を用いた例を示す。蛍光剤を溶かしたエタノール希薄溶液中に 10 分間フィルムを入れ、蛍光剤をフィルム中に含浸させた。含浸時の溶液温度を 45 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 、65 $^{\circ}\text{C}$  と変化させて蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルの測定には、SPEX Fluorolog-3（堀場製作所）を用い、室温で測定した。

一般に高分子は異なる温度で異なる自由体積を有しており、高温になると自由体積が増加する。特にガラス転移を境に自由体積の増加量が大きくなることが知られている。図 2 を見ると、ガラス転移温度 55 $^{\circ}\text{C}$  を境にして上述の自由体積変化に対応する形で蛍光ピーク強度が高くなっている（強度値は相対的な比のみが重要であることに注意）。つまり、大きな自由体積になるほど、蛍光剤の浸透量が大きくなることが測定結果に現れていると考えられる。したがって、蛍光分光法はガラス転移近傍の高分子の内部構造変化に敏感な方法であると考えられる。特に、自由体積変化は分子鎖の運動性と密接な関係にあると言われるため、このような材料の機能特性を議論する上で有用である。この手法を活用して、異なるサイクル数の熱サイクル負荷を与えたサンプルに対して、内部構造変化の指標として蛍光ピーク強度を計測した。

## 4. 研究成果

### (1) 解析結果と考察

基本モデル、フィラー、ポイドモデルについてシミュレーションを行い、得られた結果を図 3 に示した。緩和時間は低温ほど長い傾向を示している。全ての温度域に渡り、フィ

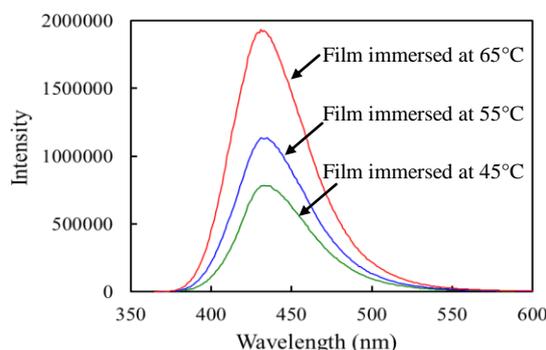


図 2 異なる蛍光剤含浸温度に対する形状記憶フィルムの蛍光スペクトル

ラーでは緩和時間が長く、ポイドでは短くなっていることがわかる。これは、フィラー界面ではフィラーにより粒子が拘束され、緩和が遅くなったためであると考えられる。また、ポイド表面では、粒子が拡散しやすいため、緩和は早くなったと考えられる。さらに、図3の高温側と低温側を比較すると、フィラーやポイドの影響は温度変化に対し増減していることが見受けられる。これについて、フィラー界面での拘束は、分子間力の拘束と同様に、高温ほど影響が小さくなるので、フィラーの効果は高温ほど小さくなっていると考えられ、グラフが高温ほど基本モデル(図中のA)に近づいている。ポイドについては、粒子の熱運動による拡散は、高温ほど強いため、ポイドの効果は高温ほど強く表れていることが分かった。

また、これらの結果では、明確なガラス転移点は見られなかったものの、フィラーやポイドによる緩和時間の変化の傾向から、ガラス転移点についてもある程度推測することができる。ガラス転移を緩和時間で見た場合、ゴム状態では緩和が早く、ガラス状態では緩和が遅くなり、この二つの状態の遷移過程をガラス転移過程とみることができる。そのため、ある温度で基準と比べ、緩和時間が長いということは、それだけガラス状態に近いということを示しており、ガラス転移点が上昇することを示す。同様に、緩和時間が短くなっていれば、ガラス転移点が下がることを示す。以上のことから、フィラーによりガラス転移点は上昇、ポイドによって降下することが予想される。

これらにより、フィラーによる複合化が機能特性に与える影響について分子論的な解釈を与えることができた。ただし、以上の解析によって得られた緩和時間のオーダーは、分子シミュレーションゆえに現実の緩和のオーダーと大きく異なっていることに注意されたい。実際には、より現実に近いオーダ

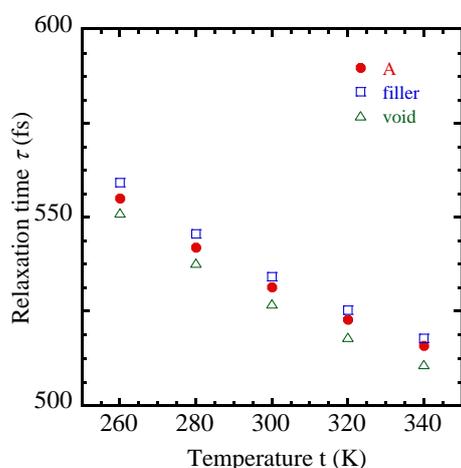


図3 緩和時間に対するフィラーとポイドの効果

ーでの緩和が見られるよう、さらに時間スケールの拡大が可能なモデルを検討するとともに、より適切なパラメータを模索していく必要がある。

## (2) 実験結果と考察

異なる三種類の温度 60° C, 65° C, 70° C でそれぞれアニーリングを実施した。アニーリング時間を変化させて、フィルムの寸法変化を記録した。すべての温度に対して3サンプルずつ準備して計測を行った。アニーリング処理のみを行った場合、寸法変化はアニーリング時間とともに増加した。これは製造時の延伸処理による残留ひずみの回復によるものである。ある一定時間経過後、寸法変化は安定した。寸法変化が安定するまでに要する時間は60°Cの場合に約250秒であったのに対し、70° Cでは約150秒であった。

次に、異なる時間のアニーリングの後、形状記憶の熱サイクルを行い、フィルムの形状回復率を計算した。約20(±6)%の伸びをフィルムに与え、形状回復のための加熱時間を10秒間とした。60° C, 65° Cにおいては、アニーリング時間を長くすると、アニーリングによる寸法変化を除いた実質的な形状回復率は増加した。70° Cにおいてアニーリング時間を長くすると、アニーリングによる寸法変化を除いた実質的な形状回復率は低下していた。ガラス転移温度以上の温度であるため、アニーリングによって結晶化度が増加し、それがハードセグメントとして働いたためにソフトセグメントの運動性の低下につながったことも一因として考えられる。

ただし、全体としては、アニーリングによる寸法変化と形状回復による寸法変化は同じメカニズムによるものと言える。そのことを確認するため、アニーリング温度を65°Cとし、アニーリング時間を0秒、10秒、20秒、30秒とした試験片1~4を準備し、形状回復時間をそれぞれ30秒、20秒、10秒、0秒とすることで、温度65°Cで保持する時間を30秒で統一して比較した。その結果、図4に示すように、4つの試験片で寸法変化率はほぼ同一の値を示した。(順に43.1%, 41.4%, 42.9%, 42.7%)。このことから、アニーリング処理と形状回復過程は同一のものであり、アニーリング時間を調節して残留ひずみを制御することで、形状回復率を制御することも可能であることが分かる。

次に、熱力学的負荷サイクルを与えたフィルムに対し、蛍光分光法によりその内部構造の変化について調べた(サイクルは約15%の伸び:回復率測定時は局所的測定のため10.3%~15.9%でばらついていた)。ここでは、フィルムへの蛍光剤浸透量の深さ分布を調べることで、その違いを検出した。この目的のため、共焦点レーザーマイクロスコープ

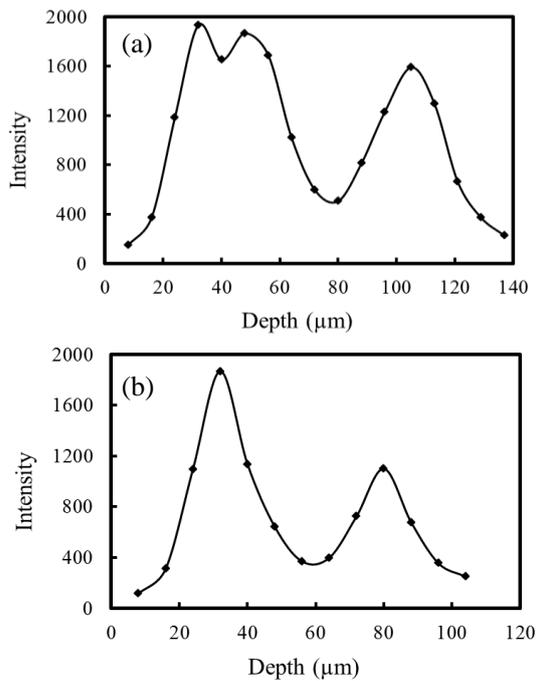


図4 熱力学的負荷サイクルを変更した場合の蛍光強度の深さ分布 (a) 1 サイクル後, (b) 10 サイクル後 (深さの原点は任意に決めた値, 強度値は相対的な強度を表す)

UV1000-D を利用して, 任意の焦点位置での蛍光スペクトルを測定し, ピーク強度を求めた. 蛍光剤には, p-methyl-red (0.008wt%エタノール溶液) を用い, そのエタノール溶液中にフィルムを含浸させた. 波長 410nm レーザにより蛍光を励起した.

1 サイクルと 10 サイクルの場合の結果を図 4 に示す. 2 つのピークの間隔はフィルム厚さ (約 50  $\mu\text{m}$ ) に対応しているので, ピーク位置の強度は, 表面に残留した蛍光剤によるものと判断できる. ポリマー内部に向かうにしたがって浸透量は小さくなるため, 強度は低くなっている. つまり, 2 つのピークの谷の部分に蛍光剤の浸透のしやすさの指標となる. 蛍光強度深さ分布の谷における蛍光強度は, 1 サイクルの場合, 506, 5 サイクルの場合, 310, 10 サイクルの場合, 369 であった. つまり, 熱力学的負荷サイクルに伴って劣化し, 5 サイクルの場合と 10 サイクルの場合で逆転したのはサンプルによるばらつきの影響と考えられるが更なる検討が必要である. 蛍光強度を測定した試験片の形状回復率と上記の谷部の蛍光強度の相関を調べたところ, 正の相関がみられた. 蛍光剤の浸透量の変化はポリマー内部の自由体積変化を反映していると考えられるので, このような内部構造変化が形状回復率という機能特性に密接に関係していることが示唆された.

このような機能劣化をもたらす要因となる熱力学的負荷サイクルに伴う内部構造変

化はガラス転移温度の変化とも関係している. 追加試験として熱力学的負荷サイクル数を変化させた試験片による DSC 試験を実施したところ, 負荷サイクル数の増加に伴ってガラス転移温度が上昇しており, 分子運動性に関わる自由体積が減少する, という蛍光分光法による推定結果と整合する. この要因によりソフトセグメントの運動性が阻害され, 形状回復率の低下につながっていると考えられる.

本実験では定性的な傾向はつかむことができたが, 定量的にはまだ十分ではない. サンプル数を増やしてより系統的に調べることが今後の課題となる.

### (3) まとめ

本研究では, ソフトアクティブマテリアルを繊維と複合化するソフトアクティブ複合材料の創成のため, 変形機能の物理的基礎をマルチフィジックスの立場から検討した.

ポリウレタン系形状記憶ポリマーの機能特徴づけるガラス転移過程について, フィラーによる複合化および密度の不均一性をもたらす影響を分子シミュレーションにより検討し, 緩和時間に明確な温度依存性を再現することができた.

分子シミュレーションにより, フィラーを含む場合, フィラーと分子の相互作用により, フィラー近傍の分子が密となることで分子間力の影響が強まり, 緩和時間は長くなった. この傾向は, 分子運動が活発ではない, 低温において顕著に現れていた. 一方, ボイドを含む場合, ボイド表面付近で分子間力の影響が弱まり, 緩和時間が短くなった. この傾向は, 分子運動の活発な高温において早く拡散することから, 高温ほど顕著であった. これらにより, ガラス転移過程がフィラーの付加によって高温側に, ボイドを含む場合は低温側に移動することが示唆された.

一方, 実験的にポリマー内部の構造変化と機能特性との関連について検討した. 形状記憶ポリマーフィルムを対象とし, ガラス転移温度以上でのアニーリングによる寸法変化効果と, 熱力学的負荷サイクルによる形状回復効果について詳細に検討した. その結果, 寸法変化をもたらす両者の要因は本質的に同一のメカニズムであることが実験的に確認され, 負荷量と温度履歴の制御によって内部ひずみが制御できる可能性が示唆された.

また, 形状記憶ポリマーフィルムの熱力学的変形挙動を内部の構造変化と関連させるために, 蛍光剤を浸透させる蛍光分光法により強度変化を検出する方法を提案した. 実際に, ガラス転移過程近傍での自由体積変化に相当する感度の良い強度変化を示していた.

蛍光分光法を応用し, 形状記憶ポリマーフィルムの熱力学的負荷サイクル下でのポリ

マー内部構造変化と機能特性の劣化挙動との関係について定量的に評価した。その結果、負荷サイクル数が増加すると、ポリマー内部構造変化に起因して蛍光浸透量に変化が見られ、その定量的変化は形状記憶特性の変化と良い相関を示した。これらの結果から、熱力学的負荷サイクル下での機能特性変化の支配的な要因は、ポリマー内部の自由体積変化によるものであることが示唆された。

本研究の総括として、ソフトアクティブマテリアルの機能特性の発現は、そのガラス転移過程近傍における変形挙動の特徴にあるが、上述の通り、それらがポリマー内部の自由体積変化に密接に関係していることが実験的に検証された。また、ポリマーの自由体積変化は分子運動性変化の指標であるとされているため、その指標について分子シミュレーションにより検討することが有望である。複合化による効果について扱う分子力学モデルにより緩和時間を指標とした評価方法により、定量的には十分とは言いがたいが、ガラス転移過程への影響について理論的な検討を行うことは有効であると分かった。

本研究を通じて、ポリマー内部のひずみや複合化の効果を把握しながら、機能特性の制御へ活用するための実験的手法と理論的手法を構築することができた。高度に形状回復性等の機能特性を制御する応用に向けた材料システムの創成につながる結果である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- (1) Okuda, S., Uneyama, T., Inoue, Y., Masubuchi, Y. and Hojo, M., Soft-core Interaction Between Entanglement Segments for Primitive Chain Network Simulation, Journal of the Society of Rheology, Japan, 査読有, Vol. 40 (2012), pp. 21-30.
- (2) Hojo, M., Matsushita, Y., Tanaka, M., Adachi, T., Interfacial fatigue crack propagation in microscopic model composite using bifiber shear specimens, Composites A, 査読有, Vol. 43 (2012), pp. 239-246.
- (3) Matsushita, S., Inoue, Y., Hojo, M., Sokabe, M., Adachi, T., Effect of tensile force on the mechanical behavior of actin filaments, Journal of Biomechanics, 査読有, Vol. 44 (2011), pp. 1776-1781.

[学会発表] (計3件)

- (1) Jia, Y., Nishikawa, M., Hojo, M., Analysis of Fluorescence Spectroscopy of PU Shape Memory Polymer with

- Different Thermal Cycles, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012年12月12日, 神戸市.
- (2) Jia, Y., Nishikawa, M., Hojo, M., Effect of Thermal Annealing on the Performance of Shape Recovery of PU Film, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012年9月24日, 松山市.
  - (3) 松田慎平, 西川雅章, 北條正樹, 高分子複合材料の緩和時間の温度依存性解析, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012年9月24日, 松山市.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北條 正樹 (HOJO MASAKI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 70252492

### (2) 研究分担者

井上 康博 (INOUE YASUHIRO)  
京都大学・再生医科学研究所・准教授  
研究者番号: 80442929  
西川 雅章 (NISHIKAWA MASA AKI)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 60512085

### (3) 連携研究者 なし