

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17905

研究課題名(和文)環動高分子材料の大変形・破壊メカニズムの解明

研究課題名(英文) Deformation and fracture mechanism of slide-ring materials

研究代表者

眞弓 皓一 (Mayumi, Koichi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任講師

研究者番号：30733513

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)：高分子鎖を環状分子によって幾何学的に架橋した環動ゲルでは、亀裂先端において可動架橋点のスライドが起こり、このスライド距離が環動ゲルの強靭性を支配していることが明らかとなった。また、溶媒を含まない環動エラストマーでは、架橋点である環状分子が均一に分散しており、均一な網目構造が優れた伸張性を生み出すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：The toughening mechanism of slide-ring materials, in which polymer chains are cross-linked by ring molecules, has been investigated by macroscopic fracture tests and microscopic structural analysis. For slide-ring gels with solvent, their network structure is homogenized by the sliding of the movable cross-links under deformation, and the fracture toughness is dominated by the sliding distance of the sliding cross-links. In the case of sliding elastomers without any solvent, the ring cross-links are dispersed homogeneously in the elastomers and the homogeneous network structure leads to their high stretchability.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子エラストマー 力学物性 破壊力学 超分子化学 ポリロタキサン

1. 研究開始当初の背景

一般に、共有結合によって高分子鎖が架橋された高分子エラストマーにおいて、硬さと強靭さは相反することが知られており、材料の硬さ（弾性率）を上げると靭性が失われ脆くなってしまう。この相反関係を超えて、硬さを維持したまま、高い伸張性を実現する上で、高分子鎖同士を動的な結合で架橋するアプローチが重要となる。代表的な動的架橋としては、可逆架橋点を用いる手法が挙げられる。高分子ネットワークに可逆架橋点を導入すると、エラストマーの変形に伴って可逆架橋点の解離によって弾性エネルギーが散逸され、材料の靭性が向上する。一方で、我々の研究室で開発された環動ゲルは、高分子鎖を環状分子で架橋した動的架橋エラストマーの一種であり、優れた伸張性を示すことが知られている。しかし、繰り返し伸長試験下において、環動ゲルはヒステリシスを示さず、極めて弾性的な力学応答を示すことから、可逆架橋エラストマーで見られるエネルギー散逸による強靭化とは異なるメカニズムが環動ゲルでは働いていると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、環動ゲルの亀裂進展試験を実施することで、環動ゲルの破壊エネルギーを初めて定量し、可動架橋点のスライドと強靭性の相関を明らかにすることを目的とした。また、変形下における環動ゲルの網目構造変化を観察するために小角 X 線散乱および偏光高速カメラによる位相差観察を行った。さらに、溶媒を含まない環動エラストマーについても、力学物性評価および網目構造解析を行い、強靭化メカニズムを考察した。

3. 研究の方法

(1) 環動ゲルの作製と評価

環動ゲルは、 α -シクロデキストリン (CD) とポリエチレングリコール (PEG) からなるネックレス状超分子複合体であるポリロタキサンの CD 間を架橋することで作製した (図 1)。ポリロタキサンをジメチルスルフォキシド (DMSO) に溶解させ、さらに触媒としてジブチルすずジラウレート (DBTDL) 架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) を加えて環動ゲルを作製した。ポリロタキサン、触媒の重量分率はそれぞれ 10 wt%、0.5 wt% とし、架橋剤濃度を 0.2 wt% から 0.8 wt% まで変えることで架橋密度を変化させた。また、比較用のゲルとして高分子鎖を共有結合で架橋した固定架橋ゲルを作製した。固定架橋ゲルは、プルラン (Pullulan) を用いて、環動ゲルと同様の方法で作製した。

亀裂進展試験は、Pure shear 型ゲル試験片を用い、片側エッジ中央に初期亀裂を入れた。亀裂形状の画像解析から亀裂が進展し始める臨界歪みを求め、破壊エネルギーを算出した。また、亀裂の存在下における局所歪み分布を計測するために偏光高速カメラを用

いた。

一軸変形下における環動ゲルの網目構造解析は小角 X 線散乱 (SAXS) によって行った。実験は、高エネルギー加速器研究機構内の Photon Factory BL6A にて実施した。

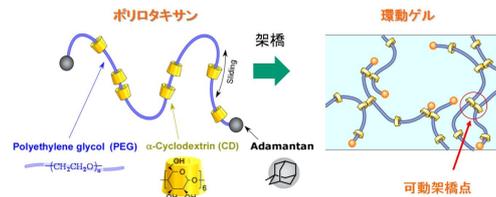
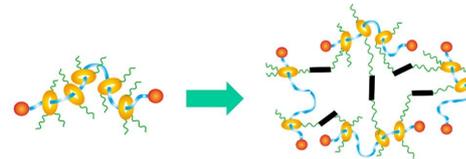


図 1. ポリロタキサンと環動ゲル

(2) 無溶媒環動エラストマーの作製と評価

無溶媒環動エラストマーは、CD と PEG からなるポリロタキサンの CD にポリカプロラクトン (PCL) を側鎖として導入し、この PCL 側鎖末端間をヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) によって架橋することで作製した (図 2)。また、対照サンプルとして、ヒドロキシプロピルセルロースに PCL 側鎖をグラフトし、側鎖末端を架橋した固定架橋エラストマーを作製した。環動エラストマーと固定架橋エラストマーについて、一軸伸長試験および SAXS による構造解析を行った。SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構内の Photon Factory BL6A にて実施した。



ポリカプロラクトン (PCL) 鎖をグラフトしたポリロタキサン (PCL-g-PR)

環動エラストマー

図 2. グラフト化ポリロタキサンと環動エラストマー

4. 研究成果

(1) 環動ゲルの強靭化メカニズム

架橋密度の異なる環動ゲルの破壊エネルギーを実験的に定量した。通常固定架橋ゲルでは架橋密度が増大するにつれて、硬さ（初期弾性率）は増加する一方で、破壊エネルギーは減少してしまう。これに対して、環動ゲルでは、破壊エネルギーは架橋密度に依存せずほぼ一定となり (図 3)、スライド可能な架橋点の導入によって高弾性率かつ高靭性を有する材料を実現可能であることが明らかとなった。環動ゲルの弾性率は固定架橋ゲル同様、平均の架橋点間鎖長によって決まるが、亀裂進展に際しては、可動架橋点のスライド後、架橋点間の分子鎖が破断することで破壊が進行するため、環動ゲルの破壊エネルギーは可動架橋点のスライド距離に支配される。このように環動ゲルの弾性率と破壊エネルギーは、それぞれ異なる分子的起源に由来しているため、両者を独立して制御することが可能である。

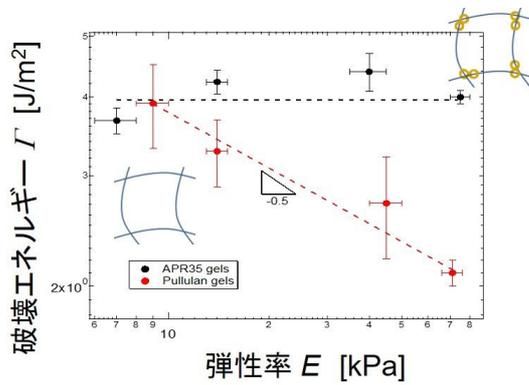


図 3. 環動ゲルおよび固定架橋ゲルにおける弾性率と破壊エネルギーの関係

可動架橋点のスライド距離を増大させ、より強靱な環動ゲルを実現するために、軸高分子の鎖長を様々に変えたポリロタキサンを用いて、軸高分子量の異なる環動ゲルの大変形・破壊試験を行った。まず、初期亀裂を入れていない試験片を用いた一軸伸長試験の結果、軸高分子鎖長の増大に伴い、環動ゲルの破断伸びは大きくなり、また大変形領域における応力の発散が抑制されることが分かった。さらに、亀裂進展試験を行ったところ、軸高分子鎖長の長い環動ゲルほど、亀裂が大きく開くまで進展が始まらず、より強靱であることが分かった。つまり、軸高分子鎖を長くすることで可動架橋点のスライド距離が長くなった結果、環動ゲルの強靱化が達成された。

さらに、様々な歪み速度において、環動ゲルの亀裂進展試験を行うことで、架橋点のナノスケールにおけるスライド運動とマクロな力学強度の関係を調べた。歪み速度を系統的に変化させて環動ゲルの亀裂進展試験を行った結果、ある歪み速度を境に、環動ゲルの破壊エネルギーは急激に減少することが明らかとなった(図4)。この破壊エネルギーが大きく変化する歪み速度は、亀裂先端において可動架橋点のスライドする速度と相関していると考えられる。環動ゲルにおいて破壊エネルギーの転移が起こる歪み速度は、可

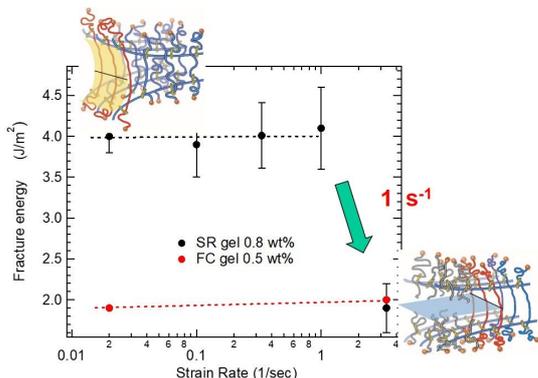


図 4. 環動ゲルにおける破壊エネルギーの歪み速度依存性

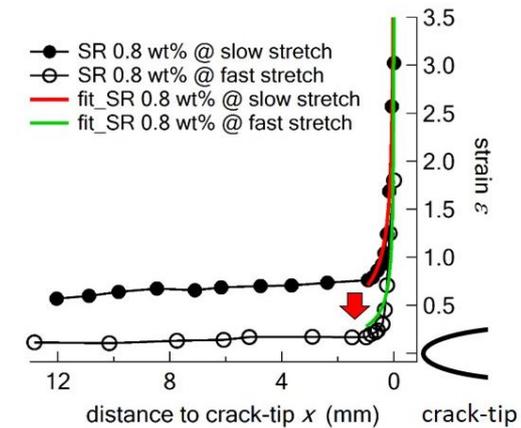


図 5. 環動ゲルにおける亀裂先端周辺における歪み分布

逆架橋点によって架橋された自己修復性ゲルの場合よりも速く、環動ゲルにおける架橋点が高速に運動していることを示唆している。

最後に、偏光高速度カメラを用いることで亀裂周辺における歪み分布の可視化を行った。破壊エネルギーの転移が起こる臨界の歪み速度よりも速い歪み速度および遅い歪み速度にて、亀裂先端周辺における歪み分布を偏光高速度カメラによるリアルタイム計測を行った。図5に亀裂先端からの距離に対して局所歪みをプロットした結果を示す。歪み速度が遅い場合の方が、亀裂周辺における歪み集中が緩和されており、この亀裂周辺における応力緩和機構は、亀裂先端における可動架橋点のスライドによる応力分散を示唆している。

(2) 環動ゲルの網目構造解析

変形下における環動ゲルの微細構造変化を調べ、マクロな破壊靱性を生み出しているミクロな起源を明らかにするために、環動ゲルの一軸伸長下における小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。ゲルの散乱関数は溶液的な熱揺らぎに由来する成分と網目の不均一構造に由来する成分の足し合わせである。通常の固定架橋ゲルでは、不均一構造は固定架橋によって凍結されており、デバイ・ビュッケ型の散乱関数で表される。一方、環動ゲルの場合、未延伸、または延伸倍率が低い場合、不均一構造に由来する成分はオルンシュタイン・ゼルニケ型の散乱関数で表され、不均一構造が架橋点の可動性によって熱的に揺らいでいることが明らかとなった。延伸倍率が20%を越えると、延伸に伴ってオルンシュタイン・ゼルニケ型からデバイ・ビュッケ型への変化し、架橋点の可動性が凍結されることが分かった。また、全体の散乱強度に対する不均一構造に起因する成分の強度の占める割合を計算したところ、環動ゲルの場合、特に延伸倍率が小さい領域において、通常の固定架橋ゲルよりも不均一成分の比率が低く、より均一な網目構造を有していることが実証された。以上の結果は、環動ゲル

内部における架橋点の可動性を裏付け、環動ゲルの強靱性の微視的な起源を示すものである。

(3) 環動エラストマーの強靱化メカニズム

図6に環動エラストマーと固定架橋エラストマーの応力歪み曲線を示す。固定架橋エラストマーでは小さな歪み域から応力の立ち上がりが見られるのに対して、環動エラストマーでは歪み硬化が抑制されていることが分かった。環動エラストマーの応力歪み曲線は広い歪み域において理想ゴム弾性理論 (Neo Hookean モデル) に一致している。環動エラストマーの網目構造を観察するために、SAXS による構造解析を行った。構成成分の電子密度を比較すると、CD の電子密度が PEG・PCL に比べて高いため、X 線散乱ではエラストマー中における架橋点である CD の構造を可視化することができる。延伸下における環動エラストマーの小角 X 線散乱測定を行ったところ、エラストマー内部の架橋点配置・網目構造は変形下においても均一であることが明らかとなった。その結果、環動エラストマーは理想ゴム弾性体としての力学特性を示し、同様の化学構造を有する固定架橋エラストマーよりも高い伸張性を示したと考えられる。

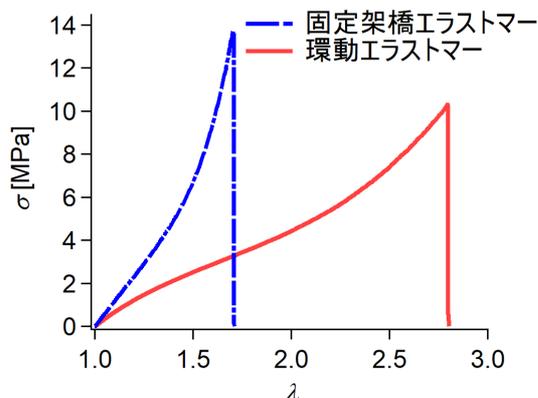


図 6. 固定架橋エラストマーおよび環動エラストマーの応力歪み曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Liu, C., Kadono, H., Mayumi, K., Kato, K., Yokoyama, H., Ito, K. "Unusual Fracture Behavior of Slide-Ring Gels with Movable Cross-Links", *ACS Macro Letters*, 6, 1409-1413 (2017) 査読有.
DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00729
2. Minato, K., Mayumi, K., Maeda, R., Kato, K., Yokoyama, H., Ito, K. "Mechanical properties of supramolecular elastomers prepared from polymer-grafted polyrotaxane", *Polymer*, 128, 386-391 (2017) 査読有.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.09>

0

3. Mayumi, K., Asakura, T., Kato, K., Yokoyama, H., Ito, K. "SAXS Study on Heterogeneous Structure of Polymer Gels under Deformation", *Photon Factory Activity Report 2015*, #33(2016)B 査読無.

〔学会発表〕(計 16 件)

1. 眞弓皓一, 「動的架橋による高分子エラストマーの強靱化メカニズム」, 日本ゴム協会関東支部 講演会 (2017/12/15, 東京理科大学 森戸記念館, 招待講演)
2. 眞弓皓一, 奥野博明, 加藤和明, 横山英明, 伊藤耕三, 「環動ゲルの網目揺らぎと動的特性」, 第 67 回高分子討論会 (2017/9/22, 愛媛大学, 招待講演)
3. 眞弓皓一, 篠塚 翼, 港 康佑, 前田利菜, 横山英明, 伊藤耕三, 「環動エラストマーの力学物性と変形メカニズム」, 日本ゴム協会 2017 年年次大会 (2017/5/18, 名古屋市中小企業振興会)
4. 眞弓皓一, 伊藤耕三, 「トポロジカル超分子複合体のダイナミクス」, ISSP ワークショップ「小角・反射率・高分解能研究会~JRR3の再稼働を見据えて~ (2017/4/25, 東京大学物性研究所, 招待講演)
5. 眞弓皓一, 「動的架橋による高分子エラストマーの強靱化メカニズム」, 第 41 回エラストマー補強分科会 (2017/3/28, 東部ビル, 招待講演)
6. 眞弓皓一, 「動的架橋エラストマーの力学・破壊特性」, 第 50 回新世代エラストマー技術研究分科会 (2017/3/13, 東部ビル, 招待講演)
7. 眞弓皓一, 「高強度ゲルの力学・破壊特性」, 第 34 回高分子学会千葉地域活動若手セミナー (2017/3/7, 東京理科大学 葛飾キャンパス, 招待講演)
8. Koichi Mayumi, Chang Liu, Kazuaki Kato, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito, "Mechanical and fracture properties of slide-ring materials", 11th International Gel Symposium (2017/3/7, 日本大学 津田沼キャンパス)
9. Koichi Mayumi, "Toughening Mechanism of Dynamically Cross-linked Polymeric Materials", IMCE International Polymer Conference (2017/1/31, 九州大学 筑紫キャンパス, 招待講演, 招待講演)
10. Koichi Mayumi, Chang Liu, Kazuaki Kato, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito, "Fracture properties of slide-ring materials", The 11th SPSJ International Polymer Conference (2016/12/15, 福岡国際会議場)
11. 眞弓皓一, 「動的架橋高分子材料の力学・破壊特性」, 平成 28 年度 繊維学会秋季研究発表会 (2016/9/20, 山形大学 米沢キャンパス, 招待講演)
12. 眞弓皓一, 加藤和明, 横山英明, 伊藤耕三, 「環動高分子材料における架橋点の可動性と物性の相関」, 第 33 回シクロデキストリ

ンシンポジウム（2016/9/9、かがわ国際会議場）

13. 眞弓皓一、劉暢、加藤和明、横山英明、伊藤耕三、「環動ゲルの破壊特性」、第65回高分子討論会（2016/9/14、神奈川大学、招待講演）

14. 眞弓皓一、「散乱法とレオロジー測定による環動高分子材料の物性解析」、第10回超分子若手懇談会（2016/8/30、マホロバ・マインズ三浦、招待講演）

15. 眞弓皓一、「動的架橋高分子材料の分子ダイナミクスと力学物性」、関東高分子若手研究会 サマーキャンプ（2016/8/4、アカデミーハウス館山、招待講演）

16. 眞弓皓一、角野宏和、加藤和明、横山英明、伊藤耕三、「環動ゲルの強靱化メカニズム」、第27回エラストマー討論会（2015/12/3、北九州国際会議場）

〔図書〕（計1件）

1. Mayumi, K., Ito, K., Kato, K. “Polyrotaxane and slide-ring materials”, Royal Society of Chemistry, p31-43 (2015).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.molle.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

眞弓 皓一 (MAYUMI, Koichi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任講師

研究者番号：30733513