

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03108

研究課題名(和文)プラスチック折り紙工学に向けた折り曲げられて戻せるポリマーの開発

研究課題名(英文) Development of foldable and regenerative polymers for plastic origami engineering

研究代表者

落合 文吾 (Ochiai, Bungo)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20361272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：19員環を形成する環化重合を利用した市販アクリルモノマーを主剤とする共重合系による環動架橋構造を利用した強靱材料の開発において、以下の成果を達成した。
従来の課題であった軸分子の結晶化の抑制と硬化条件の最適化により、硬さを維持しながら、破断強度と形状回復性をより高めることができた。これにより、ほぼ180°の繰り返し折り曲げにおいても破壊しない超強靱フィルムを作製できた。また、間接的にしか行えていなかった環動架橋構造の存在の直接的な証明と、重合挙動の詳細な検討により、強靱性のメカニズムを提唱した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、例えば、次のような非常に強靱な材料を作り出すことができた。一見クリアファイルのような感触を持つフィルムだが、繰り返し折り曲げても破壊されず、さらに菓子箱のように折りあげることで、軽量ながら高い耐荷重を持つ構造体を作ることができた。これにより折り紙のように一枚のフィルムから様々な強靱な造形体を作り出すことができる。紙とは異なり、耐水性と繰り返し耐久性に優れる。また、立体構造を平面から作り出せることから、金型や3Dプリンターなどの特別な設備等を要さない立体物の作製や平面にしての大量輸送なども実現可能と期待できる。

研究成果の概要(英文)：We achieved the following results in development of tough material by copolymerization including cyclopolymerization giving slide-ring structure based on cyclopolymerization giving 19-membered ring.

We improved the mechanical strength of the materials by suppression of crystallization of axis molecules and optimization of curing conditions. This improvement realized the fabrication of super-tough film tolerant to almost 180 degree folding for 100thousand times. In addition, we established the mechanism of the strength of this material through the detection of the the slide-ring structure and the detailed investigation of the polymerization behavior.

研究分野：高分子化学

キーワード：強靱材料 ラジカル重合 透明材料 形状記憶 折り紙

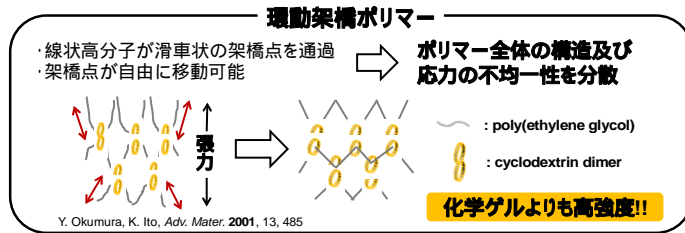
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究の位置付け

本研究は、環動ゲル・ダブルネットワークゲルなどの架橋構造の制御により実現された高強度材料に残された課題である、「折り紙のように曲げられ、構造が維持できる堅さ」、「180°折り曲げでも破壊しない」、「熱形状回復性」の全てを満たす新規高強度材料を開発し、新しい概念である「プラスチック折り紙工学」の確立を目指した。

伊藤らにより開発された環動ゲルは、架橋点が滑車の様に自由に移動する環動架橋を利用した高強度ゲルであり、滑車構造には環状分子であるシクロデキストリン(CD)に線状高分子であるポリエチレングリコール(PEG)などが貫通した構造が用いられている。架橋点が拘束された一般的な化学ゲルでは、負荷が加えられた際の応力が短い鎖に集中し、本来材料が持つ強度を引き出すことができないが、環動ゲルでは応力が均等になるように架橋点が移動し続けるため、応力が分散されて高強度となる。しかし、ヒドロゲルがほとんどで、このために材料が柔らかい、媒体の沸点以上では使用できない、工程が多いなどの欠点を抱えていた。

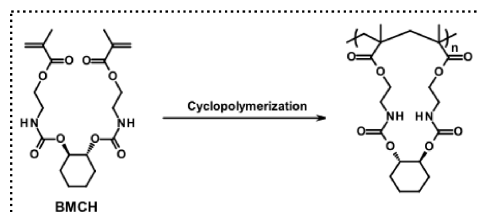


本研究は、環動構造の構築と重合をとまなう成形を同時に行うことで、溶媒を含まない(すなわち堅い)環動架橋型の高強度ポリマーを得ようとするものである。上表により優れた特性を持つ側を白抜きにして特性を比較しているが、本研究の材料は軸分子が現時点で制限されていることを除いて有利である。特に、堅い材料を作製できるため、構造材料として多様な応用が可能である。

	溶媒	環成分	軸成分	工程
本研究	不要 堅い材料を作製可能	5%以下	× PEG系のみ 現時点	一段階 光 or 熱硬化のみ
従来型 (CD系)	× 基本的に必要 無くてもできるがあまり特性が向上しない	× 10-25% 程度	数種類 PEGの他、PPG、シロキサンなども	× 複数工程 環動構造形成 硬化 など

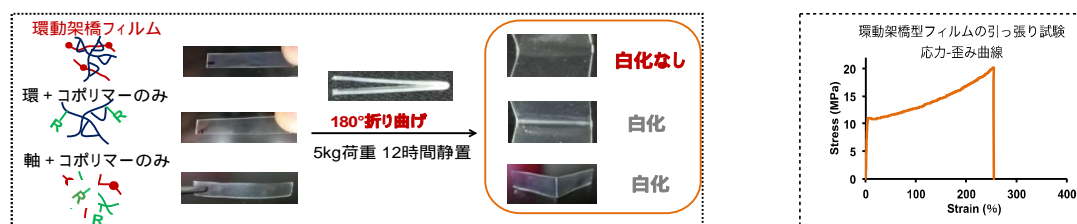
着想に至った経緯

申請者らは、大環状構造を選択的に形成する環化重合を開発してきた。この中で、シクロヘキサン環と水素結合により方向を規制されたジメタクリレートモノマーである1,2-ビスメタクリロイロキシエチルカルバモイルシクロヘキサン(BMCH)は定量的に19員環構造を形成しながら重合する(JACS 2009)。BMCHのアクリレート型類縁体(BACH)も同様に選択的に環化重合する(Polym. J. 2016)。



この19員環は、PEGが貫通するのに十分なサイズであり、PEG存在下でこれらの重合を行えば、環動構造を形成しながら硬化する簡便な環動架橋ポリマーの合成法を構築できると考えた。

さまざまなモノマーの組み合わせを検討した所、アクリロニトリル(AN)、2-エチルヘキシルアクリレート (EHA) BACH (環モノマー) PEG と PPG のジイソシアネートとの重付加で得られたポリエーテル (軸ポリマー) の光硬化により、(1) T_g が 70 付近で常温では堅い、(2) 折り紙のように折り曲げても破壊しない、(3) T_g 以上に加温すると元のフィルムに戻る優れた形状記憶性、という特異な特性をもつフィルムの作製に成功した。ここで、環モノマーと軸ポリマーの添加量は、それぞれ 2.5% 以下である。また、このフィルムの引っ張り試験により得られた応力歪み曲線は、環動ゲルと同様の自由架橋点モデルと一致する J 字型であった。ちなみに PPG を加えてランダムコポリマーとしたのは、PEG の結晶化を阻害するためである。



このフィルムを使って折り鶴や箱が折れ、これを熱湯に入れると自発的に元のフィルムに戻る。この後に引っ張り試験を行っても、引っ張り強度や破断伸びはほぼ変わらない。言わば「無限折り紙」とも呼べるユニークな材料である (この「折り鶴-風呂サイクル」は現時点で 20 回程度の繰り返しまで破れない)。一方軸ポリマーと環モノマーのどちらか一方を欠いても、折り曲げると上図のように簡単に破壊してしまう。3 種のフィルムの手触りや外観はクリアファイルと似ているが、もちろんクリアファイルも折り曲げると容易に白化する。

2. 研究の目的

「堅い」「折り曲げられる」「回復する」という相反する機能を全てあわせもった材料を開発すること、および同時にその機能の発現機構を理解し、さらに「プラスチック折り紙工学」による優れた材料(リサイクル性材料、省資源材料、高強度材料、自己変形材料など)の開発へと展開することを目的とした。

研究開始当初までに開発した材料は、環化モノマーと軸ポリマー存在下でのバルク重合で得られる環動架橋構造、環化モノマーの不完全な環化による化学架橋、および双極子双極子相互作用による物理架橋を含み、各架橋が協奏的に機能していると考えられる。各構造の役割を明らかとし、より高い機能を発現するためのデザインの確立を目指した。さらに段ボール緩衝材の“折り”のような三次元構造による高強度化をプラスチックで実現するための、方法論の確立も目指した。

3. 研究の方法

フィルムの作製

これまで確立した方法に従って、90%以上の汎用アクリル系モノマーと、1-3%程度の環構造のもととなる BACH、およびほぼ同量の軸となる直線状構造とストッパー構造からなるポリマーの混合物に光開始剤を加え、光照射により硬化させて、フィルムを得た。

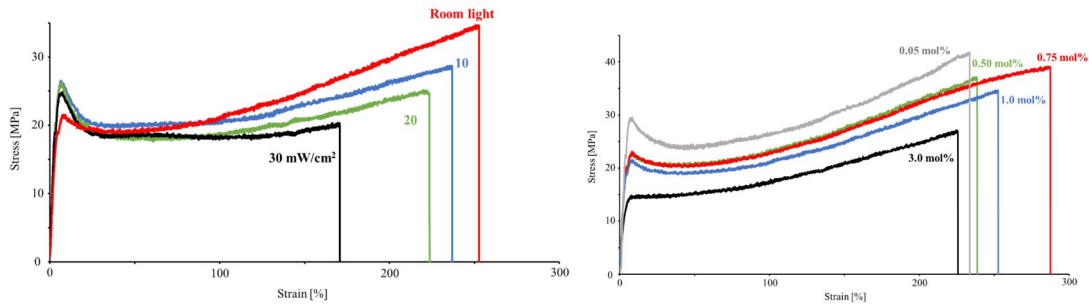
環構造の証明

両末端にピフェニル基をもつ PEG を合成し、この熔融体中で BACH のラジカル重合を行った。沈殿精製を繰り返して得られたポリマーを GPC により評価し、複合化を確認した。

4. 研究成果

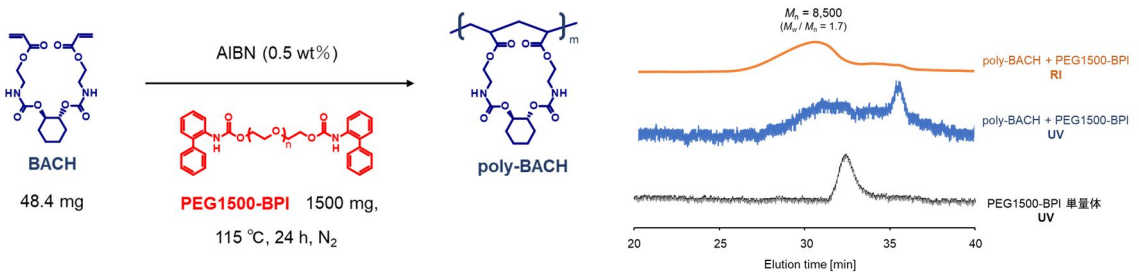
硬化条件の最適化

紙面の都合上詳細は略すが、照射光の波長（下図左）、開始剤量（下図右）、開始剤種、照射時間、フィルムサイズなどを検討し、室内光で開始剤量を 0.75mol とし、フィルムないしは立体物の厚みに応じて時間を調整すると、より強靱な材料が得られることを明らかとした。

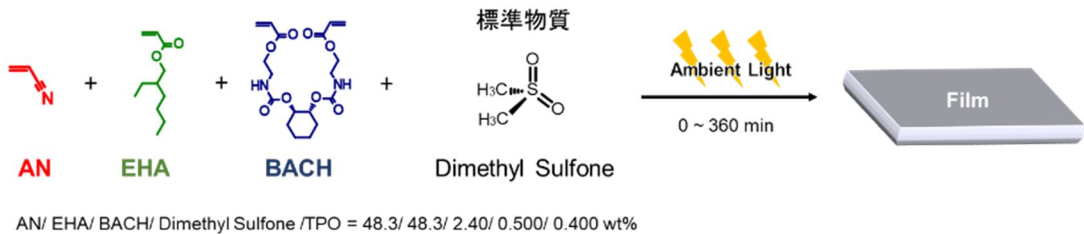


環動架橋構造の確認

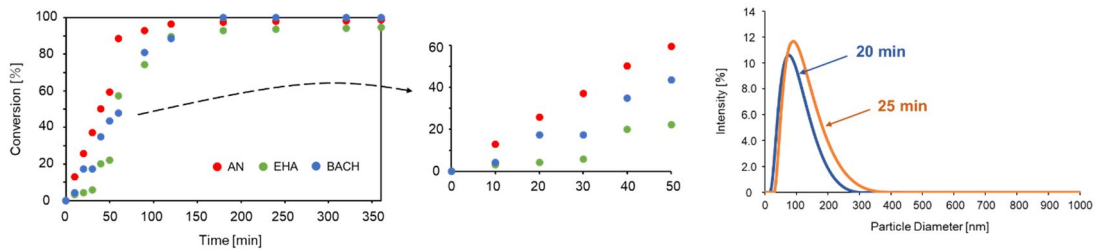
ストッパーとしてビフェニル末端を持つ平均分子量が 1500PEG (PEG1500-BPI) を合成し、この溶融体中で BACH のラジカル重合を行った。得られたポリマーの GPC の UV 曲線は、PEG1500-BPI よりも高分子量側にピークを示した。これは RI 曲線とほぼ一致し、芳香環が高分子量体に取り込まれていることを示している。この挙動は、単に polyBACH と PEG1500-BPI を混和しただけでは起きないこと、および過去に実験において、連鎖移動による複合化が起きないことを確認していることから、環動架橋構造以外の可能性がなく、同構造の形成を確認できた。



共重合挙動の解析



上記の条件で、各モノマーの添加挙動を定量 NMR 法で評価したところ、AN が優先して消費されながら重合が進行していることが分かった。また、この重合初期に高極性かつ硬い AN 含量が多いポリマーが生成するが、これがナノ構造を取っていることが分かった。この硬質なナノ粒子が、柔軟な EHA 含量が多い海の中に緩やかに傾斜しながら分散していることで、硬さと優れた応力分散を両立しているものと考えられる。

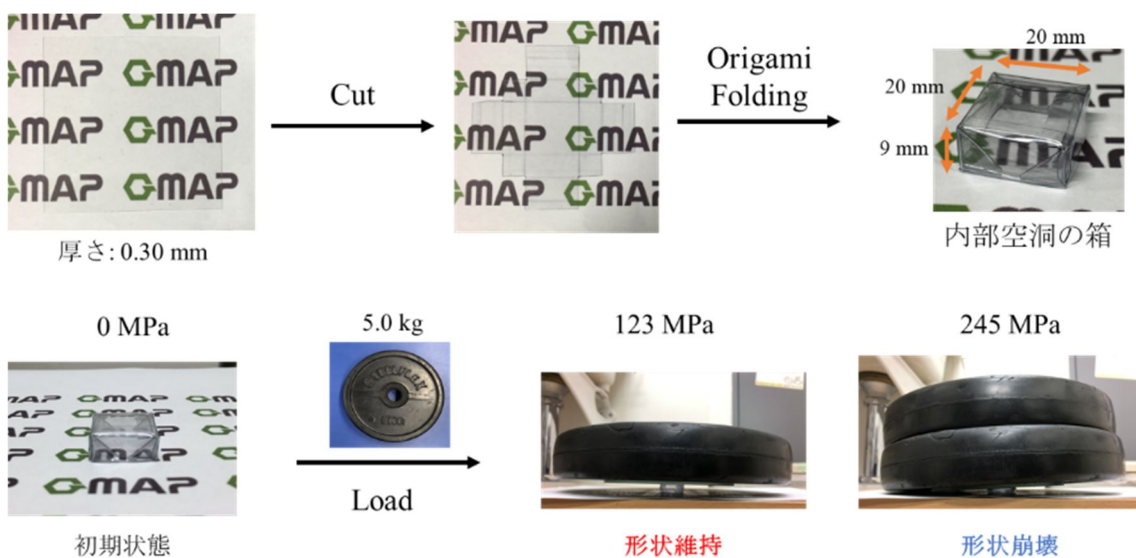


折り紙材料の耐水性・耐荷重性

この材料の薄膜を調整したところ、約 180° の折り曲げに 10 万回耐えることが分かった。そこで、折り曲げた材料の特性を評価した。まず、箱型に折り上げて中に水を入れて耐水性を評価したところ、一日経過しても変化は起きず、優れた耐水性を持つことが分かった。



次に菓子箱の展開図を参考に、折り込みがある箱を作製し、その耐荷重性を評価した。その結果、2cmx2cmx9mm の中が空洞の箱に 5kg のおもりを載せても形態は維持された。これを 10kg にすると箱は潰れてしまったが、ドライヤーで加熱して形状回復させた後に再度同じ箱を折ると、同じく 5kg の荷重では問題なく形状を維持できた。



まとめ

一般には繰り返しの折り曲げに耐えることができない硬質のポリマーフィルムに、折り曲げ耐久性を付与し、折り紙のように自在に形状を変えられる材料を作り上げることができた。これにより、一枚の平面から多様な構造を作り上げることができ、軽量化、輸送の効率化、テーラーメイドな部品などを自由かつ安価に作れる手法を提唱することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 千葉一生、松村吉将、落合文吾	4. 巻 58
2. 論文標題 架橋構造の制御による新規透明強靱ポリマーの開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 塗装工学	6. 最初と最後の頁 410-414
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 落合文吾
2. 発表標題 架橋構造の制御による新規透明強靱ポリマーの開発
3. 学会等名 第62回プラスチックフィルム研究会講座「次世代ディスプレイとフィルム材料」（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Bungo Ochiai
2. 発表標題 Toward "Infinite Origami" Polymer
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 落合文吾
2. 発表標題 Infinite Origami Polymer: Foldable Shape-Memory Film Designed by Synergy of Multiple Crosslinkages
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 落合文吾
2. 発表標題 架橋構造の制御による新規透明強靱ポリマーの開発
3. 学会等名 第62回プラスチックフィルム研究会講座「次世代ディスプレイとフィルム材料」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千葉一生、松村吉将、落合文吾
2. 発表標題 無溶剤ラジカル環化共重合による熱硬化型の高強度形状回復材料の開発
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮下拓実、松村吉将、落合文吾
2. 発表標題 光環化共重合による強靱架橋ポリマーの合成条件の最適化
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮下拓実、松村吉将、落合文吾
2. 発表標題 Synthesis of Tough Crosslinked Material by Photo-cyclopolymerization
3. 学会等名 SmaSys2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮下拓実、田口諒、赤松範久、宍戸厚、松村吉将、落合文吾
2. 発表標題 無溶剤環化共重合による強靱アクリルポリマーの合成と耐屈曲特性
3. 学会等名 第60回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮下拓実、松村吉将、落合文吾
2. 発表標題 光重合による折り曲げ可能な形状記憶性強靱アクリルポリマーの開発
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 千葉一生、松村吉将、落合文吾	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 5
3. 書名 次世代のポリマー・高分子開発、新しい用途展開と将来展望	

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室URL http://ochiai.yz.yamagata-u.ac.jp
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	松村 吉将 (Matsumura Yoshimasa) (30791818)	山形大学・大学院理工学研究科・助教 (11501)	