

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05613

研究課題名(和文) 光誘起脆性-延性転移を利用した透明アクリルガラスの高靱性化

研究課題名(英文) Toughness enhancement of transparent acrylic glass using photo-induced brittle-ductile transition

研究代表者

信川 省吾 (Nobukawa, Shogo)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50609211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アゾベンゼンの光異性化を利用し、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などの透明高分子材料の引張特性、熱機械特性の制御を目的として研究を行った。アゾベンゼンを少量添加したPMMAに紫外(UV)光を照射すると、破断ひずみが向上し、脆性が改善することがわかった。これは、アゾベンゼンのtrans-cis異性化によるPMMA側鎖の運動の加速が鍵であることが判明した。一方、PMMA側鎖にアゾベンゼンを導入すると、UV光照射による脆性改善と合わせて、高い引張強度も達成された。また、主鎖中にアゾベンゼンを導入したポリエステルで検討したところ、UV光照射によるガラス転移温度の大幅な低下が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、汎用樹脂の中でもガラス代替材料として注目されているアクリルやポリエステルに着目し、その機械特性の向上を目指して研究を行った。得られた成果は、紫外光を照射することで引張強度や熱機械特性が制御できるというものであり、材料の耐久性だけでなく、成形加工技術にも応用が期待できる点で、社会的な意義が大きい。また、アゾベンゼンの光異性化反応がどのようにしてマトリックス高分子の機械特性に影響するのか、分子運動の観点から明らかにした研究はほとんどなく、新しい学術的発見も示したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the improvement of tensile and thermo-mechanical properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and other optical polymers by using photo-isomerization of azobenzene. For blends of PMMA and azobenzene, the irradiation of ultraviolet (UV) light increased the strain at break and improved the brittleness. The improvement of tensile properties was related to the acceleration of side-chain motion in PMMA. In contrast, for PMMA containing azobenzene in side-chain, the irradiation of UV light enhanced the strain at break and kept the high tensile strength. Finally, introduction of azobenzene into the main-chain of polyesters, the photo-isomerization of azobenzene decreased the glass transition temperature more largely compared with the blend system.

研究分野：高分子物性

キーワード：ポリメタクリル酸メチル ポリエステル アゾベンゼン 光異性化 脆性改善 光可塑性 分子運動 自由体積

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

### (1)ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の脆性改善

アクリルガラスとして知られるポリメタクリル酸メチル (PMMA) は透明性、弾性率、成形加工性に優れ、自動車用ウィンドウ、液晶ディスプレイなど、様々な光学用途に用いられている。しかしながら、PMMA は自由体積が小さくクレーズ (微視的な損傷) が形成されやすいため、非常に脆い (破断ひずみ < 10%) [1]。特に、防弾ガラスに用いられるポリカーボネート (PC) の高靱性 (破断ひずみ > 100%) には程遠い。

一般的な脆性改善法としては、ゴムなどの柔軟な高分子の添加が挙げられるが、PMMA との相溶性が低く、透明性は低下する [2]。一方、相溶性が高い低分子の添加は透明性を確保するが、クレーズが形成されやすくなり、PMMA はさらに脆化する [3]。そのため、透明性を維持する新たな脆性改善法が求められる。

参考文献：[1] Wu, *Polym. Int.*, **29**, 229 (1992), [2] Lalande et al., *Engin. Fract. Mech.*, **73**, 2413 (2006), [3] Wang et al., *Macromolecules*, **50**, 2024 (2017)

### (2)アゾベンゼンの光異性化による力学特性制御

我々は、最近、低分子であるアゾベンゼンを 5 wt% 添加した PMMA に紫外 (UV) 光を照射すると、弾性率を維持したまま、引張特性が脆性から延性に向上する (光靱性化) ことを見出している (図 1)。しかしながら、本現象では、降伏応力や破断強度が元の PMMA よりも低下しているため、このままでは脆性が改善できるとは言い難い。

そこで、降伏応力や破断強度を低下させずに脆性改善を達成するためには、この光靱性化のメカニズムを解明することが必要不可欠である。

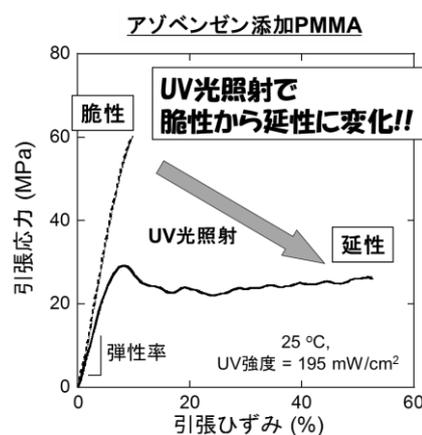


図 1. UV 光照射によるアゾベンゼン添加 PMMA (PMMA/Azo) の脆性-延性転移現象。破断ひずみが 10%から 50%に向上。

## 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では「アゾベンゼンを用いた PMMA の光靱性化のメカニズムを解明し、弾性率や破断強度を低下させることなく、さらなる強靱化を達成する」ことを目的として研究を行った。特に、アゾベンゼンの導入方法は、添加、側鎖や主鎖中への導入の 3 種類を試し、光靱性化や熱機械特性に与える影響を調査した。光靱性化のメカニズムに関しては、分子運動性や熱膨張測定、自由体積、破壊現象理論などの観点から検討した。

## 3. 研究の方法

### 試料準備

PMMA は重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 10 万、数平均分子量 ( $M_n$ ) が 5 万のものを用いた。アゾベンゼン添加の際は、ジクロロメタンを用いた溶液キャスト法により混合し、試料フィルムを調製した。アゾベンゼンを側鎖導入した PMMA (P(MAzo-MMA)) は、メタクリル酸メチル (MMA) とメタクリル酸アゾベンゼン (MAzo) のラジカル共重合により合成した。分子量は  $M_w$  が 11 万、 $M_n$  が 6 万であった。

アゾベンゼン導入ポリエステル (Azo-PEs) は、テレフタル酸ジクロリド (TPC) とヘキサジオールの重縮合の際、アゾベンゼンジクロリドを追加して反応させることで合成した。アゾベンゼンを添加する際は、PMMA 系と同様の手法で試料調製を行った。

### 測定・評価方法

誘電緩和測定を行い、アゾベンゼンの光異性化に伴う PMMA や PEs の分子運動性変化を調べた。また、熱機械分析から線膨張係数を測定し、光異性化による自由体積への影響を調査した。

種々の温度における引張挙動から、光異性化と脆性 - 延性転移の関係を詳細に議論した。

#### 4. 研究成果

##### (1) アゾベンゼン添加および側鎖導入による PMMA の光靱性化

図 1 に示したように、UV 光照射によりアゾベンゼン添加 PMMA (PMMA/Azo) の引張特性が脆性から延性に向上することがわかった。図は省略するが、25~60 °C で測定した引張試験の結果から、UV 光照射により脆性 - 延性転移温度が 20 °C 低下することが判明した。この光強靱化のメカニズムを解析するため、光照射と分子運動の関係を調べた。図 2 に UV 光 (365 nm) を照射しながら誘電緩和測定を行った結果を示す。 $\alpha$  緩和はガラス転移に関係したセグメント運動を反映しており、 $\beta$  緩和は PMMA 側鎖の運動を反映している。PMMA 単体では UV 光を照射しても  $\alpha$ 、 $\beta$  緩和ともに変化していないが、PMMA/Azo では  $\alpha$  緩和のピーク温度、すなわちガラス転移温度 ( $T_g$ ) が低下していることがわかる。一方、 $\beta$  緩和温度もわずかに低下しており、側鎖の運動性が向上することが示された。

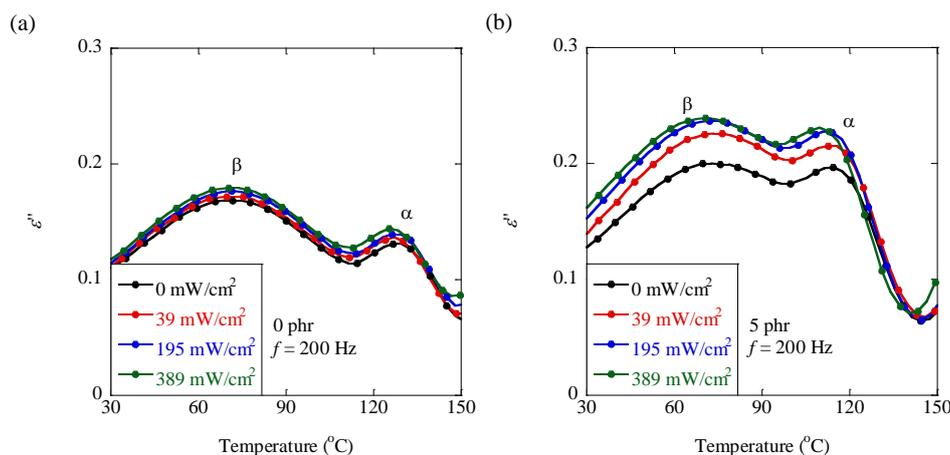


図 2. UV 光照射による (a) PMMA、(b) PMMA/Azo の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性への影響。

次に、UV 光照射時の自由体積変化を調べるため、熱機械分析を実施した。その結果を図 3 に示す。39 mW/cm<sup>2</sup> という弱い UV 光であるが、明らかに試料の膨張が確認できる。PMMA のような非晶性高分子の体積は分子の占有体積と自由体積の和であり、前者の温度依存性は小さいことから、線膨張は自由体積の変化で説明できる。したがって、図 3 の結果は UV 光により PMMA 中の自由体積が増大することを示している。この結果は誘電緩和測定から得られた  $T_g$  低下や側鎖の運動性向上と対応している。以上のことから、光靱性化には側鎖の運動の加速が重要であることが明らかとなった。

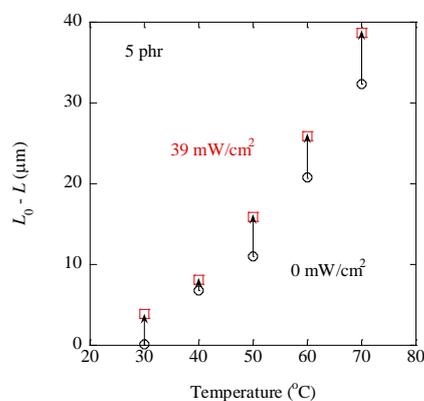


図 3. UV 光の有無での PMMA/Azo の線膨張の比較。UV 光照射により線膨張現象が確認できる。

続いて、側鎖にアゾベンゼンを導入した PMMA の光靱性化について検討した。図 4 (a) に P(MAzo-MMA) の引張試験の結果を示す。UV 光強度が 195 mW/cm<sup>2</sup> を超えると降伏点が確認でき、脆性から延性に变化することが確認できた。一方、図 4 (b) に示すように、UV 光無しの場合、60 °C でもほとんど延性化しておらず、側鎖中のアゾベンゼンの光異性化が脆性 - 延性転移に寄与すると考えられる。この結果は図 1 の PMMA/Azo と同様の傾向であるが、P(MAzo-MMA) では最大強度の 389 mW/cm<sup>2</sup> でも降伏応力は 40 MPa 以上であり、添加系よりも引張強度が大きいことが明らかとなった。この降伏応力の差は、アゾベンゼンが側鎖に結合することで、光異性化の影響が PMMA 鎖の分子運動に大きく影響したためと考えられる。

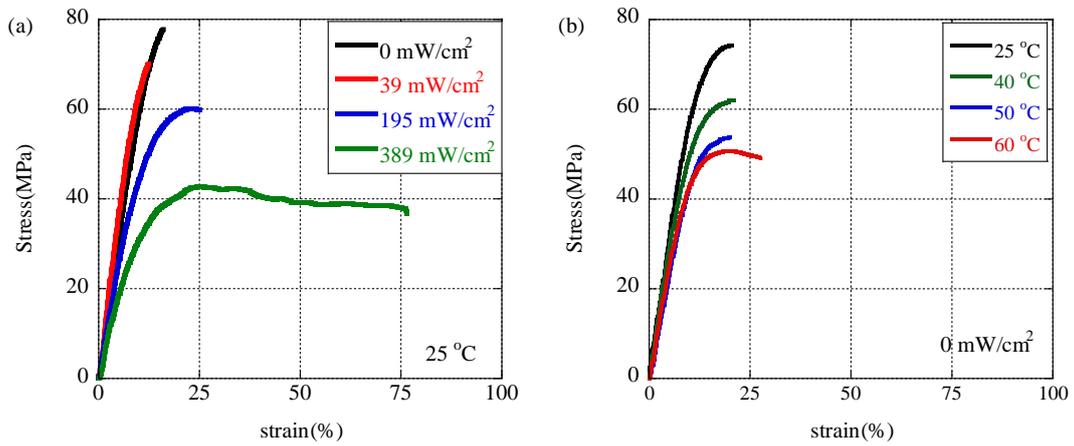


図4 (a) 種々の UV 光強度における P(MAzo-MMA)の引張試験の応力-ひずみ曲線。(b) 種々の温度における UV 光未照射時の応力-ひずみ曲線の比較。

### (2)主鎖へのアゾベンゼン導入によるポリエステル熱機械特性制御

主鎖中のアゾベンゼンの光異性化が、高分子の熱機械特性に与える影響を調べるため、アゾベンゼンが主鎖に導入されたポリエステルを合成した。その一例として、図5のテレフタル酸ジクロリド (TPC) とヘキサンジオールからなるポリエステル (PHT) の一部 (TPC 20 に対し 1 等量) にアゾベンゼンが導入された Azo-PHT の構造を示す。

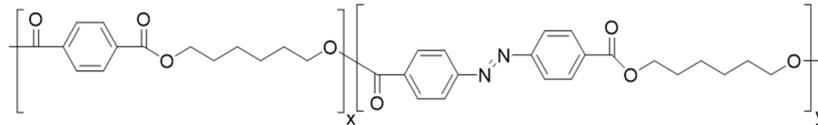


図5. アゾベンゼン含有ポリエステル (Azo-PHT) の化学構造。

アゾベンゼン添加 PHT (Azo blend) と Azo-PHT に UV 光を照射しながら誘電緩和測定を行い、 $T_g$  の変化を調べた。さらに、アゾベンゼンの trans-cis 異性化の割合を、赤外分光測定から評価した。図6(a)に  $T_g$  の低下度 ( $\Delta T_g$ ) と cis 体分率 ( $X_{cis}$ ) の関係を示す。紫外光照射前は 0%であった  $X_{cis}$  が、照射後は Azo blend で 20~40%、Azo-PHT で 3~20%になることが示された。すなわち、アゾベンゼンがマトリックス中に分散した場合よりも、主鎖中に導入された場合は trans-cis 異性化が抑制される。さらに、 $T_g$  に対する影響を確認すると、Azo blend と比べ、Azo-PHT では trans-cis 異性化が同程度でも  $T_g$  低下が大きくなるのがわかる。

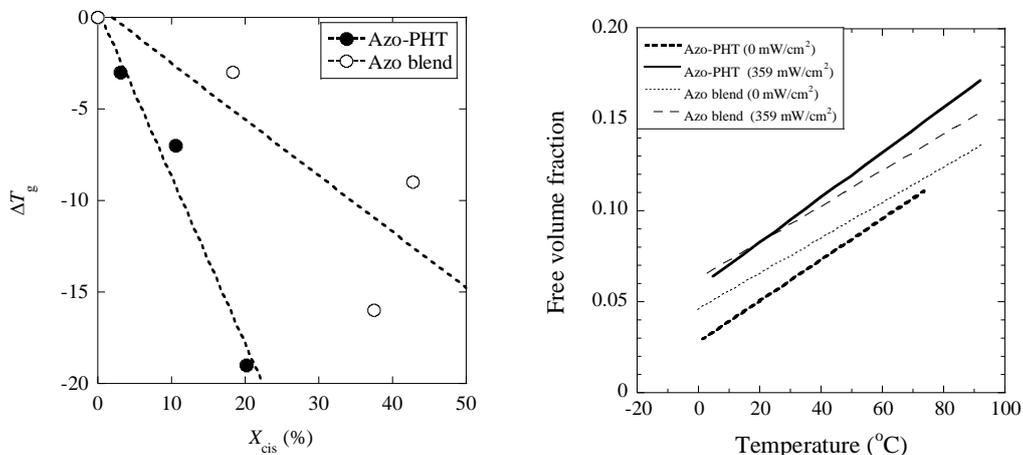


図6 (a) Azo-PHT、Azo blend の  $T_g$  の低下度 ( $\Delta T_g$ ) と cis 体分率 ( $X_{cis}$ ) の関係。(b) 誘電緩和測定とセグメント緩和時間から評価した自由体積分率の温度依存性。

高分子のガラス転移はセグメント運動 ( $\alpha$ 緩和) のタイムスケールの大幅な変化によって引き起こされ、数多くの理論が提唱されている。Doolittleの理論によれば、自由体積がある一定以上の大きさになれば、ガラス状態からゴム状態に転移する。そこで、 $\alpha$ 緩和時間の温度依存性の結果にDoolittleの理論を適用し、自由体積分率を光異性化前後で比較した (図 6 (b))。図より、Azo-PHT、Azo blendともに、紫外光照射により、いずれの温度域でも自由体積は増大することがわかる。アゾベンゼンのtrans-cis異性化がセグメント運動を加速することで、自由体積が増加したと考えられる。さらに、自由体積分率の増加割合はAzo-PHTの方が大きいことから、分散したものに比べ、主鎖中のアゾベンゼンの光異性化はセグメント運動をより加速することが明らかとなった。

以上のように、本研究では、アゾベンゼンの光異性化によるPMMAの脆性改善、およびそのメカニズムを解明するとともに、アゾベンゼンの導入方法によるガラス状高分子材料の引張強度や熱機械特性への影響を明らかにした。今後は、得られた研究成果を発展させ、アゾベンゼンの光異性化反応を利用した高分子材料の新規機能性付与を目指す。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 M. Maeda, S. Nobukawa, K. Inomata	4. 巻 54
2. 論文標題 Photoinduced plasticizing effect of the addition of azobenzene on the glass transition temperature and mechanical properties of polycarbonate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 269-279
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-021-00598-5	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 -
1. 著者名 M. Hayashi, K. Shibata, S. Nobukawa	4. 巻 236
2. 論文標題 Advantage of graft architecture with a flexible main chain for implantation of ductile nature into brittle amorphous acrylic glass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124316
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.124316	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 -
1. 著者名 M. Maeda, S. Nobukawa, K. Inomata	4. 巻 54
2. 論文標題 Anisotropic Rotational Dynamics of Rod-like Low-Mass Molecules in Polycarbonate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 21-31
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-021-00562-3	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 -
1. 著者名 S. Nobukawa	4. 巻 48
2. 論文標題 Study of control for mechanical and optical properties of polymeric optical materials considering molecular orientation and dynamics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 237-244
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1678/rheology.48.273	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 増谷勇佑, 信川省吾, 猪股克弘	4. 巻 70
2. 論文標題 炭素繊維/エポキシ樹脂複合材料の形状記憶特性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 25-30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.70.25	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 -

1. 著者名 M. Maeda, S. Nobukawa, K. Inomata, M. Yamaguchi	4. 巻 47
2. 論文標題 Effect of molecular size on the correlated dynamics of low-mass molecule and local chain motion in antiplasticized polycarbonate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 111-117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.47.111	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18件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 信川省吾
2. 発表標題 配向・分子間相互作用による高分子ガラスの高靱性化
3. 学会等名 第105回高分子材料セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Nobukawa, M. Maeda, K. Inomata
2. 発表標題 Anisotropic rotational dynamics of rod-like dilute molecules in glassy polycarbonate
3. 学会等名 POLYSOLVAT-13 (13th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 信川省吾, 木村友也, 猪股克弘
2. 発表標題 光異性化にともなうアゾベンゼン導入ポリエステルの変性化現象
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 信川省吾, 木村友也, 林幹大, 猪股克弘
2. 発表標題 アゾベンゼン導入ポリエステルのセグメントダイナミクスに与える光異性化の影響
3. 学会等名 レオロジー学会第48年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 信川省吾
2. 発表標題 分子の配向と運動性に基づいた高分子光学材料の力学および光学特性制御に関する研究
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 信川省吾
2. 発表標題 ガラス状高分子の力学強度に対する分子運動や配向の影響
3. 学会等名 関西レオロジー研究会 (第78回例会) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 信川省吾
2. 発表標題 添加剤によるポリカーボネートの力学・光学物性制御
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第173回講演会（第2回若手奨励賞受賞講演会）（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 信川省吾, 柘植茉名美, 猪股克弘
2. 発表標題 PMMA延伸フィルムにおける力学異方性低減と韌性向上
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 信川省吾, 前田真衣, 猪股克弘, 竹下宏樹, 徳満勝久
2. 発表標題 低分子添加によるポリカーボネートの剛性向上と分子ダイナミクスの関係
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 信川省吾, 柘植茉名美, 猪股克弘
2. 発表標題 PMMA延伸フィルムにおける力学異方性低減と韌性向上
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第31回年次大会,
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 信川省吾
2. 発表標題 外部刺激により光学特性が可逆的に変化する高分子材料
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 信川省吾
2. 発表標題 <高分子光学材料の設計・開発のための> 偏光・複屈折の基礎と制御方法
3. 学会等名 サイエンス&テクノロジーセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 信川省吾
2. 発表標題 高分子フィルムの複屈折と応力測定
3. 学会等名 技術情報協会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 信川省吾，鷺見拓哉，猪股克弘
2. 発表標題 光異性化を利用した脆性高分子の韌性向上と分子運動性の関係
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 信川省吾, 澤井萌乃, 猪股克弘
2. 発表標題 分子配向による脆性高分子ガラスの高靱性化
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 信川省吾, 鷺見拓哉, 猪股克弘
2. 発表標題 光異性化により誘起されるガラス状高分子の脆性-延性転移
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第30回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 信川省吾, 石本達紀, 猪股克弘
2. 発表標題 アゾベンゼン添加高分子フィルムの配向複屈折に対する光異性化の影響
3. 学会等名 高分子学会第68回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 信川省吾, 鷺見拓哉, 猪股克弘
2. 発表標題 光異性化により誘起されるガラス状高分子の脆性-延性転移
3. 学会等名 レオロジー学会第46年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 信川省吾, 前田真衣	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 589
3. 書名 「動的粘弾性測定とそのデータ解釈事例」 - 3章3節「延伸による非晶性高分子フィルムの力学特性制御」	

1. 著者名 信川省吾	4. 発行年 2022年
2. 出版社 S&T出版	5. 総ページ数 310
3. 書名 「延伸による高分子の構造と物性制御」3章3節「延伸による非晶性高分子フィルムの力学特性制御」	

1. 著者名 M. Yamaguchi, S. Nobukawa, M. E. Abd Manaf, K. Songsurang, H. Shimada	4. 発行年 2020年
2. 出版社 De Gruyter Publisher	5. 総ページ数 399
3. 書名 Pulp Production and Processing	

1. 著者名 信川省吾	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 205
3. 書名 透明高分子材料の高屈折率化と屈折率制御	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	林 幹大  (Hayashi Mikihiro)  (70792654)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教    (13903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関