

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14617

研究課題名(和文) マルチスケール解析による高分子の構造とクリープ変形・破断との関係の解明

研究課題名(英文) Understanding the Relationship between Polymer Structure and Creep Deformation/Failure by Multiscale Analysis

研究代表者

タンクス ジョナサンデビッド (Tanks, Jonathon David)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・研究員

研究者番号：50850947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポリマーの構造とその時間依存の機械的特性の関係の解明を目的とした。具体的には、その場合で架橋エポキシネットワークの修飾により、高い剛性と強度を維持しながら優れた破壊靱性が得られた。動的粘弾性解析により、緩和温度を低下させ、活性化エネルギーを増加させることが明らかになった。さらに、ナノ複合材料の構造を制御するために、光反応性分子で官能化された層状粘土を用いた新規な現場重合法を開発し、均一なアクリレート系ナノ複合材料が作れた。これによって機械的特性の向上が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

This research proposes a method for modifying crosslinked polymer networks to improve toughness and other properties, as well as a method for improving the structure of nanocomposites. This will contribute to long-lasting high-performance structures such as airplanes and cars.

研究成果の概要(英文)：In this study, the relationship between polymer structure and its time-dependent mechanical properties were investigated. Specifically, modification of a crosslinked epoxy network with an in-situ chain extension approach resulted in exceptional fracture toughness while maintaining high stiffness and strength. Dynamic viscoelastic analysis revealed that the alicyclic chain extender decreased the beta-relaxation temperature and increased the corresponding activation energy. These results were published in the journal Materials Letters. Furthermore, in order to control the structure of polymeric nanocomposites, a novel in-situ polymerization strategy was developed using layered silicates that were functionalized with photo-reactive molecules. Acrylate/silicate nanocomposites were fabricated with excellent exfoliation, which improves their mechanical properties. These results were published in the Bulletin of the Chemical Society of Japan.

研究分野：高分子系複合材料

キーワード：Polymers Nanocomposites Time-dependent Mechanics In-situ Polymerization

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

ポリマー材料の時間に依存する機械的挙動は、衝撃、クリープ、疲労、破壊などの使用中の性能に大きな影響を与える。これらの特性は材料の構造によって決定されるため、多くの研究者は、長期的な性能と信頼性を向上させるために、さまざまな種類のポリマーの構造と特性の関係を解明し、ハイブリッド/複合材料を設計することに努めている。熱硬化性（架橋）エポキシ樹脂の場合、その熱安定性と高い剛性/強度により、構造用途で広く使用されている。ただし、破壊靱性 (K_{Ic} , G_{Ic}) が低いため、硬質（アルミナ、シリカ）または軟質（エラストマー）フィラーなどの何らかの形で強化する必要がある。相分離により亀裂が分岐し、靱性が向上し G_{Ic} が 7.5 倍も増加する。(1.5 kJ/m², 10 wt% PMMA copolymer)^[1]; ただし、熱可塑性樹脂とエポキシマトリックス間の広範な相分離は、他の特性に悪影響を与える可能性がある^[1,2]。化学構造の適合性を向上させるために、熱硬化性エポキシ ネットワークにはアニリンとアルキルアミンを使用して合成された熱可塑性エポキシが充填されてきたが、 K_{Ic} は最大 1.5 MPa√m にしか達していなかった(15 phr loading)^[3,4]。剛性と強度を維持しながらより高い靱性を達成するには、適合性の高い化学構造の合成を含む新しいアプローチが必要である^[5,6]。さらに、ナノフィラーを効果的に分散させて均一な構造を達成することは、ポリマー複合材料の機械的特性を改善するために重要である。ただし、マトリックスとフィラーの表面エネルギーが大きく異なる場合、または機能が両立しない場合（疎水性と親水性など）、これは困難になることがある。超音波処理、高せん断混合、熔融混合などのナノシートの剥離方法が研究されているが、ポリマーとの化学的適合性が依然として問題となる可能性がある。マトリックスとフィラーの相互作用を改善した均一な複合材料を作成することは、重要な研究努力である。

2. 研究の目的

本研究の目標は、(1) ポリマーの構造と特性の関係を研究し、その結果を時間依存の機械的挙動を改善するために使用すること、(2) マトリックスとフィラーの相互作用が改善され、均一な構造を備えたポリマー複合材料を作成することです。機械的特性を改善する。この研究の焦点は架橋ポリマーである。

3. 研究の方法

もともと本研究では、ポリマーの構造と特性の関係を研究するための主要な実験方法としてナノインデンテーションを実装することを目的としていた。しかし、さまざまなメンテナンスや修理の問題によりこの計画は実現できなかった。したがって、代わりに、動的機械分析 (DMA) と原子間力顕微鏡 (AFM) が異なるスケールで使用された。本研究のモデル材料は芳香族ジアミン架橋エポキシネットワークである。これは一般的に研究されている樹脂であり、破壊靱性が約 0.8 MPa√m と低いことが認められている。さまざまな試行の後、我々は脂環式ジアミンをその場鎖延長剤として選択し、比較のために未修飾および修飾ネットワークを作製した。破壊靱性 (K_{Ic} , G_{Ic}) は、万能試験機で ASTM D5045 に準拠した片刃ノッチ曲げ (SENB) 試験によって評価を行った。DMA は、-150~200 °C の温度範囲でダブルカンチレバー モードで行った。AFM 高さ画像は接触モードで破断面から得られた。

ナノコンポジットについては、上記材料と無機フィラーを組み合わせたいと考えていたが、均一分散が困難だった。これは、その場で効果的に剥離してマトリックスと共有結合できる新しい無機ナノシートの開発を着想した。層状マイカの層間にジスルフィド含有分子を導入し、遠心ミキサーでアクリレートモノマーに混合し、続いて紫外線を照射して架橋ナノ複合フィルムを作製した。XRD およびラマン分光を使用して構造を確認した。

4. 研究成果

架橋（または絡み）間の分子量はゴム弾性理論($M_c = 3\rho RT/E$)^[7]から推定され、鎖延長剤の量が増加するにつれて M_c が大きくなることがわかった。これは T_g 、つまり α 緩和に反映されており、拘束が少なくなるため鎖の伸長に伴って減少する。ヒドロキシル基やメチレン基、環状アミン、フェニレンの回転などの小鎖セグメントの動きに関連する β 緩和は、化学架橋によって引き起こされる立体構造制約により架橋密度が増加するため、高温で発生する（図 1）。この緩和プロセスは室温での機械的特性に大きな影響を与え、化学構造とナノスケール形態の両方によって決まっている。鎖延長剤の脂環式構造は主な変数であるため、より低い β 緩和温度とより高い β 緩和温度とより高い β 緩和エネルギー障壁の原因となっている可能性がある。熱可塑性相を使用するほとんどのエポキシベースのブレンドとは異なり、化学構造は類似しており、 M_c の値の違いから生じる物理的形態の違いがあるため、修飾ネットワークでは相分離は予想通りに観測できなかった。架橋密度はネットワークの剛性に大きな影響を与えるため、鎖延長剤の結果として曲げ弾性率 (E_b) が減少する。ただし、架橋間の長鎖の塑性変形能力が向上するため、曲げ強度 (σ_b) は低下しない。

架橋間の鎖構造を変更すると、ネットワークの靱性が大幅に向上し（150% 以上増加）、熱可塑性エポキシで修飾されたネットワークや PES で修飾された DGEBA/MDA ネットワークに関する他の報告をはるかに上回る。ノッチ先端から遠く離れた鏡状領域のナノスケール形態を AFM 観察したところ、修飾されたネットワークにおける表面粗さ (R_a) の増加が明らかになった。これは、 M_c の増加によって亀裂先端よりも高い降伏が生じ、靱性が増加することが原因と考えられる^[1,3,4,7]。 G_{IC} と R_a の相関関係を図 2 に示す。このメカニズムは DMA の結果によってさらに裏付けられる。 β 緩和の活性化エネルギー障壁と K_{IC} の間に強い相関関係が観察され（図 2(b)）、柔軟な脂環式ジアミン部分を含むより長いエポキシ鎖の部分運動を通じてより大きなエネルギーが散逸されることを示唆している。この降伏に基づく固有の靱化メカニズムを図 2 に示す。

本研究の次の段階では、ポリマーナノ複合材料のさまざまな製造アプローチが実施されましたが、ポリマー混合物中での混合および架橋中に凝集が発生すると、溶媒中での剥離は効果がないことが多いため、均一な構造を達成することは困難だった。そこで、剥離されていないナノシートの層間においてから架橋反応が始まり、外側に広がってマトリックスを形成するように架橋反応を誘導する方法を開発した。これには、光反応性のジスルフィド含有化合物を使用してモデル無機層状マイカを官能化したことである。通常は剥離や分散が起こらない遠心ミキサーで未剥離のマイカ（5wt%）を三官能性アクリレートモノマーに混合した後、薄いアクリレートフィルムが UV 光で 5~15 分以内に硬化しました。比較のために、官能化されていないマイカ

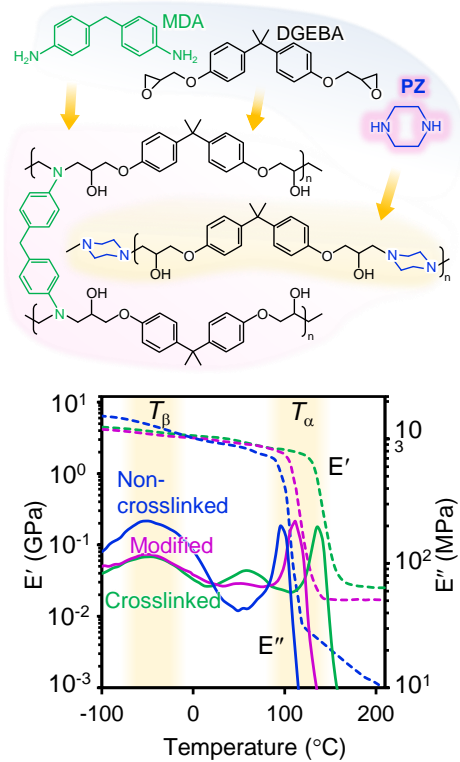


Fig. 1 Structure of model epoxy networks, and their viscoelastic behavior by DMA.

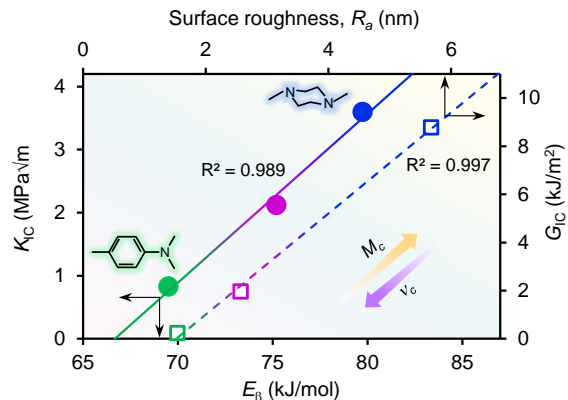


Fig. 2 Relationship between structure and toughness, and toughening mechanism.

を使用して同様のフィルムを製造し、リン酸系光開始剤によって UV 硬化が促進された。図 3 は 2 つのフィルムの XRD 結果を示している。ジスルフィド官能化マイカには識別できるマイカのピークがなく、ジスルフィド結合に対応するラマンのピークも検出されていなかった。フィルムの写真は、その場での剥離と重合によって達成された透明性を示す。この技術は、制御された構造を備えた高度なナノ複合材料の設計と製造につながる。本方法で作成された機械的挙動複合材料は現在研究中である。

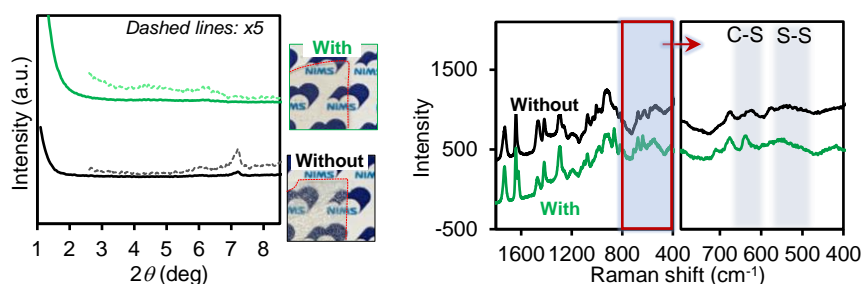


Fig. 3 Acrylate/silicate films showing photo-induced in-situ exfoliation and crosslinking.

本研究課題において開発されたポリマー材料の特許出願など、この助成金によって資金提供された研究の一部は現在も進行中である。上記に要約された結果は、査読付き学術論文 2 報を掲載され、国内学会で発表 1 件をあげた。

< References >

- [1] H. Kishi, K. Yamada, J. Kimura, *Polymer* 176 (2019) 89-100.
- [2] A. Salazar, S.G. Prolongo, J. Rodríguez, *Mater. Lett.* 64 (2010) 167-169.
- [3] T. Yang, R. Wang, X. Hou, J. Cheng, J. Zhang, *Mater. Lett.* 166 (2016) 150-153.
- [4] D. Chen, J. Li, Y. Yuan, C. Gao, Y. Cui, S. Li, H. Wang, C. Peng, X. Liu, Z. Wu, J. Ye, *Polymer* 240 (2022) 124518.
- [5] J. Liu, H. Sue, Z.J. Thompson, F.S. Bates, M. Dettloff, G. Jacob, N. Verghese, H. Pham, *Polymer* 50 (2009) 4683-4689.
- [6] Y.G. Hsu, K.H. Lin, T.Y. Lin, Y.L. Fang, S.C. Chen, Y.C. Sung, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 688-702.
- [7] M. Sharifi, C.W. Jang, C.F. Abrams, G.R. Palmese, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 16071-16082.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Tanks Jonathon, Naito Kimiyoshi, Tamura Kenji	4. 巻 335
2. 論文標題 Rigid epoxy networks with very high intrinsic fracture toughness using a piperazine-based in-situ polymerization strategy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 133821 ~ 133821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2023.133821	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 Tanks Jonathon, Hiroi Takashi, Tamura Kenji, Naito Kimiyoshi	4. 巻 96
2. 論文標題 Tethering Organic Disulfides to Layered Silicates: A Versatile Strategy for Photo-Controllable Dynamic Chemistry and Functionalization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 65 ~ 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220309	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Jonathon Tanks
2. 発表標題 Study on the Fracture Toughness of Thermosetting Epoxy Alloys
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------