

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 17日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550207

研究課題名（和文） 枝分かれ高分子の形状記憶特性に関する研究

研究課題名（英文） Study on shape memory properties of branched polymers

研究代表者

猪股 克弘 (INOMATA KATSUHIRO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80232578

研究成果の概要（和文）：様々な一次構造を持つ枝分かれ高分子を調製し、それらが示す形状記憶能が、分子構造の違いによりどのような影響を受けるかについて検討した。適切な一次構造の枝分かれ高分子を調製することで、希望の形状記憶特性を示す高分子を得ることが可能であることを示した。また、結晶化する高分子鎖を系中に導入することで、形状記憶能を示さない架橋型エラストマーに、形状記憶能を付与させることができた。

研究成果の概要（英文）：Branched polymers with various molecular structure were synthesized. Effects of the molecular structure on their shape memory ability have been investigated. Desired shape memory properties can be obtained by an appropriate molecular design of the branched polymers. Blending or grafting of crystallizable polymers was effective to prepare shape memory polymers from ordinary cross-linked elastomers.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 2010年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2011年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性、形状記憶特性、枝分かれ高分子

1. 研究開始当初の背景

形状記憶能を発現する高分子材料では、元の形状を記憶するための固定点（架橋点）と、変形した形状を固定することのできる可逆相が必要である。固定点は、変形された状態から元の形状に自発的に復元する弾性力の起源となる。一方可逆相では、温度変化によるガラス化や結晶化などの固化－軟化に関わる転移が起きる。軟化した試料を変形させたまま可逆相を固化させると、変形状態が固定化される。必要に応じて再び軟化させれば、

残留していた応力と架橋構造に基づくゴム弾性により、自発的に元の形状へと回復する。以上が、形状記憶能の発現機構である。

申請者は、枝分かれ状の一次構造を有するグラフト共重合体では、線状の高分子と比べて、形状記憶特性が大きく向上することを見出した。その要因として、枝分かれ高分子では分子鎖同士の絡み合いが解消しにくく、そこが疑似的な固定点として振る舞うことによるものと考察した。

しかしながら、グラフト共重合体の一次構

造（例えば枝分かれ鎖の長さや導入率、構成鎖の成分）や凝集構造（可逆相の転移挙動）が、形状記憶特性に与える影響に関する系統的な研究は、行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、上で指摘した形状記憶能を有するグラフト共重合体を対象として、これらの分子構造や粘弾性の性質を明らかにし、それらの結果と形状記憶特性との関係を詳しく調べることで、「枝分かれ高分子の形状記憶特性を分子構造論的に明らかにする」ことを目的とした。その結果を元に、必要となる形状記憶特性を得るための分子設計指針を確立する。

3. 研究の方法

以下の化合物を対象に研究を行った。

(1) 単一成分鎖からなる非晶性枝分かれポリメタクリル酸エチル (*br*-PEMA)

(2) 単一成分鎖からなる結晶性枝分かれポリエチレンオキシド (*br*-PEO)

これらの形状記憶特性、さらには粘弾性の性質や熱的性質などの基礎的物性について詳しく測定する。これらの結果から、上記で述べた、絡み合いによる擬似的架橋構造の安定性や、固化-軟化転移の振る舞いの違いが、形状記憶特性にどのような影響を与えるかについて評価を行う。以上の知見を総括することで、枝分かれ高分子の形状記憶特性を分子構造論的に理解する。

また、以上の成果から、結晶性高分子の結晶化が形状固定に有効であることが分かったため、以下の系についても研究を行った。

(3) 幹鎖と枝鎖の異なるグラフト共重合体と、その化学架橋物

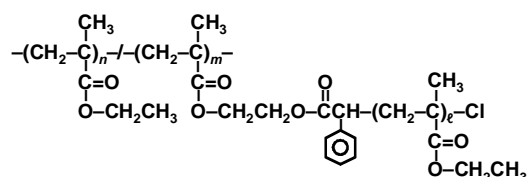
(4) 熱可塑性ポリウレタン (PU) エラストマーと結晶性 PEO とのブレンド試料

いずれも、形状記憶特性を示さない架橋高分子に、結晶性の成分鎖をグラフト鎖として導入する、あるいは非相溶のブレンド成分として加えることで、形状記憶能を付与させることを目的とした。

4. 研究成果

(1) *br*-PEMA

枝分かれ構造を持つ非晶性 *br*-PEMA は、メタクリル酸エチル (EMA) とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) との共重合体を分子量分別したのち、HEMA ユニットに原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開始点となる α -クロロフェニルアセチル基を導入し、EMA の ATRP 反応を行うことで得た。この調製法により、主鎖分子量と側鎖分子量の分布の狭い *br*-PEMA (スキーム 1) を得ることができる。



スキーム 1 *br*-PEMA の分子構造

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) から求めた主鎖分子量 (M_{main}) と、再隣接側鎖間の平均主鎖分子量 (M_1)、側鎖分子量 (M_{br}) から算出した、*br*-PEMA 全体の分子量を M_{total} とする。また、SEC から得られる *br*-PEMA の分子量を M_{SEC} と表す。最終的に、分子量の異なる 2 種類の線状 PEMA と、 M_{main} 、 M_1 、 M_{br} が異なる 9 種類の *br*-PEMA を得た。

これらの試料の動的粘弾性測定を行い、ガラス転移温度 (T_g) 以上で貯蔵弾性率と損失弾性率が交差する温度を、 T_{cross} と定義した。形状記憶試験では、示差走査熱量測定 (DSC) より求めた T_g (68~72°C) よりも 45°C 高い温度で軟化した試料に、60% の伸長ひずみを与え 120 分間この状態を保ったのち、室温で 1 時間冷却し固化させ、変形応力を除荷したのちのひずみを測定し、形状固定率を算出した。さらに、この試料を再び $T_g + 45^\circ\text{C}$ に昇温し、自発的な形状回復挙動の経時変化を測定した。ここで、試料の長さが初期では L_0 、60% ひずみを与えた時には L_1 、冷却後では L_2 、形状回復後に L_3 になったとすると、形状固定率 R_f と形状回復率 R_r は次式で与えられる。

$$R_f = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \quad R_r = \frac{L_1 - L_3}{L_1 - L_0}$$

形状記憶試験の結果、全ての試料で R_f はほぼ 100% であり、一時的な変形状は T_g 以下の室温で完全に固定化された。一方 R_r は、短時間で一旦急激に上昇したのち、時間とともに徐々に増加するという傾向が、全ての試料において見られたが、その値は、分子構造に依存して異なるものであった。そこで、90 分後の R_r の値を用いて、分子構造との関連性を議論することとする。

図 1 には、 R_r の値を T_{cross} に対してプロットした。データは高い相関性を持って一本のマスターカーブ上に乗っていることが分かる。すなわち、動的粘弾性測定で最長緩和が起こる温度が高い試料ほど、初期の形状に回復しやすいことを意味している。からみ合い高分子においては、からみ合いの解消により分子鎖が流動し、最長緩和が起こると考えられている。 T_g の違いがほとんど無い *br*-PEMA において T_{cross} が大きく異なるのは、同じ温度で換算した場合の最長緩和時間が大きく異なることを意味しており、すなわち $T_g + 45^\circ\text{C}$ におけるからみ合いの解消の程度が異なることを示している。この違いが、高い相関性

を持って R_r に反映していると考えてよいであろう。このように、試料の線形動的粘弾性と形状記憶特性の間には密接な関連性があることが分かった。

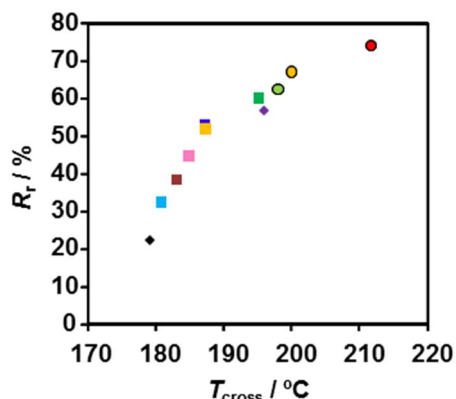


図1 R_r と T_{cross} との関係

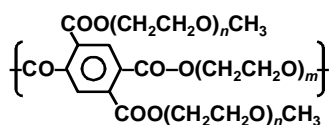
各試料における R_r の値が、*br*-PEMA の分子構造パラメーター、すなわち M_{main} 、 M_i 、 M_{br} 、 M_{total} とどのような関連性があるのかという観点から検討した結果、以下の点を指摘することができた。

- ① 側鎖を導入し枝分かれ構造にすることで、 R_r は向上する。
- ② ただし、 M_{br} が M_i よりも大きくなると、 R_r は低下する。これは絡み合いを起こす主鎖の濃度が低下するためであると考えられる。
- ③ 全体的な傾向として、 M_{total} が大きいほど R_r は高くなるが、 M_{total} 対 R_r のプロットのばらつきは比較的大きい。すなわち、 M_{total} のみで R_r が決まる訳ではないようである。
- ④ M_{SEC} もやはり値が大きくなると R_r が増加するが、 M_{SEC} 対 R_r のプロットにおける両者の相関性は非常に良く、ほぼ一本のマスターカーブに乗る。

以上の結果から、枝分かれ高分子の一次構造と粘弾性挙動、ならびに形状記憶能との間には相関性があり、適切な分子設計により形状記憶特性を持つ高分子を得ることが可能であることを明らかにした。

(2) *br*-PEO

結晶性を有する *br*-PEO は、片末端のみにヒドロキシ基を有する PEO、 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ と無水ピロメリット酸を反応させたのち、生成したジカルボン酸と両末端ヒドロキシ基 PEO、 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ とを縮合反応することで得た (スキーム 2)。



スキーム 2 *br*-PEO の分子構造

市販の PEO は分子量分布が狭いため、側鎖分子量 M_{br} と最隣接側鎖間の主鎖分子量 M_i の分布の狭い高分子を得ることができる。しかし、得られた高分子全体での分子量分布は広いいため、分子量分別を行い最終的な試料とした。 M_i 、 M_{br} 、あるいは全体の分子量の異なる 6 種類の試料を調製した。サンプルコードは、 $b\text{-}M_{br}\text{-}M_i$ で表記する。

PEO の融解温度 (T_m) は約 60°C であるが、ガラス転移温度が低いため、 T_m 以上ではほとんど全ての試料で流動域であった。そのため、形状記憶特性を評価することは不可能であり、本研究では、その最長緩和時間と分子構造との関連性を検討することとした。

溶融状態での動的粘弾性測定を行ったところ、 $M_i = 2,000$ 、 $M_{br} = 750$ である $b\text{-}750\text{-}2\text{K}$ の試料においてのみ特異的に、貯蔵弾性率が損失弾性率を全測定周波数範囲で上回るゴム状平坦域を示すことが分かった。それに対し、側鎖がより疎 ($b\text{-}750\text{-}14\text{K}$ 、 $b\text{-}2000\text{-}14\text{K}$ 、 $b\text{-}2000\text{-}8\text{K}$) あるいは密 ($b\text{-}2000\text{-}2\text{K}$) に導入された試料では、測定周波数では流動域に達していた。

これらの結果から、側鎖が疎に導入された試料では、側鎖の存在が粘弾性特性に与える影響が顕著でなく、また密な試料では、側鎖による立体障害により主鎖同士の間合いが阻害されること、ならびに主鎖成分の濃度が低下し絡み合いが起こりにくくなることが示唆された。すなわち、 $b\text{-}750\text{-}2\text{K}$ においては、主鎖同士の間合いが十分に形成され、かつ側鎖の存在により間合いの解消が起きにくいこと、特異的な粘弾性挙動を示したものと考えられる。この傾向は、(1) で示した *br*-PEMA においても見られており、枝分かれ高分子に特徴的な挙動と考えられる。

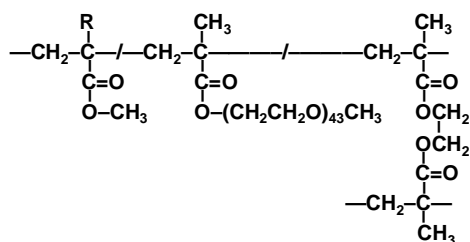
(3) 化学架橋型グラフト共重合体

「研究の背景」で述べたように、主鎖をポリメタクリル酸メチル (PMMA)、側鎖をポリエチレングリコール (PEG) とするグラフト共重合体 PMMA-*g*-PEG は、PMMA と比べて高い形状記憶特性を示す。一方、主鎖がポリアクリル酸メチル (PMAc) であるグラフト共重合体 PMAc-*g*-PEG を用いて同様の検討を行ったところ、形状記憶特性は PMAc 単体よりもむしろ低下するという結果であった。

これらの系は、主鎖と側鎖との相溶性が良いとされる組み合わせであるため、 T_g の最も低い側鎖 PEG の導入は、系全体の T_g を低下させる要因となる。PMMA-*g*-PEG では、PMMA の T_g ($\sim 100^\circ\text{C}$) が PEG の T_m ($\sim 60^\circ\text{C}$) よりも高いために、系の固化-軟化は系のガラス転移により起こる。一時的形状に変形する温度が T_g に近いこと、グラフト側鎖の存在により分子鎖の間合いが解消しきらず、形状記憶特性を発現したものと解釈される。

一方 PMAc-g-PEG では、PMAc の T_g ($\sim 10^\circ\text{C}$) も PEG の T_m よりも低いいため、固化-軟化は PEG の結晶化によって起こる。すなわち変形温度においては系の T_g よりも十分に高い状態であり、流動性が高く、からみ合いが短時間で解消し初期形状を記憶できず、形状記憶特性が乏しかったと考えられる。

そこで、グラフト共重合体同士を化学的に架橋し、分子鎖の流動を抑えることによって形状を記憶した架橋高分子 (スキーム 3) を調製し、その形状記憶特性を評価した。



スキーム 3 架橋 PMMA-g-PEG (R = -CH₃) および PMAc-g-PEG (R = H) の分子構造

結果を、化学架橋していないグラフト共重合体、あるいは PEG 鎖を導入していない架橋 PMMA および架橋 PMAc と比較し、以下の知見が得られた。

- ① 一時的形状から永久形状への回復は、架橋 PMMA-g-PEG では系のガラス転移によって、また架橋 PMAc-g-PEG では PEG 結晶の融解によって起こる。
- ② どちらも、形状回復率がほぼ 100%であり、化学架橋により高い形状記憶能が付与された。
- ③ PEG 鎖をグラフトすることによって、架橋 PMMA-g-PEG では系の T_g が低下する。そのため、架橋 PMMA と比べて形状回復がより低い温度で起こる。
- ④ 架橋 PMAc-g-PEG では、 T_g の低下に加えて PEG の結晶化が起こる。そのため、架橋 PMAc では不可能であった室温での形状固定が実現できた。

(4) PU/PEO ブレンド試料の形状記憶特性

上記の成果から、結晶性の高分子を導入することで、形状記憶特性を発現することができると分かった。本章では、化学的にグラフト鎖として導入せずとも、ゴム弾性を示す高分子に結晶性高分子をブレンドするという手法により、形状記憶特性を発現させることを検討した。

ポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタンであるレザミン P-2383 (大日精化) と、分子量が 2,000、8,000、100,000、500,000 の PEO とのブレンド試料は、両者を 1,4-ジオキサソランに溶解したのち 80°C でキャストし、得られた

フィルムを重ねて 180°C で熱プレス成形することにより得た。

PEO の分子量の違い、また分子量 500,000 の PEO に関しては PU/PEO の組成の違いにより、形状記憶特性や粘弾性特性、相分離構造に与える影響について検討した結果、以下の知見を得た。

- ① PEO 含有率の増加とともに PEO ドメインが粗大化し、形状固定率は増加した。
- ② PU/PEO = 50/50 ではブレンドする PEO 分子量に因らず形状固定率はほぼ 100%であった。
- ③ PEO 含有率が少ないほど形状回復温度での貯蔵弾性率が大きいため、速い形状回復挙動を示した。
- ④ ブレンドする PEO の分子量が大きいと粘度が増し、その粘度が PU の弾性回復力を妨げ、形状回復速度を低下させた。

以上から推測される、PU/PEO ブレンドの形状記憶能の発現機構を、図 2 に模式的に示した。

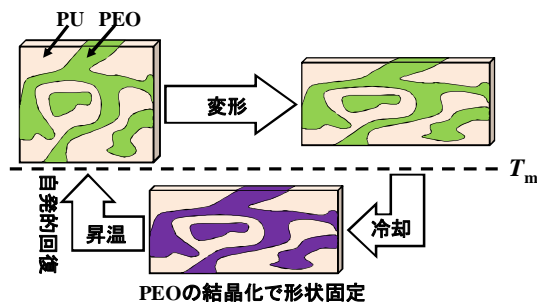


図 2 PU/PEO ブレンドの形状記憶能発現機構の模式図

(5) まとめ

以上のように、枝分かれ高分子の形状記憶特性に関して、*br*-PEMA と *br*-PEO について検討した。また、形状記憶特性を示さない高分子エラストマーに、結晶性高分子鎖を導入することで形状記憶能を発現させることを目指し、化学架橋型グラフト共重合体、PU/PEO ブレンドについても検討した。得られた結論を以下にまとめる。

- ① 最長緩和時間と形状記憶能との関係から、枝分かれ構造によるからみ合いの解消のしにくさが、元の形状を記憶する疑似的な架橋点として振る舞うことで、形状記憶特性が発現していることが結論できた。
- ② 枝分かれ側鎖の分子量と、再隣接側鎖間の主鎖分子量との関係が、形状記憶能を決める要因の一つであることを指摘した。
- ③ 結晶性高分子をグラフト鎖あるいはブレンド成分として導入することで、架橋型エラストマーに形状記憶特性を付与することができた。
- ④ 以上の結果から、高分子材料に形状記憶特

性を付与させる場合の有用な分子設計指針を得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

E. Kurahashi, H. Sugimoto, E. Nakanishi, K. Nagata, K. Inomata, Shape memory properties of polyurethane/poly(oxyethylene) blends, *Soft Matter*, 8(2), 496–503 (2012), 査読有.

K. Inomata, M. Ogiso, A. Kobayashi, H. Hasegawa, K. Nagata, H. Sugimoto, E. Nakanishi, Miscibility and Mechanical Properties of High-Impact Polystyrene Blended with Poly(α -olefin) Grease, *Nihon Reorji Gakkaishi*, 39(1-2), 87-92 (2011), 査読有.

K. Inomata, K. Nakagawa, C. Fukuda, Y. Nakada, H. Sugimoto, E. Nakanishi, Shape memory behavior of poly(methyl methacrylate)-*graft*-poly(ethylene glycol) copolymers, *Polymer*, 51(3), 793-798 (2010), 査読有.

K. Inomata, T. Takai, N. Ohno, Y. Yamaji, E. Yamada, H. Sugimoto, E. Nakanishi, Helix-Coil Transition and Association Behavior of Water-Soluble Polypeptides Having Hydrophobic Alkyl Side Chains, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 136, 15-22 (2009), 査読有.

[学会発表] (計13件)

倉橋英司, 猪股克弘, 杉本英樹, 中西英二, ポリウレタン/ポリオキシエチレン高分子ブレンドの形状記憶能, 第23回高分子加工技術討論会, 2011年10月18日, 名古屋市工業研究所.

小林暁史, 吉田拓央, 中川恵介, 猪股克弘, 杉本英樹, 中西英二, 分岐構造を有するポリメタクリル酸エチルが示す形状記憶能, 第60回高分子討論会, 2011年9月29日, 岡山大学津島キャンパス.

八木義仁, 猪股克弘, 杉本英樹, 中西英二, 化学架橋した非晶性-結晶性グラフト共重合体の形状記憶挙動, 第42回繊維学会夏季セミナー, 2011年8月30日, 浜松アクトシティーコンgresセンター.

K. Inomata, K. Nakagawa, H. Sugimoto, E. Nakanishi, Shape Memory Properties of Poly(methyl methacrylate)-*graft*-poly(ethylene glycol), The 2nd FAPS Polymer Congress (FAPS-PC2011), 2011年5月10日, China National Convention Center, 北京, 中国.

倉橋英司, 猪股克弘, 杉本英樹, 中西英二, 熱可塑性ポリウレタン/ポリエチレンオキシド高分子ブレンドにおける形状記憶能の発現, 第59回高分子討論会, 2010年9月16日, 北海道大学.

伊藤隆史, 猪股克弘, 杉本英樹, 中西英二, 結晶性分岐型高分子が示す形状記憶能と粘弾性挙動, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 北海道大学.

K. Inomata, K. Nakagawa, C. Fukuda, Y. Nakada, H. Sugimoto, E. Nakanishi, Shape Memory Behavior of Branched Polymers, 5th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR-5), 2010年8月3日, 北海道大学.

猪股克弘, 高分子鎖の絡み合いに由来する分岐高分子の形状記憶特性, 09-2 高分子基礎物性・高分子計算機科学合同研究会, 2010年3月1日, 東京大学本郷キャンパス山上会館.

猪股克弘, グラフト共重合体の凝集構造と形状記憶能, 高分子講演会 [東海], 2009年10月8日, 浜松アクトシティー研修交流センター.

猪股克弘, 中川恵介, 杉本英樹, 中西英二, グラフト共重合体が示す形状記憶能と粘弾性特性, 第40回繊維学会夏季セミナー, 2009年8月28日, ユアーズホテルフクイ.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

猪股 克弘 (INOMATA KATSUHIRO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80232578