

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14680

研究課題名（和文）高分子ガラスにおける吸水性を利用した強靱化への改質法の確立

研究課題名（英文）Modification of mechanical properties of PMMA/salt samples based on water absorbenc

研究代表者

伊藤 麻絵 (Ito, Asae)

金沢大学・フロンティア工学系・准教授

研究者番号：20845177

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではポリメタクリル酸メチルに塩を添加することでさまざまな物性改質を行ってきた。特に近年では力学物性の改質に着目し実験を行う中で、塩の高い吸水性により高度に吸湿した試料が得られることを見出した。さらに試料中の水分量を振ることを可能にした。初年度には、塩添加および吸湿した試料の応力ひずみ曲線について構成方程式を作成し、各水分量の応力延伸び曲線において良好にフィッティングできることを明らかにした。構成式にPMMAの分率を入れて、 σ がひずみとともに定数 k を指数として変わっていくという非平衡構成方程式を導入した。解析の結果、定数 k は塩濃度にはよらず、水の量にのみ依存することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、環境・エネルギー問題対策として、システムの軽量化を目的にさまざまな分野で無機材料のポリマー系材料への置き換えが進んでいる。ガラス状ポリマーは透明性が高く、無機ガラスの代替が期待されるが、硬さと粘り強さの両立が難しかった。さらに、最近では資源の有効利用を目指し、サステイナブルな材料創成が求められている。そこで申請者は、代表的なガラス状ポリマーで最も高い透明性を持つポリメタクリル酸メチル（PMMA）を用いて、持続可能な方法で硬さを保ったまま粘り強さを付与できる材料設計指針を確立し、資源循環型社会に寄与する「力学特性制御により硬さと粘り強さの両立を実現した革新的ガラス状ポリマー」を創出する。

研究成果の概要（英文）： We have also found to control the water contents in the salt-doped PMMA samples by changing the salt amounts. The brittle-to-ductile transition was appeared in the mechanical properties. We have proposed a constitutive equation, which was developed for the stress-strain curves of PMMA/Li-salt samples. Here, the water spots were formed surrounding the salts. The water spots accumulated around salts were spread throughout a whole sample specimen and stretched to a homogeneously water absorbed condition. The non-equilibrium constitutive equation was introduced in which the fraction of PMMA including in the constitutive equation and changed with strain with the constant k as an exponent. The analysis showed that the constant k does not depend on the salt concentration, but only on the amount of water. We have performed experiments with different salt species.

研究分野：高分子物理、レオロジー

キーワード：非平衡構成方程式 ガラス状高分子 水 PMMA 塩

1. 研究開始当初の背景

これまでに申請者は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に着目して、さまざまなリチウム塩を添加することによって塩のカチオンと高分子鎖の分子間相互作用に基づく「会合」による物理架橋に置き換える (A. Ito et al., *Molecules* (2021)) という手法を用いてあらゆる物性改質が可能であることを示してきた (A. Ito et al., *Polym. J.* (2022), A. Ito et al., *Polym. J.* (2018), A. Ito et al., *Molecules* (2021), A. Ito et al., *Polymers* (2023), (A. Ito et al., *Molecules* (2022))). これは、PMMA のカルボニル基とリチウム塩の間の相互作用に基づくと考えている。概略図を図 1 に示す。

重要な点として、一般的な塩を添加した系においても高い透明性が保たれていることは確認している。本来、高分子のからみ合い密度は分子量によらず高分子の一次構造で決まることはよく知られており、分子種を変えずにからみ合い密度を制御することは難しい。しかしながら申請者は、塩のアニオンの種類や塩濃度を変化させることでそれを制御可能であることを見出してきた (A. Ito et al., *Polym. J.* (2022))。熔融粘弾性の流動領域における最長緩和時間について PMMA 単体との比をとり、各濃度に対してプロットすると緩和時間比は濃度に対して増大するが、その増大の仕方は塩のアニオン種によって異なる。最長緩和時間比は塩が高分子鎖をピン止めする力の強さ、すなわち会合の強さを表すことから、塩の種類や濃度を変化させることで、高分子鎖の運動性を制御できることを示すことができた。従来のガラス状高分子の力学物性は、その多くがガラス転移温度と実験温度の差のみで定性的に議論されることが多かった。申請者らは、それに対して、圧縮成形温度における最長緩和時間によって力学物性を定量的に評価し得る方法を見出した。また、ハロゲンを持つ塩を添加した系においては、赤外吸収分光によって相互作用の力が単結合から二重結合のばね定数と同程度の値を示し、共有結合に匹敵する強い結合を形成することがわかった (A. Ito et al., *Molecules* (2021))。この強い相互作用は化学結合ではないため塩はメタノールなどのアルコール類で数十秒間洗浄することで簡単に排除できる (A. Ito et al., *J. Soc. Rheol. Jpn.* (2022))。つまり、最終的に元の高分子にまで戻せることを見出してきた。以上より、申請者はこれまでの研究において、リサイクル可能な方法によって、分子間相互作用の強さを制御して物性を制御し得ることを見出してきた。

さらに、上記のような金属塩は高い吸水性を有することが知られている。塩を添加しただけでは試料は脆くなる一方で、このような塩のもつ高い吸水性を利用し、試料がぜい性—延性転移を起こすことを発見した。そこで本研究ではこの現象を利用して、試料に高い延伸性を付与する方法として確立することおよび高延伸化のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 研究の目的

塩添加系を用いて、PMMA-リチウム塩添加系における吸水による延伸性発現のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

まず、PMMA ペレットとリチウム塩をジクロロメタンとメタノールの混合溶媒に入れて攪拌し、キャストした後に 135°C で 30 時間真空加熱乾燥を行った。その後、200°C で熔融プレスを行い、厚み約 200 μm のシートを作成した。塩の濃度を変えてシートを作製した。作製したシートを短冊状に切り出し延伸用の試験片を準備した。自作の恒湿槽を用いて、吸水性を制御した。各塩濃度の塩添加 PMMA シートに対して、吸水させた。吸水させる時間を変化させることで、試料中の水分量の異なる試料を得た。ここで得た吸水シートから切り出した試験片を用いて引張試験を実施し、水分量の異なる試料における応力—ひずみ曲線を得た。

4. 研究成果

塩と PMMA 鎖との間に分子間相互作用がはたらき、PMMA のからみ合いが阻害され、流動が抑えられることを熔融粘弾性により明らかにした。塩を添加することによって PMMA 鎖のセグメント運動が抑制されることもわかった。PMMA/リチウム塩フィルムは脆性を示すが、含水によって延性に転じた。含水した PMMA/リチウム塩シートでは、延伸によって、ひずみに伴って含水領域が拡張していくという仮説を打ち立て、PMMA マトリックスの減少率を、現存する PMMA の濃度に比例するという最も単純な一次反応速度論的なモデルを立てて計算した。ひずみに伴って含水領域が拡張していく非平衡構成方程式により実験データを上手く整理することができた (A. Ito et al., *Polym. Eng. Sci.* (2023))。その一部を図 3 に示す。

本系において、透明性を保持したまま材料の脆さを克服し、分子量、塩種、延伸速度依存性を系統的に調べて上記理論式に基づいて普遍的な理論を構築できれば、吸水性ガラス状ポリマーの力学特性を能動的に制御できる。分子間相互作用と力学物性を直接関係づける新たな学理の構築により、ポリマー物理における学術的な発展へも波及できる。

現在は引張特性における延伸速度依存性を併せて検討している。今後は水の浸透速度と延伸速度の関係を明らかにし、理論として確立したい。

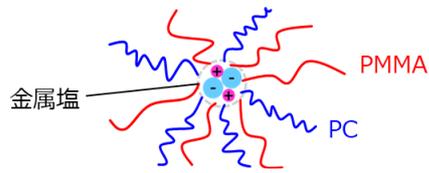


図1. 金属塩の添加効果.

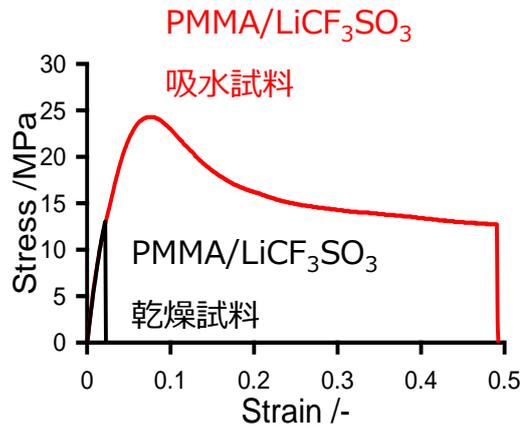


図2. 金属塩の添加と吸水による高靱化.

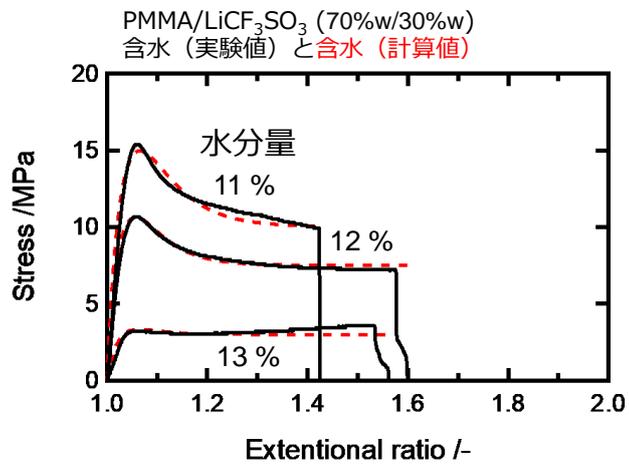


図3. 応力—延伸比曲線に対する構成式を用いた解析結果.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Asae Ito, Arisa Shin and Koh-hei Nitta	4. 巻 27
2. 論文標題 Viscoelastic Properties of Water-Absorbed Poly(methyl methacrylate) Doped with Lithium Salts with Various Anions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 7114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27207114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Asae Ito, Arisa Shin, Koh-hei Nitta	4. 巻 54
2. 論文標題 Additive effects of lithium halides on the tensile and rheological properties of poly(methylmethacrylate)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1279-1285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00691-3	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 Asae Ito, Arisa Shin, Koh-hei Nitta	4. 巻 accepted
2. 論文標題 A nonequilibrium constitutive equation for the stress-strain behavior of water-absorbed poly(methyl methacrylate)-based materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Engineering and Science	6. 最初と最後の頁 accepted
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 -
1. 著者名 Ito Asae, Nitta Koh-hei	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheological and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate) Associated with Lithium Salts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 87 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.87	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 Ito Asae, Shin Arisa, Nitta Koh-hei	4. 巻 54
2. 論文標題 Rheological and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) doped with lithium salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 41 ~ 46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00558-z	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 Ito Asae, Nitta Koh-hei	4. 巻 26
2. 論文標題 Additive Effects of Lithium Salts with Various Anionic Species in Poly (Methyl Methacrylate)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 4096 ~ 4096
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26134096	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 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Asae Ito
2. 発表標題 Rheological and tensile properties of poly(methyl methacrylate) containing lithium halides
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 結晶構造状態がポリテトラフルオロエチレンシートの変形挙動に与える影響
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 リチウムハライドがポリメタクリル 酸メチルのレオロジー特性および延伸破壊挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 成形加工学会 第33回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 固形パラフィンの高密度ポリエチレンへの添加効果
3. 学会等名 第16回次世代ポリオレフィン研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Asae Ito
2. 発表標題 Ultra-stretching of poly(methyl methacrylate) doped with lithium salts due to the water absorption
3. 学会等名 ICPAC Kota Kinabalu 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 塩をドーブしたポリメタクリル酸メチルの 力学特性に関する研究
3. 学会等名 第50回記念年会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 塩添加によるポリメタクリル酸メチルの吸水が応力ひずみ曲線へ及ぼす影響
3. 学会等名 材料学会高分子材料部門委員会 高分子材料セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 Effects on supermolecular structure and tensile properties of high-density polyethylene by adding normal-chain alcohol
3. 学会等名 高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 A Study of the additional effects of linear alcohol and alkane on high density polyethylene
3. 学会等名 成形加工学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Asae Ito
2. 発表標題 A kinetical constitutive equation for the stress strain behavior of moisten poly(methyl methacrylate) with a lithium salt
3. 学会等名 IPC2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Ito, A. Shin, and K. Nitta
2. 発表標題 Additional effect of lithium salt on fracture behavior of poly(methyl methacrylate)
3. 学会等名 1st Virtual ESIS TC4 Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Ito, A. Shin, and K. Nitta
2. 発表標題 Anionic Effects of Lithium Salts on Viscoelastic Properties in Poly(methyl methacrylate)
3. 学会等名 48th World Polymer Congress-MACRO2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Shin, A. Ito, and K. Nitta
2. 発表標題 Additive effect of lithium salts on poly(methyl methacrylate)
3. 学会等名 48th World Polymer Congress-MACRO2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤麻絵
2. 発表標題 リチウム塩を添加したポリメタクリル酸メチルのレオロジー特性および力学特性
3. 学会等名 東海高分子学生研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新垂利紗、伊藤 麻絵、新田晃平
2. 発表標題 リチウム塩添加がポリメタクリル酸メチルの力学特性に及ぼす効果
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021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
研究協力者	新田 晃平 (Nitta Koh-hei)		

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