


戦略的な破壊による機能性構造の創生

	研究代表者	京都大学・高等研究院・教授 Sivaniah Easan (しばにあ いーさん) 研究者番号:10711658
	研究課題情報	課題番号：23H05468 研究期間：2023年度～2027年度 キーワード：破壊制御、クラック、クレーズ、多孔化、架橋高分子

なぜこの研究を行おうと思ったのか（研究の背景・目的）

●研究の全体像

材料の高性能化を達成するためには、微視的な欠陥をなくすことが重要であると広く認識されている。力学物性の面では、変形時、欠陥構造に応力が集中するため、本来期待される強度よりも低い強度で破壊が起こってしまう。高分子材料においては、高分子の破壊時に形成されるクレーズ（材料が裂ける時に生じる空隙を繊維状のフィブリルがつながっている欠陥構造）は、力学物性を低下させる原因であり、クレーズの発生を抑えるべく多くの研究がなされてきた。しかし、研究代表者らは、破壊を防ぐことによって材料の高性能化を追求するのではなく、むしろ、破壊を積極的に利用することによって、材料に対して機能付加ができるのではないかと着想を得た。破壊の発生位置と成長をコントロールすることで、規則的なクラックやクレーズを得ることを目指す。これまで化学分野では、自己集合性の分子や超分子を使って起きるSelf-Assembly(自己組織化)を利用したボトムアップ型の材料創成が達成されてきた。我々は、制御された破壊を材料に発生させることで新材料を創成する、トップダウン型の破壊的Assembly(アッセンブリ)の学理を提唱する。



図1 破壊的Assembly(アッセンブリ)の概念

●破壊的Assemblyの実践：架橋高分子の溶媒脆性

破壊的Assemblyは「A:ナノスケールでの力学的強度の設計」+「B:外部刺激の積極的利用」の2つの物理化学の融合で構成される。意図に沿った劣化・破壊によって材料の変性するアイデアの舞台として、架橋がデザインされた高分子材料を使用する。研究代表者らは、数百nmの間隔で周期的に架橋したガラス状高分子に、適当な溶解度をもつ溶媒を作用させることで、架橋に沿ったクラック状の多孔構造を発生させることに成功している(図2)。クラックをブリッジするフィブリル(繊維)状構造が特徴的であることから、Organized Micro-fibrillation (OM)プロセスと名付けられた。このOMプロセスでの破壊的Assemblyは「A:光干渉にそった架橋」+「B:溶媒による膨潤劣化」によって成立していて、破壊制御の最適な手段であることが証明されている。既に、架橋可能なアモルファス高分子ならば種類を問わず、この手法が適用できることが証明されている。

本研究課題では、適用できるポリマーの種類を、これまでのホモポリマーから様々なポリマーへ適用先を拡張する。2次元フィルム状の材料から、球状やファイバー状へ適用範囲を拡大する。さらに、溶媒による刺激を用いた破壊だけではなく、伸張や曲げなどの応力、熱膨張を駆動力とする破壊機構を確立する。

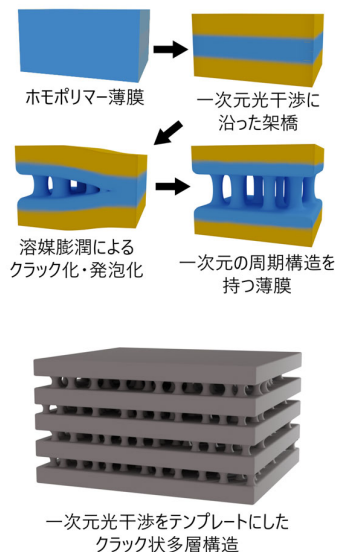


図2 デザインされた架橋高分子におけるデザインされたクラック状多孔構造

●着想に至った経緯

クラックをコントロールしてパターンニングするというアイデアは近年大変注目されている。例えば、切り欠き(ノッチ)を起点にクラックをコントロールする手法などが報告されている(Nature 2012, 485 (7397), 221-224)。ただし、いずれも原始的かつmmスケールで、self-assembly(自己組織化)材料が到達している精密さには遠く及ばない。本課題において、nmのクラックを自在にコントロール出来るようになれば、世界に大きなインパクトをもたらすと研究代表者らは確信している。破壊・劣化を構造作製に利用するOMプロセスは、JSTさきがけ(超空間2013-2019)によって確立され、その成果はNature(2019)にまとめられた。続いて、OMプロセスの本質的理解、構造の微細なコントロール、作製される多孔空間を利用した機能性マテリアルの実現を掲げたプロジェクトが、JSPS基盤Aに採択(2020-2022年度:20H00390)された。その結果は、クラック構造の精密制御とマイクロ流路への応用に繋がり、Nature Communications(2022)に掲載された。ところが、我々はOMプロセスの潜在的な可能性を十分に利用できていないと考えている。これまで利用したのは、ポリスチレンなどの最も基本的なポリマーのみで、そのモルフォロジーも平行平板パターンを単純な薄膜中に形成することに限定されていた。この限定を取り払い、破壊を異方的かつ階層的にコントロールすれば、OMプロセスの学理は高分子材料に限らず、他の金属、金属酸化物、セラミックなどにも展開することができ、新しい材料創成の方法論を確立できると考える。

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

●OMプロセスを適用するマテリアルの拡張

OMプロセスは、単一成分である架橋性を持つホモポリマーで確立した。それに加えて、架橋しないポリマーを架橋性ポリマーと混合したポリマーブレンドに対しても、OMプロセスが適用可能であることを、予備実験で見出している。すなわち、架橋性ポリマーを骨格に、様々なサブマテリアルを添加することが可能である。そこで、ポリマーブレンドやブロックコポリマーにOMプロセスを適用する(図3)。カーボンやクレイなどのフィラーを添加して、その体積、濃度と分散がOMプロセスに与える影響を解析する。特にサブマテリアルで力学的性質が変化することを利用して、クラックの出発点の解明や、クラックの成長の制御を試みる。

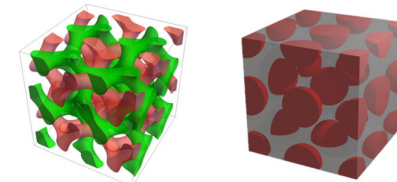


図3 ブロックコポリマーやポリマーコンポジットなど多様なポリマー素材

●OMプロセスのモルフォロジーの多様化

ポリマーコロイドの様な球状マテリアルや、エレクトロスピニングで吐出したファイバーに、架橋をしてクラック形成を試みる(図4)。コロイドをパッキングさせて結晶を形成させたり、ファイバーを組み合わせたりして、クラック状マテリアルの高次構造化を行う。

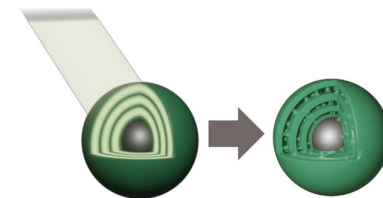


図4 薄膜以外のモルフォロジーに光干渉を形成

●新しい秩序の破壊の機構を探索

熱による急激な膨収縮や、閾値を超えた力学的変形によってポリマーにはクラックが発生する。この機構を「設計された破壊」に取り込み構造形成に活用する(図5)。光架橋で強度のパターンが形成されたポリマーフィルムを熱した後、急冷することでサーマルショックを与えてクラックを形成する。もしくはパターン架橋されたポリマーに延伸、ずり、曲げ、ねじり等の力学的変形を加えて、クラック形成を試みる。高分子材料の空間不均一性とマイクロクラックの成長を考察して、OMプロセスのみに限定されない高分子材料の「破壊による創成」の学理を明らかにする。

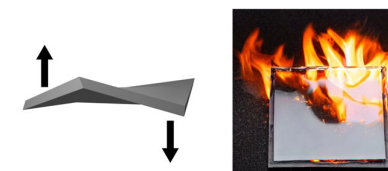


図5 破壊機構の探索