

| | |
|--------------|---|
| Title | ダングリグ鎖に富むネットワーク構造を利用した自己修復性高分子材料の創製 |
| Author(s) | 山口, 政之 |
| Citation | 科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-5 |
| Issue Date | 2016-06-02 |
| Type | Research Paper |
| Text version | publisher |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/13684 |
| Rights | |
| Description | 基盤研究(C) (一般), 研究期間: 2013 ~ 2015, 課題番号: 25410221, 研究者番号: 40401947, 研究分野: レオロジー |

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410221

研究課題名(和文) ダングリング鎖に富むネットワーク構造を利用した自己修復性高分子材料の創製

研究課題名(英文) Material design of self-healing polymer with dangling chains

研究代表者

山口 政之 (Yamaguchi, Masayuki)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：40401947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ゾル-ゲル転移の臨界点に近い緩いゲルでは、片末端自由な部分鎖(ダングリング鎖)の分子運動によって傷が修復される。一方で、ネットワーク構造により巨視的な流動が生じずに形状は維持される。本知見を結晶化度の低い結晶性高分子や、ハードセグメントの少ないブロック型熱可塑性エラストマーに適用し、自己修復性を示すことを明らかにした。特に切断直後の表面は分子運動性が激しく、切断直後に突き合わせることで加熱処理や化学反応を生じなくても良好な自己修復性を示す。

研究成果の概要(英文)：A weak gel just beyond the sol-gel transition point shows autonomic healing behavior by marked molecular motion of dangling chains. We applied this concept to crystalline polymer with low degree of crystallinity and tri-block thermoplastic elastomer with a small amount of hard segment. It is found that they show good healing behavior especially immediately after cutting. This is owing to the marked molecular motion on the surface after cutting.

研究分野：レオロジー

キーワード：レオロジー 成形加工 自己修復

1. 研究開始当初の背景

我々は当該研究を開始する時点で、ゾル-ゲル転移の臨界点に近い架橋ゲル (Fig.1) が自己修復材料として応用可能であることを明らかにしていた¹⁻³⁾。このような緩いゲルでは、片末端自由な部分鎖 (ダングリグ鎖) の分子運動によって傷が修復される (Fig.2)。一方で、ネットワーク構造により巨視的な流動が生じずに形状は維持される。また、緩い架橋ゲルの力学特性にはからみ合い相互作用が重要な役割を示すことから、力学強度の修復率も高い。なお、力学的な修復に必要なダングリグ鎖の長さは、からみ合い点間分子量の二倍以上であることも明らかになっている²⁾。ただし、自己修復性を示す架橋度の範囲が狭く実用化は難しかった。また、弾性率が低すぎて構造材料への応用は困難であった。

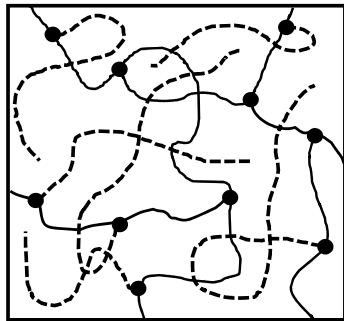


Fig.1 臨界点近傍ゲルのモデル図
実線 ネットワーク鎖
破線 ダングリグ鎖

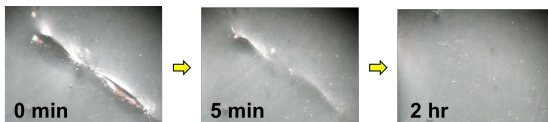


Fig.2 ポリエステルとセルロース誘導体ブレンドの緩い架橋体が示す自己修復性³⁾
ガラス転移温度は 10 程度であり、室温では皮革状の材料である。

- 1) Yamaguchi et al., *Mater. Lett.*, 61, 1396 (2007).
- 2) Yamaguchi et al., *Mater. Sci. Eng. B*, 162, 189 (2009).
- 3) Yamaguchi et al., *Polym. Intern.*, 61, 9 (2012).

2. 研究の目的

本課題では化学架橋の代わりに、物理架橋を利用した自己修復材料を創製する。物理架橋によるネットワークは、その一部がすでに熱可塑性エラストマーとして利用されており、ブロック共重合体におけるハードセグメント相、低結晶性高分子の結晶、水素結合などが架橋点となっている。本課題では熱可塑性エラストマーが緩いネットワークを形成

する可能性があることに着目し、その自己修復性を評価した。さらに、ダングリグ鎖の表面局在化技術などにより分子運動性を高め、自己修復性をさらに向上させる共に、材料の剛性を高め硬質材料への応用も試みた。

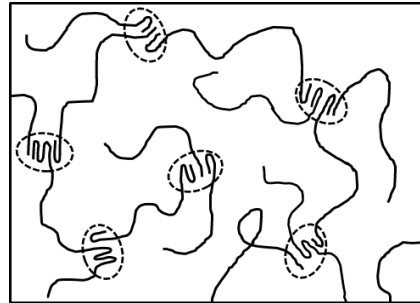


Fig.3 物理架橋による緩いゲルの例
物理架橋点となる結晶 (破線; Fig.1 における架橋点に相当) の間隔が広く、ダングリグ鎖が数多く存在する。

3. 研究の方法

(1) 自己修復性評価方法の確立

表面擦傷性の視覚的修復と破断点の力学的修復、の二つの観点で評価した。前者は主に塗料や表皮材に必要であり、まずは表面粗さ計等による算術平均粗さなどを利用して自己修復性の定量的評価を行った。また、後者においては、構造材料としての応用に役立てることを考慮し、これまでに提案してきた突合せ接着後の剥離試験により修復性を定量的に評価した。

(2) ブロック共重合体の利用

熱可塑性エラストマーとして市販されているスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体 (SBS) などを用いて、自己修復性の有無を評価した。

(3) 低結晶性高分子の利用

低結晶性の高分子としてエチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA) を用いて、その自己修復性と構造との関係性を評価した。

4. 研究成果

(1) ブロック共重合体の利用

酢酸ビニル共重合量が 42% 程度の EVA は結晶性を示すとともに、室温下においても自己修復性を示すことを確認した。Fig.4 に示すように修復時間 (切断した試験片同士の突き合わせ時間) が長いほど、力学的な修復強度も向上する。これは、結晶が架橋点となったネットワーク構造の中で、特定の部分鎖 (ダングリグ鎖) の運動性が顕著になるために生じる。

さらに、切断直後の表面は結晶構造が崩壊し、分子運動性が活発になることも表面の結晶状態観察から判明した。すなわち、EVA は

切断直後に突き合わせると、化学反応などを全く生じなくても室温である程度の修復性を示す。ところが切断面を放置すると、表面の結晶化が進行するために自己修復性はほとんど示さなくなる (Fig.5)。

切断直後のサンプル表面の構造について、その概念図を Fig.6 に示す。ダンゲリング鎖が数多く存在している。

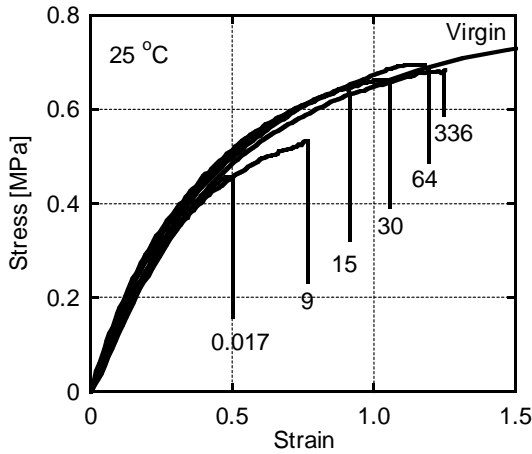


Fig.4 切断後、すぐに室温で切断面を突き合わせた EVA 試験片の応力 - ひずみ曲線。数字は突き合わせておいた時間 (修復時間) を表す。Virgin は切断していない試料の応力 - ひずみ曲線を表す。

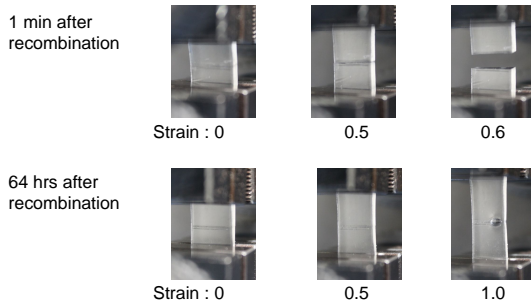


Fig.5 上段 切断後、すぐに室温で切断面を突き合わせた EVA 試験片。下段 切断後、室温で 64 時間放置したのちに切断面を突き合わせた EVA 試験片。

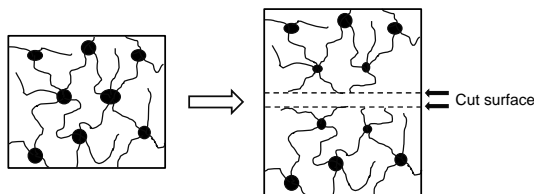


Fig.6 切断直後の表面が自己修復性を示すことを表すモデル図

(2) ブロック共重合体の利用

スチレン量が 24% の SBS を用いて自己修復性を検討したところ、EVA の場合と同様に、破断直後にすぐに突き合わせると自己修復性を示すことが判明した (Fig.7)。ところが破断面をしばらく放置すると自己修復性は乏しくなる。これは SBS のミクロ相分離構造が切断時に崩壊することに起因する現象と考えられる。すなわち、切断面を放置すると、ミクロ相分離構造が再び形成される。なお、この過程で表面張力には変化が生じない。

また、秩序 無秩序転移温度以上の温度から急冷固化した試験片では、相分離構造があいまいであり、その結果、破断後の自己修復性に優れることが判明した。Fig.8 に 160 と 200 の動的粘弾性挙動を、Fig.9 にはそれぞれの温度から冷却した試験片の小角 X 線散乱パターンを示す。

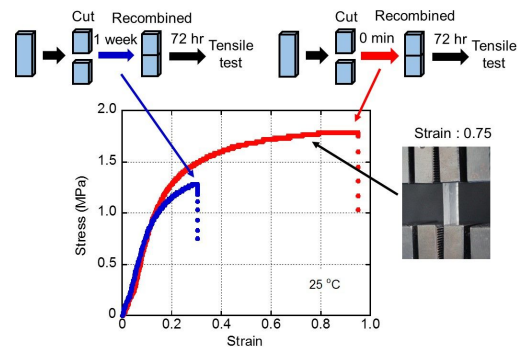


Fig.7 切断後、すぐに室温で切断面を突き合わせた試験片と 72 時間放置後に突き合わせた試験片の応力 - ひずみ曲線

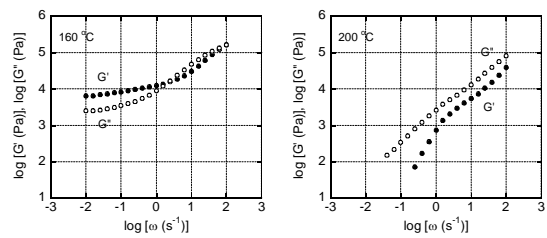


Fig.8 (左) 160、(右) 200 における動的せん断弾性率の角速度依存性

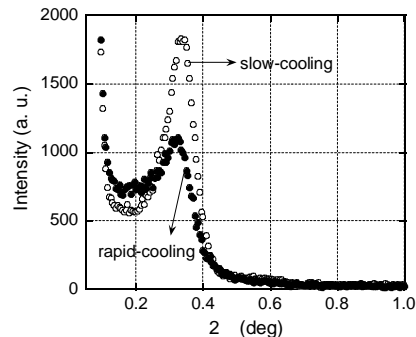


Fig.9 急冷試料 (200 から冷却) と徐冷試料 (160 から冷却) の小角 X 線散乱パターン

Fig.10 には、切断直後に室温で突き合わせ、

そのまま 10 分、または 72 時間放置（修復）した試験片の破断ひずみを示している。急冷試験片の方が大きな破断ひずみを示すことが明らかである。

なお、SBS の代わりにソフトセグメントとしてポリイソプレンを用いている SIS（スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体）の場合、スチレン量が同一であっても自己修復性に劣ることが判明した。これはスチレンとイソプレンの溶解度パラメータの差が大きく、同じ成形条件でもマイクロ相分離構造が発達しやすいためである。

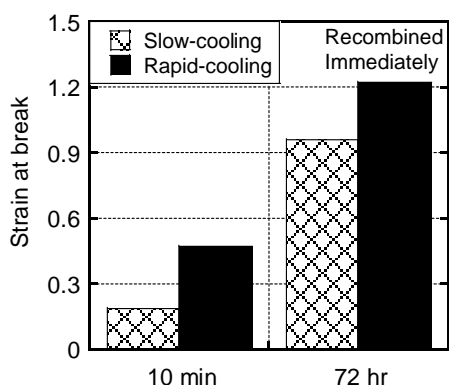


Fig. 10 急冷試料（200 から冷却）と徐冷試料（160 から冷却）の自己修復性評価結果

(3) その他の材料

ガラス転移温度が 70 程度で、成型体表面に水酸基が数多く存在するポリビニルブチラール（PVB）を用いて、その自己修復挙動を調べた。市販されている PVB 樹脂とは、一般にビニルブチラールとビニルアルコールが主成分の共重合体であり、酢酸ビニルが渉獵共重合されている場合もある（Fig. 11）。

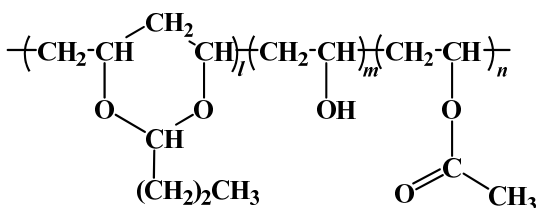


Fig. 11 PVB（通称）の化学構造

PVB の主用途はガラスの中間材である。我々は本材料の成型体を外気に曝した場合、成型体表面に水が吸着し、可塑化されることを見出した（Fig. 12）。

表面層のみが可塑化されて、内部は硬質であることから、弾性率は比較的高く、その温度依存性には表層と内層のそれぞれのガラス転移温度が現れる表面層の可塑化の結果、表面近傍に存在する分子鎖の運動性は向上し、室温でも擦り傷などは時間経過と主に治

癒する。硬質材料であるにもかかわらず、加温せずに自己治癒する高分子材料はこれまでにほとんど例がなく、用途展開の観点からも興味深いと考えている。特に水に浸漬した場合など、自己修復の速度は高くなる。さらに、乾燥後は元通りの硬質プラスチックとなることも確認している。すなわち、雨天時に自己修復が可能となる材料としての今後の展開が期待できる。

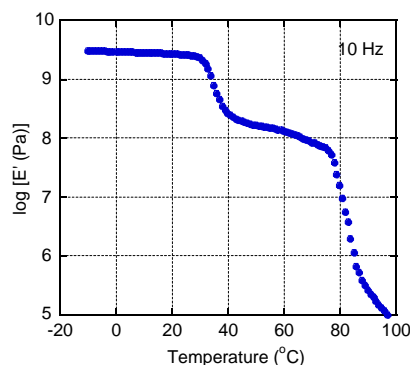


Fig. 12 調湿（25、50%RH）した PVB の動力学特性

その他、PVB やポリ乳酸に可塑剤を添加し、その表面局在化による自己修復性の付与を試みている。また、トリブロック共重合体にジブロック共重合体を混合して、自己修復性の向上を試みた。しかしながら、いずれの場合も、狙い通りの特性を実現するには至らなかった。

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 4 件）

1. R. Osato, T. Sako, J. Seemork, S. Arayachukiat, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Self-healing properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate), Colloid Polym. Sci., referred, **294** (2016) 537-543. DOI: 10.1007/s00396-015-3817-z
2. S. Arayachukiat, V. A. Doan, T. Murakami, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Autonomic self-healing of poly(vinyl butyral), J. Appl. Polym. Sci., referred, **132** (2015) 42008 (6 pages). DOI: 10.1002/app.42008
3. 山口政之, 自己修復性高分子, マテリアルライフ学会誌, 査読なし, **26** (2014) 19-24.
4. 山口政之, ダングリング鎖の分子運動を利用した自己修復性ポリマーの開発, ファインケミカル, 査読なし, **43** (2014) 37-41.

〔学会発表〕（計 17 件）

1. M. Yamaguchi, Development of self-healing materials by intermolecular diffusion, International Symposium for Green-Innovation Polymers (GRIP2016), 2016/3/4-5, JAIST (石川県能美市)
2. R. Watanabe, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Self-healing behavior of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer, Asian Workshop on Polymer Processing 2015, 2015/12/1-4, Singapore (Singapore)
3. 渡辺りつ子, 信川省吾, 山口政之, ブロック共重合体の自己修復挙動, プラスチック成形加工成形加工シンポジア 2015, 2015/11/2-3, 福岡大学 (福岡県福岡市)
4. 大里竜也, 信川省吾, 山口政之, 低結晶性高分子の自己修復性, 高分子学会北陸支部研究発表会, 2014/11/22-23, 富山大学 (富山県富山市)
5. 渡辺りつ子, 信川省吾, 山口政之, スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体の自己修復挙動, 高分子学会北陸支部若手会, 2014/11/21, 富山大学 (富山県富山市)
6. R. Osato, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Self-healing Property of a Crystalline Polymer, Asian Workshop on Polymer Processing in Taiwan, 2014/11/17-20, Kenting (Taiwan)
7. 大里竜也, 信川省吾, 山口政之, 結晶構造の制御による自己修復性高分子の設計, 成形加工シンポジア 2014, 2014/11/14-15, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)
8. M. Yamaguchi, Molecular Interdiffusion in a Weak Gel and its Application to Self-Repairing Polymer, 2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials ENEFM2014, 2014/10/16-19, Oludeniz (Turkey)
9. A. Sunatda, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Structure and self-healing property of poly(vinyl butyrate), 第62回高分子討論会 2014/9/24-26, 長崎大学(長崎県長崎市)
10. A. Sunatda, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Repairing Behavior of Weak Gels Having Dangling Chains, 16th European Conference on Composite Materials, ECCM16, 2014/6/22-26, Seville (Spain)
11. 大里竜也, 鶴巻貴也, 信川省吾, 山口政之, 結晶構造の制御による自己修復性高分子の設計, 第25回プラスチック成形加工学会年次大会, 2014/6/3-4, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
12. A. Sunatda, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Rheological properties and self-healing behavior of poly(vinyl butyral), Annual Meeting of Society of Plastic Engineering, ANTEC2014, 2014/4/28-30, Las Vegas (USA)
13. M. Yamaguchi, A. Sunatda, R. Maeda, Self-Healing Behavior of Network Polymer Having Dangling Chains, Material Science and Material Engineering (MSME 2014), 2014/3/14-15, Chicago (USA)
14. 大里竜也, 信川省吾, 山口政之, エチレン酢酸ビニル共重合体のレオロジー特性, 日本化学会北陸地区講演会と研究発表会, 2013/11/22, 石川ハイテク交流センター (石川県能美市)
15. S. Korkiatithaweetchai, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Self-healing behavior of styrene-butadiene tri-block copolymer, International Symposium on Advanced Materials 2013, 2013/10/17-18, JAIST (石川県能美市)
16. S. Korkiatithaweetchai, A. Sunatda, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Self-healing behavior of block-copolymers, 第62回高分子討論会, 2013/9/11-13, 金沢大学 (石川県金沢市)
17. 鶴巻貴也, 信川省吾, 山口政之, 可塑化ポリ乳酸の結晶化と動力学特性, 第62回高分子討論会, 2013/9/11-13, 金沢大学 (石川県金沢市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 政之 (YAMAGUCHI MASAYUKI)
 北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授
 研究者番号：40401947