

高分子材料設計学研究室

<スタッフ> 高島 義徳(教授) 以倉 峻平(特任助教) 山岡 賢司(特任助教)

<研究のキーワード>

- | | | |
|----------------|------------|---------------|
| (1) 特殊ネットワーク構築 | (2) 材料機能創製 | (3) 機能解析 |
| (4) 可逆性架橋 | (5) 可動性架橋 | (6) 力学・応答機能創製 |

<令和5年度の主な研究活動概要>

高分子材料に求める機能は、架橋設計により自在に制御できる。本研究室では、独自の架橋設計による機能創製を試みており、令和5年度は、以下の4項目の高分子材料を作製し、新たな材料機能の創製を試みた。

(1) 可動性架橋による無機高分子材料の強靭化¹

ポリジメチルシロキサン(PDMS)などの無機高分子は、有機高分子と比べて力学特性が乏しいため、可動性架橋の導入により力学特性の向上を試みた。チオール変性 PDMS にアクリルアミド修飾全アセチル化 γ -シクロデキストリン(TAc γ CD)をチオール-エン反応で修飾し、可動性架橋 PDMS(PDMS-TAc γ CD)を作製した(図 1a)。TAc γ CD 導入率が 2 mol%のとき最大の靭性を示し、化学架橋 PDMS の 100 倍の値を示した。可動性架橋を形成する TAc γ CD が延伸に伴って PDMS 主鎖上を滑ることで架橋点への応力集中を緩和し、強靭化に寄与したと考えられる(図 1b)。

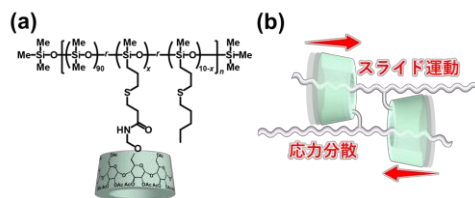


図 1. (a)PDMS-TAc γ CD-Pen の化学構造。(b)可動性架橋の強靭化機構。

(2) 複数の可動性ネットワークとガラス状高分子の編込みによる複合化²

可動性架橋設計は有機系高分子だけでなく無機系高分子において有効であることが分かった。2つの可動性ネットワークの組み合わせ、高分子の相溶性・靭性の向上を試みた。ガラス転移点異なる複数の可動性架橋ネットワーク高分子を組み合わせさせた(図 2)。得られた複合材料は、硬さと伸びを兼ね備えた強靭性を示した。強靭化機構を大型放射光施設 SPring-8 にて引張試験と小角 X 線散乱 (SAXS) の同時測定から明らかにした。延伸過程において、硬い成分と柔らかい成分がそれぞれ独立して、多段階に変形していることが分かった。

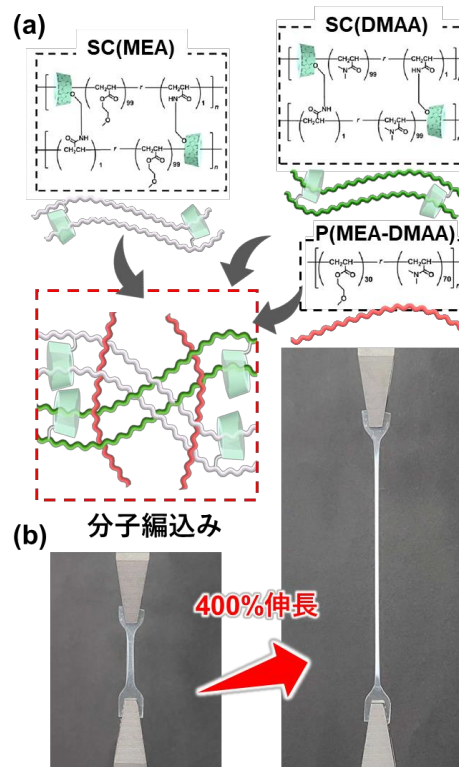


図 2. (a)各ネットワークの化学構造と編込み設計の概念図。(b)引張試験の様子。

(3) 高分子の架橋設計とセルロースの表面修飾によるセルロース複合材料の強硬化³

天然由来のセルロースを高分子材料と複合化することは、石油由来材料の使用量削減につながり、環境負荷を低減する。セルロース複合材料中の高分子に独自の架橋設計を導入することで強硬化を達成した。β-シクロデキストリン(βCD)とアダマンタン(Ad)からなる可逆性架橋を有する一次ポリマーと二次直鎖ポリマーの混合物(SCP)に、クエン酸変性セルロース(CAC)を複合化させた(SCP/CAC(w)) (図 3a)。CAC の添加量 w (wt%)が増加すると、SCP/CAC(w)の破断ひずみが増加した。特に、 $w = 5$ wt%および 10 wt%のとき高い靱性を維持した(図 3b)。SCP/CAC(10)は、未修飾セルロースと複合化した材料(SCP/Cellulose(10))よりも2倍以上高い延伸性を示した(図 3c)。一般に、高分子へセルロースを添加すると脆くなってしまいが、高分子の架橋設計とセルロースの表面修飾によって、靱性向上を達成した。

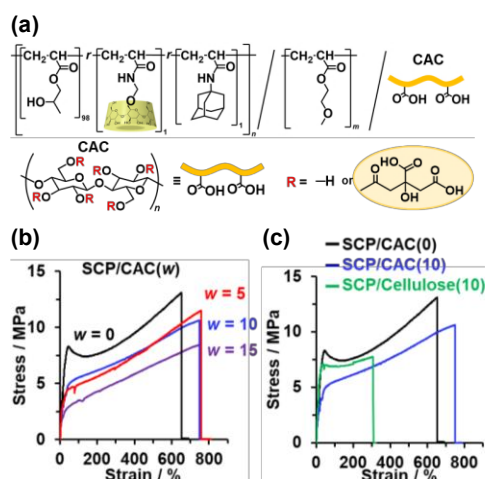


図 3. SCP/CAC(w)の(a)化学構造と(b)応力-ひずみ曲線。(c)SCP/Cellulose(10)の応力-ひずみ曲線。

(4) カーボン複合可動性架橋高分子材料を用いたひずみセンシングデバイスの開発⁴

可動性架橋高分子と導電性カーボンファイラー(KB)を複合化し、強靱性と導電性を両立することでひずみセンシング材料を作製した(図 4a)。CD 修飾ポリスチレン(PSCD)の CD 環をポリエチルアクリレート(PEA)が貫通した可動性架橋高分子と KB を複合した材料(PSCD \supset PEA/KB(10))は、延伸時に CD 環が PEA に沿ってスライド運動することで延伸性が向上した。さらに、延伸に伴って KB の導電パスが変化するため、材料のひずみを電気抵抗値の変化として検出することに成功した。指に装着した複合材料は、電気抵抗変化($\Delta R/R_0\%$)に応じて、サーボモーターが同じ動作をするリモート作動システムとなり、ロボットの遠隔操作システムへの応用が期待される(図 4b)。

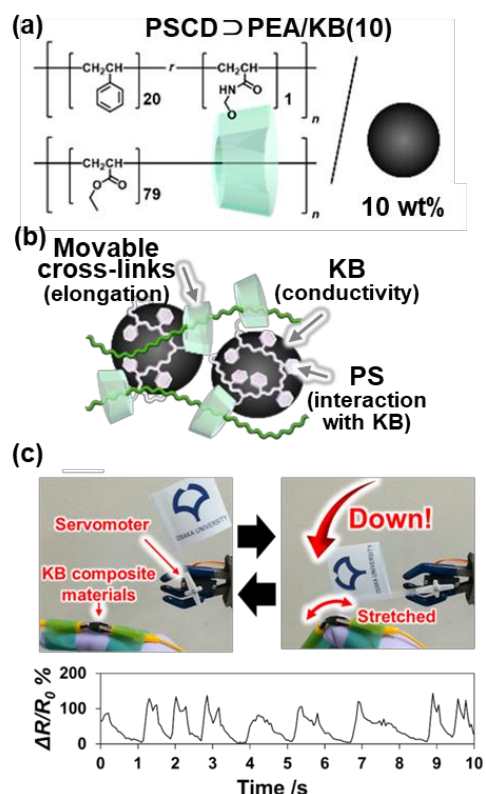


図 4. カーボン複合可動性架橋高分子材料の(a)化学構造と(b)材料設計。(c)電気抵抗変化($\Delta R/R_0\%$)とひずみ(ε)の関係と遠隔操作システムへの応用。

<参考文献>

1. Yoshida, D.; Ikura, R.; Takashima, Y.; et al. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 3277-3285.
2. Kawai, Y.; Ikura, R.; Konishi, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y.; et al. *Macromolecules* **2023**, *56*, 4503-4512.
3. Wada, T.; Yamaoka, K.; Sugawara, A.; Ikura, R.; Uetsuji, Y.; Uyama, H.; Takashima, Y.; et al. *ACS Applied Polymer Materials* **2023**, *5*, 10334-10341.
4. Ikura, R.; Harada, A.; Ikemoto, Y.; Nishina, Y.; Uetsuji, Y.; Matsuba, G.; Takashima, Y.; et al. *ACS Polymers Au* **2023**, *3*, 394-405.