

6. 研究内容及び成果の本文

所属: 東京大学 生産技術研究所

氏名: 中川 慎太郎

研究課題: 均一架橋ゴムの精密分子デザインによるひずみ誘起結晶化の自在制御

(1) 実験方法

星型ポリマーの末端間結合により均一架橋ゴムを合成した(図 1)。主成分となるポリマーとして、結晶性の異なる 2 種類の脂肪族ポリエステルの共重合体を採用した。第一成分の poly(4-methyl- ϵ -caprolactone)(PMCL) は、非伸長状態では全く結晶化しない非結晶性高分子である。第二成分の poly(ϵ -caprolactone) (PCL) は、PMCL とよく似た構造をもつが、室温付近で容易に結晶化する結晶性高分子である。開始剤としてトリオールを用い、酸触媒存在下でそれぞれのモノマーである 4-methyl- ϵ -caprolactone(MCL) と ϵ -caprolactone(CL) を開環共重合することで、分子量分布の狭い三分岐星型 poly(4-methyl- ϵ -caprolactone-*co*- ϵ -caprolactone) (P(MCL-*co*-CL)) を得た。縮合反応により鎖末端にアジド基を導入した。このプレポリマーとジアルキンリンカーを溶液中で混合し、ひずみ促進アジド-アルキン環化付加(SPAAC)により末端間結合を行い、ゲルを得た。このゲルから乾燥により溶媒を除去して、均一架橋ゴムを得た。結晶性制御のために、プレポリマー中の CL ユニットの重量分率 x をさまざまに変化させた試料を調製した。

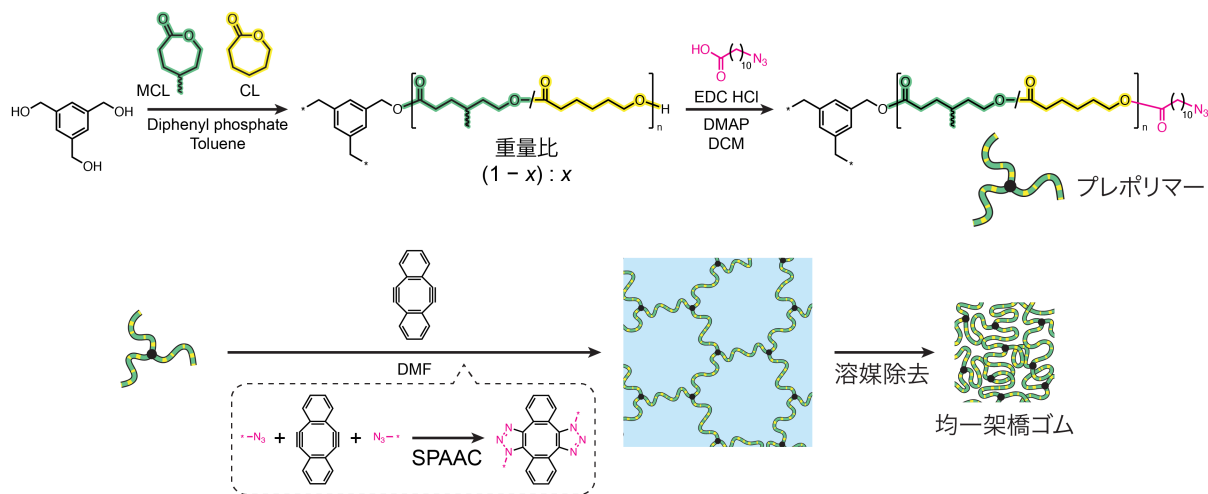


図 1. 均一架橋ゴムの合成スキーム。

(2) 結果と考察

表 1 に合成したプレポリマーのキャラクタリゼーションを示す。すべてのプレポリマーは同程度の数平均分子量と狭い分子量分布、および高い末端修飾率を持っていた。共重合においてはモノマーの反応性の違いによるポリマー鎖中の組成の偏りが問題となることがあるが、本研究で用いた MCL と CL の反応性がほぼ等しいことを別途確認している。

表 1. 合成したプレポリマーのキャラクタリゼーション。

CL 重量分率 x [%]	M_n [kDa]	M_w/M_n	末端修飾率 [%]
0	10.9	1.07	94
6	10.7	1.07	97
21	11.4	1.07	92
46	11.9	1.06	98
63	11.7	1.01	97
73	11.8	10.5	97
78	11.8	1.05	100
89	11.6	1.04	100
100	11.9	1.04	100

プレポリマーの末端間結合により合成した均一架橋ゴムの結晶性を示差走査熱量 (DSC) 測定により評価した。図 2a、b はそれぞれ降温および昇温過程の熱流曲線である。CL の分率 x が 63% より低い試料はガラス転移のみを示すのに対し、 $x \geq 73\%$ では降温時に結晶化による発熱、昇温時に融解による吸熱ピークがそれぞれ見られる。結晶化が起こる温度や融点は x とともに上昇しており、CL ユニットの導入により結晶性が徐々に向上していることが分かる。

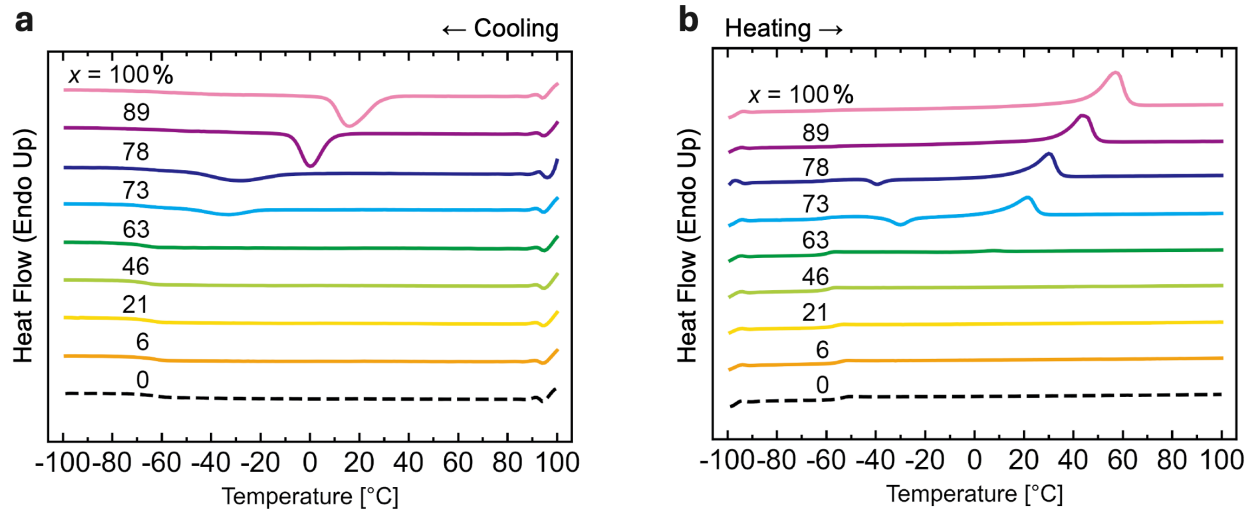


図 2. 均一架橋ゴムの(a)降温および(b)その後の昇温過程における熱流曲線。降温・昇温速度は $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。

均一架橋ゴムの力学物性を一軸伸長試験により評価した (図 3a)。室温ですでに結晶化している試料 ($x \geq 78\%$) はゴムではなくプラスチック様の物性を示したため、ここでは除外している。まず $x = 0\%$ (PMCL 均一架橋ゴム) に着目すると、極めて低い応力で大きく伸長したのち、伸長比 $\lambda \sim 17$ 付近で応力が急激に増大している。この挙動は我々の以前の研究 (Nakagawa et al. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2301124) においても観察されており、応力の急激な増大はひずみ誘起結晶化 (SIC) によるものであるこ

とが分かっている。 x が増加するにつれ、応力が増大し始める伸長比(λ_{ss})は徐々に低下している。図 3b は x に対して λ_{ss} および硬さの指標として 100%ひずみにおける応力(M_{100})をプロットしたものである。 M_{100} は x に対して大きな変化を示さないのに対し、 λ_{ss} は x の増加とともに明確に低下している。CL ユニットが多いほど、より小さなひずみで SIC が起きるようになったと考えられる。 x を通じて、SIC による応力の増大が始まる点を制御できることが分かった。

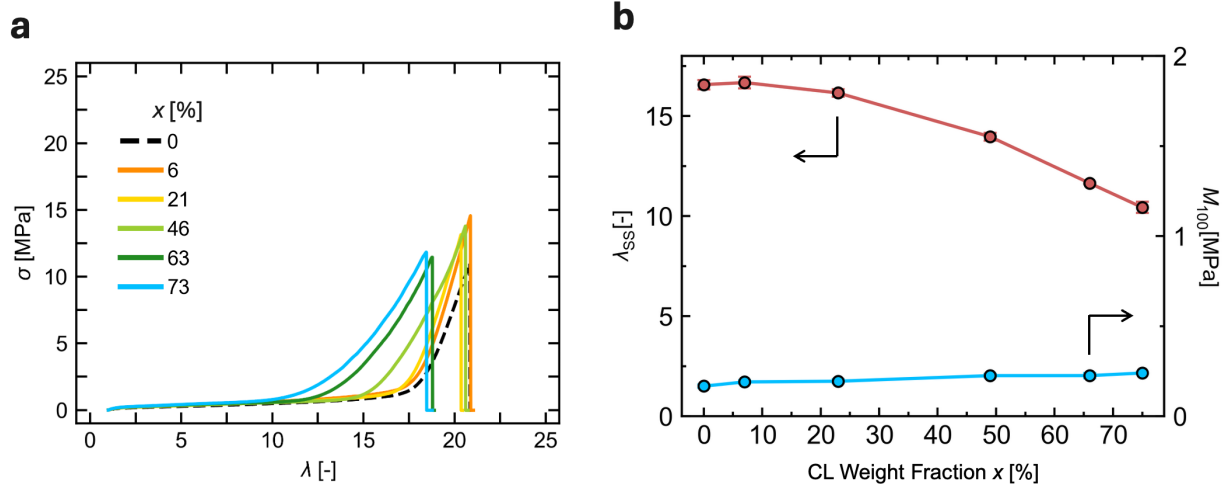


図 3. (a) 均一架橋ゴムの一軸伸長試験により得た応力-ひずみ曲線。(b) 応力が増大し始める伸長比(λ_{ss})および 100%ひずみ応力(M_{100})の CL 分率(x)依存性。

均一架橋ゴムの SIC 挙動を評価するために、一軸伸長試験-小角・広角 X 線散乱同時測定 (tensile-SWAXS) 測定を行った。実験は高エネルギー加速器研究機構 放射光実験施設 BL-15A2で行った。図 4a は伸長下の試料の WAXS・SAXS 像の一例である。WAXS 像においては、伸長方向に垂直な方向に結晶由来と思われるアーク状の散乱ピークが出現しており、SIC が起こっていることが分かる。興味深いことに、SAXS 像においては伸長方向と同方向にブロードなピークが見られており、何らかの高次構造の存在が示唆された。

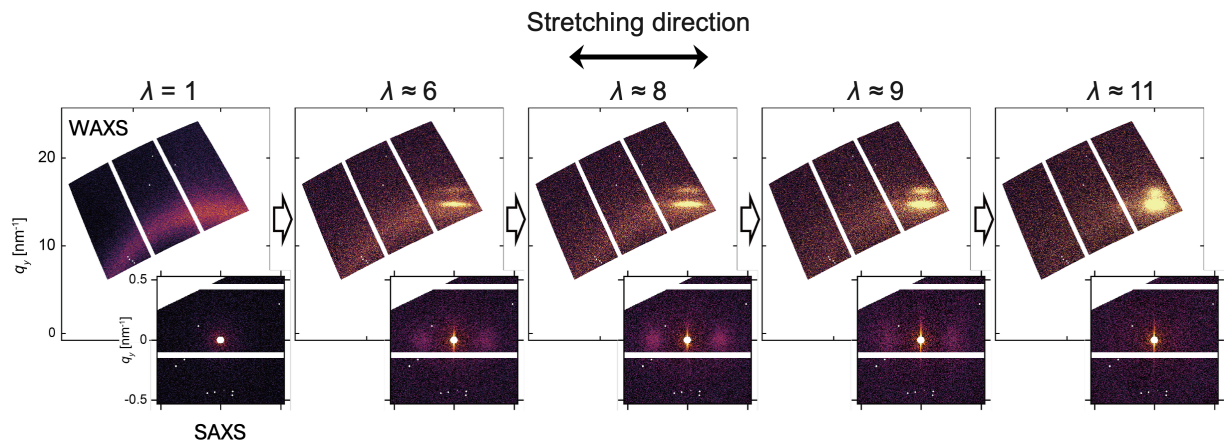


図 4. $x = 73\%$ の均一架橋ゴムの伸長中の SWAXS 像。

(3) 結論

本研究により、共重合体の組成を通じて SIC 制御が可能であることが示された。SIC は天然ゴムの優れたパフォーマンスの鍵であり、天然ゴムにおいては長年研究されてきたが、ポリマーそのものの一次構造の改変により SIC を能動的に制御するという発想の研究は、我々の知る限り行われてこなかった。この意味で本研究の成果は世界初であり、SIC を活用したゴムのさらなる高性能化に貢献すると期待される。