

フッ化アルキル側鎖の偏析によって動的に架橋した
 アクリルエラストマーの延伸過程における
 内部構造変化の *in situ* SAXS 観察
In Situ SAXS Measurements on Dynamically Crosslinked
 Fluoroalkyl Acrylate Elastomers with Stretching

三輪洋平^{1,2}

¹岐阜大学工学部化学・生命工学科

〒501-1192 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

Yohei MIWA^{1,*}

¹Department of Chemistry and Biomolecular Science,
 Faculty of Engineering, Gifu University
 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu 501-1192, Japan

1 はじめに

ガラス転移温度が室温よりも低いポリマーを、水素結合やイオン結合などの非共有結合性の結合や相互作用、もしくは、成分間のマイクロ相分離によって物理的に架橋して得られるエラストマーは、熱可塑性であることから成形加工性に優れ、ひろく産業に利用されている。一方で、この物理架橋の強さを適度にコントロールすることで、エラストマーに自己修復性などの興味深い特性を付与できることが近年明らかとなり、注目を集めている¹⁾。一般的に、このようなエラストマーは、水素結合²⁾やポリマーに結合したイオン基どうしの凝集^{3),4)}などの、比較的弱い結合や引力相互作用によってポリマーを物理的に架橋することで得られる。

これに対して本研究では、アクリルポリマーにごく少量のフッ化アルキル側鎖を導入し、その偏析によって形成されるマイクロドメインを物理的な架橋点とするエラストマーを開発した⁵⁾ (Fig. 1)。従来との違いは、引力相互作用によってポリマーを物理的に架橋するのではなく、フッ化アルキル側鎖のマトリックスポリマーに対する偏析を利用してポリマー

を物理的に架橋している点である。このフッ化アルキル側鎖の偏析は、ポリマーを強く束縛するものではない。そのために、主鎖であるアクリルポリマーの熱運動をドライビングフォースとして、適度な頻度でマイクロドメインからのフッ化アルキル鎖の引き抜きと、引き抜かれたフッ化アルキル鎖の別のマイクロドメインへの移動がおきる。すなわち、このエラストマーではネットワークの自発的な組み換えが室温で誘起される。その結果、このエラストマーを延伸した場合、その延伸速度に依存して顕著に力学特性が変化する。本課題では、このエラストマーを異なった速度で延伸した場合における、その内部構造の変化と力学特性の関係を時間分解小角 X 線散乱 (SAXS) によって評価した。

2 実験

Methyl acrylate (MA)、ethyl acrylate (EA)、1H,1H,2H,2H-perfluorododecyl acrylate (C₁₀F₂₁A)をトルエン溶液中で過酸化ベンゾイルを開始剤として共重合することで PEMA4F21 (Fig. 1)を得た。ポリスチレンを標準試料とした排除体積クロマトグラフィーより、PEMA4F21の重量平均分子量と多分散指数はそれぞれ 379,000 と 4.11 であった。また、組成はモル比で MA : EA : C₁₀F₂₁A = 45 : 51 : 4 であった。PEMA4F21はテトラヒドロフランの溶液からキャストして厚さ約 0.5 mm のシート状に成形した。このシートからダンベル形状の試料片を切り出し、Fig. 2にしめすように、ひずみ速度 0.01 s⁻¹ と 0.1 s⁻¹ で延伸する過程を時間分解 SAXS (露光時間 1 s) によって観察した。また、得られた 2 次元 SAXS 像の赤道方向と子午線方向のそれぞれ ±10° を部分円環平均して 1 次元 SAXS パターンを得た。ここで、赤道方向が試料の延伸方向と一致する。1 次元 SAXS パターンを、Cooper らによって提案された修正剛体球モデル⁶⁾によってシミュレーションしたところ、大変良

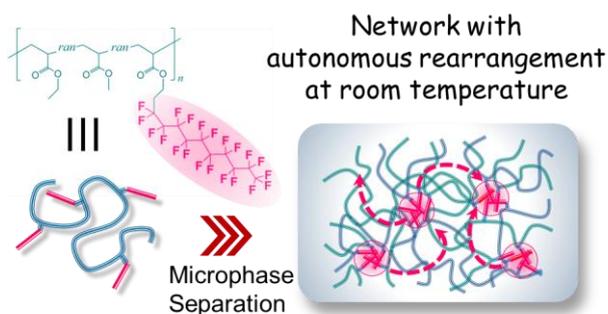


Fig. 1 フッ化アルキル鎖の偏析によって動的に架橋したアクリルエラストマー (PEMA4F21) の化学構造と凝集状態の模式図⁵⁾。

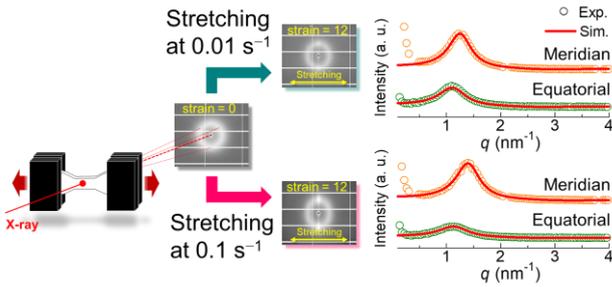


Fig. 2 引張試験と時間分解 SAXS 測定の同時測定の様式図⁵⁾。2次元 SAXS 像の赤道方向と子午線方向から 1次元 SAXS パターンを抽出し、修正剛体モデル⁶⁾によるシミュレーションによって解析した。

一致が見られた。このモデルは、単分散の球状マイクロドメインが空間中にランダムに分布した状況を想定したものであり、シミュレーションの結果からマイクロドメインの半径および平均数密度を得ることができる。さらに本研究では、延伸過程において、球状マイクロドメインが延伸方向に引き伸ばされた楕円球状に変形することを仮定して、マイクロドメインの体積を計算した。

3 結果および考察

PEMA4F21 をひずみ速度 0.01 s^{-1} と 0.1 s^{-1} でそれぞれ延伸した場合における応力-ひずみ曲線と、フッ化アルキル側鎖の偏析によって形成されたマイクロドメインの、延伸過程における構造変化を Fig. 3 にしめす。PEMA4F21 はひずみ速度 0.01 s^{-1} でゆっくりと延伸した場合には、大きな伸びとともに低い応力をしめたのに対して、 0.1 s^{-1} で素早く延伸した場合には顕著な応力の増加をしめた。この結果は、以下の様に理解することができる。すなわち、このエラストマーをゆっくりと変形させた場合には、ネットワークの組み換えのために材料は塑性変形するのに対して、ネットワークの組み換えが追従できないほど素早い変形を加えた場合には、材料は弾性的に振る舞うと考えられる。

実際に、ひずみ速度 0.01 s^{-1} でゆっくりと延伸した場合には、マイクロドメインは延伸方向に対して平行に、若干引き伸ばされるものの、マイクロドメインの体積にはほとんど変化が観察されない。これは、延伸過程でネットワークの組み換えが頻繁に起こるために、マイクロドメインに対してほとんど応力が印加されていないことを物語っている。一方で、PEMA4F21 をひずみ速度 0.1 s^{-1} で素早く延伸した場合には、マイクロドメインは延伸方向に対して平行方向に顕著に引き伸ばされ、また、その体積は延伸にともなって顕著に減少していった。これは、試料の変形に対してネットワークの組み換えが追従できず、そのために、大きな応力がマイクロドメインに印加されるためだと考えられる。さらに、マイクロドメイン

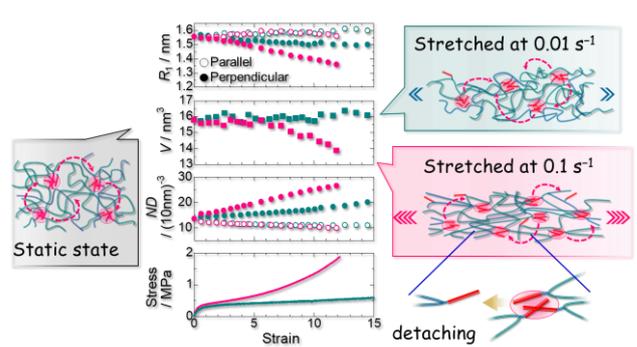


Fig. 3 PEMA4F21 を 0.01 s^{-1} および 0.1 s^{-1} で延伸した場合の応力-ひずみ曲線と、延伸方向に対して平行方向、および垂直方向におけるマイクロドメインの半径 (R_1) と数密度 (ND) のひずみ依存性。また、延伸過程においてマイクロドメインが楕円球に変形することを仮定して体積 (V) を計算した。

の体積減少は、大きな応力の掛ったポリマーに結合したフッ化アルキル側鎖がマイクロドメインから引き抜かれることを直接的にしめしている。このような局所的に大きな応力の掛った架橋点の脱離は、材料の破断の原因となる応力集中を回避し、この材料を強靱にすることに寄与していると考えられる。

4 まとめ

本研究では、フッ化アルキル側鎖の偏析によってポリマーを物理的に架橋したエラストマーについて、その変形下における内部構造の変化を時間分解 SAXS 測定によって観察した。結論として、ネットワークの組み換えが追従できないほど素早く試料を延伸した場合には、局所的に大きな応力が印加されたポリマー鎖に結合したフッ化アルキル側鎖の、マイクロドメインからの脱離が起こることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、科研費 (19K05612、22H02141)、JST さきがけ (JPMJPR199B)、江野科学振興財団、立松財団より賜りました研究助成金によっておこなわれました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Yang, Y. and Urban, M. W. Self-healing polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7446–7467 (2013).
- [2] Chen, Y., Kushner, A. M., Williams, G. A., and Guan, Z. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers. *Nat. Chem.* **4**, 467–472 (2012).
- [3] Miwa, Y., Kurachi, J., Kohbara, Y., and Kutsumizu, S. Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer. *Commun. Chem.* **1**, 5 (2018).

- [4] Miwa, Y., Taira, K., Kurachi, J., Udagawa, T., and Kutsumizu, S. A gas-plastic elastomer that quickly self-heals damage with the aid of CO₂ gas. *Nat. Commun.* **10**, 1828 (2019).
- [5] Miwa, Y. *et al.*, Repulsive segregation of fluoroalkyl side chains turns a cohesive polymer into a mechanically tough, ultrafast self-healable, nonsticky elastomer, *under Revision* (2022).
- [6] Yarusso, D. J. and Cooper, S. L. Analysis of SAXS data from ionomer systems. *Polymer* **26**, 371–378 (1985).

成果

1. Miwa, Y. *et al.*, Repulsive segregation of fluoroalkyl side chains turns a cohesive polymer into a mechanically tough, ultrafast self-healable, nonsticky elastomer, *under Revision* (2022).
2. 三輪洋平, 自己修復エラストマー, 特願 2021-197411.

* y_miwa@gifu-u.ac.jp