

# 一軸伸長下におけるシリコーンゴムのその場 X 線散乱測定 In-situ X-ray Scattering Experiments on Uniaxially Stretched Silicone Rubber

江部陽<sup>1</sup>, Brian J. Ree<sup>2</sup>, 磯野拓也<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院総合化学院, <sup>2</sup>北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Minami EBE<sup>1</sup>, Brian J. REE<sup>2</sup>, and Takuya ISONO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University <sup>2</sup>Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University  
N13W8, Kita-Ku, Sapporo 060-8628, Japan

## 1 はじめに

ロタキサン構造を架橋点として有するロタキサン架橋エラストマーは、応力の印加によって架橋点が線状ポリマー上をスライドすることで応力の集中を防ぐため、超弾性などの特異な物性を発現することが知られている。このようなロタキサン架橋導入によるエラストマー強化を志向した研究が近年多くの研究グループにより進められている[1,2]。しかし、既存のロタキサンはロタキサン形成の原理上、強い分子間相互作用の働く特定の環状分子と線状分子の組み合わせに限定され、エラストマー母材に適用可能なポリマー種の範囲に限られる。そこで、この課題の解決策として特定の環状/線状成分の組み合わせに限定されないロタキサン架橋構築法の確立に興味を持たれる。このような背景から、我々は分子間相互作用を必要とせずにロタキサン架橋を構築する新規方法論として、同種ポリマーの環/線状混合系におけるロタキサン形成に着目した。

同種の環状ポリマーと線状ポリマーを混合すると、線状ポリマーが環状ポリマー内部を貫通し「擬ロタキサン」を形成することが粘弾性測定から示唆されている[3,4]。また、我々は最近、分子動力学計算により、複数の環状ユニットから構成される多環状ポリマーが単環状ポリマーよりも効率的にロタキサンを構築できることを報告した。さらに、多環状ポリジメチルシロキサン (PDMS) 存在下で線状 PDMS を架橋することでロタキサン構造の構築を実証し、ロタキサンの形成効率がシミュレーションから導き出された傾向と概ね一致することを確認した[5]。このような系は、引力的な分子間相互作用を必要とせずに構築可能なロタキサン架橋として大変意義深い。また、未発表であるが、上記のように合成した多環状 PDMS 含有シリコーンゴムは対応するシリコーンゴム単体と比較して明らかに異なる力学特性を示すことを見出している。

以上の背景から、本研究では環状 PDMS 含有シリコーンゴムの構造と物性に関する基礎的な知見を得ることを目的として、一軸伸長下における放射光 X 線散乱実験を試みた。具体的には、シラノール末端

PDMS の縮合型架橋により調製したシリコーンゴムについて、引張試験機を用いた一軸伸長下における小角および広角 X 線散乱 (SAXS および WAXS) 測定を行った。

## 2 実験

シリコーンゴムは市販の両末端シラノール PDMS (Aldrich, average  $M_n \sim 110,000$ , viscosity  $\sim 50,000$  cSt) とテトラエトキシシラン (TEOS) を 2-エチルヘキサノ酸すず(II) 存在下で縮合型架橋することにより調製した(図 1)。架橋反応は 50 °C で 5 日間真空下で行った。得られたシリコーンゴムは、JIS K-6251-7 号(並行部分の幅 2 mm × 長さ 12 mm) ダンベル試験片に打ち抜いた。また、JIS K-3251-8 号(4 × 16 mm) ダンベル試験片、JIS K-7137-A 号(5 × 12 mm) ダンベル試験片、10 × 20 mm 短冊試験片についても同様に準備した。サンプルの一軸伸長には PF 貸し出しのアイエス技研社製小型引張試験機 (ISUT-2207) を使い、BL-6A または 10C において SAXS (カメラ長: 約 2.5 m) および WAXS (カメラ長: 約 25 cm) 測定を行った。伸長速度は 10 mm min<sup>-1</sup> とし、試験片が破断するまで 1 スキャン 5 秒の露光で連続的にデータ取得した。

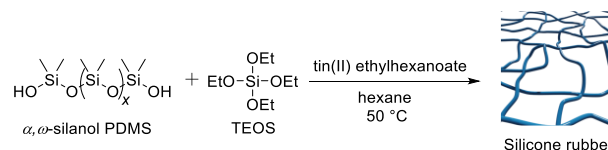


図 1. シリコーンゴムの合成法。

## 3 結果および考察

### 3.1 試験片形状の検討

実験条件の確立に向けて、まず、JIS K-6251-7 号試験片を用いて一軸伸長下、破断に至るまで SAXS 測定を行った。伸長率 20% (露光時間 17 秒) 程度の伸長初期から X 線照射によると思われる円形のサンプル損傷がわずかに観察された(図 2 中央)。しかし、SAXS の二次元像からは損傷による変化は観察されなかった(図 3 上段中央)。引き続き露光下で伸長を継続したと

ころ、伸長率 520% 程度の二次元像において垂直方向にスパイク状の散乱が観察された。これは伸長に伴い試験片の幅が狭小し、X 線が試験片の縁で散乱したこと起因している (図 3 上段右)。この問題を回避するため、JIS K-6251-7 号ダンベル試験片よりも平行部分の幅が大きな JIS K-3251-8 号 (幅 4 mm) ダンベル試験片、JIS K-7137-A 号ダンベル試験片 (幅 5 mm)、短冊試験片 (幅 10 mm) を用いて同様に試験を試みた。しかし、試験片の幅を大きくしたことで応力が試験片全体に分散し、X 線を照射している位置から離れた平行部分の端やチャック部分で破断してしまうことが判明した。これらの結果から、以降の試験では JIS K-6251-7 号試験片を用いることとした。試験片の縁からの散乱を防ぎつつ、高伸長率においてデータ取得を行うにはビームをさらに絞る必要があると考えられる。

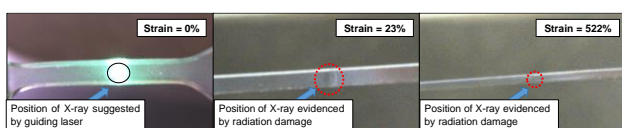


図 2. 伸長率 0, 23, 522% における試験片画像。

### 3.2 一軸伸長下における SAXS 測定の結果

最適化した実験条件において取得した各伸長率における SAXS 二次元像を図 3 に示す。また、伸長軸に対して垂直および水平方向で一次元化したプロファイルを図 4 に示す。 $q$  が  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  以下の小角領域において、垂直方向では伸長率の増大に伴って散乱強度が増大した。また、水平方向は垂直方向と比較して変化の程度は小さいが散乱強度の減少が認められた (図 4)。

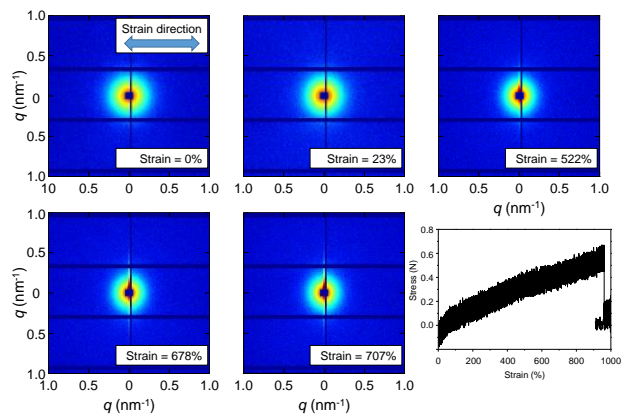


図 3. 各伸長率における SAXS の二次元像。

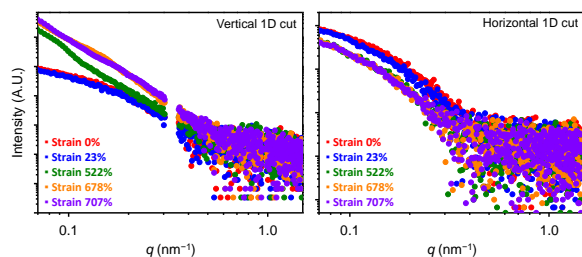


図 4. 各伸長率における垂直および水平方向の一次元 SAXS プロファイル。

当初、ネットワーク網目の破壊に伴って生じるボイド由来散乱を検出できると期待したが、本実験の  $q$  レンジでは観測することはできなかった。今後は、さらに小角側を観測できる条件で測定を行う必要がある。

### 3.3 一軸伸長下における WAXS 測定の結果

続いて、一軸伸長下における WAXS 測定を行った。二次元像を図 5、SAXS 測定と同様に垂直および水平方向で一次元化したプロファイルを図 6 に示す。垂直方向と水平方向のそれぞれで  $q$  が  $8 \text{ nm}^{-1}$  程度の広角領域にアモルファスハローに由来するピークが現れた。伸長前後でピークの位置が変化していない点から、高分子鎖間の距離 ( $d$ ) に変化がないことを確認した。 $d$  は概ね  $7.65 \text{ \AA}$  を保持していた。高伸長領域においても新たな散乱ピークが認められない点から、伸長結晶化は生じていないことがわかる。また、二次元像から、伸長に伴って垂直方向の散乱強度は増大し、水平方向の散乱強度は減少したことがわかる。このことは一次元プロファイルからも確認できる。これらの結果は、伸長率が增大することで PDMS 鎖間の距離を保ったまま水平方向に鎖が配向したことを意味している。

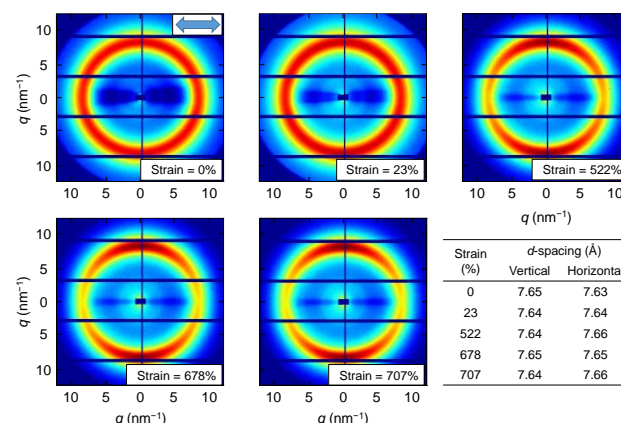


図 5. 各伸長率における WAXS の二次元像。

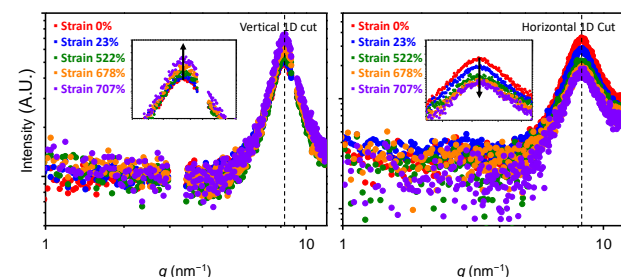


図 6. 各伸長率における垂直および水平方向の一次元 WAXS プロファイル。

## 4 まとめ

PDMS をモデル系としたロタキサン架橋エラストマーの構造・物性研究の基礎検討として、シリコンゴムの一軸伸長下における放射光 X 線散乱測定を試み、適切な実験条件を確立した。適切な試験片を用いた実験の結果から、伸長に伴って PDMS 鎖が伸長方

向に対して配向する傾向がその場 WAXS 測定で確認された。また、延伸率が增大しても伸長結晶化は生じなかった。一方、ネットワーク網目の破壊に伴うボイド由来の散乱は本実験の  $q$  レンジでは観測が難しいことも明らかとなった。これらの知見をもとに、今後は環状混合シリコーンゴムに対して実験を進め、ロタキサン架橋が示す特異な構造と力学特性の理解を深めたいと考えている。

#### 参考文献

1. Liu, C.; Morimoto, N.; Jiang, L.; Kawahara, S.; Noritomi, T.; Yokoyama, H.; Mayumi, K.; Ito, K. *Science* **2021**, *372*, 1078–1081.
2. Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Huang, F. *Chemical Reviews*. **2015**, *115*, 7398–7501.
3. M. Kapnistos, M. Lang; D. Vlassopoulos, W. Puckout; D. Richter; D. Cho; T. Chang; M. Rubinstein Kapnistos *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 997–1002.
4. Doi, Y.; Takano, A.; Takahashi, Y.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8667–8674.
5. Hagita, K.; Murashima, T.; Ebe, M.; Isono, T.; Satoh, T. *Polymer* **2022**, *245*, 124683.

\* isono.t@eng.hokudai.ac.jp