

(東大院新領域) ○眞弓皓一、劉 暢、横山英明、伊藤耕三

高分子鎖を架橋することで得られるエラストマー材料の力学・破壊特性は一般に架橋網目構造が支配しており、架橋点間鎖長が主要な支配因子となる。架橋密度の増大に伴って、弾性率は高くなる一方で、架橋点分子鎖長は短くなるため、破壊エネルギーは低下してしまう。この硬さと強靱性の相反関係を越えて、高弾性率かつ強靱なエラストマー材料を創成する上で、動的な架橋構造が有効である。動的架橋の一例は可逆架橋であり、高分子鎖間をイオン結合や水素結合などの可逆結合を用いると、架橋体を変形させた際に可逆架橋点が選択的に解離することで加えられた歪みエネルギーの一部が散逸され、材料の破壊靱性が向上する [1,2]。もう一つの動的架橋として、環状分子による架橋がある。高分子鎖同士を環状分子によって連結することで、架橋点が高分子鎖上をスライドし、架橋点間鎖長が自在に変化する高分子ネットワークを形成することができる。本発表では、このような環動ゲルの力学・破壊特性について、可逆架橋ゲルと比較しながら、最新の成果を紹介する。亀裂進展試験によって環動ゲルの破壊エネルギーを定量し、環状分子のスライドダイナミクスと破壊靱性との相関について議論する。

十分遅い歪み速度 (0.003 s^{-1}) で亀裂進展試験を行った場合における、環動ゲルおよび固定架橋ゲルの破壊エネルギーの弾性率依存性を Fig. 1 に示す。通常の共有結合で架橋された固定架橋ゲルでは、架橋密度の増大とともに架橋点間鎖長が短くなり、破壊エネルギーが減少し、ゲルが脆くなる。一方、環動ゲルの破壊エネルギーは架橋密度によらず一定であり、環動ゲルの靱性(破壊エネルギー)と硬さ(弾性率)は独立していることが明らかとなった[3]。これは、環動ゲルの弾性率は固定架橋ゲルと同様、平均の架橋点間距離に支配される一方、破壊靱性は亀裂先端において8の字架橋点がスライドできる距離に依存しており、それぞれ異なる分子的起源を有しているためである (Fig. 2)。このことから、環状分子からなる架橋点のスライド距離を制御することで、硬さと靱性を独立にコントロールすることが明らかとなった。

次に、環動ゲルおよび固定架橋ゲルの破壊エネルギーの歪み速度依存性を Fig. 3 に示す。固定架橋ゲルの破壊エネルギーは歪み速度に依らず一定であるのに対して、環動ゲルの場合、歪み速度を大きくしていくと、破壊エネルギーが 1 s^{-1} を境に急激に減少することが分かった。これは、歪み速度が速くなると、環状分子からなる架橋点が高分子鎖上をスライドすることができなくなるためであると考えられる。可逆結合点を含む可逆架橋ゲルでも、ある歪み速度を境に破壊エネルギーが転移的に変化するが[2]、環動ゲルにおいて破壊エネルギーが大きく変化する歪み速度は可逆架橋ゲルの場合の約 100 倍速く、環状分子からなる架橋点は可逆結合点の解離ダイナミクスよりも極めて速い速度でスライド運動していることが示唆された。

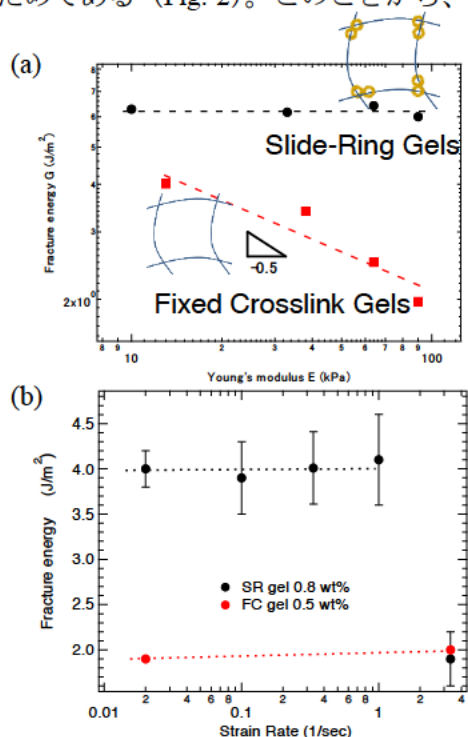


Fig.1 (a) Young's modulus and (b) strain rate dependence of fracture energy for slide-ring (SR) gels and fixed cross-link (FC) gels

[1] Sun, J. Y., Zhao, X., Illeperuma, W. R. K., Chaudhuri, O., Oh, K. H., Mooney, D. J., Vlassak, J. J., and Suo, Z. *Nature* 489, 133 (2012).

[2] Mayumi, K., Guo, J., Narita, T., Hui, C. Y., and Creton, C., *Extreme Mech. Lett.*, 6, 52 (2016).

[3] Liu, C., Kadono, H., Mayumi, K., Kato, K., Yokoyama, H., and Ito, K., *ACS Macro Lett.*, 6, 1409 (2017).

Fracture Mechanism of Slide-Ring Gels with movable cross-links

Koichi MAYUMI, Chang Liu, Hideaki YOKOYAMA, and Kohzo ITO, Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan, Tel: 04-7136-3768, E-mail: kmayumi@molle.k.u-tokyo.ac.jp