

(東京大学院新領域¹・CROSS 東海²・NIMS³・住友ゴム工業株式会社⁴・J-PARC MLF⁵)
 ○眞弓皓一¹、日高悠太¹、山田武²、谷口正幸¹、加藤和明^{1,3}、横山英明¹、菊地龍弥⁴、
 古府麻衣子⁵、中島健次⁵、金谷利治⁵、伊藤耕三¹

高分子材料を金属・セラミックスの代替として構造材料に用いる動きが加速する中、樹脂の耐衝撃性向上が求められている。高分子材料の耐衝撃性を向上させる一つの方策としては、ガラス状態下における局所的な分子運動によって衝撃を緩和する方法があり、このような分子運動性は粘弾性試験における副緩和として現れる。実際に、ガラス状高分子材料の耐衝撃強度は粘弾性の副緩和強度と相関があることが一般に知られている [1]。我々は、ポリエチレングリコール (PEG) 鎖と環状オリゴ糖である α -シクロデキストリン (CD) からなるポリロタキサン(PR)に着目し、トポロジカルな拘束下における PEG および CD の分子運動を活用することで高分子材料の強靱化を目指している。PR 中の CD は多数の水酸基を有しており、CD 間に強い水素結合が働くことで結晶構造をとることが知られているが、CD の水酸基の一部を化学修飾して CD 間の相互作用を調整すると非晶性 PR 固体 (ポリロタキサンガラス) を得ることができる [2]。このポリロタキサンガラスの粘弾性を調べると、大きな副緩和を示すことが分かっており、PR を用いて耐衝撃性材料を開発できる可能性がある。本研究では、この副緩和の微視的起源を明らかにするために、ポリロタキサンガラスの中性子非弾性・準弾性散乱法によるダイナミクス解析を行った。

測定には、PEG およびメトキシエチル化された CD から構成される hMEPR ガラス (Fig.1 (a))、重水素化 PEG (dPEG) とメトキシエチル化 CD から構成される dMEPR ガラス、またメトキシエチル化 CD のみから構成される MECD ガラスの 3 種を用意した。中性子非弾性・準弾性散乱測定は J-PARC/MLF の DNA および AMATERAS にて行った。

AMATERAS にて 70 K で動的構造因子 $S(Q, \omega)$ の測定を行ったところ、CD ガラス、hMEPR ガラスともにボゾンピークが観察され、アモルファス状の物質であることが確認された。次に、DNA にて 140 K から 380 K まで 40 K 毎に動的構造因子 $S(Q, \omega)$ の測定を行った。Fig.1 (b) に 300 K における $S(Q, \omega)$ を示すが、PR 中の CD のみが観察される dMEPR ガラスでは、CD ガラスと同じく CD 側鎖の緩和モードが観察され、両者の $S(Q, \omega)$ は一致しており、PR 形成によって CD 側鎖の運動性に変化はないことが分かった。一方、hMEPR ガラスは、300 K 以上の温度域にて CD ガラス、dMEPR ガラスとは異なる $S(Q, \omega)$ を示し、両者の差をとることで PR 中の PEG の緩和モードを抽出することができた。さらに、この PEG の緩和モードを解析することで、PR 中の PEG モノマーは CD が形成する約 10 Å 程度の閉鎖空間内で拡散していることが分かり、この PEG の局所運動がポリロタキサンガラスの副緩和を生み出していると推察された。

[1] Y.Wada and T.Kasahara, J. Appl. Polym. Sci., 11, 1661 (1967). [2] K.Kato, T.Mizusawa, H.Yokoyama, and K.Ito, J.Phys. Chem. Lett., 6 4043 (2015).

Molecular Dynamics of Polyrotaxane Glass Investigated by Quasi-elastic Neutron Scattering
 Koichi Mayumi¹, Yuta Hidaka¹, Takeshi Yamada², Masayuki Taniguchi¹, Kazuaki Kato^{1,3}, Hideaki Yokoyama¹, Tatsuya Kikuchi⁴, Maiko Kofu⁵, Kenji Nakajima⁵, Toshiji Kanaya⁵, Kohzo Ito¹ :
¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan ²Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS), IQBRC Bldg., 162-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1106, Japan ³Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan ⁴Research & Development HQ., Sumitomo Rubber Industries, Ltd., Kobe, Hyogo, Japan 651-0072 ⁵J-PARC MLF, 2-4 Shirane Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan
 Tel: 04-7136-3768, E-mail: kmayumi@molle.k.u-tokyo.ac.jp

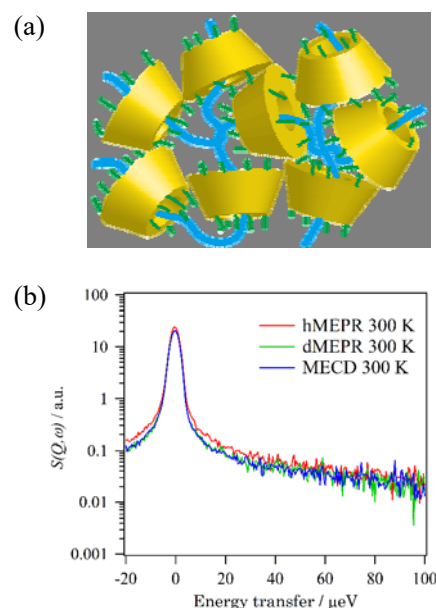


Fig.1 (a) Schematic illustration for polyrotaxane glass (b) Dynamic structure factors for MECD, dMEPR, and hMEPR at 300 K.