

ブロックコポリマーブラシ修飾シリカ微粒子からなる メカノクロミック材料の構造と力学特性

(¹ 九大院工, ² 九大先導研, ³ WPI-I2CNER)

○鄭 朝鴻¹, 野崎修平¹, 増田汐里¹, N. Dechnarong¹, 神谷和孝², 平井智康^{1,2,3},
小椎尾 謙^{1,2,3}, 高原 淳^{1,2,3}

【緒言】近年、材料の高強度化が強く求められており、材料の力学物性の向上が必要となっている。高性能な材料を開発するためには、変形過程における構造変化の解明と制御が重要となる。高分子マトリクス中に無機粒子を分散した有機・無機ハイブリッド材料は、その優れた力学物性のため工業的に広く利用されている。これまでに高分子材料の高強度化と構造色形成によるメカノクロミック特性による応力検知を目指して高分子鎖を表面に固定化したシリカナノ粒子(SiNP)を用いた新規材料が提案された。この材料は力学的変形により粒子同士の間隔が変化し、構造色が変化するが、破断強度が低いという問題を有している。ゴムおよびガラス状態のブロックを有する共重合体を修飾した SiNP を用いることにより、材料の強度を向上できると期待される。本研究では種々の変形過程における SiNP が形成する周期構造変化を小角 X 線散乱測定により解析し、グラフト鎖であるブロック共重合体の一次構造と力学物性の相関を明らかにすることを目的とする。

【実験】二段階の表面開始原子移動ラジカル重合によって、内層にポリアクリル酸ブチル(PBA)、外層にポリメタクリル酸メチル(PMMA)を有するブロック共重合体を固定化した SiNP を調製した。熱重量測定より SiO₂/PBA/PMMA 重量比を算出した。熱プレスにより粒子集積フィルムを得た。示差走査熱量測定(DSC)よりガラス転移温度(T_g)を測定し、走査電子顕微鏡(SEM)より微粒子の周期構造を観察した。一軸および繰り返し伸長過程において粒子が形成する周期構造変化を、放射光 X 線を用いた超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定より解析した。

【結果および考察】熱プレスした PMMA-*b*-PBA-*g*-SiNP フィルムの DSC 曲線において -53°C および 120°C に 2 つの T_g が観測され、SiNP の周りにゴムおよびガラス状態の二層が形成されていることが確認された。フィルムは、構造色を示し、その色はグラフトした高分子の分子量すなわち構造周期に依存した。さらに、一軸伸長によりサンプルの構造色が変化した。PMMA-*b*-PBA-*g*-SiNP フィルムのヤング率および破断強度は、PMMA の割合の増加に伴い上昇した。一方、破断ひずみは、PBA の分子量の増加に伴い上昇した。また、SEM 像より、六方最密充填の粒子配列が部分的に観察された。さらに、USAXS 像および SEM 像の 2 次元フーリエ変換により、粒子が規則的に配列していることが明らかとなった。シリカ粒子の構造因子や形状因子を USAXS プロファイルより解析した結果、PMMA-*b*-PBA-*g*-SiNP は面心立方構造を形成していることが明らかとなった。さらに、一軸伸長過程における USAXS 像より、伸長方向では粒子間距離が増加し、伸長方向に対して垂直方向では減少することが明らかになった。伸長方向に対して垂直方向の面間隔から算出したひずみは、PBA の分子量の増加に伴い増加し、アフィン変形に近づくことが明らかとなった。これより、一軸伸長過程において、高分子層は楕円形に変形していると考えられる。Figure 1 は繰り返し伸長過程における伸長方向に対して平行方向の USAXS プロファイルから算出した残留ひずみと試料全体ひずみの関係である。PMMA の割合が大きいほど、残留ひずみは大きくなった。これは、外部ひずみにより PMMA は塑性変形を引き起こすためと考えられる。

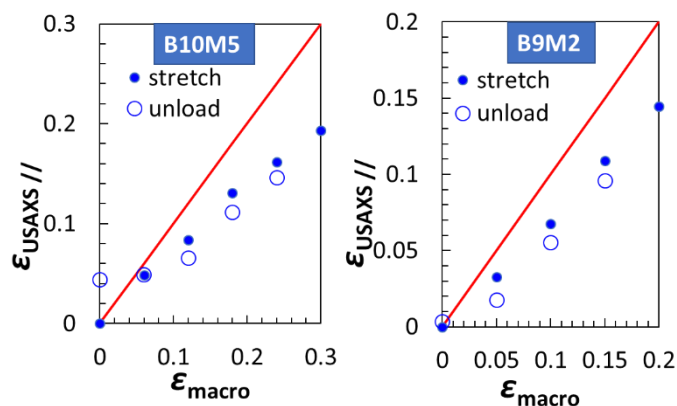


Figure 1. The relationship between the strain of SiNP from USAXS data and the macrostrain of samples under cyclic test.