

2025 年度 JKA 財団 補助事業 報告書

可逆結合性架橋を用いた透明樹脂ガラスの強靱化メカニズムの解明

信川 省吾(名古屋工業大学)

本研究は、公益財団法人 JKA 研究補助事業(競輪)の支援を受けて実施しました



<https://www.jka-cycle.jp/>

研究の背景と目的

ポリメタクリル酸メチル（PMMA）は透明性や機械強度、軽量性に優れる一方で、10%以下のひずみで破断する（脆性）。そこで、本事業では、可逆性結合を架橋点として PMMA に導入することで破断ひずみを向上させ、強靱化させることを目的として、実験を行った。また、その強靱化メカニズムを架橋点の解離の観点から検討した。

1. ヒンダードウレア結合（HUB）導入による PMMA の強靱化

1-1. 緒言

PMMA フィルムをガラス転移温度 (T_g) 以上で加熱延伸して分子鎖を配向させると、延伸方向 (MD) は脆性から延性に変化し強靱化する¹⁾。ただし、延伸方向と垂直 (TD) には破断ひずみと破断応力がともに低下し、さらに脆化するため、単純な加熱延伸では力学異方性が大きくなる。そのため、TD の脆化を抑制できれば、PMMA フィルムの力学異方性低減と強靱化の両立が期待できる。

また、PMMA の脆性改善手法の 1 つとして、動的共有結合による架橋（動的架橋）の導入が検討されている。Xie ら²⁾は、動的架橋としてヒンダードウレア結合（HUB, 図 1）を PMMA に導入することで延性化すると報告している。この延性化は、HUB 架橋が犠牲結合として作用し、脆化の原因であるクレーズの成長を抑制するためである。すなわち、HUB 架橋は延伸フィルムにおける TD の脆化の抑制にも効果があると考えられる。そこで本研究では、HUB 架橋と加熱延伸を組み合わせることで、PMMA フィルムの延性化と力学異方性の低減の両立を検討した。

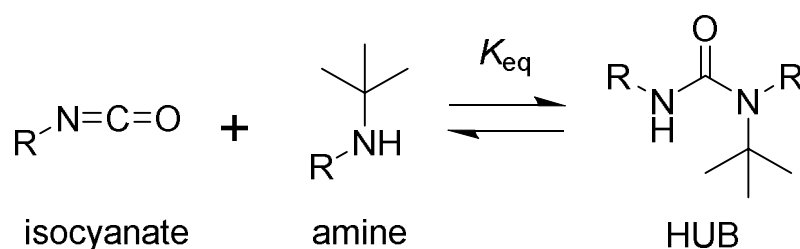


図 1 ヒンダードウレア結合（HUB）の解離と再結合の平衡反応

1-2. 実験方法

HUB 架橋 PMMA フィルムは、メタクリル酸メチル (MMA)、メタクリル酸 2-(*tert*-ブチルアミノ)エチル (tBAEMA)、架橋剤（ジイソシアネート、トリイソシアネート）を用いて、ラジカル重合により作成した。なお架橋剤には、かさ高さが異なる 3 つの試薬、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、1,3-ビス(2-イソシアナト 2-プロピル)ベンゼン (TMXDI)、ジイソシアヌ酸イソシアヌル酸ヘキサメチレントリマー (3HDI) を用いた。

貯蔵弾性率 (E') が 100 MPa となる温度付近で加熱延伸し、延伸比 = 1.5 倍のフィルムを調製した。HUB の解離挙動を調べるため、FT-IR 測定を行った。ダンベル状試験片を用いて、室温での各フィルムの MD、TD の引張特性を調べた。

1-3. 実験結果と考察

図 2 に示すように、動的粘弾性測定 (DMA) の結果より、架橋割合が 95:5 の HDI5、

TMXDI5、3HDI5 の 3 つの試料で T_g 以上の領域で E' に幅広いゴム状平坦域が観測され、HUB 架橋の導入が確認された。ゴム弾性理論を用いてゴム状平坦弾性率から架橋密度を計算したところ、高温になるほど架橋密度が低下し、HUB の一部が解離することが示された。なお、かさ高い HUB を持つ TMXDI5 は、HDI5 や 3HDI5 よりも架橋密度が低く、HUB の解離度が大きいという結果であった。架橋割合が 90:10 の試料でもほぼ同様の結果であった。

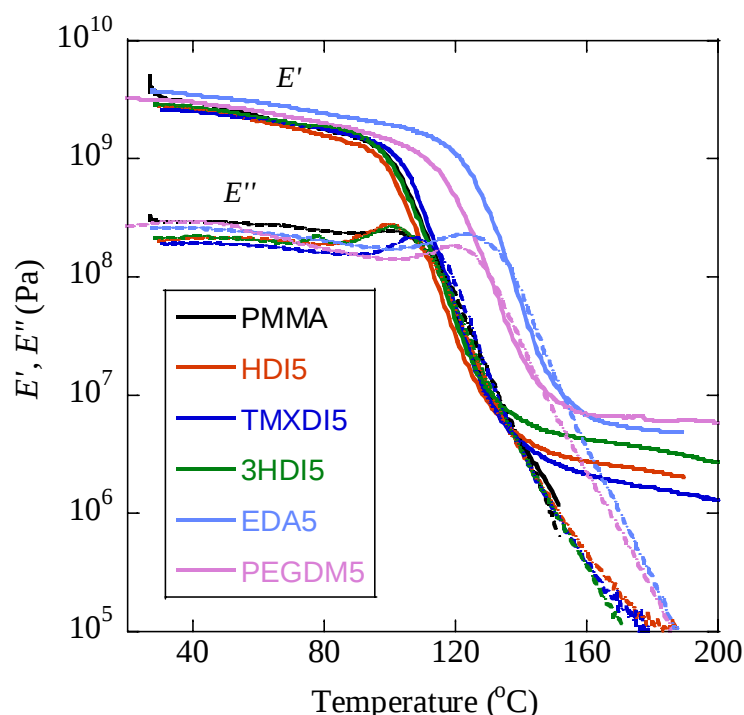


図 2 動的粘弾性測定 (DMA) で得られる各試料の貯蔵弾性率、損失弾性率 (E' , E'') の温度依存性の比較

次に、HUB 架橋の解離状態を調べるため、室温 (25 °C) から 200 °C の温度範囲で FT-IR 測定を行い、イソシアネートのピーク強度変化から解離度 (x_{DS}) を評価した。その結果を図 3 に示す。なお、各温度で 5 min 以上保持し、ピーク強度が変化しなくなった平衡状態で測定している。図より、室温では HDI、3HDI 中の HUB はほぼ解離せず、100 °C 以上で解離し始めることがわかる。一方、かさ高い構造の TMXDI では、室温でも 3~10%程度が解離しており、70 °C 付近から解離度が上昇していた。この結果は、DMA 測定から得られた結果とも対応しており、かさ高い構造の HUB ほど解離しやすいことを意味する。

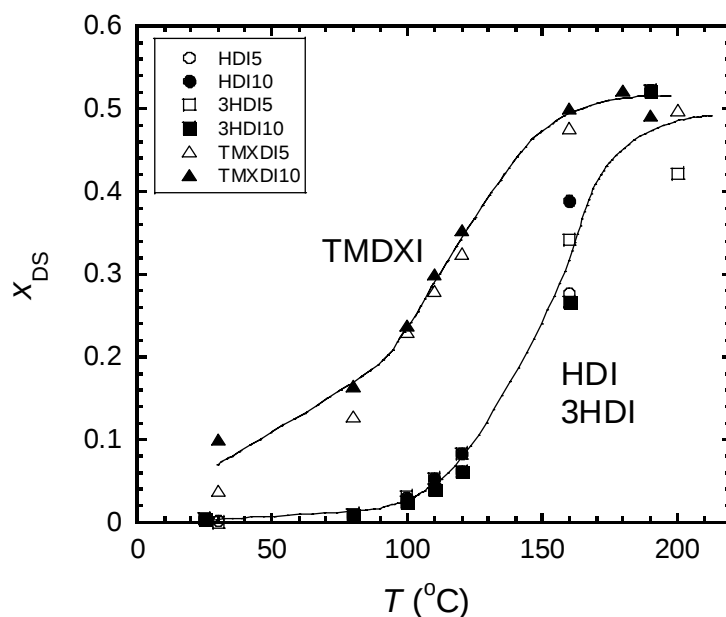


図3 各 HUB 導入 PMMA における HUB 架橋点の解離度 (X_{DS}) の温度変化

次に、未延伸、延伸試料の引張特性を比較する。一例として 3HDI5 の応力-ひずみ曲線を図 4 に示す。未延伸の段階で降伏を示し、延性化していることがわかる。これは、先行研究と同様、HUB の犠牲結合の効果²⁾であると考えられる。この試料を延伸し、分子鎖を配向させると MD では破断ひずみが向上した。一方、TD では延伸前と同程度の破断ひずみとなった。PMMA 単体では TD は脆性を示したため、この結果は HUB による脆化抑制効果と言える。最後に、3 つの HUB 架橋試料における靱性と破断ひずみを図 5 で比較する。いずれの試料も MD は靱性、破断ひずみが向上することがわかった。一方、TD では、PMMA と TMDXI5 では靱性と破断ひずみが低下 (脆化) したが、HDI5 と 3HDI5 では脆化抑制が確認された。TMDXI5 の脆化は、図 3 で示したように、HUB が解離しやすい構造であったため架橋密度が低く、HUB の犠牲結合効果が作用しなかったためと考えられる。HDI5 と 3HDI5 における TD の脆化抑制は、HUB 架橋が TD において犠牲結合として作用したことを示している。

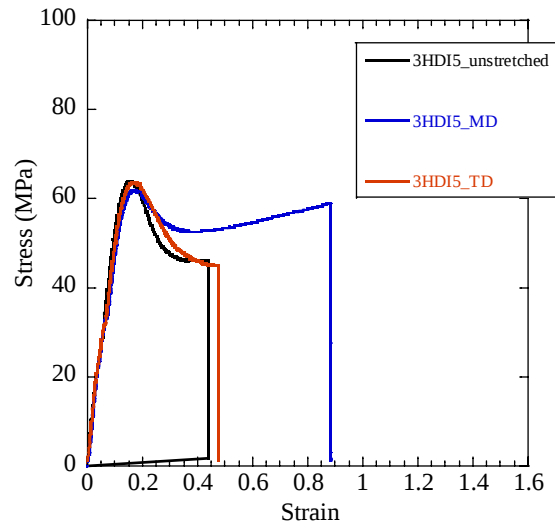


図4 HUB 導入 PMMA (3HDI5) フィルムの未延伸、延伸時の引張特性の比較.

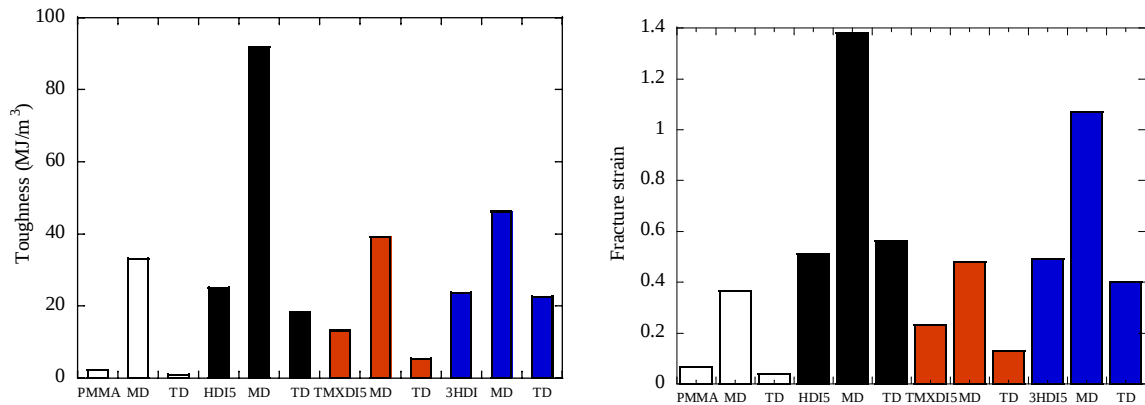


図5 各 HUB 導入 PMMA 延伸フィルムの MD、TD での引張靱性と破断ひずみ

1-4. 結言

本研究では、動的結合である HUB を利用して、PMMA 延伸フィルムの MD の強靱化を維持しつつ、TD の脆性改善を検討した。その結果、HUB のかさ高さが大きすぎると脆化が抑制できないが、ある程度のかさ高さであれば、HUB 導入により力学異方性が小さい PMMA の強靱化が可能であることが明らかとなった。

2. HUB 導入による PMMA の強靱化メカニズムの解明

2-1. 緒言

HUB導入PMMAに関して、Xieら²⁾は、HUBを架橋点としてPMMAに導入することで、架橋点が犠牲結合点としてはたらき、強靱化すると報告している。また、我々は、HUBのかさ高さを大きくすることで、より犠牲結合効果が大きくなり、強靱化することを見出した³⁾。ここで犠牲結合は、材料にひずみを加えたときに、比較的弱い結合が優先的に切れることでエネルギーを吸収・散逸し、材料全体の破壊を防ぐはたらきを持つ。本来、可逆的な結合解離は熱力学的な現象であるが、この犠牲結合原理による強靱化メカニズムについて、熱力学的な観点からの考察が行われていない。そこで本研究では、HUBが犠牲結合として機能していると仮定し、HUBの解離反応と応力分散の関係と、引張応力とHUBの解離の活性化エネルギーの関係の二点について調査を行い、強靱化メカニズムを考察した。

2-2. 実験

試料には 1 の研究のHDI5を用いた。HUBの解離反応と応力分散の関係を調査するため、HUBの解離速度定数 k_1 から求めた活性化エネルギー E_a と、緩和時間 τ から求めた E_a を比較した。 k_1 は時分割FT-IR測定を行い、試料を25°Cから各温度（140°C~190°C）にジャンプさせた際のイソシアネートピークの増加速度から決定した。 τ は一軸引張時の応力緩和試験から決定した。温度は140°Cから190°C、ひずみは2%である。次に、引張応力とHUBの解離の活性化エネルギーの関係については、ひずみを増加させて応力緩和試験を行い、 τ および E_a の変化から考察した。

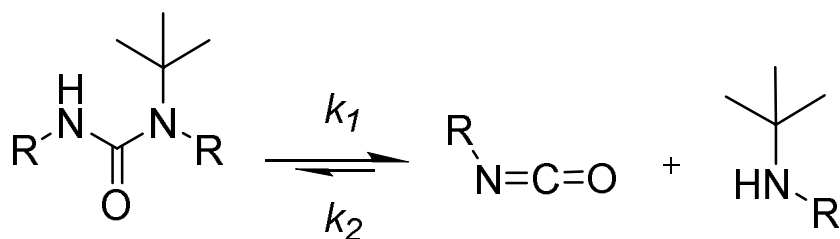


図 6 HUB の解離と再結合の平衡反応における速度定数 (k_1, k_2)

2-3. 結果と考察

時分割 FT-IR で得られた k_1 を温度の逆数に対してアレニウスプロット (図 7 a) を行い、HUB の E_a の値を求めたところ、36.5 kJ/mol という値が得られた。また、図 7 b に示すように応力緩和試験で得られた τ についても同様にアレニウスプロットを行

うと、 E_a は36.7 kJ/mol となり、解離反応速度の値と一致した。この結果は、応力緩和過程の律速段階が HUB の解離反応であることを示している。すなわち、HUB の動的な解離・再結合によって、架橋ネットワーク構造が再編成され、応力が緩和すると考えられる。

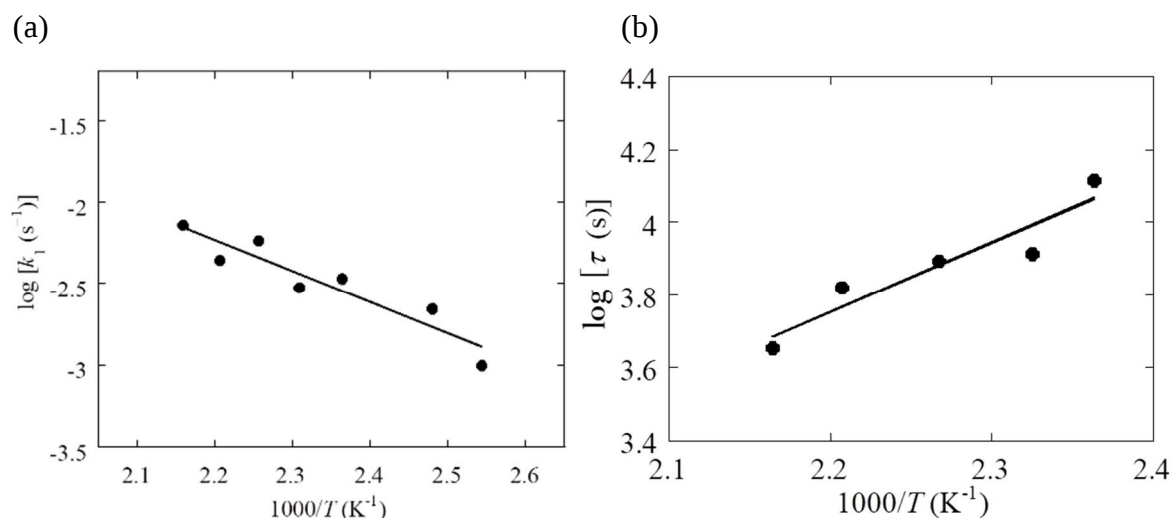


図7 HDI5 の (a) 解離反応速度定数 k_1 と (b) 応力緩和時間のアレニウスプロット

次に、印加応力が HUB の解離・再結合に与える影響を調べるため、ひずみを 2% から 50% に増加させて、前述と同様に応力緩和試験を行った。得られた緩和時間の温度依存性のグラフを図 8 に示す。ひずみ 2% の緩和時間と比較して、ひずみ 50% の緩和時間が減少していることが確認された。これは、HUB にかかる応力が増加することで、HUB の解離速度が上昇し、緩和が加速したことが考えられる。また、ひずみ 50% における HUB の活性化エネルギーを求めたところ、24.6 kJ/mol となり、ひずみ 2% の活性化エネルギー (36.7 kJ/mol) と比較して低下していることが確認された。この結果は、応力の増加に伴って HUB の解離反応の活性化エネルギーが低下し、解離速度が上昇したことを示唆している。

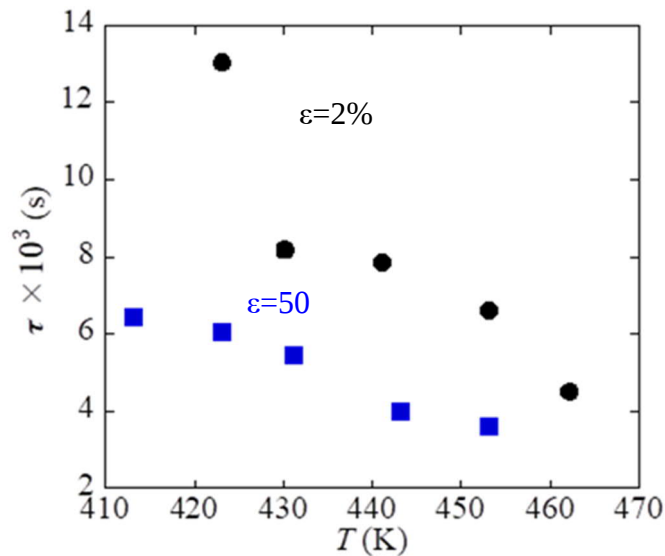


図8 HDI5 のひずみ=2%、50%における応力緩和時間の温度依存性

2-4. 結言

PMMA 中の HUB について、解離速度定数 k_1 から決定した E_a と、応力緩和時間 τ から決定した E_a の値が近いことから、HUB の解離反応が応力緩和を支配することが示された。また、印加ひずみを増加させた応力緩和試験から、HUB に付加される応力の増加により E_a が低下し、解離反応が促進されることが明らかとなった。以上の結果から、PMMA 中の HUB 架橋点が犠牲結合として機能することで、強靱化したと考えられる。また、解離速度の上昇は応力印加による活性化エネルギーの低下に起因することも示された。

参考文献

- 1) G. Zartman, S. Cheng, X. Li, F. Lin, M. Becker and S. Wang, *Macromolecules*, **45**, 6719-6732, (2012)
- 2) S. Xie, D. Wang, S. Zhang, J. Xu and J. Fu, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 9457-9467, (2022)
- 3) 信川省吾, 矢口 凌, 猪股 克弘, 日本レオロジー学会第52年会 (2025)