

動的架橋構造を用いた樹脂ガラス材料の強靱化

信川 省吾 (名古屋工業大学)

Email: nobukawa@nitech.ac.jp

1. 緒言

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)。しかしながら、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。Wie ら²⁾は、動的架橋としてヒンダードウレア結合 (HUB, Fig.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。

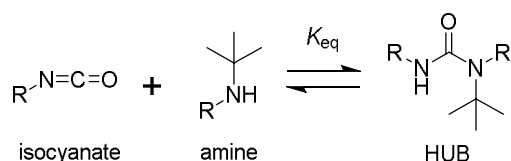


Fig.1 Dissociation and coupling reaction of hindered urea bond (HUB).

2. 実験方法

HUB 架橋 PMMA は以下の方法で合成した。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) を 95:5, 90:10 の割合 (モル比) で混合し、架橋剤 (ジイソシアネート、トリイソシアネート)、開始剤にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えて、ラ

ジカル重合により厚み 0.5 mm のフィルムを作成した。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)、ジイソシアネートイソシアヌル酸ヘキサメチレントリマー (3HDI) を用いた。サンプルコードは使用した架橋剤名+tBAEMA の仕込み比を用いて HDI5 のように表す。

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。

3. 実験結果および考察

図は省略するが、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。

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 Fig.2 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。

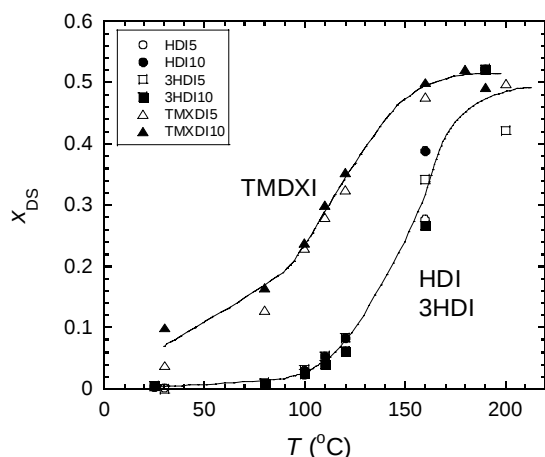


Fig.2 Degree of dissociation of HUB in HDI, 3HDI and TMXDI samples at various temperatures.

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 Fig.3 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 Fig.4, 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 TMXDI5 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。TMXDI5 の脆化は、Fig.2 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。

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、TD の脆化を抑制し、PMMA 延伸フィルムの強靱化と力学異方性の低減が可能であることが明らかとなった。

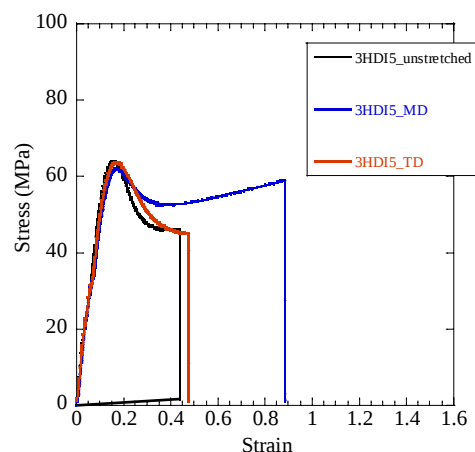


Fig.3 Stress-Strain curves of unstretched, and stretched (MD, TD) films of 3HDI5.

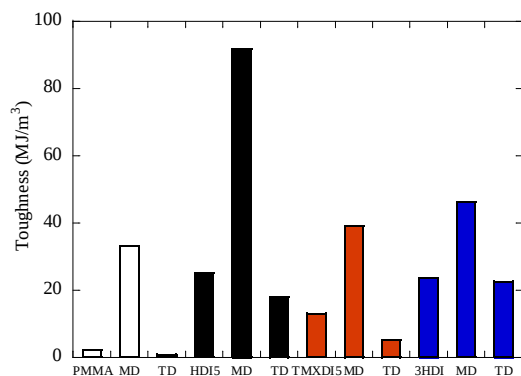


Fig.4 Comparison of mechanical toughness of unstretched and stretched (MD and TD) films.

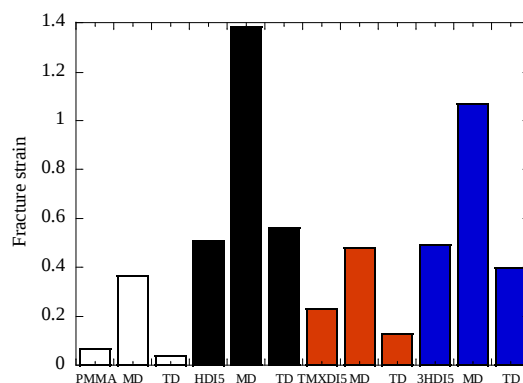


Fig.5 Comparison fracture strain of unstretched and stretched (MD and TD) films.

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. Wie, D. Wang, S. Zhang, J. Xu and J. Fu, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 9457-9467, (2022)