

研究終了報告書

「(研究課題名)」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：三輪 洋平

1. 研究のねらい

天然ゴムの硫黄による架橋(加硫)の発見以来、柔軟で伸縮性に富んだエラストマー材料は社会の発展に多大な貢献をしてきた。近年、架橋技術はさらに進化し、水素結合やイオン凝集など、あえて適度に弱い結合や相互作用によってポリマーを架橋する試みが盛ん研究されている。このような架橋は、その解離と再形成の可逆性のために、ネットワークに動的な自由度を与え、エラストマーに自己修復化や強靱化などの様々な機能を付与することができる。このような材料の機能を最大限に引き出すためには、動的なネットワークによって材料の機能が発現されるメカニズムを詳細に知り、さらに動的な特性を精密に制御することが重要である。しかし、このような動的なネットワークの挙動を精密に制御することは決して容易ではない。さらに、動的ネットワークをもつエラストマーの力学機能の発現メカニズムを、分子スケールから理解することについても、ほとんどのケースでは想像の域を出ていないのが現状である。

このような背景の下、本研究では、ポリマーに結合したイオン基どうしの凝集を利用して動的に架橋したエラストマーを“動的イオン架橋エラストマー”と名付け、その特性について研究した。このエラストマーは、イオン基どうしの相互作用の強さをとおして動的ネットワークの挙動を比較的容易に制御することができる。また、分子構造がシンプルだけでなく、その凝集構造もとてもシンプルである。そのため、エラストマーを変形させた場合に生じる分子スケールでの挙動や凝集構造の変化と、エラストマーのマクロスケールでの力学機能との相関関係を研究するには、とても有利な材料である。さらに、我々はこの動的イオン架橋エラストマーが常圧の CO₂ ガスに応答して軟化するという、極めてユニークな特性についても見出している。すなわち、この特性を発展させ、応用することで、新しい機能材料をつくり出せるポテンシャルを秘めた材料である。

以上のような動的イオン架橋エラストマーの利点と特性をもとに、本研究では、以下の課題に焦点を絞り、研究を実施した：

1. 動的イオン架橋エラストマーの力学特性発現メカニズムのナノスケール解析
2. 動的イオン架橋エラストマーの機能発現メカニズムを規範とする新たなポリマー材料の設計
3. CO₂ 応答性を利用した新規機能性ポリマー材料の開発

2. 研究成果

(1) 概要

例えばポリイソプレンやポリジメチルシロキサンの様にガラス転移温度が室温よりもはるかに低い疎水性のポリマーに、数 mol% 程度のイオン性官能基(イオン基)を結合して得たイオン性ポリマーを“動的イオン架橋エラストマー”と名付けた。この動的イオン架橋エラストマーでは、イオン基が直径数ナノメートルの球状のイオン凝集体を形成することでポリマーのネットワーク構造が形成される一方、室温において、イオン基が適当な頻度でイオン凝集体の間をホッピングするために、ネットワークの動的な組み換えが起こる。この動的なネットワークは、材料に自己修復性や強靱性、疲労回復性などの様々な機能をもたらす。本研究では、この動的イオン架橋エラストマーについて、主に以下の成果を得た。

1 軸延伸と時間分解 X 線散乱の同時測定によって、この動的イオン架橋エラストマーのマクロスケールでの力学特性と、分子スケールでの構造変化の相関関係を詳細に研究した。重要な発見として、エラストマーの延伸にともなってイオン凝集体のサイズが徐々に減少することがわかった。これは、延伸過程において局所的に応力の集中した分子鎖に結合したイオン基が凝集体から脱離していることを示している。この挙動によって材料内部での局所的な応力の集中が緩和され、その結果、この材料の強靱化が実現されていると考えられる。さらに、延伸過程におけるイオン凝集体のサイズが、材料のひずみにではなく、応力に比例して減少することがわかった。このことは、エラストマーのマクロな応力が、イオン基に掛かるマイクロな応力と密接な関係にあることを示す重要な結果である。

さらに、この動的イオン架橋エラストマーの機能発現メカニズムを規範として、アクリルポリマーへ側鎖として導入したフッ化アルキル鎖のマイクロ相分離を利用して架橋した新規エラストマーを開発した。このフッ素エラストマーにおいても動的なネットワークの実現に成功した。一方で、このフッ素エラストマーが、動的イオン架橋エラストマーをはるかに凌駕する自己修復速度を持つことを発見し、さらに、そのメカニズムを明らかにした。

また、動的イオン架橋エラストマーは CO₂ ガスに応答して軟化する挙動を持つが、この挙動を利用することで、CO₂ に応答して可逆的に粘着性が増加するスマート粘着性エラストマーに応用できることを発見した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「動的イオン架橋エラストマーの力学機能発現メカニズムのナノスケール解析」

例えば、ポリジメチルシロキサンの様にガラス転移温度が室温よりもはるかに低い疎水性のポリマーに、数 mol% 程度のイオン基を付加した場合、イオン基どうしの凝集によってネットワーク構造が形成され、エラストマーを得ることができる。この様なエラストマーでは、イオン基どうしの凝集力を適度に調整することによって、イオン基の凝集体間のホッピングを誘起することができる。すなわち、このエラストマーでは図 1 の様にネットワークが動的に組み換わることから、動的イオン架橋エラストマーと名付けた(原著論文 1)。この動的なネットワークは、材料に自己修復性や強靱性、疲労回復性などの様々な機能をもたらすことがわかっている。しかしながら、それらマクロスケールでの力学的な機能が、どのような分子スケールでの挙動によってもたらされているの

かは、必ずしも自明ではなく、現状ではそのメカニズムの多くは想像の域を出ていない。

そこで、図 1 に示した動的イオン架橋エラストマーについて、図 2 の様に 1 軸延伸と時間分解 X 線散乱の同時測定をおこない、この動的イオン架橋エラストマーのマクロスケールでの力学特性と、分子スケールでの凝集構造と分子の振る舞いの相関関係を詳細に研究した。具体的には、試料を様々なひずみ速度で延伸し、それぞれの場合におけるイオン凝集体の形状、サイズ、また、空間的な数密度の変化を、同時に測定しているひずみと応力に照らし合わせながら評価した(原著論文 2)。

まず、図 3 に模式図を示したように、試料の延伸にともなってイオン凝集体も延伸方向に引き延ばされて変形することがわかった。さらに、応力-ひずみ曲線が Neo-Hookean モデルで近似できる延伸の初期過程では、イオン凝集体の体積変化はほとんど起きていない一方で、さらに延伸をすることで顕著なイオン凝集体の体積減少が観察された。この体積減少は、延伸下で応力の集中したイオン基がイオン凝集体から脱離することを直接的に観察したはじめての結果である。この架橋点であるイオン基の凝集体からの脱離は、材料中の局所的な応力集中の回避に効果があり、それによってこのエラストマーの強靭化が実現されていると考えられる。

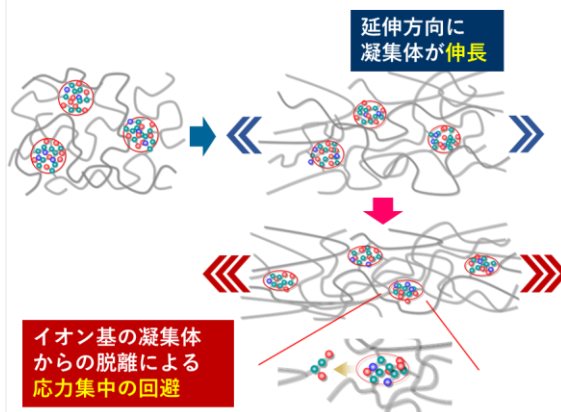


図 3. 延伸におけるイオン凝集体の構造変化の模式図。イオン凝集体の変形とともにイオン基の凝集体からの脱離が確認された。

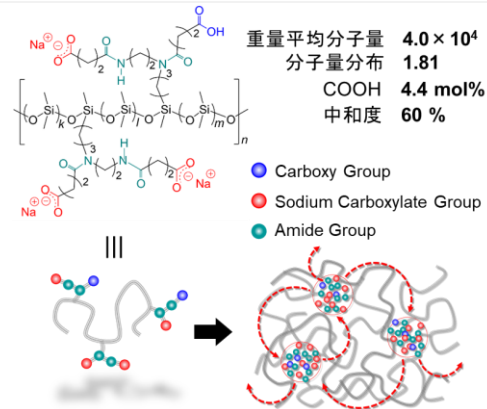


図 1. ポリジメチルシロキサンを骨格とした動的イオン架橋エラストマーの化学構造と、凝集状態の模式図。室温で自発的なネットワークの組み換えが誘起される。

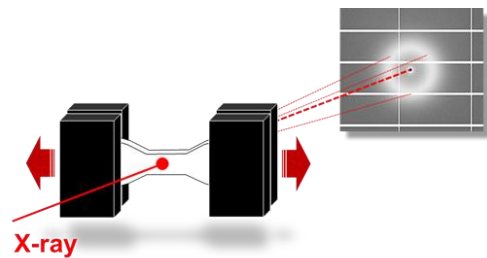


図 2. 引張試験と X 線散乱の同時測定の模式図。0.5 秒ごとに散乱像を取得した。

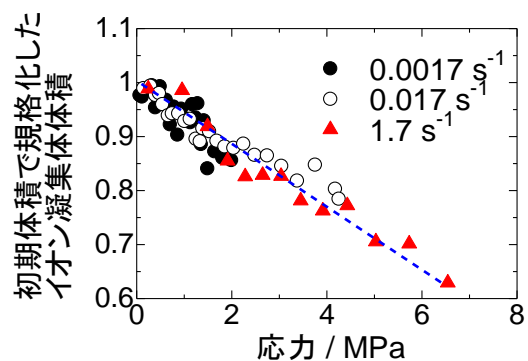


図 4. 異なったひずみ速度で延伸した場合におけるイオン凝集体体積と応力の関係。

さらに、それぞれ異なったひずみ速度で延伸した場合について、イオン凝集体の規格化体積をエラストマーの応力に対してプロットした(図4)。その結果、イオン凝集体の体積は、エラストマーのひずみに対しては相関が見られないのに対して、応力に対しては良い相関を示すことがわかった。上で述べたように、イオン凝集体の体積減少は、イオン基に印可されるミクロスケールの応力に依存していると考えられる。そのため、この結果は、エラストマーのマクロな応力が、イオン基に掛かるミクロな応力と密接な関係にあることを示す結果である。これは、材料のマクロスケールでの物性と、ミクロスケールでの挙動の相関を直接的に示すものであり、本領域の目標とも合致したとても重要な成果である。

研究テーマB「フッ素成分によって動的に架橋した自己修復性エラストマーの設計」

動的イオン架橋エラストマーの機能発現メカニズムの応用を目指し、新たなエラストマーの設計に挑戦した(原著論文 3)。動的イオン架橋エラストマーでは、ポリマーとイオン基のミクロ相分離によってネットワーク構造が形成され、さらに、ポリマーの分子運動とイオン基どうしの凝集力のバランスを調整することで、ネットワークの組み換えを誘起している。そのため、仮にイオン基でなかったとしても、ポリマーとミクロ相分離する成分を利用することによって動的なネットワークが設計できる可能性があると考え、極性の高いアクリルポリマーに非極性のフッ化アルキル側鎖をごく少量(~4mol%)付加した新規ポリマーを設計した(図5)。

このポリマーでは、フッ化アルキル側鎖のミクロ相分離によってポリマーのネットワークが形成され、さらに、このネットワークは、室温で動的な特性を有することがわかった。そこで、これを動的フッ素架橋エラストマー

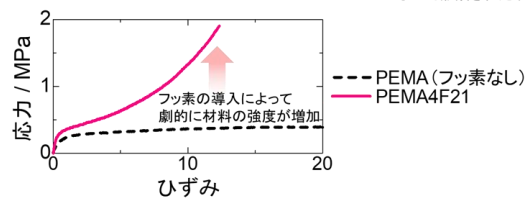
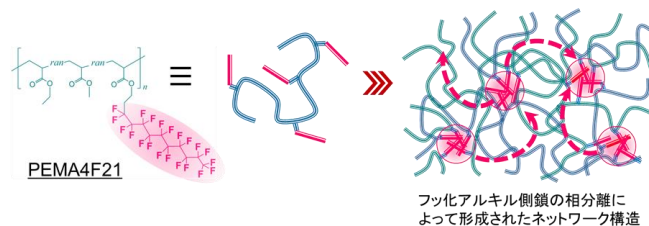


図 5. 動的フッ素架橋エラストマーの化学構造と動的なネットワーク構造の模式図。また、動的フッ素エラストマーの応力-ひずみ曲線。

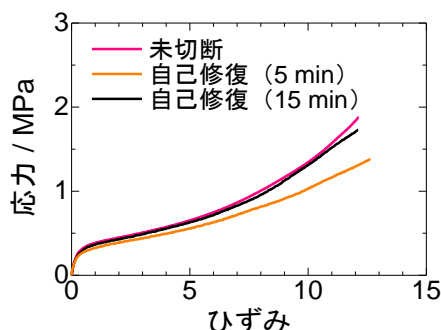
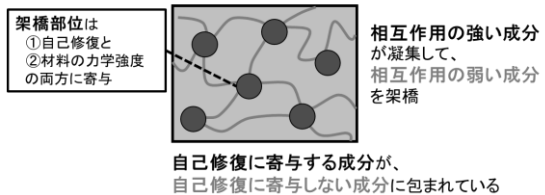


図 6. 切断後、室温で一定時間接触させてから測定した動的フッ素架橋エラストマーの応力-ひずみ曲線。

動的イオン架橋エラストマー



動的フッ素架橋エラストマー

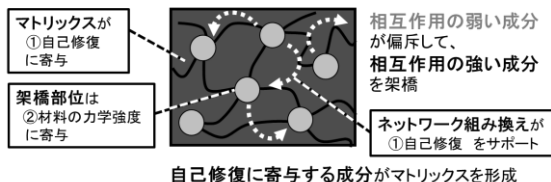


図 7. 動的フッ素架橋エラストマーと動的イオン架橋エラストマーのマテリアルデザインの違いを示した模式図。

マーと命名した。

この動的フッ素架橋エラストマーでは、ネットワークが形成されるために、フッ化アルキル側鎖を付加していない場合と比較して力学強度が大きく増加した(図 5)。また、この動的フッ素架橋エラストマーはネットワークの組み換えのために、動的イオン架橋エラストマーと同様に室温で自発的な自己修復性を示すことがわかった(図 6)。しかし、動的イオン架橋エラストマーと比べて、動的フッ素架橋エラストマーは自己修復速度がはるかに素早く進行し、切断した試料片であったとしても、わずか 15 分間の接触によって初期強度の 9 割以上が回復することがわかった。

この差は、マトリックスポリマーとマイクロドメインを形成する成分の間の分子間相互作用の関係の違いに起因すると考えられる。すなわち、図 7 に模式図で示したように、動的イオン架橋エラストマーでは、分子間相互作用の強いイオン基がマイクロドメインを形成するのに対して、動的フッ素架橋エラストマーでは、分子間相互作用が強く、そのために粘着材などにも利用されているアクリルポリマーがマトリックスを形成している。そのために、切断面どうしの接触によるポリマーの粘着をとおして材料の自己修復が迅速に進行すると考えられる。動的イオン架橋エラストマーのマテリアルデザインを規範としつつも、意図せずに、それを裏返すことによって、新たな自己修復性エラストマーの設計思想を得ることに成功した。

研究テーマ C 「CO₂ に応答するスマート粘着ポリマーの開発とメカニズム解析」

図 8 に化学構造をしめすポリジメチルシロキサン(PDMS)を骨格とした動的イオン架橋エラストマーは、CO₂ ガスに対して素早く、しかも可逆的に応答して軟化する特性を有する。そこで、本研究では、この特性を利用した CO₂ ガスをトリガーとした粘着性スイッチング材料への応用と、そのメカニズムについて研究した。

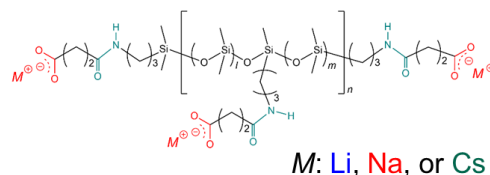


図 8. 粘着性評価に使用した PDMS 骨格の動的イオン架橋エラストマーの化学構造。

それぞれ 3 種類の金属カチオンによって中和した動的イオン架橋エラストマーシートの粘着性は、直径 4mm のステンレス製のプローブを 0.5N で 30 秒間接触させた後に、10mm s⁻¹ の速度ではく離れた時に粘着によって発生する応力から評価した。気体雰囲気は N₂→CO₂→N₂ の順に切り替えた場合の、各試料の粘着性の変化を図 9 に示す。すべての試料に関して、N₂ から CO₂ へと切り替えることで、素早く粘着性が増加し、また、N₂ へと戻すことで、粘着性が再び低下した。なお、この変化は CO₂ 吸収量の高い Cs⁺ で中和した場合にもっとも顕著であった。

さらに、この CO₂ 雰囲気中での粘着性の増加が、試料の粘弾性特性(Tanδ / G')の変化と良い相関を示すことがわかった(図 10)。ここで、Tanδ は損失弾性率(G'')を貯蔵弾性率(G')で除した値である。すなわち、CO₂ による粘着性の増加は、試料の粘性の増加に対応していることがわかった。一方で、気体変化にともなう試料表面の化学的な相互作用には変化が無いことは、水滴の接触角測定より確認した。これらの結果より、CO₂ によるエラストマーの可塑化によって、プローブのはく離時のエネルギー散逸が増加する結果、粘着性の増加が引き起こされることを明らかにした。

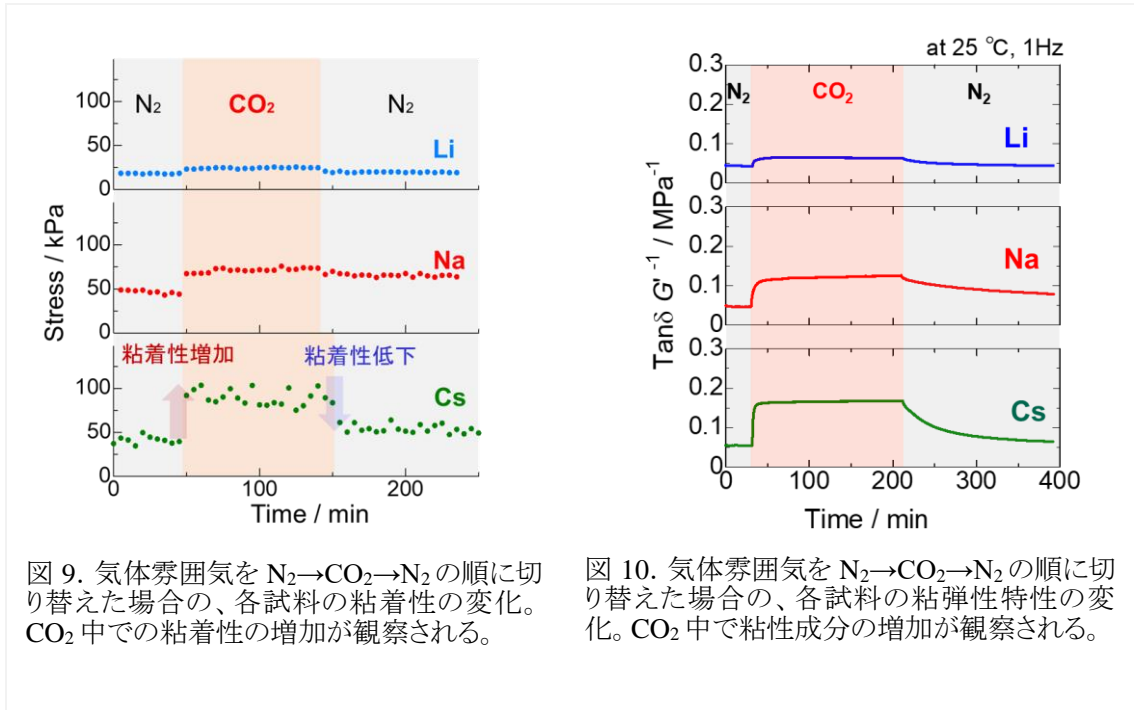


図 9. 気体雰囲気を N₂→CO₂→N₂の順に切り替えた場合の、各試料の粘着性の変化。CO₂ 中での粘着性の増加が観察される。

図 10. 気体雰囲気を N₂→CO₂→N₂の順に切り替えた場合の、各試料の粘弾性特性の変化。CO₂ 中で粘性成分の増加が観察される。

3. 今後の展開

さきがけ研究では、動的なネットワークをもつエラストマーの機能発現メカニズムに関する基礎的な知見(研究テーマ A)を核とし、さらに、自己修復エラストマーの新しい設計指針(研究テーマ B)と気体の CO₂ に応答する機能性エラストマー(研究テーマ C)について成果を得た。これらをもとに、1. 社会実装可能な新規自己修復エラストマーの開発と、2. 気体によって力学特性や機能をコントロールできる新しいポリマー材料群の開拓、を進める。

1. に関しては、今回のさきがけ研究によって得られた材料の設計コンセプトを核にしつつ、ポリマー構造の精緻化によるエラストマーの性能向上を目指す。本研究で開発した動的フッ素架橋エラストマーは、合成が極めて簡便であるという利点を持つことから、場合によっては、近い将来の実用化も可能かもしれない。

2. に関しての研究は、今後、CO₂ 以外の気体への展開を図るとともに、気体によってポリマーの力学特性や機能を制御するための最適構造を追求していく。この様な CO₂ に応答して力学特性を変化させ、また、機能を発現するポリマー材料についてのニーズの発掘、民間企業等との共同研究による材料の性能評価と性能改善によって、10 年から 20 年後の社会実装を目指したいと考えている。

4. 自己評価

本研究は、動的イオン架橋エラストマーの機能発現メカニズム解明と、その材料設計の応用、さらに、CO₂ に応答する新規ポリマー材料の開発を目的として実施した。当初、CO₂ によってガラス状ポリマーの自己修復を誘起することを目標のひとつにしていたが、これについては期間内に実現できなかった。一方で、予定には無かった成果も多く得られた。全体的には、当初の目的をほぼ達成することができたと考えている。また、コロナ禍によって導入が遅れた装置もあったが、結

果的には問題無く研究を進めることができた。フッ素を利用した自己修復エラストマーの研究はプレスリリース後のメディア掲載を通し、多くの民間企業より問い合わせを頂き、共同研究に発展したケースもいくつかあることから、いくらかの波及効果もあったと認識している。さらに、CO₂を利用した固体ポリマー材料の力学機能制御は、概念的にも新しい取り組みであり、将来的な波及効果を期待している。最後に、本研究では、動的イオン架橋エラストマーがマクロスケールで発現する力学特性の発現メカニズムを、ナノスケールの構造変化と相関付けて解明することができた。これは、本領域の目標に合致した成果だと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:8件

1. Yohei Miwa, Junosuke Kurachi, Yusuke Sugino, Taro Udagawa, and Shoichi Kutsumizu, Toward strong self-healing polyisoprene elastomers with dynamic ionic crosslinks, *Soft Matter*, 2000, **16**, 3384–3394.

ポリイソプレンにイオン基であるカルボン酸ナトリウム塩を付加した場合、そのイオン基どうしの凝集によってポリマーが架橋される一方で、そのネットワーク構造は動的な特性を示す。そのために、この様にして得られたイオン性エラストマーは、自己修復性をはじめとして様々な機能を発現する。本論文では、このイオン性エラストマーの構造と物性に対する分子量、イオン基含有量、カルボキシ基の中和度の影響を詳細に調査した。

2. Yohei Miwa, Takehito Ohya, Hideaki Takagi, and Shoichi Kutsumizu, In situ SAXS observation of transient network behavior in ionically crosslinked polydimethylsiloxane elastomer with slow and fast stretching, *Macromolecules*, 2022, **55**, 9126–9133.

ポリジメチルシロキサンに少量のイオン基を導入し、そのイオン基どうしの凝集を利用して動的に架橋したエラストマーについて、その延伸過程における力学特性と内部構造変化の相関関係を、引張試験と時間分解小角 X 線散乱の同時測定によって研究した。その結果、試料延伸下において、局所的に大きな張力のかかったポリマー鎖に結合したイオン基がイオン凝集体から脱離することによって応力を分散する挙動などの観察に成功した。

3. Yohei Miwa, Taro Udagawa, and Shoichi Kutsumizu, Repulsive segregation of fluoroalkyl side chains turns a cohesive polymer into a mechanically tough, ultrafast self-healable, nonsticky elastomer, *Sci. Rep.*, 2022, **12**, 12009.

ポリアクリル酸エステルに少量のフッ化アルキル側鎖を導入した場合、フッ化アルキル側鎖がマイクロ相分離してドメインを形成する結果、エラストマーが得られることを発見した。さらに、このエラストマーが比較的高い強度を示すにもかかわらず、優れた自己修復性を発揮し、15 分程度で切断した試料片が接合し、ほぼ切断前の強度を回復することを発見した。さらに、この自己修復メカニズムを様々な解析手法を組み合わせることで解明した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:2 件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 1) 第 11 回ブリヂストンソフトマテリアルフロンティア賞受賞 (受賞題目:イオン架橋の動的特性制御によるエラストマーの高機能化) 日本ゴム協会 2020 年 5 月 21 日
- 2) 高分子学会広報委員会パブリシティ賞 (受賞題目:CO₂ で強靱になる気体応答性エラストマー) 高分子学会広報委員会 2022 年 5 月 17 日
- 3) CERI 最優秀発表論文賞 (受賞題目:気体雰囲気によるイオン性エラストマーのタック性制御) 日本ゴム協会 2022 年 5 月 30 日
- 4) 新聞掲載 (シリコーン、CO₂ で硬く) 日刊工業新聞 2022 年 5 月 20 日
- 5) プレスリリース (15 分程度で自己修復するエラストマーを実現) 2022 年 7 月 22 日