

平成 30 年 9 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13792

研究課題名(和文) 大気中の分子で治癒する高分子系ナノコンポジットの創出

研究課題名(英文) Development of Polymer Nanocomposite which exhibit self-healing with atmospheric molecules

研究代表者

内藤 昌信 (NAITO, Masanobu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：30346316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：自己修復ポリマーは、樹脂の高耐久性・長寿命化・高機能化を可能とすることから、近年世界中で精力的に研究が進められている。従来の自己修復には、損傷部に露出した官能基間の化学反応で接着させる方法や、モノマーを含む微小カプセルが破壊することで、空隙に流出し、固化する方法などがある。しかし、化学的・力学的な力を印加せずに微小空隙を自発的に穴埋めできる自己修復機構はこれまで提案されていない。本研究では、従来の自己修復ポリマーでは実現していない空間を自動的に充填し、力学特性・機械特性が回復する高分子系ナノコンポジットを創出することを目的とした。その結果、水蒸気に反応し、自己修復する高分子の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Self-repairing polymers have been actively researched all over the world as it enables us to develop novel resins with high durability, long life and high functionality. Conventional self-repairing methods include chemical reaction between functional groups exposed to the damaged part or solidification by leaking monomer solution emcapsuled in microcapsules. However, no self-repairing mechanism has been proposed so far that spontaneous filling of microvoids without application of chemical and mechanical forces has been proposed. In this research, we aimed to create polymeric nanocomposites that automatically fill the spaces and recover mechanical and mechanical properties to original state. As a result, we succeeded in developing a polymer that reacts with water vapor and self-heals.

研究分野：高分子科学

キーワード：自己治癒

1. 研究開始当初の背景

亀裂を補修できる自己修復ポリマーは、樹脂の高耐久性・長寿命化・高機能化を可能とすることから、近年世界中で精力的に研究が進められている。従来の自己修復には、損傷部に露出した官能基間の化学反応で接着させる方法や、モノマーを含む微小カプセルが破壊されることで空隙に流出し固化する方法などがある。いずれの場合も、裂傷部の物理的距離を埋めることが修復の必須条件である。一方、樹脂の劣化・破壊では、ウィークボンドやマイクロメイン、ボイドといったナノスケールの空隙・裂傷が根本的な原因と目されるようになってきた。すなわち、微細な空隙を充填しながら自己修復する手法が開発できれば、樹脂の寿命・強度・機能を飛躍的に向上させることできる。しかし、化学的・力学的な力を印加せずに微小空隙を自発的に穴埋めする自己修復機構はこれまで提案されていない(図1)。

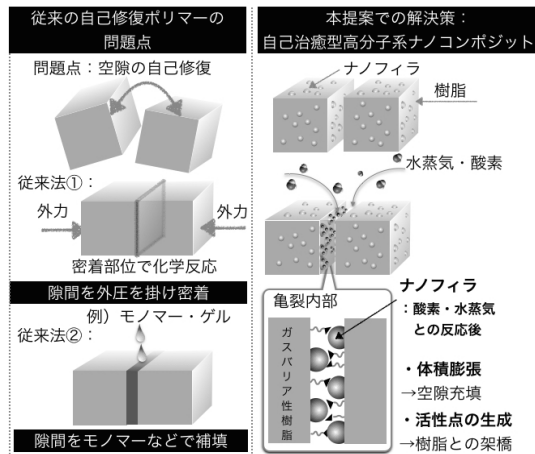


図1 自己修復ポリマーの問題点と解決策

(1) Self-healing polymers and polymer composites, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, Wiley (2011)

本研究では、樹脂内に生じた空隙を埋める方策として、本研究では自己き裂治癒型セラミックスの空隙充填方法に着目した。シリコンカーバイド (SiC) や窒化珪素 (Si₃N₄) の粒子は、大気中の酸素分子 (O₂) によって酸化され、SiO₂ になることが知られている。自己き裂治癒型セラミックスでは、SiC などの粒子が酸化によって大きな体積膨張を示すことを利用している。しかし、SiC や Si₃N₄ の酸化温度は 1000 度以上であることから、高分子材料にそのまま適用することは出来ない。そこで本研究では、空气中に存在する水 (水蒸気) や酸素などと「室温」で体積膨張しながら酸化される分子をナノフィラとして用いるという着想を得た。その結果、シリコンや鉄は酸化による体積膨張率が約 200% および 400% と大きく増加することから、Si ナノ粒子や Fe ナノ粒子をナノフィラとして用いるという着想に至った (図2)。一方、本提案を実現するために適切な樹脂に要求される条件として、無欠陥の樹脂中ではナノフィラの酸化を防ぐ高ガスバリア性樹脂であるこ

と、また酸化したナノフィラと室温・無触媒で化学結合できる官能基を持つことである。この条件を満たす樹脂として、酸素・水蒸気のバリア性が高いアクリル酸エステルと海洋付着生物であるムラサキガイの足糸に含まれるカテコール基を含むポリマーに着目した。このポリマーはすでに合成しており、水やイオンのバリア性能が極めて高いことを明らかにしている。

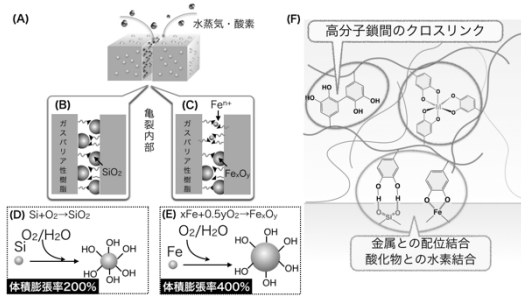


図2 (A)本研究の概念図、(B)Si酸化型自己修復の模式図と(D)化学反応式、(C)Fe酸化型自己修復の模式図と(E)化学反応式、(F)カテコール基を含む生物付着物質の接着機構

(2) W. Nakao, S. Abe, "Smart materials and Structures, 21, 25002, (2012). (3) S. E. Fienberg, N. Reid, S. M. Stigler, Annu. Rev. Mater. Res., 41, 99 (2011)

2. 研究の目的

本研究では従来の自己修復ポリマーでは実現していない「空隙を自動的充填し、力学特性・機械特性などを回復する自己治癒型高分子系ナノコンポジット」を創出する。課題解決に向け、本提案における最重要課題2点に集中して取り組む。

(1) 亀裂発生に伴い空間充填するナノフィラ群を独自に創成する。具体的なターゲットとして、水蒸気や酸素と反応することで体積膨張と表面活性化が起こるシリコン (Si) などの無機系および鉄 (Fe) などの金属系ナノ材料や、吸水性層状化合物を重点的に検討する。

(2) 空間充填したナノフィラと樹脂表面を高効率・短時間で架橋する条件を確立し、樹脂の力学特性・機械特性を自発的に回復する自己治癒型高分子系ナノコンポジットを創成する。

3. 研究の方法

研究計画1：酸素や水蒸気との接触で体積膨張と表面活性化が起こるナノフィラ群の創出

方法①：体積膨張・表面活性化ナノフィラの探索・最適化

工夫点：水や酸素との酸化反応にともない体積膨張するナノフィラとして、Si や Fe ナノ粒子を中心に探索を進める。酸化速度を制御するため、粒子径・表面保護剤の種類や被覆量等を最適化する。Si ナノ粒子以外にも同族元素である Ge や Sn ナノ粒子についても検討を行い、反応速度などを最適化する。酸化に伴う体積膨張率については、SEM による計測を行う。

Fe ナノ粒子の場合、酸化に伴い生成した Fe²⁺イオンがガスバリア樹脂空隙内にある残存水分を通じて拡散すると考えられる。ガスバ

リア樹脂に含まれる反応基は直ちに Fe^{2+} と錯形成することで高強度の皮膜を形成する。これにより亀裂のさらなる拡大を防ぐことも期待できる。また、ナノ粒子以外にナノファイバなど形状の異なる Fe ナノ材料を用い、反応効率の最適化を図る。

研究計画 2：活性化ナノフィラと高効率・短時間に架橋するガスバリア性樹脂の開発

方法①：活性化ナノフィラと架橋する官能基の選択

工夫点：活性ナノフィラと樹脂との架橋反応が進行しやすいよう T_g などの熱物性を最適化する。二酸化ケイ素や酸化鉄との相互作用は、海洋付着生物であるムラサキイガイの分泌物に偏在するカテコール基などを検討する。具体的には、申請者はカテコール基を側鎖に含むアクリルエステル系樹脂が水分子やイオンに対して高いバリア能を示すことを見出している。本研究でもこの開発樹脂を中心に検討を進める。

方法②：酸素・水蒸気バリア性の評価

工夫点：得られた樹脂およびコンポジットのガス透過性を定常状態におけるガス透過度として評価する。十分なガスバリア性が得られない場合は、PET ボトルやスナック菓子の機密包装などに用いられているアモルファス炭素皮膜ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜コーティングにより気密性を補強する。

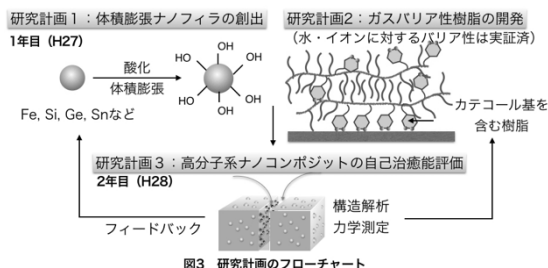
研究計画 3：高分子系ナノコンポジットの構造・力学特性の最適化と空气中で自己治癒する高分子系ナノコンポジットの設計指針を確立

方法①：自己治癒部位のマイクロ構造解析

工夫点：加湿・高濃度酸素雰囲気下での実証

方法②：ナノフィラ添加量と酸化反応速度-力学特性相関の解明

工夫点：得られた高分子系ナノコンポジットの力学特性評価は、引張試験機を用いて行う。得られた構造-力学特性相関を研究計画 1-2 にフィードバックすることで、空気を用いた自己治癒型樹脂を実現する。



4. 研究成果

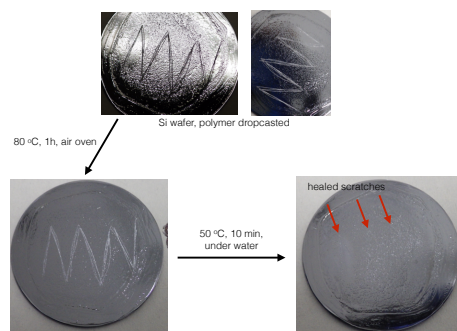
1. 最適なフィラ構造の選択

空間を充填するナノフィラを種々検討したところ、テトラポット型の酸化亜鉛が空間を細密に充填できる特徴を有することを新たに見いだした。この時、テトラポット構造の構成要素として、芯の先端構造の角度と中心

の角度が重要であることを見いだした。

2. 新規自己修復ポリマーの開発

様々な樹脂のバインダとなる高分子ナノコンポジットを作成するため、水分に応じて自己修復性を示すポリマーの開発を行った。具体的には、アクリル酸エステル系ポリマーに水素結合ユニットを導入することで、汎用性ポリマーを母骨格としているにもかかわらず、水分に応じて自己修復を示すポリマーを得ることができた。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Debabrata Payra, Yoshihisa Fujii, Sandip Das, Junko Takaishi and Masanobu Naito*, Rational design of a biomimetic glue with tunable strength and ductility, 査読有, 8, 2017, 1654-1663, DOI 10.1039/C6PY02232D

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 昌信 (NAITO, Masanobu)

物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：30346316