

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870008

研究課題名(和文)含水ゲル高強度化原理「DN原理」に基づく高強度エラストマーの創製

研究課題名(英文)Creation of Tough Elastomer Based on DN Principle for Toughening of Hydrogels

研究代表者

中島 祐 (NAKAJIMA, Tasuku)

北海道大学・先端生命科学研究院・助教

研究者番号：80574350

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)：ダブルネットワーク(DN)ゲルは、脆い第1網目ゲルとよく伸びる第2網目ゲルとの複合により得られる、極めて丈夫なゲル材料である。本研究では、DNゲルの原理をゴム材料(エラストマー)に適用し、2重網目構造を有する丈夫なエラストマーの創製を試みた。脆い第1網目構造をうまく設計することにより、高い強度、硬さ、伸張性を併せ持つ丈夫なDNエラストマーの創製に成功した。また、植物に含まれるセルロースを第1網目に用いることで、丈夫で環境に優しく、受けたダメージを回復できるDNエラストマーも創製した。

研究成果の概要(英文)：Elastomer is unique and exclusive solid due to its anomalous softness and extensibility. For toughening of rubbers, dispersion of filler has been exclusively applied for a long time. However, recently significant improvement of elastomer toughness by this method has no longer been reported because this traditional method had been already studied for a long period. On the other hand, our group has created double network (DN) hydrogels with extremely high toughness comparable to industrial rubbers, despite 90wt% of water content. Tough DN gels are comprised of the two independent networks, which are brittle 1st and ductile 2nd networks. Note that gels and elastomers are essentially same in the mechanical viewpoint; mechanical behavior of both of them follows rubber elasticity theory. Inspired by the DN gel studies, in this research project I have created a series of tough elastomer by introduction of contrasting double network structure.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：エラストマー ゴム 強靱化 犠牲結合 ダブルネットワーク セルロース

1. 研究開始当初の背景

柔軟な固体材料であるエラストマー（ゴム）は、衝撃を緩和する性質があり、人や物を守る材料として注目されている。例えばビルの免震材、医療用カテーテル、携帯音楽プレーヤー内部の衝撃吸収材などの用途があり、それぞれ建物、血管、ハードディスクを保護している。近年、高齢化、機器の精密化などの結果、社会の中で守られるべき対象が増加していることから、エラストマーの需要は今後大きく高まると予想され、各種医療材料、高齢者施設の床や壁材料、衝撃吸収材料など、幅広い用途が期待されている。エラストマーを材料として用いるには、なによりも用途に応じた高い強度が必要であり、その高強度化が進められている。エラストマーの代表的高強度化法には、ゴムにカーボンブラック等を添加するというフィラー添加法があり、タイヤ等に広く用いられている。しかし驚くべきことに、その高強度化理論はまだ正確には理解されていない。仮説として、フィラー-高分子間相互作用、フィラー間の凝着などが提案されているが、いずれの説も、現象の完全な説明には至っていない。従って本法には、ある特定の物性を出すために必要な組成の予測が極めて難しいという問題がある。また、フィラー添加法は100年以上も使われている、いわば枯れた技術であり、本法によるエラストマーの大幅な強度向上を期待することは難しい。以上の問題を解決し、多様な物性を持つ高強度エラストマーを開発、設計するためには、高強度化メカニズムが明確な、新規エラストマー高強度化手法が必要である。

一方、研究代表者らのグループは柔軟な含水材料であるゲルを研究しており、近年、脆くて希薄な第1網目と柔軟で濃厚な第2網目という対照的な二重網目構造を持つダブルネットワークゲル（DNゲル）が著しく高強度化することを発見している。研究代表者らはDNゲルの高強度化および破壊メカニズムについて研究を積み重ねた結果、その高強度化メカニズム（図1）の解明に成功し、組成と物性との相関を理論的裏付けに基づいて理解している。また申請者は同時に、DNゲルの高強度化はその対照的な網目構造のみに依存し、化学種には依存しない、すなわち極めて普遍的な原理（DN原理）であることを見出している。

申請者は、ゲルとエラストマーは溶媒の有無こそ異なるものの、力学的には共にゴム弾性理論に従うソフトマテリアルであることに注目した。本事実、およびDN原理の普遍性を踏まえると、DN原理はエラストマーへも適用出来る可能性が極めて高いと考えられる。もし本当にそうならば、DN原理はエラストマーにとって新規高強度化理論になり、結果、これまでにないエラストマーの高強度化が実現する可能性がある。

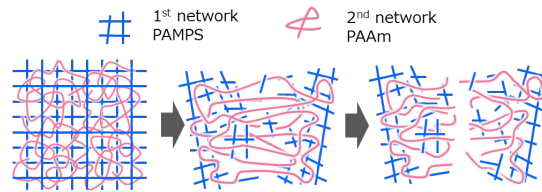


図1：脆と柔の対照的な2重網目構造を有するDNゲルの構造とその強靱化メカニズム。DNゲルを破壊するためには、全体の破壊に先立ち、内部の脆い第1網目を大量に破壊する必要がある。すなわち、DNゲルの破壊には大きなエネルギーが必要である（=DNゲルは強靱である）。

2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究課題ではDNゲルの高強度化理論（DN原理）を応用した、新規超高強度DNエラストマーの開発を目的とした。最初に、脆い第1網目と柔軟な第2網目という対照的な二重網目構造を有するDNエラストマーを合成し、その力学物性が単一網目エラストマーに比べて大きく向上することを明らかにすることで、エラストマー高強度化に対するDN原理の有効性の証明を試みた。続いてDNゲル研究の知見を踏まえて化学種や組成を最適化することで、従来の高強度エラストマーを凌駕する強靱性を持つDNエラストマーの創製を目指した。

3. 研究の方法

強靱なDN材料を合成するためには、「その第1網目が極めて『脆く』『弱い』こと」が肝要であり、強靱なDNエラストマーの合成に際しても、まずはこの2点の実現が目標となる。通常DNゲルにおいては、脆くて弱い第1網目と柔軟な第2網目による対照的な2重網目構造は以下のようなプロセスで合成される。

- A. 強電解質高分子による第1網目ゲルを作成する。
- B. 本ゲルを第2網目前駆体溶液に浸漬する。このとき、第1網目ゲルは内部のカウンターイオンに由来する浸透圧により大きく膨潤し、網目鎖が伸び切る。結果として、第1網目はその網目鎖の伸び切りにより脆く、膨潤による網目鎖の希薄化により弱くなる。
- C. 脆い第1網目存在下で柔軟な第2網目を重合することで、脆と柔の複合網目構造が得られる。

上記プロセスは水を溶媒とするゲルの場合には有効であるが、残念ながら直接エラストマーに適用することは以下の理由により困難である。プロセスBにおいて、第1網目が脆く、弱くなるためには、第1網目が第2網目前駆体溶液中で大きく膨潤し、網目鎖が伸び切ることが必要である。そのためには、第1網目に存在するカウンターイオンの解離が必要である。カウンターイオンが解離できる

かどうかは、ゲル側鎖 - カウンターイオン間の静電的な結合力和イオンの熱振動とのバランスで決まっており、後者が前者よりも大きい場合に限り解離が可能となる。DN ゲルの場合、第 2 網目前駆体溶液の溶媒は比誘電率が 80 と大きい水である。このような溶媒内ではイオン間の結合力が小さいためにイオンの解離が可能であり、結果、第 1 網目は大きく膨潤して脆くなる。一方で DN エラストマー合成の場合、用いる第 2 網目前駆体は誘電率が低い疎水性化学種が望ましいため、このような前駆体溶液内ではイオン間の相互作用が強すぎ、第 1 網目のイオンの解離が起こらない。結果として、第 1 網目は第 2 網目前駆体中であまり膨潤せず、脆くならない。この状態で第 2 網目を重合して得られる DN エラストマーは、第 1 網目の脆さ、弱さが足りないので、強靱にはならない。

本問題を解決し、十分に脆く、弱い第 1 網目を有する強靱な DN エラストマーを実現するために、本研究では具体的に以下の方法を試みた。このうち(1)(2)は研究当初から予定されていたもので、(3)は研究期間中に考案されたアイデアである。なお、いずれの方法においても、柔軟な第 2 網目としてはアクリルゴムとして知られるポリエチルアクリレート (PEA, $T_g = -18$) エラストマーを用いた。これは、PEA エラストマーがモノマーであるエチルアクリレート (EA, 液体) から直接重合出来る点が第 1 網目との複合化の上で好都合であったからである。

(1) 親油性電解質ゲルを第 1 網目に用いた DN エラストマーの合成

上記の DN ゲル合成プロセス B の改良による DN エラストマー合成を目指した方法である。具体的にはイオン液体の原理を参考に、ゲル側鎖のイオンおよびカウンターイオンのサイズを大きくすることで両者間の結合力を低下させ、低誘電率のエラストマー第 2 網目前駆体溶液中でも大きく膨潤する第 1 網目、およびそれを用いた強靱な DN エラストマー創製を目指した。

(2) セルロースゲルを第 1 網目に用いた DN エラストマーの合成

セルロースは剛直な多糖高分子として知られている。従って、セルロースを主鎖構造として有するゲルを作製すれば、(膨潤を利用しなくても) その網目は伸び切ったものとなり、脆くなると考えた。このような脆いセルロースゲルを第 1 網目に用いて強靱な DN エラストマーの創製を試みた。

(3) 高架橋密度・低濃度で合成された第 1 網目を有した DN ゲル・エラストマーの合成

高分子網目が「脆い」ということは、その破断歪が小さいことと同義である。高分子網目の破断歪は、内部の高分子網目鎖一本の破断歪と強い相関があると考えられている。高

分子鎖一本の破断歪は、鎖が伸び切っているほど、あるいは鎖の重合度が小さいほど小さくなる。これまでの(1)(2)の方法は、前者、すなわち内部の高分子鎖を伸び切らせることで網目全体を脆くするという戦略であった。一方で本戦略では後者のアプローチを用いた。具体的には、第 1 網目合成時に架橋剤を超高濃度で用いることで内部の網目鎖を短くし、またモノマーを低濃度で重合することで網目鎖密度を小さくし、それにより第 1 網目を脆く、弱くすることを目指した。このような薄く、高架橋密度な第 1 網目を有し、内部で第 2 網目を重合させることにより、膨潤を用いずとも強靱な DN ゲル・エラストマーが得られると考えた。

4. 研究成果

(1) 親油性電解質ゲルを第 1 網目に用いた DN エラストマーの合成

ポリステアリルアクリレート (PSA) 系巨大な陰イオン Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB) をカウンターイオンとして有するモノマー E-TFPB を既報 (Sada et al. Nat Mater 2007) に従って合成した。次いで、ステアリルアクリレート (SA) と E-TFPB の混合物 (モル比 19:1) 架橋剤、開始剤をクロロホルムに溶解させ、フリーラジカル重合により第 1 網目である PSA ゲルを得た。続いて、本 PSA ゲルをバルクの EA モノマー (液体、比誘電率およそ 5) に浸漬させた。最後に、本ゲル内で PEA を重合させ、PSA/PEA の DN エラストマーを得た。

得られた DN エラストマーは、当初の期待とは異なり、EA モノマー内で大きく膨潤しなかった。これは、EA モノマーの比誘電率が 5 と低すぎたため、イオンを大きくしたことによる電離の効果が十分得られなかったことが原因と考えられ、今後、膨潤度を高める戦略を取るには、重合時に誘電率の高い溶媒を混合するなどの対策が必要である。

しかしながら、得られた PSA/PEA DN エラストマーは第 2 網目の PEA エラストマー単体に比べて高い強度と靱性を示した。具体的には、図 2 左に示すように、引張破断強度が PEA エラストマーの 2 MPa を上回る 4 MPa に向上した。また引裂破壊エネルギーも PEA エラストマーの 1.4 kJ/m² に対して 3.8 kJ/m² と大きかった。こうした強靱化の理由について検討する中で、サイクル引張試験において部分的に可逆な力学的ヒステリシス (引張と除荷の挙動が異なる現象) が確認された (図 2 右)。これは、DN ゲルにおける不可逆なヒステリシスとは異なるものであり、内部の可逆的な構造、すなわち何らかの物理的な相互作用の破壊・構造変化に相当する。これらの力学試験、示差走査熱量測定 (DSC)、X 線回折の解析結果より、第 1 網目に用いた PSA が有する長鎖アルキル基の結晶 (融点およそ 50) が本エラストマーの強靱化に寄与

していることが分かった。以上より、PSA/PEA DN エラストマーの強靱化メカニズムとして以下の仮説を提唱した。本エラストマーを破壊するためには、網目鎖の破壊に先立ち、内部の PSA 結晶構造を変形・破壊する必要があるため、その分破壊に要するエネルギーが増大する。本メカニズムは、DN ゲルにおける脆い網目の不可逆的な破壊を物理的な相互作用の可逆的な破壊に置き換えたものと言え、新規な強靱化メカニズムである。

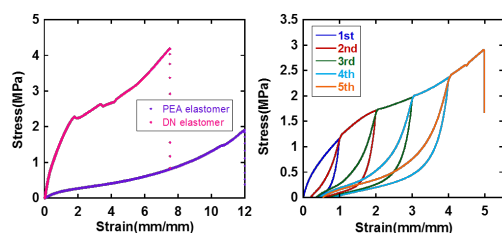


図 2 : (左) PSA/PEA DN エラストマーと PEA エラストマーの一軸引張試験結果 (右) 同エラストマーのサイクル試験結果

ポリメチルメタクリレート (PMMA) 系以上の PSA 系の研究により、たとえ第 1 網目が第 2 網目前駆体中で大きく膨潤せず、網目が脆くならなくても、第 1 網目内部に弱い物理的な相互作用がある場合、その効果で DN エラストマーが強靱化することが示唆された。そこで次に、本効果を積極的に利用して強靱な DN エラストマーの創製を試みた。

(1) で得られた PSA 系エラストマーでは、側鎖アルキル基の結晶構造が全体の破壊に先立って大変形することでエネルギー散逸が起こり、強靱化する。そこで次に、ポリメチルメタクリレート (PMMA) を第 1 網目、PEA を第 2 網目とした PMMA/PEA DN エラストマーを合成した。PMMA は T_g がおよそ 120 のポリマーであり、室温で分子間相互作用が大きいため、本相互作用に PSA 側鎖の結晶と同様の働きを期待したものである。

PMMA/PEA DN エラストマーは、PSA 系と同様に合成した。得られた DN エラストマーの DSC 測定結果を図 3 上に示す。PMMA 網目単体 (乾燥状態) の T_g は約 90、PEA 網目単体の T_g は約 -20 であった。これらを組み合わせ得られた DN エラストマーでは、まず -20 付近に第 2 網目 PEA 由来の T_g が見られ、次いで -20 ~ 100 にかけてベースラインの傾きが見られた。これは、第 1 網目由来の T_g がブロードニングしたものと考えられ、DN エラストマーを構成する両高分子が部分的な相分離を起こしたことに由来すると推察される。

代表的な PMMA/PEA DN エラストマーの引張試験結果を図 3 左下に示す。本エラストマーは透明性・柔軟性を保ちつつ非常に高強度であり、引張破断応力は最大で 30 MPa を

達成した。これは、高強度エラストマーとして知られる天然ゴムに匹敵する値であり、極めて強靱なエラストマーが得られたと言える。また、本エラストマーの動的粘弾性測定結果を図 3 右下に示す。本エラストマーは、広い周波数領域で $\tan \delta \sim 0.4$ という高い粘弾性を示すことが分かった。これは、本エラストマー内に極めて幅広い結合寿命を有する可逆的相互作用の存在を示唆するものであり、本項の最初に述べたブロードな T_g と対応していると考えられる。以上より、本エラストマーは、PMMA/PEA の 2 重網目形成によって様々な強さの第 1 網目 PMMA の相互作用を内部に有すること、また本エラストマーの破壊時にこれら相互作用部位が大量に変形、破壊されることによりエラストマー全体が強靱化されていることが示唆された。

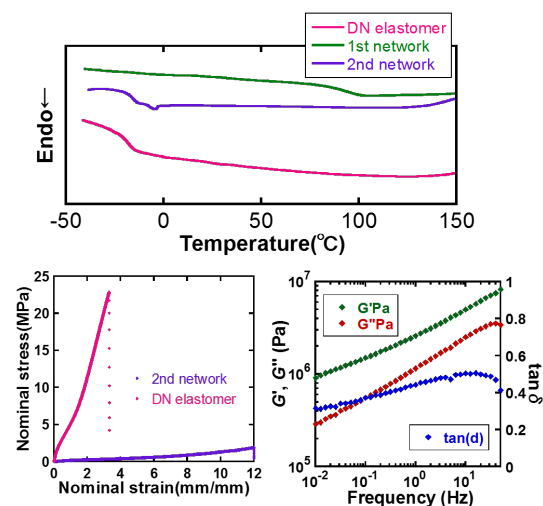


図 3 : (上) PMMA/PEA DN エラストマーおよびその構成成分の DSC 測定結果 (左下) 同 DN エラストマーおよび第 2 網目である PEA エラストマーの引張試験結果 (右下) 同 DN エラストマーの動的粘弾性試験結果

(2) セルロースを用いた第 1 網目に用いた DN エラストマーの合成

セルロース源として市販の濾紙を用い、塩化リチウムのジメチルアセトアミド溶液に分子レベルで溶解させた。その後、本溶液にわずかな水と化学架橋剤を添加してゲル化させ、脆いセルロースゲルを得た。次いで本ゲルの溶媒を多段階の溶媒交換によって EA モノマーに置換し、ゲル内で EA を重合することによりセルロースを第 1 網目とするセルロース/PEA DN エラストマーを得た。セルロースをゲル化させる際の水の添加量・添加方法、また化学架橋剤の濃度を調整し、得られる DN エラストマーの物性を最適化した。DN エラストマーは極めて透明であり、任意の色に着色することが出来る (図 4 左上)。

得られた代表的なセルロース/PEA DN エラストマーおよびその構成成分の引張応力歪曲線を図 4 右に示す。第 1 網目であるセルロースゲルは当初の想定通り極めて脆く、

また第2網目であるPEAエラストマーも伸縮性は高いものの強度は低かった。しかし本DNエラストマーは、セルロースをおよそ2.5 wt%しか含んでいないにもかかわらず極めて強靱であり、高い柔軟性を保ちつつ引張破断応力6 MPaを示した。また特筆すべきはその高い引裂破壊エネルギーであり、PEAエラストマーのおよそ20倍にあたる18 kJ/m²を示した。また各種力学測定および化学的手法から、本エラストマーの強靱性は、変形時に脆い第1網目内部のセルロース鎖間に存在する水素結合が切断されることによるエネルギー散逸によってもたらされていることが示唆されている。

さらに、セルロースゲルを延伸しながら調製することにより、強度・物性に異方性のあるDNエラストマーも得ることに成功している。

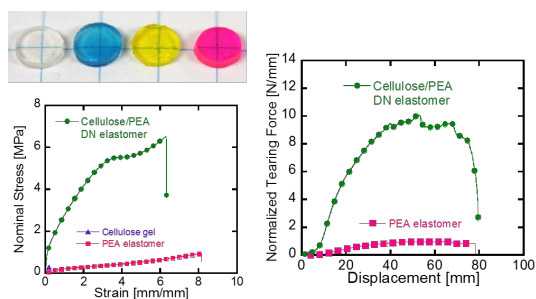


図4：(左上)セルロース/PEA DN エラストマーは高透明で、任意の色に着色できる(左下)同DNエラストマーおよびその構成成分の引張試験結果(右)同DNエラストマーとPEAエラストマーの引裂試験結果

(3) 高架橋密度・低濃度で合成された第1網目を有したDNゲル・エラストマーの合成 DNゲル

0.2~0.6 Mのジメチルアクリルアミド(DMAAm)、モノマーに対して6~16 mol%の架橋剤、溶媒として純水を用いて第1網目ゲルを合成した。次いでこれらゲルを第2網目前駆体に浸漬させたが、この際にゲルの膨潤は見られなかった。最後に第1網目ゲル内部で第2網目を重合することにより、中性/中性PDMAAm/PAAm DNゲルを得た。引張試験の結果、従来のPAMPS/PAAm DNゲルのように第1網目が引き伸ばされていないにもかかわらず、本DNゲルは降伏様現象、すなわち第1網目の内部破壊現象を示し、また高い強靱性を示した。本実験より、強靱なDNゲルの第1網目に必要な条件は「脆いこと」であり、脆さを獲得させる方法は任意であることが示された。すなわち、これまで必ず行われてきた第1網目の引き伸ばしは、実は必須要件ではないことが分かった。

DNエラストマー

(3) で得られたDNゲルの知見、また過去のDNエラストマー研究の知見を参考に、本

原理に基づくDNエラストマーを設計した。具体的には、両端にビニル基を有し、分子量が短いポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)を10-30wt%の濃度で水に溶解させ、架橋反応させたハイドロゲルを第1網目とした。その後、本ゲルの溶媒をEAモノマーに置換した後、内部で第2網目のPEAを合成し、PEGDA/PEA DNエラストマーを得た。得られたDNエラストマーの物性は第1網目の調製時濃度に依存し、破断応力4-10 MPaという比較的高い強度を示した。特に、10-12.5 wt%という比較的薄い濃度で合成した場合は降伏様現象を示した(図5左)。また、第1網目濃度11 wt%のDNエラストマーのサイクル試験を行ったところ、不可逆なヒステリシスロスとラジカルの発生が観察された(図5右)。これは、本エラストマー内部で脆い第1網目の破断が起こっていることを意味している。これらの特徴はDNゲルと極めて類似していることから、本エラストマーの強靱化メカニズムはDNゲルのそれと同様であることが示唆された。

ところで通常のフィラー強化エラストマーは、変形時に一部可逆的なヒステリシスロスを示すため、繰り返し変形を生じさせるとエネルギーロスが生じる。一方、本DNエラストマーは純弾性的な性質を示し、繰り返し変形を加えてもエネルギーロスが生じない。この特性は特にタイヤ材料として適しており、燃費向上に役立つことが期待される。

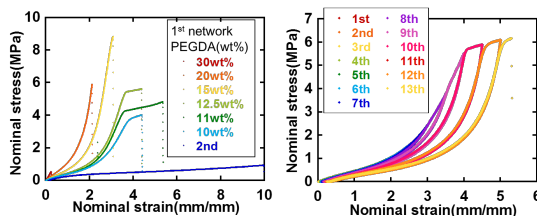


図5：(左)PEGDA/PEA DN エラストマー引張試験結果のPEGDA網目調製濃度依存性(右)同エラストマーのサイクル試験結果

(4) まとめ

結果として、以下のようなバリエーションを有する強靱なDNエラストマーを創製し、DN原理がエラストマーにも適用可能であることを示した。得られた各種エラストマーは、用途に応じて幅広く利用されることが期待される。

- ・両網目の相分離構造がもたらす粘弾性により強靱化した、破断応力30 MPaを誇るDNエラストマー
- ・セルロースを第1網目とした、高透明・高靱性であり、異方性も制御可能なDNエラストマー
- ・希薄で高架橋密度な共有結合網目を第1網目とした、粘性散逸を示さないDNエラストマー

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Nakajima, "Generalization of the sacrificial bond principle for gel and elastomer toughening", Polym. J., published online, 2017, DOI: 10.1038/pj.2017.12 (査読有)

〔学会発表〕(計 25 件)

中島 祐, 「ハイドロゲル高強度化手法の一般化」, 2016 年度北海道高分子若手研究会、定山溪ビューホテル(北海道札幌市) 2016 年 9 月 3 日(招待講演)

T. Nakajima, "Fracture Process Analysis of Tough Double Network Gels", BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016, Singapore, Singapore, May 6, 2016(招待講演)

T. Nakajima, "Toughening of Soft Materials by Sacrificial Bond Principle", 5th Asian Symposium on Advanced Materials, Busan, Korea, November 4, 2015 (招待講演)

村井 城治、中島 祐、野々山 貴行、黒川 孝幸、グン 剣萍、「セルロースを犠牲結合とする高靱性・自己修復性エラストマーの創製」, 第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市) 2015 年 5 月 27~29 日(優秀ポスター賞)

中島 祐, 「ゲルではどこまで高強度化が可能か?」, 第 207 回ゴム技術シンポジウム、東京電業会館(東京都) 2015 年 1 月 16 日(招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

中島 祐、グン 剣萍 他、「ゲルテクノロジーハンドブック~機能設計・評価・シミュレーションから製造プロセス・製品化まで~ 第 8 章第 1 節 ダブルネットワークゲルのからくり 犠牲結合と隠れ長」, NTS 出版, 2014 年、pp. 235-239 (計 903 ページ)

〔その他〕

ホームページ等

<http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中島 祐 (NAKAJIMA. Tasuku)
北海道大学・大学院先端生命科学研究院・助教
研究者番号： 8 0 5 7 4 3 5 0