

超高延伸性と強靱性を両立させた自己修復性エラストマー

Self-Healing Elastomers that Exhibit Ultrastretchability and High Strength

研究代表者 岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 准教授 三輪洋平

Yohei Miwa

A maintenance-free self-healing elastomer that exhibits high mechanical performance is promising material to improve functionalities, safety, energy efficiency, and lifetime of many products and devices. However, most autonomous self-healing elastomers are composed of flexible polymers crosslinked by non-covalent weak bonds; therefore, such elastomers are generally weak. Herein we developed a novel ionic polyisoprene (PI) elastomer in which small amounts of ionic groups are covalently bound to the main hydrophobic chain. Ionic groups aggregate within the hydrophobic polymer matrix and the ionic aggregates act as physical crosslinks. In our ionic PI elastomer, the ionic moieties are continuously hopping between ionic aggregates together with the bonded PI main chains at room temperature. That is, the network is dynamic; therefore, this elastomer spontaneously heals damage without any input of external energy or healing agents. Furthermore, this PI elastomer behaves as strong elastic material under fast deformation; however, it transforms itself into highly stretchable and viscoelastic material against slow deformation.

要旨

ポリイソプレン (PI) に対して少量のカルボキシ基を導入し、その何割かをナトリウムカチオンで中和したイオン性高分子を開発した。疎水性のPIマトリックス中で親水性のイオン性官能基どうしはたがいに凝集し、直径2ナノメートル程度のイオン凝集体を形成する。このイオン凝集体は物理架橋点として作用して高分子鎖を束縛するために、このイオン性高分子は伸縮性に富んだエラストマーとしての性質を示す。我々は、このイオン性エラストマーが素早く延伸した場合には、典型的な加硫ゴムのように、応力-ひずみ曲線において顕著な立ち上がりを示すのに対し、ゆっくりと延伸した場合には、粘弾的な挙動とともに、場合によっては100倍以上の超延伸性を示すことを発見した。これは、室温においてイオン性官能基が隣接するイオン凝集体の間を移動するために、架橋構造の組み替えが起こるためだと考えられる。この架橋構造の組み替え速度はカルボキシ基の中和率の増加にともなって低下するために、結果的に、イオン性エラストマーの強度と伸びが中和率の操作によって簡便に制御できることがわかった。さらに、このイオン性エラストマーが室温で自発的な自己修復性を発現することを見出した。

1. 緒言

柔軟な高分子を架橋することで得られるエラストマー材料はすぐれた柔軟性、弾力、強靱性を有し、自動車のタイヤや内装部をはじめとして、ひろく利用されている材料である。これらエラストマー材料は、やわらかくて弾力性を有することから、生物の皮膚に近い性質を有する人工物であり、実際に人型ロボットの皮膚や人工皮膚としても利用されている。しかし、既存のエラストマー材料と皮膚のあいだには、自ら傷を治癒する能力を有するか否かという大きな違いが存在する。皮膚が有する自己治癒能力は生物の生存の観点から極めて重要な機能であり、この能力が有るからこそ負傷した生物も生き延びることができる。一方で、既存のエラストマー材料には自ら傷を修復する能力は無い。そのために、破損や傷付きによって製品の外観が悪化したり、場合によっては製品機能が失われてしまう。このために、エラストマーに限らず材料の自己修復に関する研究は、商品価値の維持という観点からも、また、製品の長寿命化にともなう安心・安全の担保や省エネ・省資源の観点からも極めて重要な課題である¹⁾。

材料の実用性を考えた場合、たとえば熱や光などの外部刺激をトリガーとして使用したり、可塑性や

モノマー，触媒などの修復剤を必要とすることなく，生物の皮膚さながらに室温で自発的に傷を修復するエラストマーが望ましく，実際にこの様なエラストマーがいくつか報告されている^(2,4)．これらのエラストマーの多くは，ガラス転移温度が室温よりも低い柔軟な高分子を，水素結合や金属配位結合，またイオン凝集などの，共有結合以外の比較的弱い結合や相互作用によって架橋することで得られる．すなわち，架橋部の室温における動的な結合－解離のために，室温での自発的な自己修復性などの，従来のエラストマーには見られない特殊な性質を発現する．一方で，これらのエラストマーの多くは破断強度が数メガパスカル以下であり，力学的に弱いという欠点がある．すなわち，力学的に高い強度を維持しつつも，室温での自発的な自己修復性を発現する材料の開発が期待される．

本研究では，高い力学強度を示しつつも室温で自発的な自己修復が進行するイオン性エラストマーの開発を目指して，ポリイソプレンの主鎖に対して少量のカルボキシ基を導入し，その一部をナトリウムカチオンで中和したイオン性エラストマーについての研究をおこなった．

2. 本文^[1,3]

2. 1. 試料合成

sec-Butyl Lithium (*sec*-BuLi) を開始剤としたリビングアニオン重合によって数平均分子量が115,000で，分子量分布が1.04のポリイソプレン (PI) を合成した．¹³C核磁気共鳴装置によって測定したところ，このPIのマイクロ構造は*cis*-1,4結合，*trans*-1,4結合，3,4結合がそれぞれ77%，18%，5%であった．このPIに対して，図1に概略を示した反応によってイオン基を導入した．まず，よく乾燥したシクロヘキサンに溶解させたPIを乾燥窒素で置換したフラスコ内に入れ，*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) とともに*sec*-BuLiを加えた．さらに反応溶液に乾燥した二酸化炭素を吹き込むことで，PI主鎖にカルボン酸リチウム塩を導入した．この反応生成物に対して塩酸を加えてカルボキシ化PI (PI-COOH) を得た．さらに，THF溶液に溶解させたPI-COOHに対して適当量のNaOH

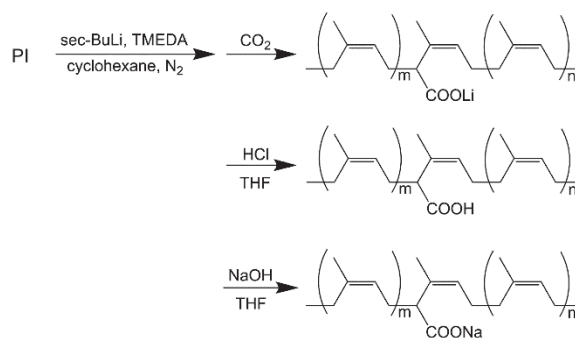


図1 PI-COOHおよびPI-xNaの合成手順⁽¹⁾．

のメタノール溶液を加えることでカルボキシ基の一部をナトリウムで中和し，目的とするイオン性PIエラストマーを得た．ここで，このイオン性PIエラストマーをPI-xNaと表記する (xは中和度を表す)．図2に各試料のフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) スペクトルを示す．PIに対してカルボキシ基を導入したPI-COOHでは，1710 cm^{-1} 付近にカルボキシ基のカルボニルの伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{O})$) に帰属される大きな吸収が観察される．一方で，PI-xNaではイオン化したカルボキシ基の非対称伸縮振動 ($\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O}^-)$) に帰属されるブロードな吸収が約1595 cm^{-1} に観察される．中和の程度を増加させることで $\nu(\text{C}=\text{O})$ の吸収が減少し， $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O}^-)$

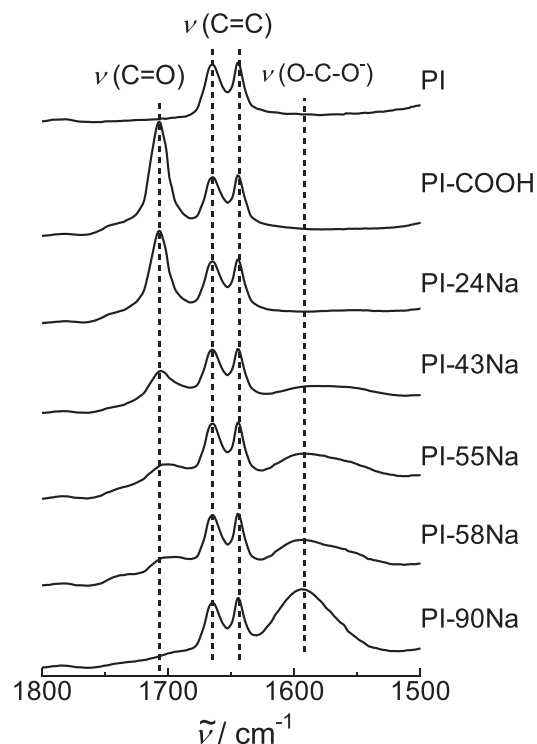


図2 イオン性PIエラストマーのFT-IR スペクトル⁽¹⁾

の吸収が増加する。PI-COOHの $\nu(\text{C}=\text{O})$ の吸収強度に対する、各PI- $x\text{Na}$ の $\nu(\text{C}=\text{O})$ の吸収強度の比から中和度をもとめた。PI- $x\text{Na}$ はTHFとメタノールの混合溶液からキャストして製膜した。PI-COOHのカルボキシ基の導入量は繰り返し構造に対して1.7mol%であり、カルボキシ基の24, 43, 55, 58, 90%を水酸化ナトリウムによって中和した試料を作成した。中和前のPI-COOHは高粘度の液体状であったが、水酸化ナトリウムによって中和することで、PI-24Naを除いては無色・透明な自立膜が得られた(図3)。これは、図3に示すように、イオン基どうしの凝集によって物理的な架橋が形成され、高分子の流動を抑制するためだと考えられる。

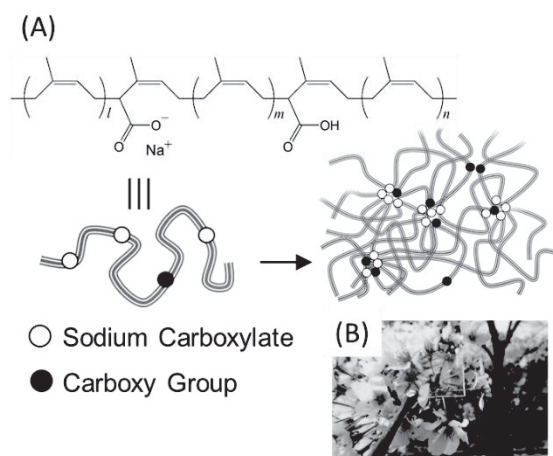


図3 イオン性PIエラストマーの(A)化学構造と凝集状態の概略図と(B)膜の透明性^[1]。

2. 2. イオン凝集体の形成

イオン性高分子では、親水性のイオン基が疎水性マトリックス中でマイクロ相分離するためにイオンの凝集体が形成される。この凝集体が物理的な架橋点として作用することでゴム弾性を発現するとともに、特有の強靱性を示す。図4にそれぞれの試料の小角X線散乱(SAXS)パターンを示す。PI-COOHでは測定した散乱ベクトル(q)の範囲に特徴的な散乱が観察されないのに対して、PI- $x\text{Na}$ では $q=1.5\text{ nm}^{-1}$ 付近にイオン凝集体に由来するブロードな散乱が観察される。この散乱はイオン凝集体どうしの干渉に基づく散乱である。ここで、イオン凝集体にはナトリウムによって中和されたカルボキシ基のみでなく未中和のカルボキシ基も取り込まれている^[6]。単分散で球状のイオ

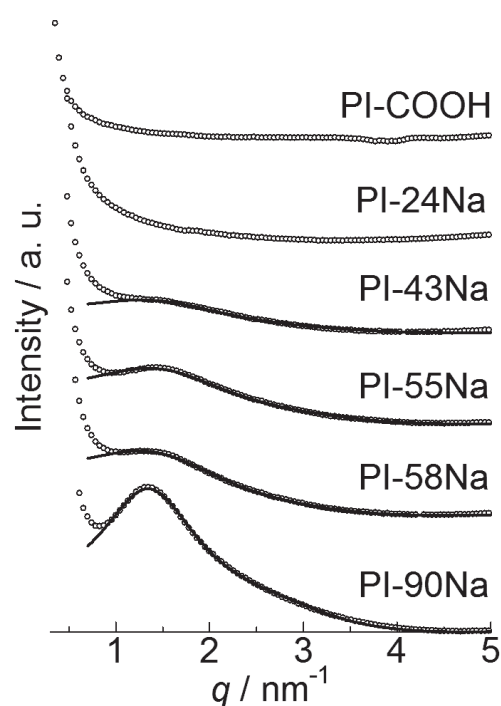


図4 イオン性PIエラストマーのSAXSパターン^[1]。実験散乱と修正剛体球モデルによるフィッティング結果をそれぞれプロットと実線で示す。

ン凝集体が、ある最近接距離以下にはたがいに近接できないという制限のもとで、マトリックス中にランダムに分布しているという状況を想定した、修正剛体球モデル^[6]をもちいることで、実験によって得られた散乱パターンを精度良く解析することができた(図4)。解析の結果、各試料のイオン凝集体の半径は、中和度に依存せずに約1 nmであった。すなわち、中和度が増加するに従って物理架橋点であるイオン凝集体のサイズに変化は生じないが、凝集体の数が増加することがわかった。これは、高分子鎖に結合したイオン基が凝集した場合、その凝集体まわりには必然的に高分子鎖の込み合いが生じる。その結果として、高分子鎖どうしの立体障害のために凝集できるイオン基数に上限が生じ、イオン凝集体サイズにも上限が発生すると考えられる。

2. 3. イオン凝集体のガラス転移温度

一般的に、イオン性高分子におけるイオン凝集体は、高分子マトリックスよりも高いガラス転移温度(T_g)を局所的に有し、このイオン凝集体の T_g が使用温度よりも高いか否かによってイオン性高分子の材

料としての性質が大きく変わる²⁾。ここで、我々が開発した電子スピン共鳴 (ESR) のスピンプローブ法は、イオン凝集体の局所的な T_g を測定する有効な手法である^{7,8)}。この手法では、不対電子を有する安定な有機ラジカルをプローブとして材料中に導入し、そのプローブ分子に由来する ESR シグナルを検出する。ここで、極端に小さな分子サイズのプローブを使用しない限りにおいては、プローブ分子は高分子鎖と協同的に運動することから、プローブ分子の運動とおして高分子鎖の運動を観察することができる⁹⁾。いま、PI-xNa に対して、疎水性および親水性のプローブを使用することで、疎水性の高分子マトリックスおよび親水性のイオン凝集体にそれぞれのプローブを局在化させることができる^{8,9)}。ここで、プローブの局在化は極低温 (-196°C) での ESR スペクトルの線形評価によって確認した。PI-90Na および PI-58Na の PI マトリックスおよびイオン凝集体の T_g を ESR によって測定したところ、どちらの試料も、それぞれ -60°C と -48°C であった。すなわち、このイオン性 PI エラストマーでは、PI マトリックスの T_g が低いことが原因となり、物理架橋点であるイオン凝集体も室温でゴム状態であることがわかった。すなわち、このイオン性 PI エラストマーではイオン成分どうしの静電引力によって PI 分子鎖は室温でもある程度は束縛されているものの、イオン凝集体によって強固に束縛されている訳ではないということが推察される。

2. 4. 室温で動的なイオン架橋構造

周波数 1 Hz で測定した、PI ホモポリマーと PI-xNa の動的粘弾性 (DMA) 測定の結果を図 5 に示す。ここで、PI ホモポリマーの数平均分子量は 488,000 で、分子量分布は 1.22 である。約 -60°C に観察される損失弾性率 (E'') のピークおよび貯蔵弾性率 (E') の減少は PI マトリックスの T_g に帰属される。また、PI-xNa では -48°C 付近にごく小さな E' と E'' のショルダーが観察された。これは、上述した ESR の結果より、イオン凝集体の局所的な T_g に帰属されると考えられる。さらに、PI-xNa では、室温よりもわずかに低い温度領域に、PI ホモポリマーには観察されない新たな緩和を有する。また、この緩和は中和度の低下に従って低温にシフトした。この緩和は、イオン性高分子の分野で一般的

に“イオンホッピング”とよばれる運動に帰属されると考えられる^{10,11)}。イオンホッピングとは、高分子鎖に結合したイオン基や未中和のカルボキシ基がイオン凝集体から一時的に脱離して、隣接した別のイオン凝集体へと移動する挙動である。このとき、イオン基や未中和のカルボキシ基に結合した高分子鎖をとまって移動することから、架橋鎖の組み替えが誘起される。また、図 5 に示された中和度の低下にともなうイオンホッピング速度の増加は、ポリエチレン (PE) をベースとしたイオン性高分子において研究が詳細におこなわれている¹¹⁾。Register らはイオン凝集体内部の未中和のカルボキシ基の濃度が増加することで、凝集力が低下し、そのためにイオンホッピングの速度が増加することを明らかにしている¹¹⁾。すなわち、イオン基や未中和のカルボキシ基どうしの凝集によって抑制されている高分子鎖の拡散運動が、その凝集力の低下にともなって活発になると理解することができる。ここで、PE をベースとしたイオン性高分子では、イオンホッピングが 100°C 以上の高温で観察される現象であるのに対して、イオン性 PI エラストマーでイオンホッピングが室温以下で誘起される。これは、PE とは異なって PI が非晶性で結晶による高分子鎖の束縛が無く、なおかつ PI の室温での運動性が高いことが主な要因のひとつである。さらに、イオ

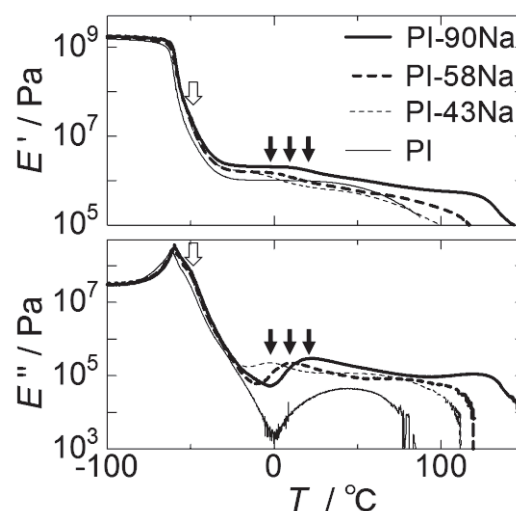


図 5 PI-43Na, PI-58Na, PI-90Na および PI ホモポリマー ($M_n = 488,000$) の周波数 1 Hz で測定した貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') の温度依存性¹²⁾。白抜き矢印はイオン凝集体の局所的な T_g を示す。また、黒矢印はそれぞれのイオン性 PI エラストマーにおける物理架橋の組み替えに関する緩和を示す。

ン性PIエラストマーではイオン凝集体が室温でゴム状態であることも必須の要因である。繰り返しになるが、このイオンホッピングでは、イオン基に結合した高分子鎖の拡散をとまなうことから、イオン性PIエラストマーでは室温でイオン凝集による物理架橋の組み替えが起こる。この点が従来のイオン成分に由来する物理架橋と、本研究で開発したエラストマーの架橋の大きく異なる点である。この物理架橋の組み替えと、それにとまなう高分子鎖の拡散挙動が切断の間で起こるために、後述する自己修復挙動が発現されると考えられる。さらに、化学構造に由来する高分子鎖の運動性とイオン基どうしの凝集力のバランスをうまく調整することで、イオンホッピングの起こる温度をコントロールすることができる。このことは、PI以外の高分子においても、同様に室温で物理架橋構造の組み替えを誘起するイオン性エラストマーが設計可能であることを物語っている。実際に、室温で自発的な自己修復性をしめすPoly(dimethyl siloxane)を主鎖としたイオン性エラストマーが、我々によって開発されている^[4]。

一方で、このような物理架橋の組み替えが室温で起こる場合、高分子鎖の拡散にとまなう試料の流動が起こり、試料の形状が維持されないことが懸念される。実際に中和度の低いPI-24Naでは、室温で試料が極めてゆっくりとではあるが、変形してしまう。しかし、中和度が高い場合には室温でもしっかりと膜の形状を維持する。これは図5からわかるように、中和度の増加に従って試料の流動する温度が上昇していることから確認できる。すなわち、室温で物理架橋の組み替えが誘起されることで高分子鎖のセグメントレベルでの局所的な拡散は起こるものの、中和度がある程度高くイオン凝集体の個数が多い場合には、高分子鎖の重心の移動をとまなう分子拡散が程度阻害されるために、安定な膜の形状を維持していると推察される。

2. 5. 力学挙動の変形速度依存性と中和度依存性

図6にPI-58Naを様々な引張速度で測定した場合の応力-ひずみ曲線を示す。ここで、温度は28°Cである。興味深いことに、引張速度が速いときには、曲線は明確な立ち上がりとともに比較的小さな破断歪みと高い

破断強度を示すのに対し、10 mm min⁻¹でゆっくりと延伸した場合には塑性変形によって8500 %以上の大きな破断歪みを示した。すなわち、変形速度に大きく依存した力学挙動を示した。この挙動は、イオン凝集による物理架橋が室温で組み替わるために誘起されると考えられる。この挙動の予想されるメカニズムを図7に示す。素早く延伸した場合には物理架橋の組み替えが材料の変形に追従できないために、イオン凝集体が強固な物理架橋点として働く。それに対して、ゆっくりと延伸した場合には、応力の掛かった分

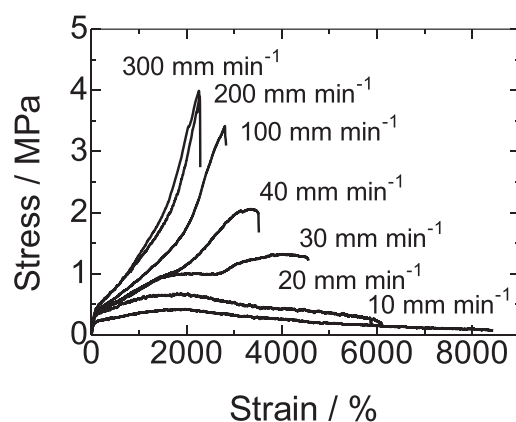


図6 PI-58Naの28°Cにおいて様々な速度で引張測定した場合の応力-ひずみ曲線^[4]。

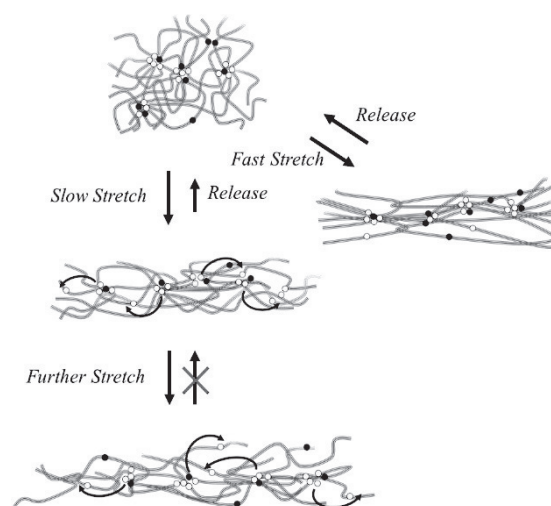


図7 室温で物理架橋が自発的に組み替わるPIアイオノマーを変形させた場合の内部構造の変化の模式図^[4]。素早く延伸した場合には物理架橋の組み替えが材料の変形に追従できず、イオン凝集体が強固な物理架橋点として働くのに対して、ゆっくりと延伸した場合には、延伸過程で物理架橋の組み替えが起こるために大きな延伸性を示す。

子鎖に結合しているイオン基がイオンホッピングにともなってイオン凝集体から脱離することで、応力を分散しつつ別の凝集体へと移動するために、大きな破断歪を示すと考えられる。

さらに、中和度を変化させたPI-xNaを100 mm min⁻¹の引張速度で測定した結果を図8に示す。中和度が低い場合には塑性変形を示し、極めて大きな伸びを示す。一方で、中和度の増加に従って破断歪の減少と破断強度の増加が観察される。図9に破断歪、ヤング率、破断強度、強靱性の中和度依存性を示す。中和度の増加に対してヤング率と破断強度が増加したのに対して、破断歪と強靱性は、それぞれ適当な中和度で最大値を示した。とくに、強靱性に関しては、塑性変形と弾性変形の中間の領域で最大値を示した。これら挙動の違いは、前項で述べたとおり物理架橋の組み替え速度が中和度に依存するためである。すなわち、このPI-xNaは中和度を変化させるという極めて簡便

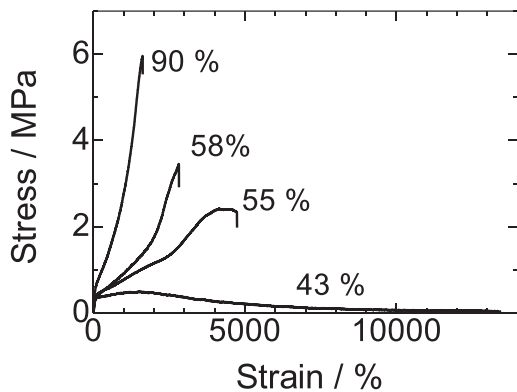


図8 様々な中和度のPIアイオノマーの28°Cにおいて100mm min⁻¹で引張測定した場合の応力-ひずみ曲線¹⁾。

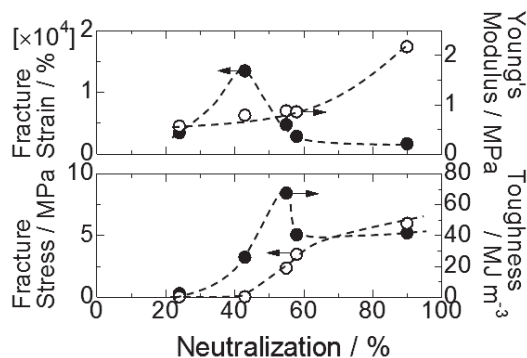


図9 PI-xNaの破断歪、ヤング率、破断強度、強靱性の中和度依存性¹⁾。

な操作によって、結果的に材料の強度と伸びを制御することができる。

2. 6. 室温での自発的な自己修復性

PI-xNaは室温で自発的な自己修復を発現する。これは上述したように、室温でのイオン凝集による物理架橋の組み替えが誘起されることによって起こると考えられる。図10に、カミソリによって傷付けたPI-55Naのフィルム表面の、28°Cでの外観変化の様子を示す。時間とともに傷が消失し、自己修復が進行する様子が確認できる。

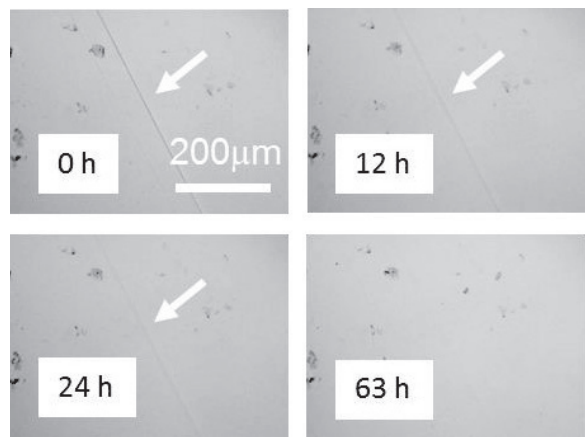


図10 PI-55Naの膜表面のカミソリ傷の28°Cにおける自己修復の時間経過の様子¹⁾。

さらに、切断した試料の一体化も室温で自発的に起こる。図11にカミソリで切断したPI-90Naのフィルムを室温で接触させて静置しておくことで一体化する様子を示す。また、PI-55NaとPI-90Naのそれぞれに関して、カミソリによって切断した試料片どうしを28°Cでそれぞれの時間接触させて一体化させた後に

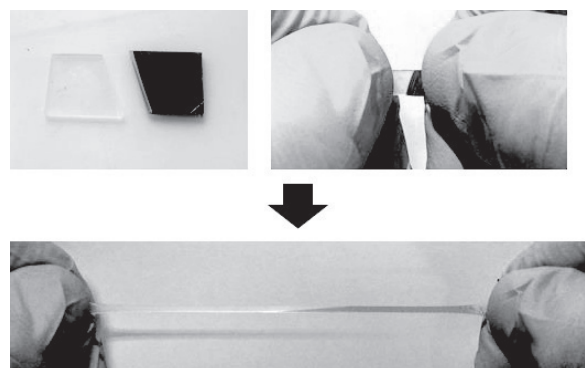


図11 切断したPI-90Naの28°Cでの一体化の様子¹⁾。切断した破片のうちの一方は表面を黒く着色した。

測定した応力-ひずみ曲線を図12に示す。どちらの試料も保持時間とともに破断強度が増加し、自己修復が進行する様子が観察できる。しかしながら、中和度が低いPI-55Naの方が素早い自己修復を示す。これは上述したとおり、中和度の低下にともなって室温における物理架橋の組み替えが速くなるためだと考えられる。このことは、やはり切断面間における架橋構造の組み替えと高分子鎖の相互拡散が自己修復の鍵であることを示している。

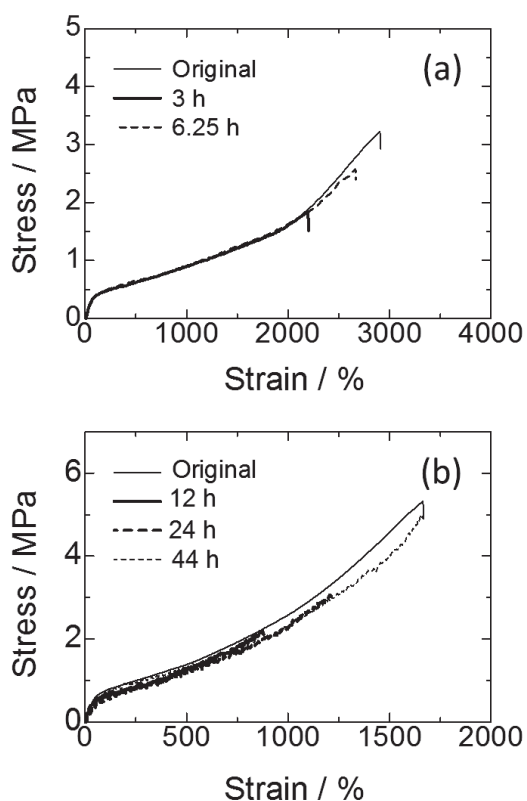


図12 カミソリをもちいて切断した(a) PI-55Na および(b) PI-90Na を 28°Cでそれぞれの時間で一体化させた後に測定した応力-ひずみ曲線^[1]。

2. 6. まとめ

5メガパスカル以上の破断強度を有しつつも、室温で自発的な自己修復が進行するイオン性PIエラストマーを開発した。柔軟なPIマトリックス中で、未中和および中和されたカルボキシ基は半径1 nm程度のサイズの微小なイオン凝集体を形成し、このイオン凝集体が分子鎖を束縛する物理架橋点として働く。一方で、この物理架橋は恒久的なものではなく、室温で架橋鎖の組み替えが起こる。この物理架橋の組み替

えが室温で起こることで、変形速度に大きく依存した力学挙動や、室温での自発的な自己修復性を示すことがわかった。また、高分子鎖の柔軟性とイオン基どうしの凝集力のバランスをうまく調整することで、PI以外の高分子でも架橋構造の組み替えの誘起が可能であると考えられ、実際に、ポリジメチルシロキサンをベースとしたイオン性エラストマーでも実現されていることを最後に強調したい^[4]。

謝辞

本研究を実施するにあたり公益財団法人 マツダ財団から研究助成を賜りましたこと、心より御礼申しあげます。また、本実験のX線散乱実験は、つくば高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのビームラインBL-6Aにて実施いたしました(課題番号2016G627, 2017G562)。

発表論文

- [1] Miwa, Y.; Kurachi, J.; Kohbara, Y.; Kutsumizu, S. "Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer" *Comms. Chem.* Vol. 1, (2018) No. 5.
- [2] Miwa, Y.; Kohbara, Y.; Furukawa, H.; Kutsumizu, S. "The effects of local glass transition temperatures of ionic core-shell structures on the tensile behavior of sodium-neutralized poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomer/lauric acid blends" *Polymer* Vol. 148, (2018) p. 303–308.
- [3] 三輪洋平, 沓水祥一 “室温で自発的に自己修復するポリイソプレン系アイオノマー” *塗装工学* Vol. 54, (2019) No. 4.
- [4] Miwa, Y.; Taira, K.; Kurachi, J.; Udagawa, T.; Kutsumizu, S. "A gas-plastic elastomer that quickly self-heals damage with the aid of CO₂ gas" *Nat. Comms.* (2019) *Accepted*.

参考文献

- (1) 新谷紀雄 監修 “最新の自己修復材料と実用例” シーエムシー出版。
- (2) Li, C. H.; Wang, C.; Keplinger, C.; Zuo, J. L.; Jin, L.; Sun, Y.; Zheng, P.; Cao, Y.; Lissel, F.; Linder, C.; You, X. Z.; Bao, Z. *Nat. Chem.* Vol. 8, (2016) p. 618–624.
- (3) Mei, J. F.; Jia, X. Y.; Lai, J. C.; Sun, Y.; Li, C. H.; Wu, J. H.; Cao, Y.; You, X. Z.; Bao, Z. *A Macromol. Rapid Commun.* Vol. 37 (2016) p. 1667–1675.

- (4) Wang, D. P.; Lai, J. C.; Lai, H. Y.; Mo, S. R.; Zeng, K. Y.; Li, C. H.; Zuo, J. L. *Inorg. Chem.* Vol. 57, (2018) p. 3232–3242.
- (5) Kutsumizu, S.; Tagawa, H.; Muroga, Y.; Yano, S. *Macromolecules* Vol. 33, (2000) p. 3818–3827.
- (6) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Polymer* Vol. 26, (1985) p. 371–378 .
- (7) Miwa, Y. *Macromolecules* Vol. 42, (2009) p. 6141–6146.
- (8) Miwa, Y.; Kondo, T.; Kutsumizu, S. *Macromolecules* Vol. 46, (2013) p. 5232–5237.
- (9) Miwa, Y.; Yamamoto, K. *J. Phys. Chem. B* Vol. 116, (2012) 9277–9284.
- (10) Van Alsten, J. G. *Macromolecules* Vol. 29, (1996) p. 2163–2168.
- (11) Tiemey, N. K.; Register, R. A. *Macromolecules* Vol. 35, (2002) p. 6284–6290.