

劣化なくリサイクル可能な高分子微粒子から 亀裂が進みにくいゴム材料を開発

～添加物・有機溶剤フリー、バイオマテリアルへの応用に期待～

1. 本研究のポイント

- 高分子材料のさらなる安全性・耐久性の向上が望まれています。
- マイクロスケールより小さな高分子の粒（高分子微粒子）と水のみから成る微粒子分散液を乾燥させるだけで微粒子フィルムを作製できますが、弱い高分子材料となるため、有機溶剤^(注1)を含む様々な添加剤の利用が不可欠です。
- 本研究では、環と軸から成るロタキサン分子^(注2)を高分子微粒子の内部に導入することで、添加剤や有機溶剤を必要とせずに、高い伸縮性を有した亀裂が進みにくい微粒子フィルム（高分子材料）を実現しました。
- さらに、微粒子のみから形成される本フィルムは、水とエタノールの混合溶媒に浸すだけで個々の微粒子に分解することができ、揮発性の高いエタノールを蒸発させることで、もとの微粒子分散液の状態に戻るリサイクル可能な材料です。

2. 発表概要

信州大学学術研究院(繊維学系)の鈴木大介准教授らの研究グループは、マイクロスケール（1マイクロメートルは、100万分の1メートル）より小さな高分子の粒（高分子微粒子）の集合体である微粒子フィルム（高分子材料）において、切れ目（傷）から亀裂が進展しにくいゴム材料を作製できることを発見しました（図1）。本ゴム材料は、高分子微粒子と水のみからなる微粒子分散液から、水を蒸発させるだけで作製でき、微粒子フィルムの成形性を高めるために不可欠とされていた添加剤や有機溶媒などを一切使わず、亀裂に対して高い耐久性を有する材料です。得られた微粒子フィルムは、水とエタノールの混合溶媒に浸すだけで微粒子個々に分解することができます。さらに、揮発性の高いエタノールを蒸発させることで、もとの高分子微粒子と水のみから成る微粒子分散液の状態に戻し、再度フィルム形成できるリサイクル可能な材料です。

本成果は米国化学会 Langmuir 誌へ日本時間6月17日に掲載されます。

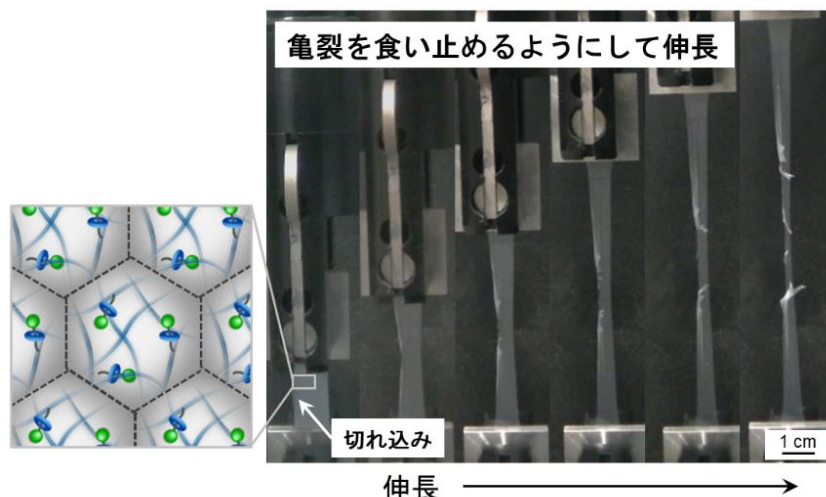


図1. 本研究の概要。切れ込みからの亀裂が広がりにくい強靱な微粒子フィルムを開発。

3. 研究背景

プラスチックなどの高分子材料は金属材料に比べて軽く、柔軟性に富むため、身のまわりの製品から様々な工業製品に用いられ、私たちの生活を豊かにしてきました。移動手段である車や航空機のほか、医療材料にも高分子材料が用いられるようになり、高分子材料の耐久性や安全性はますます重要になっています。私たちが使う製品は日夜様々な刺激にさらされています。ものにぶつける、ひっかくなどの衝撃はもちろん、温度や風雨、薬品なども劣化の原因になるため、これらの刺激に対してどれだけの耐性があるかどうかを調べるため、実用化に至るまで様々な試験が行われています。その中でも傷（欠陥）が入った際に傷がそれ以上広がらないように強く耐えることを示す靱性（しなやかさ）の評価は重要です。なぜなら、材料の破壊は構造の欠陥から始まるためです。例えば目に見えない小さな傷も破壊の要因の一つです。

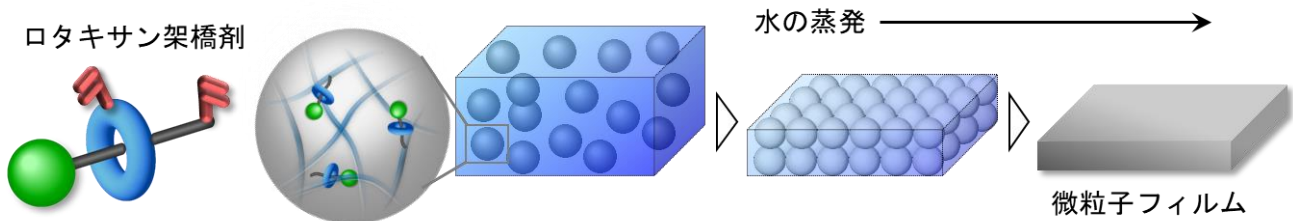


図2. 微粒子フィルムの形成プロセス。

環と軸から成るロタキサン分子を導入した高分子微粒子を活用。

本研究の鍵となる材料である大きさ数十ナノメートル（1ナノメートルは、10億分の1メートル）の高分子微粒子は、水中に分散するコロイド粒子^(注3)です。化粧品や塗料、紙加工などには古くから使用されており、他にはスマートフォンなどの電子機器にも部品同士の間を埋めるスペーサーとして活用されるなど、先端技術を支えるナノマテリアルです。この小さな高分子微粒子を含む微粒子分散液（合成ラテックス）を乾燥させるだけで、微粒子同士が互いに融着し、微粒子フィルムを形成できることが知られています（図2）。本研究では、水と微粒子のみを使っており、私たちの身体に有害な有機溶剤を含まない環境にやさしい材料です。しかし、有機溶剤を用いないことで、微粒子フィルム内に存在する微粒子同士の界面（微粒子間の接着面）が破断点となりやすく、材料の脆弱性が課題となっていました。

そのため、水と微粒子だけで微粒子フィルムが形成される例はほとんど報告がなく、一般的には多くの添加剤が含まれています。例えば、硬化剤は様々な化学反応で微粒子間を連結することができ、微粒子フィルムの力学強度を上げることができですが、人体などに有害な未反応の硬化剤が不純物として微粒子フィルムに残り続けてしまいます。他にも、フィラー（シリカ粒子やカーボンブラックなど）は、タイヤなどのゴムの性質を示す高分子材料の製造において強度を出す補強剤として混ぜて使われます。このように、微粒子フィルムを強くするためには、微粒子界面を補強するために何らかの環境や人体に有害な添加物を導入、あるいは、フィラーなどを材料に組み込む特別な処理をしなければならないジレンマを抱えていました。

そのような中、本研究では、有機溶剤を含む様々な添加剤を一切含まず、接着剤やゴム材料の原料として知られるアクリレート系モノマーのエチルアクリレートから成る微粒子を活用し、高い伸縮性を有しながらも亀裂が進展しにくい微粒子フィルムを創り出すことに成功しました。微粒子フィルムを引っ張った際には、相反する高い伸びと強度を兼ね備えることを実現しました。それだけでなく、微粒子フィルムに切れ目（傷）を入れたときの耐久性を調べる引裂試験を実施したところ、切れ目からの亀裂が広がりやすい性質を有することを発見しました。微粒子フィルムに一箇所切れ込みを入れて引っ張ると、通常は、切れ込みから亀裂が広がり（進み）続け、最終的にはほとんど伸びる性質を示すことなく簡単に切れてしまいます。一方、本研究で開発した微粒子フィルムは、簡単に切れてしまうのではなく、亀裂を食い止めるように伸長するため、亀裂が広がりやすく、最終的には様々な方向に亀裂が進んでいく様子が観測されました（図1）。高分子微粒子のみから成るフィルムにおいて、

こうした亀裂が進む様子は本研究で初めて発見されました。

本現象を見出す上で鍵となった微粒子の設計の一つにロタキサン分子があります(図2左)。環状分子に軸分子が貫通した構造をもつロタキサン分子で架橋されたゲル材料やエラストマー材料は、その力学特性が向上することが知られています。本研究では、微粒子の中にわずか 0.02 mol.% (5000 分子に一つの割合) のロタキサン分子を導入した微粒子を合成しました。小角 X 線散乱法などを駆使して微粒子フィルムのナノスケールの内部構造を調べると、ロタキサン分子が導入された微粒子は微粒子間の界面(微粒子間の接着面)で高分子鎖同士が互いに深く絡み合うことができ、その度合いが微粒子フィルムを引き裂くのに必要なエネルギーと強く関係があることが分かりました。ロタキサン分子以外の環と軸構造を持たない分子を導入した場合、微粒子自体がかたく変形しづらくなってしまうため、微粒子間の高分子鎖の絡まり合いは妨げられてしまいます。

本現象が、環と軸から成るロタキサン分子の効果によるものなのかを確かめるため、微粒子フィルムを引き裂く速度を変える検討を行いました。ロタキサン分子の軸分子に対して環状分子が動くことが影響していると考えられたため、大きい速度で引っ張ることで、微粒子の高分子中に包埋された分子の運動が追いつかなくなるのではないかと予想したためです。その結果、遅く引っ張った際に見られていた傷に対する亀裂が様々な方向に進んでいく様子が、速度を大きくした際には見られなくなることが分かりました。分子のスケールで環状分子が軸分子上を動くという、未知な部分も多いロタキサン分子について、分子の運動や力学特性に与える影響を深く理解するために重要な知見といえます。

さらに、これらの微粒子フィルムは分解可能であり、エタノール水溶液のような低環境負荷の有機溶媒に浸すだけで、微粒子個々に分解することができ、その後もう一度フィルム形成が可能な循環型材料です。今後、より硬い性質の高分子やより柔らかいゲルから成る微粒子にも本知見を拡張することで、幅広い高分子材料をより安心・安全なものにすることができると期待されます。

4. 成果の意義・波及効果

これまで靱性の高い高分子材料をつくるには、有機溶剤を含む様々な添加剤や、フィラー、繊維、合金を高分子材料に組み込むなどの特別な処理が必要でした。そのような中、本研究では、高分子微粒子のみから成る微粒子フィルムが簡単に切れてしまうことなく、様々な方向に亀裂が進むことに成功し、靱性の向上を実現しました。一般的に、フィラーなどの強化材料(多くは無機物)は、高分子材料に対して 10 重量%以上も複合されている例が多く、高分子材料の利点であるしなやかさ、軽さなどの性能が損なわれてしまう可能性があります。本研究成果である添加物を利用せずに高い靱性を発揮できる技術を活用できれば、高分子の長所を引き継ぎつつ、より安全性・耐久性の高い製品を実現できると考えられます。私たちの体の中で利用されているバイオマテリアルなどをはじめとして、添加剤や有機溶剤などを使用しないクリーンな手法で形成される高分子材料が求められており、本手法の波及効果が期待できます。また、ロタキサン架橋剤が様々なモノマーと共重合できる汎用性を組み合わせれば、さらなる機能の拡張が見込まれます。

5. 研究支援

本研究は、科学技術振興機構(JST)研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)「産学共同(育成型)」(JPMJTR20T6)(研究代表者:鈴木大介)、戦略的創造研究推進事業 CREST「分解・劣化・安定化の精密材料科学」(JPMJCR21L2)(研究代表者:鈴木大介)の支援のもと行われました。

6. 発表雑誌

雑誌名: Langmuir

論文タイトル: Nanoparticle-based Tough Polymers with Crack-propagation Resistance

著者: Yuma Sasaki, Yuichiro Nishizawa, Takumi Watanabe, Takuma Kureha, Kazuya Uenishi, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata,* and Daisuke Suzuki*

7. 用語の説明

(注1) 有機溶剤：シンナーなどの成分を含む溶剤。有機溶剤が大気中に放出されると光化学スモッグなどの原因となる。有機溶剤が多量に体内に取り込まれると頭痛やめまいの原因にもなる。

(注2) ロタキサン分子：環状分子に軸分子が貫通した構造を有する分子集合体。機械的に連結された構造から分子マシンともよばれる。

(注3) コロイド粒子：直径数十ナノメートルから数マイクロメートルの微小粒子。

8. お問い合わせ先

<研究に関すること>

信州大学 学術研究院(繊維学系) 化学・材料学科/先鋭材料研究所

准教授 鈴木大介

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

E-mail : d_suzuki[at]shinshu-u.ac.jp

<報道に関すること>

信州大学 繊維学部 広報室

Tel : 0268-21-5305

E-mail : tex_koho[at]shinshu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho[at]jst.go.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤裕輔

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3531 Fax : 03-3222-2066

E-mail : crest[at]jst.go.jp