

<はじめに>

ガラス転移温度が室温よりも低いポリマーを架橋して得られるエラストマーは、生物の皮膚のように優れた柔軟性と弾力を示す。このエラストマーの用途は、乗り物のタイヤから日用品、医療品、電子部品や建築材料まで、枚挙に暇がないほど広い。ロボットの表皮や、人工皮膚などにも利用されているエラストマーであるが、生物の皮膚と人工物であるエラストマーには、傷が自発的に修復（治癒）するか否か、という点で決定的な違いがある。もし、エラストマーに自己修復機能を付与することができれば、製品の美しい外観を維持できるだけでなく、製品の長寿命化をとおして省エネ・省資源に効果が期待できる。さらに、製品の破損を未然に防止することで、使用上の安心・安全の担保にもつながる。また、何よりも自己修復する人工物は、近未来の象徴であると言っても過言ではない。このために、自己修復性エラストマーは盛んに研究され、成果が報告されている。自己修復性エラストマーのもっとも典型的な設計方法は、水素結合、イオン結合、動的共有結合などの、形成と解離が可逆的に起こる結合や相互作用によってポリマーを架橋することである。このように設計されたエラストマーは、架橋の可逆性に基づいて、破断面どうしでの架橋部位の解離と再形成、また、ポリマー鎖の相互拡散が起こることによって材料の自己修復を実現する。一方で、これらのエラストマーでは、材料強度もまた架橋部位の強さに依存している。そのため、迅速に自己修復するエラストマーほど、力学強度が低いという一般的な問題がある。また、分子構造が複雑なために、実際の工業化が困難なものが多い点も否めない。

そこで本研究では、力学強度と自己修復速度の両立を、簡便に合成可能なポリマーで実現することを目標とし、アクリル酸エチルとアクリル酸メチルからなる共重合体を、フッ化アルキル側鎖の偏析によるマイクロドメインの形成を利用して架橋したエラストマーを設計した (Fig. 1)。

<試料合成>

Methyl acrylate (MA)、ethyl acrylate (EA)、1H,1H,2H,2H-perfluorododecyl acrylate ($C_{10}F_{21}A$)をトルエン溶液中で過酸化ベンゾイルを開始剤として共重合することでPEMA4F21 (Fig. 1)を得た。ポリスチレンを標準試料とした排除体積クロマトグラフィーより、PEMA4F21の重量平均分子量 (M_w)と多分散指数 (M_w/M_n)はそれぞれ379,000と4.11であった。また、組成はモル比でMA:EA: $C_{10}F_{21}A$ =45:51:4であった。さらに、比較のためにフッ素成分を含まないMAとEAの共重合体(PEMA)についても重合した。 M_w と M_w/M_n はそれぞれ425,200と6.72であり、MA:EA=45:55であった。

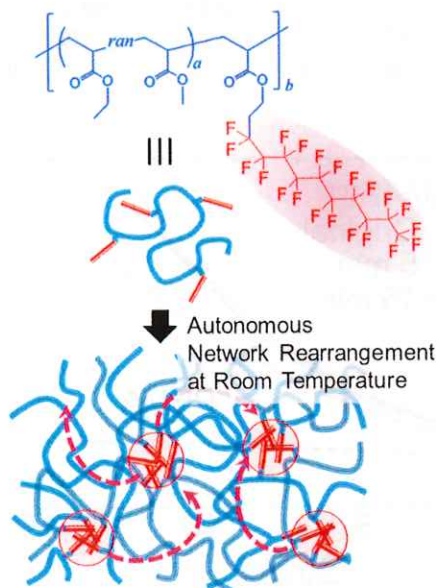


Fig. 1 Chemical structure of PEMA4F21 and schematic illustration of its aggregate state with network rearrangement.

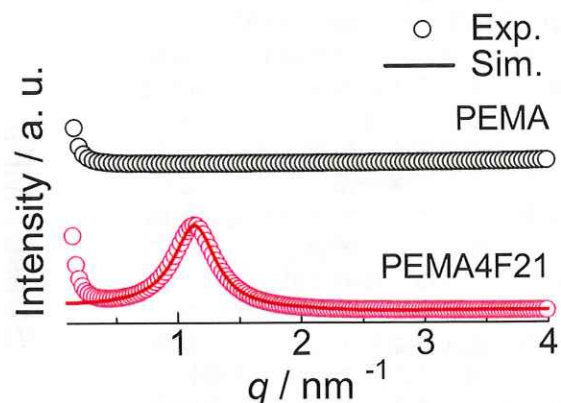


Fig. 2 SAXS patterns for PEMA and PEMA4F21. Experimental data were simulated with Yarusso-Cooper model²⁾.

<結果と考察>

試料の構造解析は小角 X 線散乱 (SAXS) によっておこなった。測定結果を Fig. 2 にしめす。PEMA ではこの散乱ベクトル (q) の範囲内に散乱が観察されないのに対して、PEMA4F21 では $q \approx 1.1$ 付近にブロードな散乱が観察された。この散乱を、サイズのそろった球状の散乱体がランダムに分布している状況を想定した Yarusso-Cooper モデル²⁾によってシミュレーションしたところ、良いフィッティングを得ることができた。また、シミュレーションによって得られた球状散乱体の半径は 1.56 nm であった。興味深いことに、この半径の大きさは、PEMA4F21 のフッ化アルキル側鎖の長さとはほぼ一致していた。すなわち、PEMA4F21 では PEMA マトリックス中で、PEMA と相溶性の低いフッ化アルキル側鎖がマイクロ相分離して球状ドメインを形成し、さらにそれらは試料中でランダムに分布していることがわかった。このマイクロドメインの形成によって PEMA4F21 では Fig. 1 のように、ネットワーク構造が形成されると考えられる。

続いて PEMA4F21 の貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を測定したところ、PEMA4F21 ではガラス転移温度よりも高温側に、わずかながらも PEMA には観察されないゴム状平坦域が観察された。このことから、やはりフッ化アルキル側鎖のマイクロ相分離によって、ポリマー鎖がネットワーク構造を形成していると結論付けられる。さらに、PEMA4F21 では、 $\tan\delta$ に小さなピークが観察された。これは、PEMA4F21 では、PEMA には見られない緩和が存在することを意味している。同様の緩和は、申請者らのこれまで研究してきたイオン性エラストマーでも観察され^{3),4)}、Fig.1 にしめすようなネットワーク構造の組み換えに帰属することが妥当だと考えられる。

さらに、PEMA4F21 の引張試験をおこなったところ、PEMA では見られなかった、応力-ひずみ曲線の顕著な立ち上がりが観察され、その破断応力はおおよそ 2 MPa であった。これは、フッ化アルキル側鎖のマイクロ相分離によってネットワーク構造が形成され、その結果、試料の力学的な強度が増加したと考えられる。

さらに、PEMA4F21 の自己修復性を評価した。カミソリによってシート状の試料片を切断し、さらに、その切断面どうしを室温で付着させた。それぞれ、任意の時間経過後に試料片の引張試験をおこない、未切断の試料片との力学強度を比較することによって自己修復の進行を評価した。その結果、わずか 15 分程度で、ほぼ完全 ($91 \pm 5\%$) に初期の力学強度を回復することがわかった。さらに短時間の 5 分後であっても、その修復率は $60 \pm 20\%$ であった。このフッ素エラストマーが、驚くべき速さで自己修復することがわかった。さらに興味深いことに、このフッ素エラストマーの自己修復は損傷面でしか起こらず、損傷していない表面のベタツキは、極めて低かった。これは、表面自由エネルギーの低いフッ素成分が表面に偏析することで、試料表面を保護するためである。実際に、X 線光電子分光法によってフッ素成分の表面偏析を確認している。

この迅速な自己修復は、マトリックスを形成している PEMA のファンデルワールス相互作用による凝集力の高さが関係していると考えられる。すなわち、この自己修復性フッ素エラストマ

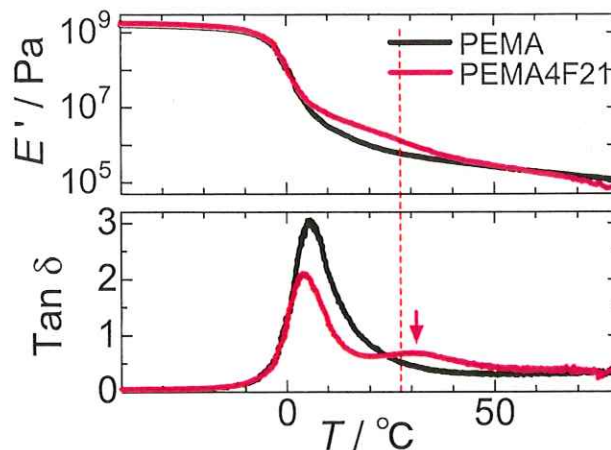


Fig. 3 Temperature dependences of storage modulus (E') and loss tangent ($\tan\delta$) for PEMA and PEMA4F21. A relaxation assigned to network rearrangement is indicated with an arrow. The dotted line indicates 28 °C.

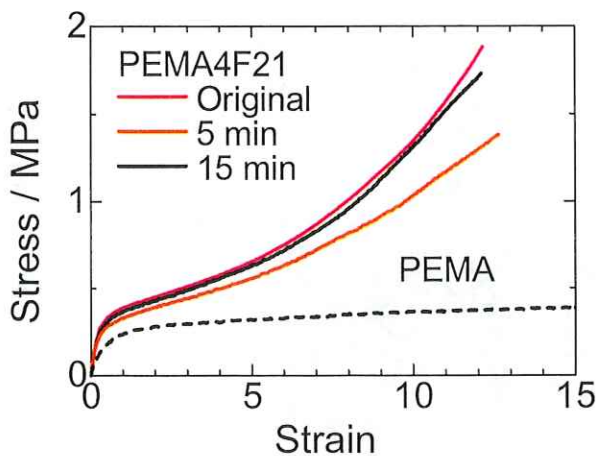


Fig. 4. Stress-strain curves of cut PEMA4F21 healed at 27 ± 1 °C for 5 and 15 min. Tensile data for PEMA is also shown with broken curve.

一では、Fig.5 に図示したように、切断面では、まず PEMA 同士の凝集が起こり、さらに、ネットワーク構造の形成が自己修復を促進すると考えられる。また、フッ化アルキル側鎖の偏析によって形成された架橋部位は、材料の自己修復の促進にも寄与している一方で、主に材料の力学強度の向上に寄与していると考えられる。

<成果のまとめ>

従来の自己修復性エラストマーでは、材料の力学強度と自己修復機能の両方が架橋部位の性質に依存していたために、迅速に自己修復するエラストマーほど、力学強度が低くなるという一般的な問題があった。これに対して、本研究のフッ素エラストマーでは、架橋構造によって材料の力学強度を向上させる一方で、自己修復はマトリックスポリマー間の分子間相互作用によって主に起こるために、力学強度が高いにもかかわらず、極めて短時間での自己修復を実現することができた⁵⁾。

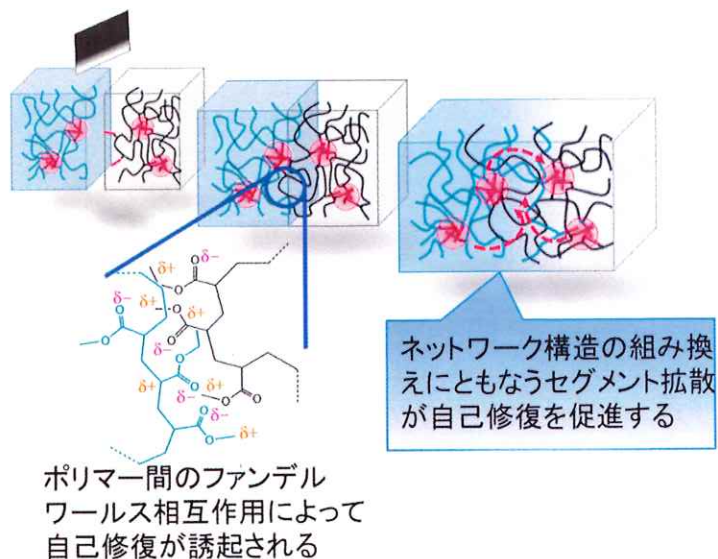


Fig. 5. Self-healing mechanism expected for PEMA4F21.

<参考文献>

- 1) Yang, Y.; Urban, M. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7446.
- 2) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Polymer* **1985**, *26*, 371.
- 3) Miwa, Y.; Kurachi, J.; Kohbara, Y.; Kutsumizu, S. *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 5.
- 4) Miwa, Y.; Taira, K.; Kurachi, J.; Udagawa, T.; Kutsumizu, S. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1828.
- 5) Miwa, Y.; Udagawa, T.; Kutsumizu, S. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 12009.