

報道解禁日時:2019年4月23日(火)18時00分

世界初、CO₂ガスで自己修復を促進する気体可塑性エラストマーを開発

論文が「Nature Communications」に掲載

岐阜大学工学部 化学・生命工学科 三輪洋平准教授らの研究グループ

岐阜大学工学部 化学・生命工学科の三輪洋平准教授、平健二郎大学院生、倉地寿乃介大学院修了生、宇田川太郎助教、沓水祥一教授らは、CO₂(二酸化炭素)ガスですばやく自己修復する、世界初の気体可塑性シリコンエラストマー(イオン架橋ポリジメチルシロキサン(PDMS)エラストマー)を開発しました。この研究成果の論文“A gas-plastic elastomer that quickly self-heals damage with the aid of CO₂ gas”が科学論文誌「Nature Communications」に4月23日(火)18時(日本時間)に掲載予定です。

エラストマーとは、ポリマー分子を架橋(橋架け)して得られるポリマー材料のことで、引っ張れば伸びて、力を緩めれば縮むゴム弾性を示します。ひとの肌のように柔軟で弾力があるエラストマーは、乗り物のタイヤや輪ゴムをはじめとして日用品から医療品まで、広く利用されています。

今回開発した「気体可塑性エラストマー」(イオン架橋ポリジメチルシロキサン(PDMS)エラストマー)* (図1)は、生物の皮膚のように室温で自然に傷が修復することに加え、常温・常圧の気体(CO₂ガス)にさらすことで一時的に軟化して自己修復が急速に進む、従来にない材料です(図2)。

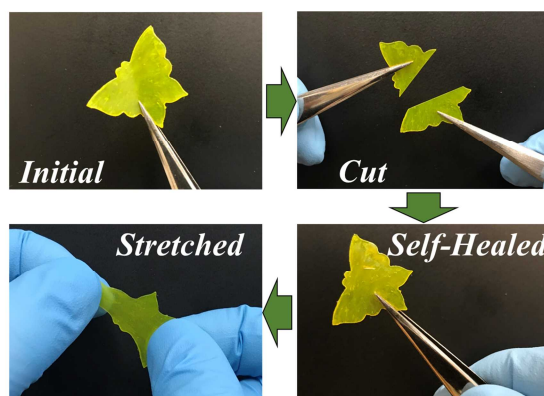
※以下「PDMS-xNa」という。xはNa(ナトリウム)による酸性官能基の中和パーセンテージを示す。

従来の自己修復性材料の多くでは、自己修復のトリガーとして熱や光(おもに紫外光)が用いられてきました。しかし、製品に組み込まれた材料の自己修復をおこなう場合、加熱することで製品の機能に悪影響を及ぼすことが懸念されたり、製品の内部に光を照射することが困難な場合があります。一方で、CO₂ガスは製品の機能や人体への影響がほとんど無く、製品内部まですばやく浸透するため、PDMS-xNaには幅広い応用の可能性があります。

図1: 無色透明な気体可塑性エラストマー (PDMS-xNa)



図2: 着色した PDMS-80Na を切断して修復する実験



<本研究のポイント>

- ・世界で初めて、常温・常圧の気体(CO₂ガス)を利用して、すばやく自己修復する気体可塑性エラストマー(PDMS-xNa)を開発
- ・CO₂ガスを用いるため、製品や人体に悪影響を与えず、また、製品内部にすばやく浸透して自己修復を促進することが可能
- ・マイナス20℃の寒冷環境でもCO₂ガスによって自己修復可能

三輪准教授、沓水教授らの研究グループは、イオン成分どうしが凝集する性質を利用してポリマーを適度に弱く架橋し、エラストマーに自己修復性能を付与することに成功していました。(三輪洋平、倉地寿乃介、神原 悠、沓水祥一、"Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer", Communications Chemistry 2018, 1, No. 5.)。

今回の研究成果はこれを発展させ、気体(CO₂)により急速に可塑性を高め、すばやく自己修復する材料を開発しました。

CO₂ガスで促進される自己修復のメカニズム

PDMS-xNa は、ポリジメチルシロキサン(PDMS)に少量のカルボキシ基(COOH)を導入し、その一部を水酸化ナトリウムで中和して合成されます(図3上)。ここで、未中和および中和されたカルボキシ基はたがいに集まってイオン性の凝集体を形成し、これがポリマーを架橋するために無色透明なエラストマーが得られます(図1)。このイオン凝集体による架橋は適度に弱く、そのために空気中でも、室温でゆっくりとポリマーの熱運動に由来する架橋構造の組み替えがおこります(図3下)。この架橋構造の組み替えのために PDMS-xNa は自己修復します(図2)。一方で、PDMS-xNa が CO₂ガスにさらされると、CO₂がイオン凝集体に溶け込むことで、イオン凝集体によるポリマーの架橋が弱くなり、架橋構造の組み替えが加速されます。それにともなって可塑性が顕著になり、すなわち、材料が軟化するために、CO₂ガス中では空気中と比べて急速に自己修復が進行します(図4)。

図3: 気体可塑性エラストマー(PDMS-xNa)の化学構造とイオン架橋の組み替え挙動

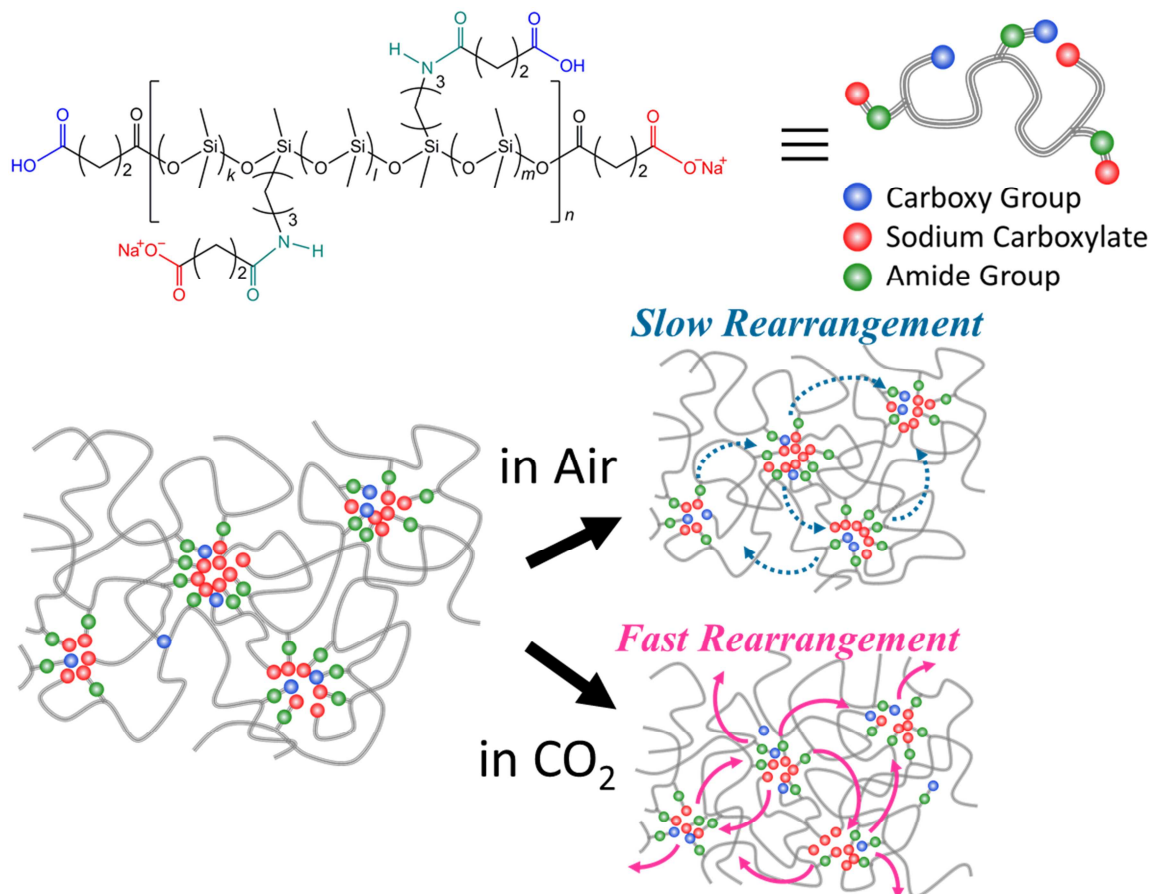
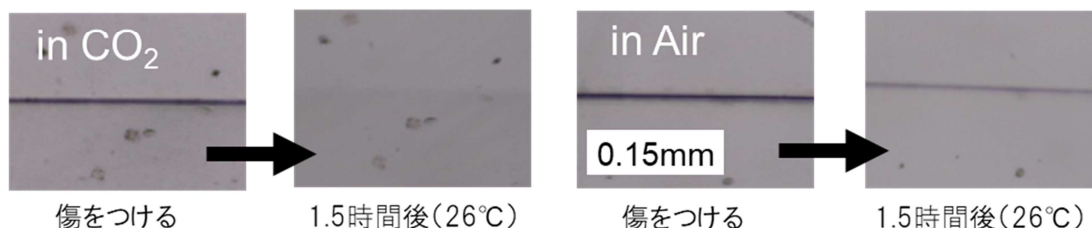


図 4: PDMS-70Na にカミソリ傷をつけて空気中と CO₂ 中で修復速度を比較CO₂ ガスによる PDMS-xNa の軟化

PDMS-xNa は、CO₂ ガス中で可塑化されて顕著に軟化します。たとえば、PDMS-80Na の弾性率（材料のかたさの指標）は、空気中（Air）に対して窒素（N₂）中では少し増加しますが、CO₂ 中では瞬時に低下し、材料が軟化することがわかります（図 5）。また、空気中では再びもとの弾性率に戻ります。さらに、一定の応力（力を加えた際の抵抗力）のもとでの試料片の変形を測定するクリープ試験でも、空気中に比べて CO₂ 中では PDMS-80Na が顕著に軟化することがわかります（図 6）。

図 5: PDMS-80Na の動的粘弾性試験

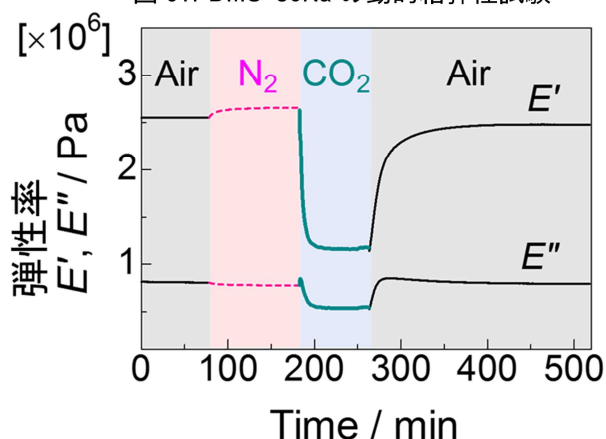
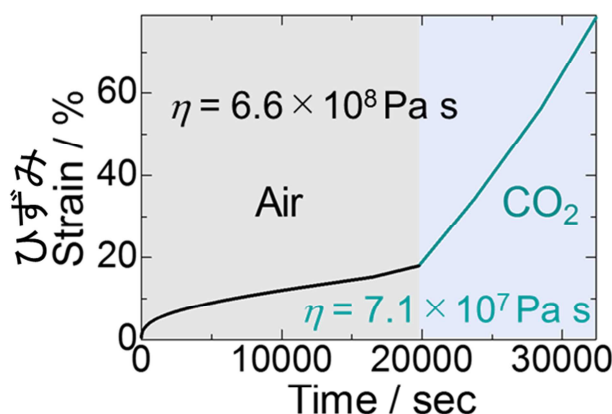
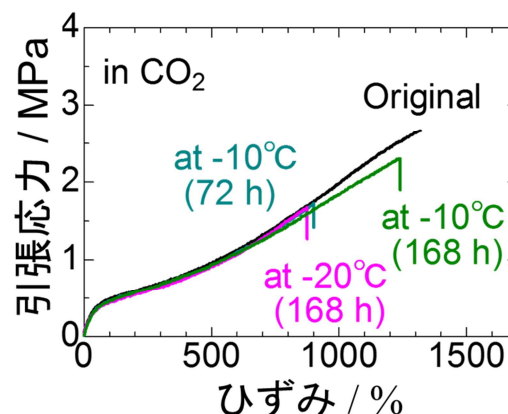
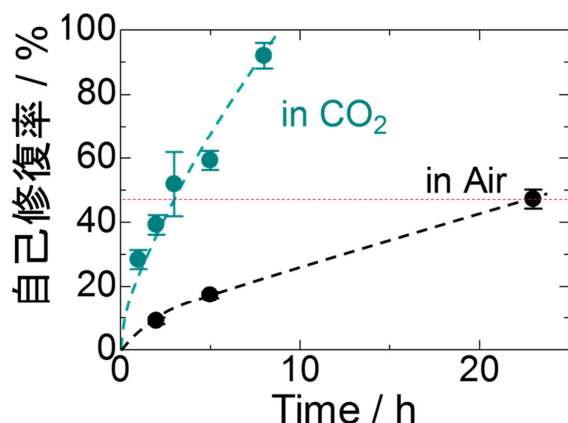


図 6: PDMS-80Na のクリープ試験

CO₂ ガスによる自己修復の促進

CO₂ ガスは PDMS-xNa の自己修復を促進します。たとえば、空気中と CO₂ 中の室温で PDMS-80Na を自己修復させた場合の修復率を比較すると、いずれも時間経過にしたがって修復率が増加しますが、CO₂ 中の方が空気中よりも 10 倍程度はやく自己修復し、約 8 時間でほぼ完全に修復します（図 7）。ここでは、図 2 のように切り離した PDMS-80Na を、空気中と CO₂ 中で自己修復させた時の修復率を比較しました。

さらに、CO₂ ガスを利用することで、寒冷環境でも自己修復を引き起こすことが可能です。図 2 のように切り離した PDMS-80Na を寒冷環境下で CO₂ に一定時間さらして回復させた後、断裂するまで伸長させたところ、切り離していない初期状態の PDMS-80Na と比較して、マイナス 10℃では 3 日後に約 50%、1 週間後に 90%ほど自己修復します。また、マイナス 20℃であっても 1 週間後に 50%ほど自己修復します（図 8）。

図 7: PDMS-80Na の空気中と CO₂ 中の自己修復率の比較 図 8: 寒冷環境での PDMS-80Na の自己修復挙動**【発明の意義】**

本研究により開発した気体可塑性シリコンエラストマー(PDMS-xNa)は、熱や光(紫外光)をトリガーとする従来の自己修復性材料とは異なり、気体(CO₂ガス)により可塑性を高め、自己修復します。そのため、製品の機能や人体に悪影響を及ぼさずに、製品内部の材料でも自己修復することができ、幅広い製品に応用できる可能性があります。例えば、体に密着するウェアラブル端末やセンサー、人工皮膚、異種の材料をつなぎ合わせる接着剤などへの応用の可能性が考えられます。

また、常圧・常温でプラスチックの可塑性を高めることができれば、プラスチック加工において消費するエネルギーを削減できる可能性があります。

【論文情報】

掲載雑誌: Nature Communications

タイトル: A gas-plastic elastomer that quickly self-heals damage with the aid of CO₂ gas

論文著者: 三輪 洋平*, 平 健二郎, 倉地 寿乃介, 宇田川 太郎, 沓水 祥一

(*:責任著者)いずれも 岐阜大学 工学部 化学・生命工学科

掲載日: 2019年4月23日(火)18時(日本時間)

DOI: 10.1038/s41467-019-09826-2

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会および各社科学担当等に送付しております。

【本件に関する問い合わせ先】

岐阜大学総合企画部総務課広報係 担当: 佐藤、中江

Tel: 058-293-3377 / 2009 Fax: 058-293-2021 E-mail: kohositu@gifu-u.ac.jp