

報告番号	甲 第 14033 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Silica Nanoparticle Reinforced Composite Elastomers as Functional Soft Materials**
(機能性ソフトマテリアルの開発を指向したシリカ粒子複合エラストマーの創出)

氏 名 浅井 文雄

論 文 内 容 の 要 旨

【第一章】緒言

架橋を施したエラストマーは、架橋密度を変えることで力学物性を調節できるが、架橋密度を増やして弾性率を高くすると、伸張性が急激に損なわれてしまうため、その靱性を向上させることは容易ではない。エラストマーの中でも、フィラー充填ゴムはタイヤ材料として社会に必要不可欠な素材となったが、そのきっかけはカーボンブラックの充填によるゴムの補強効果が見出されたことである。以来、その補強メカニズムについてフィラーとポリマーの相互作用に起因するバウンドラバーと呼ばれるインターフェース層の存在を中心に様々な見地から議論がなされている。しかし、実用ゴムに含まれる複数の構成要素(分散剤、可塑剤および加硫剤など)およびフィラーの凝集構造が解析を複雑にしており、いまだにバウンドラバーと補強効果について完全に理解されたとは言い難い。

最近、球状シリカ粒子をアクリルポリマーに充填した複合エラストマーが、球状シリカ粒子がつくる秩序構造に対応した構造発色を示すこと、ならびに、フィラー量増加に伴って著しい靱性の向上を示すことが明らかにされた。この複合エラストマーは、シリカ粒子とアクリルポリマーの2つから構成されるシンプルな材料であり、フィラー充填ゴムに内在する複雑性を取り除いた環境における補強効果の検証が期待できる。本論文では、このシンプルなシリカ粒子複合エラストマーに着目し、そのナノ構造の解析によってインターフェース層と力学特性の関係を明らかにし、特徴的なナノ構造に由来する種々の特性を利用した機能性材料の新たな開発指針を提示する。

【第二章】 球状シリカ粒子を充填した透明複合エラストマーの補強メカニズムと制振特性

第二章では、poly(di(ethylene glycol)methyl ether methacrylate) (PMEO₂MA)中に粒径 110 nm の球状シリカ微粒子を高濃度で充填した透明複合エラストマーのナノ構造と力学特性の関係に焦点をあてた。複合エラストマーの破断応力と破断ひずみはシリカ充填量の増加に伴って向上し、破壊エネルギーはシリカ未充填の PMEO₂MA に対して 25 倍に向上した。複合エラストマーの SEM および TEM による断面像および Guth-Gold 式と良い相関を示すシリカ充填量とヤング率上昇の関係は、複合エラストマー中のシリカ微粒子が凝集ネットワーク構造を形成せずに固定されていることを示唆した。AFM を用いた弾性率マッピングによって、シリカ微粒子近傍に弾性率の高い厚さ約 15nm のインターフェース層の存在が示された。このインターフェース層がちょうど接触する粒子表面間距離(約 30nm)となるシリカ充填量(38.6 vol%)のときに、複合エラストマーの破壊エネルギーは最大となることが明らかになった。次に、温度変調 DSC 測定によって、シリカ充填量の異なる複合エラストマーのガラス転移点における比熱容量変化を比較した。この解析によって、シリカ粒子が 38.6 vol%において、シリカ粒子表面との相互作用によって拘束されたポリマー鎖からなる非晶相の存在比率が最も高くなることが示された。これは、複合エラストマー中のインターフェース層の体積分率が最も高くなるときに、補強効果が最大になることを示唆している。実空間におけるインターフェース層の情報を得ることに成功したことは、今後の複合エラストマーの開発において重要な指針を与えると期待される。さらに、複合エラストマーの構造から期待される機能として制振特性に着目した。中央加振法による制振性評価を行った結果、シリカ充填による損失係数の著しい向上が確認され、新たな透明制振材料としての応用可能性を示した。

【第三章】 多層グラフェンと球状シリカ粒子を含む機能性複合エラストマーの創出

第三章では、シリカ粒子を含む PMEO₂MA 複合エラストマーに多層グラフェン(MLG)を充填することで、特徴的なモルフォロジーを有する複合エラストマーを調製した。単層グラフェンは高い引張弾性、導電性および熱伝導性などの優れた特性をもつため、主に高性能が求められる電子デバイスへの応用研究が進められるが、その生産プロセスは煩雑で高コストであることから、単層グラフェンを複合材料のフィラーとして用いることは実用的とは言い難い。様々なグラフェン素材の中で、より低コストな MLG のもつ機能を最大化することは、実用を志向した機能性材料の創造において、最も現実的な選択肢と言える。

はじめに、PMEO₂MA への MLG の分散を検討した結果、シリカ粒子を共存させることで、MLG の分散性が向上し、より高濃度での分散が可能であった。また、シリカ粒子と MLG を充填した分散液は、シリカ粒子未充填の分散液よりも MLG 量が多い場合でも高い流動性を示した。この分散液を反応させて得られた複合エラストマーにおいて、その断面からシリカ粒子が MLG の表面に吸着した特徴的なモルフォロジーが観察された。特性評価において MLG 充填によって導電性は向上しなかったが、比誘電率を上げながら誘電正接の上昇を抑制することが可能であった。また、シリカ粒子充填系ではより高体積分率まで MLG を充

填可能であることから、シリカ未充填の場合よりも高い熱伝導率を示した。複合エラストマーの動的粘弾性評価では、40 vol%シリカ粒子複合エラストマーにおいてMLGの充填効果が顕著に表れた。そして、制振性評価の結果、MLGを含む40 vol%シリカ粒子複合エラストマーは、MLG未充填に比べて広い周波数範囲で制振性能を維持した。本章では、これまで数多く報告されている多量の希釈溶媒を用いたグラフェン類の分散による複合エラストマーの作製手法とは異なり、溶媒を用いず温和な条件でMLGの分散性が向上した機能性複合エラストマーを作製する方法を示した。グラフェン類の中でもより低コストであるMLGから環境負荷の小さなプロセスで機能性材料を実現する本技術は、新たなソフトマテリアル開発と実用を指向した産業への貢献が期待される。

【第四章】 抗血小板粘着性を有するポリ(2-メトキシエチルアクリレート)-シリカ複合エラストマーの強靱化と3Dプリント手法の開発

第四章では、疎水性の血液的合成材料であるPoly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA)中に球状シリカ粒子を高濃度で充填することで、靱性が大きく向上したPMEA-シリカ複合エラストマーを調製した。複合エラストマーの破断応力と破断ひずみはシリカ充填量の増加に伴って向上し、破壊エネルギーはシリカ未充填のPMEAに対して15倍に向上した。また、得られた複合エラストマーは、生体の軟組織の力学特性と同じJ型の応力-ひずみ曲線を示した。これは、急な大変形における破断(カタストロフィ)を防ぐために生体組織が獲得した自然の機能とされる。血小板粘着性試験の結果、PMEAへのシリカ充填による抗血小板粘着性への顕著な影響は見られず、複合エラストマーの抗血小板粘着性はPETよりも十分に優れていることが示された。これまで、常温で液体であるPMEAの利用はコーティング用途に限られていたが、本研究では光造形式3Dプリンターによる複合エラストマーの造形に成功した。PMEA-シリカ複合エラストマーは、3Dプリンターを用いて簡便に自立可能な成形体を造形することができ、新たな医療器具開発を通じた現代医療への貢献が期待される。

【第五章】 結言

本論文では、球状シリカ粒子複合エラストマーのインターフェース層と力学特性の関係をナノ構造の解析によって明らかにし、この複合エラストマーの特徴的なモルフォロジーが実現する各種機能の評価を通して実用材料への応用可能性を示した。補強ゴムをはじめとするフィラー複合エラストマーの補強メカニズムに対する理解は、新たな生活様式を支える機能性高分子材料の創出に不可欠であり、様々な分野における研究成果の応用が待ち望まれている。また、世界的な高齢化を目前にして、新たな素材の開発によって医療技術の未来を切り開くことは社会的意義をもつ。その中で、本研究の複合エラストマーのようなシンプルな組成系の解析によって明らかになった事実は、複雑な要因に支配された既存エラストマー材料の補強メカニズムと機能を解き明かすことに貢献するものとして期待される。

本論文を構成する学術論文

- [1] Fumio Asai, Takahiro Seki, Taiki Hoshino, Xiaobin Liang, Ken Nakajima, Yukikazu Takeoka, “Silica Nanoparticle Reinforced Composites as Transparent Elastomeric Damping Materials”, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (4), 4140–4152.
- [2] Fumio Asai, Takahiro Seki, Yukikazu Takeoka, “Functional Polymethacrylate Composite Elastomer Filled with Multilayer Graphene and Silica Particles”, *Carbon Trends* **2021**, *4*, 100064.
- [3] Fumio Asai, Takahiro Seki, Ayae Sugawara-Narutaki, Kazuhide Sato, Jérémy Odent, Olivier Coulembier, Jean-Marie Raquez, Yukikazu Takeoka, “Tough and Three-Dimensional-Printable Poly(2-Methoxyethyl Acrylate)–Silica Composite Elastomer with Antiplatelet Adhesion Property”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (41), 46621–46628.