

筋肉類似エラストマーの創製と スポーツ・サポーターへの適用

群馬大学大学院 上原宏樹

Preparation of Mussel-Inspired Elastomers and Application for Sports

by

Hiroki Uehara

*Division of Molecular Science,
Faculty of Science and Technology, Gunma University*

ABSTRACT

Cross-linked silicones are known as biocompatible elastomer, but further improvement of mechanical strength and stretch-ability like mussels are required for application as sports supporters. Although addition of fillers including silica particles are widely attempted for increment of strength of silicone elastomers, the breaking at interfaces between silicone matrix and fillers decreases stretch-ability. These silicones are cross-linked by metal catalysts often inducing allergic reactions, and not suitable for sports supporters attached directly to skins. In this study, silicone elastomer is prepared by hyper-branched cross-linker without any metal catalyst. Further, the breaking mechanism of the prepared silicone elastomer is characterized by solid-state proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) and scanning probe microscopy (SPM) measurements. The former technique evaluates the molecular motion whereas the latter distinguishes the stiffness of different components. In-situ analyses combined with $^1\text{H-NMR}$ and SPM techniques during uniaxial deformation reveal that the aggregation of cross-linked components induces the breaking at the higher strain.

要 旨

架橋シリコーンは生体適合性を有するエラストマーであるが、これをスポーツ・サポーターとして用いるためには、筋肉類似の高伸度と高強度が求められる。そこで、シリコーン・エラストマーを高強度化するために、シリカ等のフィラーを添加する方法が採用されてきたが、フィラーとシリコーン・マトリクスの界面で剥離が起るため、伸度は低下してしまう。また、シリコーンを架橋させるには、一般には白金触媒が用いられており、生体に直に触れるスポーツ・サポーターには適さない。そこで、本研究では、多分岐型架橋剤を用いることで、金属触媒なしでシリコーン・エラストマーを調製した。これらの破断メカニズムを解明するために、分子運動性を定量化できるプロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) 測定ならびに堅さ・柔らかさを可視化できる走査プローブ顕微鏡 (SPM) 観察を組み合わせた「インプロセス計測」を試みた。その結果、高ひずみでは架橋成分の凝集化が起っており、これら破断の原因となっていることが明らかとなった。

緒 言

シリコーンは、シロキサン結合による主鎖骨格を有している高分子化合物である。分子鎖主鎖の Si-O 結合の結合エネルギーが高いため、耐熱・耐寒性、化学安定性、生体適合性など、炭化水素系高分子とは異なった特徴を有している。このため、自動車部材や医療材料として利用されている。しかしながら、その力学強度は天然ゴムや合成ゴム等の炭素系エラストマーに比べて劣っている^{1, 2)}。そこで、工業的には、シリカやシルセスキオキサンなどのフィラーを混合し、シリカ表面にシリコーン分子鎖を物理的に結合させることで、力学強度を改善することで実用されている³⁻⁵⁾。しかし、この方法ではフィラーとシリコーン・マト

リクスの界面で剥離が起るため、伸度が低下してしまうという問題点を有している⁶⁾。

また、架橋シリコーンは、炭化水素系のエラストマーである天然ゴムや合成ゴムのように侵襲性の硫黄を架橋剤として用いないため、優れた生体適合性を有すると認識されている。しかしながら、熱架橋を進行させるために白金錯体の触媒が必要であり⁷⁾、この白金錯体はアレルギー性接触皮膚炎を引き起こすことが知られている⁸⁾。したがって、スポーツ・サポーターのように直に生体に触れる用途には適さない。これらのことから、フィラーおよび金属錯体触媒を用いずに、「筋肉類似」の高伸度と高強度を有するシリコーン・エラストマーを開発できれば、スポーツ・サポーターの高性能化に資すると期待される。

ここで、炭化水素系エラストマーである天然ゴムでは、変形を印加すると配向結晶化が起り、これに伴って筋肉類似の歪み硬化が起ることが知られており、これが天然ゴムの卓越した高伸度・高強度の源泉になっている。このような「変形応答結晶化」は、変形過程での「その場 (*in-situ*)」X線測定によって発現メカニズムが明らかとなっており⁹⁾、この知見を利用した合成ゴムの高性能化が工業的に行われている。したがって、シリコーン・エラストマーについても、*in-situ* 計測を行うことで、高強度と高伸度を兼ね備えた構造設計への指標が得られると期待されるが、天然ゴムとは異なり、シリコーン・エラストマーでは結晶化が起らないため、X線測定による *in-situ* 計測は適用できない。そこで、本研究では、非晶性高分子の構造変化を追跡可能な核磁気共鳴 (NMR) 測定を適用して、シリコーン・エラストマーの変形印加過程における *in-situ* 計測を実施し、どのような非晶構造変化が起っているのかを明らかにすることを試みた。我々は、完全非晶である溶融ポリエチレンに変形を印加した際の *in-situ* NMR 計測を行い、分子鎖絡み合い度合の変化を追跡する

ことに成功している¹⁰⁾。したがって、シリコーン・エラストマーについても、架橋構造変化に関する情報が得られると期待される。

さらに、合成ゴム等の炭化水素系エラストマーでは、フィラーの分散性が物性に大きく影響していることが知られているので¹¹⁾、変形印加時に変化するモルフォロジー変化についても走査プローブ顕微鏡 (SPM) によって *in-situ* 計測した。この際、接触型タッピングモードで測定することにより、形状だけでなく、エラストマー表面の機械物性を測定することが可能である。これら *in-situ* 計測結果の相関を解析し、高伸度・高強度を与えるシリコーン・エラストマーの分子構造設計に対する指針を得ることを試みた。

1. 研究方法

1. 1 試料

用いた原料は、既報¹²⁾により合成した多分岐型架橋剤 SiH-terminated hyperbranch polycarbosiloxane (HBC) (図 1 (a)) および市販の Gelest 社製の Dimethylsiloxane (DMS) である (図 1 (b))。

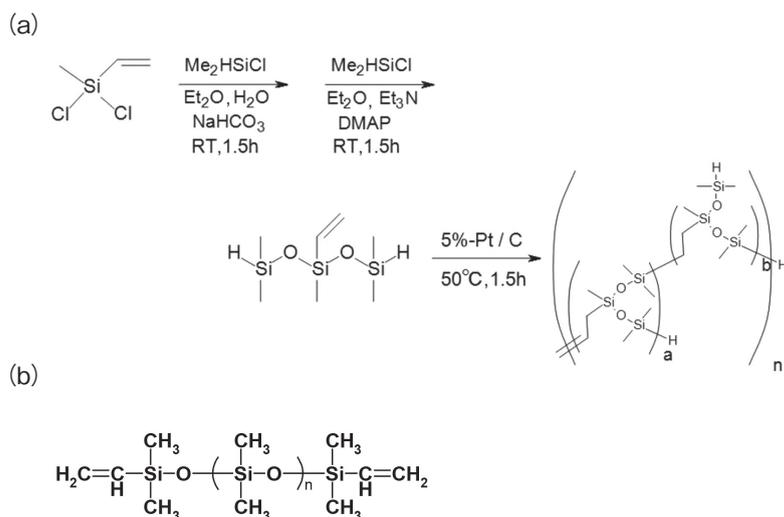


図 1 Chemical structure of (a) preparation scheme of SiH-terminated hyperbranch polycarbosiloxane (HBC) and (b) DMS commercially supplied from Gelest

1. 2 試料調製

既報¹³⁾を参照して、DMS のビニル基と HBC のヒドロシリル基のモル比率を 20:80 になるようにブレンドし、5 分間攪拌後、テフロンシャーレにキャストした。その後、真空オープン中で 0.1MPa までロータリーポンプで減圧し、200℃にて 1 時間熱架橋させることで架橋フィルムを得た。

1. 3 測定

1. 3. 1 一軸伸長過程における *in-situ* パルス NMR 観察

調製した架橋フィルムを短冊型に切り出した。この試験片を自作の引張り試験機¹⁰⁾にセットした。この試験機を、パルス NMR に組み込み、プローブ内で室温にて一軸伸長を行った。この際、測定を中心位置がずれないように、上下方向に二方向の伸長を行った。パルス NMR は、日本電子株式会社製 MU-25 を用い、伸長比 1.0 ~ 4.5 倍まで 0.5 倍ごとに CPMG 法にて緩和プロファイル (FID) を記録した。

1. 3. 2 一軸伸長過程における *in-situ* SPM 観察

調製したフィルムを短冊型に切り出した。この試験片を伸長比 1.0 ~ 4.5 倍に伸長した状態で、試料台に固定した後、SPM にて観察を行った。SPM には日立ハイテク製 E-sweep を用い、タッピングモードで測定した。カンチレバーは、同社の Si-DF40 (ばね定数 15N/m, 先端径 10mm) を使用した。

2. 研究結果

2. 1 伸長過程におけるパルス NMR 測定

各伸長比 (DR) における FID を図 2 に示す。伸長比が増大するにつれて、0 ~ 50ms の範囲の FID の落ち込みが大きくなる様子が見られる。このことから、伸長比の増大とともに、分子運動性が束縛されていることがわかる。

そこで、この変化をより定量的に議論するために、FID の成分分離を行った。T₂ 測定におけるランダム系の巨視的磁化減数の特性は、

$$I(t) = I_0 \exp[-\sigma_0^2 \cdot \tau_0^2 \times \{\exp(-t/\tau) + \frac{t}{\tau} - 1\}] \quad (1)$$

で与えられる^{14, 15)}。ここで、σ₀² は不動格子に対する 2 次モーメントを表す。高分子のゴム状態のように分子運動が活発な場合、σ₀ · τ << 1 であるから、式 (1) は、次のような指数型関数として書ける。

$$I(t) = I_0 \exp(-t/T_2) \quad (2)$$

実際に、溶融ポリエチレンの伸長過程におけるパルス NMR 測定では、得られた FID を式 (2) を用いることで、精度良くフィッティングすることができる¹⁰⁾。図 2 の各 FID 曲線を式 (2) を用いて成分分離した結果を図 3 に示す。緩和時間の大きい成分から順に、Mobile, Intermediate, Rigid の 3 成分に分離することができた。緩和時間が大きいほど分子運動性が大きいことを表して

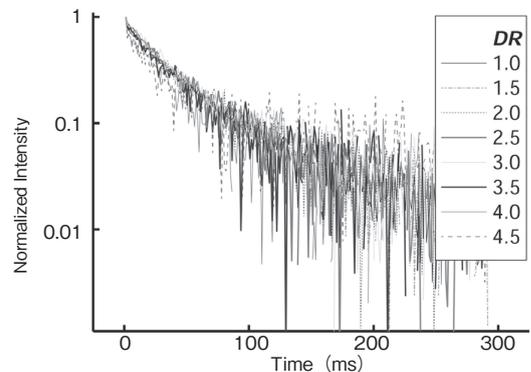


図2 Changes in FID curves recorded at different DRs during uniaxial deformation at RT for prepared cross-linked silicone film

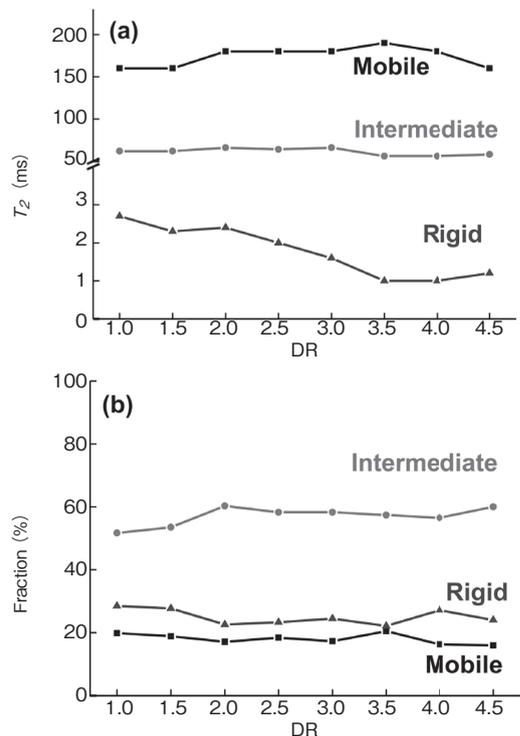


図3 Changes in relaxation time T₂ (a) and fraction (b) of mobile, intermediate, and rigid components as a function of DR during

おり、Mobile は原料シリコン同様の運動性の大きな未架橋成分、Rigid は架橋によって運動性の小さくなった成分であると予想される。一方、Intermediate はこれらを繋ぐ成分であると考えられる。

まず、これら各成分の T₂ 変化 (図 3 (a)) を見ると、伸長に伴って Rigid 成分の T₂ が減少し

ていることから、Rigid 成分の分子運動性が低下していることがわかる。しかしながら、Mobile、Intermediate の T_2 は変化していない。一方、各成分の成分比量変化 (図 3 (b)) を見ると、印加ひずみに関わらず各成分量に大きな変化は見られない。したがって、架橋成分が凝集することで Rigid 成分の運動性が制限されるものの、架橋点の分子鎖に対応する Middle 成分は引き延ばされず、その量も運動性も変化しないと考えられる。これらのことは、今回の試料では、伸長させても架橋点間分子鎖の引き伸ばしが進行しづらいことを示唆している。

2. 2 一軸伸長過程における *in-situ* SPM 測定

一軸伸長過程における *in-situ* パルス NMR 測定によって、伸長過程におけるエラストマーの分子運動性変化を評価することができた。さらに、伸長過程におけるモルフォロジー観察を行い、先ほどの *in-situ* NMR 計測の結果と考え合わせることで、分子運動性変化とモルフォロジー変化を物性発現に結び付けられると考えた。そこで、伸長過程における *in-situ* SPM 観察を行い、より詳しい

架橋構造変化の追跡を試みた。

具体的には、 $DR=1.0 \sim 4.5$ の各倍率に伸長したシリコン・エラストマーを SPM 試料台に接着剤で固定し、*in-situ* 観察用試料とした。この試料に対してタッピングモードにて SPM 観察を行い、位相像を記録した。この際、位相像は試料の硬さ柔らかさを画像として表現しており、明領域は柔らかい領域、暗領域は硬い領域として観測される。そのため、伸長過程におけるモルフォロジー変化を、試料の硬さ柔らかさの変化として観測できる。

In-situ SPM 観察によって得られた位相像を図 4 に示す。まず初めに、 $DR=1.0$ の位相像を見ると、画像全体が同じ色をしており、均一なモルフォロジーを有していることがわかる。伸長比を増大させていくと、 $DR=2.0$ 付近から硬い領域と柔らかい領域の相分離が認められた。さらに伸長比を増大させると、硬い領域が凝集していく様子が観察された。この凝集体に応力が集中し、破断が起こると推察される。*In-situ* NMR 測定から、架橋成分が凝集化することが示唆されており、*in-situ* SPM 像で観察される凝集体も架橋成分に起因す

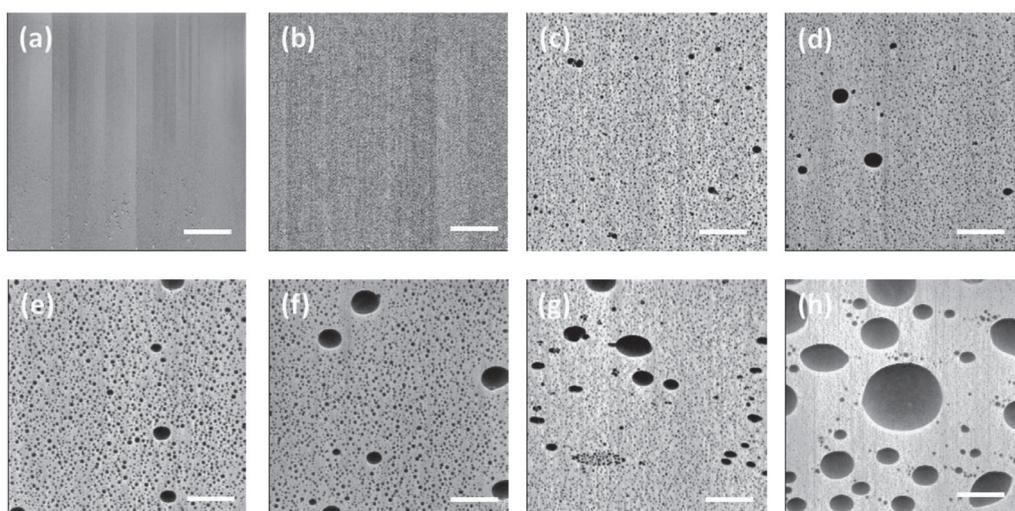


図4 Changes in SPM phase images of prepared cross-linked silicone elastomer film with increasing DR . Draw direction is horizontal, and scale bar corresponds to $1 \mu\text{m}$. (a) $DR=1.0$, (b) $DR=1.5$, (c) $DR=2.0$, (d) $DR=2.5$, (e) $DR=3.0$, (f) $DR=3.5$, (g) $DR=4.0$, (h) $DR=4.5$

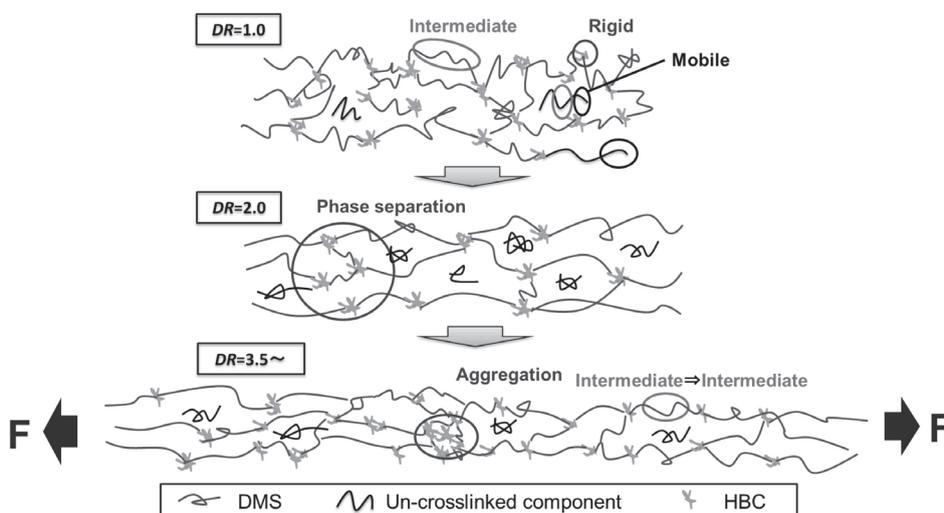


図5 Structural model during uniaxial deformation for prepared cross-linked silicone elastomer film

ると推察される。

2. 3 一軸伸長過程における架橋構造変化モデル

これまで行ってきた伸長過程における *in-situ* NMR 計測および *in-situ* SPM 観察によって、調製したシリコーン・エラストマーの伸長過程における架橋構造変化を追跡することができた。ここでは、それらの結果を元に、架橋構造変化モデルを構築した(図5)。まず伸長前において、Mobile は未架橋成分、Rigid 成分は架橋点周辺の領域に対応すると考えられる。運動性が中程度の Intermediate 成分は、伸長比を増大させても T_2 が変化しないことから架橋点間の連結は強固とは言えない。図3の *in-situ* NMR 測定より、この試料では伸長比を増大させても Rigid 成分量の増大が見られないことから、架橋点間分子鎖の引き伸ばしが進行していないことが予想される。また、伸長過程におけるモルフォロジー観察(図4)より、伸長比の増大に伴って硬い領域と柔らかい領域が相分離し、不均一なモルフォロジー変化を示すことがわかっている。その後さらに伸長比を増大させると、この凝集体が大きくなっていく様子が観測された。これらのことから、高強度・高伸度な

シリコーン・エラストマーを得るには、伸長過程において架橋点間分子鎖の引き伸ばしを進行させるような分子設計を行うとともに、架橋成分の凝集を抑えることが重要であると考えられる。

3. 結 言

シリコーン・エラストマーの変形印加過程における *in-situ* NMR 測定より、未延伸状態ではわからなかった成分帰属が可能になった。さらに変形印加過程における SPM 測定から、変形印加におけるモルフォロジー変化を追跡することができた。これらの測定を行うことによって物性発現機構を解明することができた。

このように、架橋点距離・架橋点密度だけでなく、エラストマー骨格あるいは架橋点間成分の化学構造と歪硬化現象との相関が明らかになれば、所望の力学特性を発現させるためのシリコーン構造、架橋剤との配合バランス等を論理的に予測することが可能になると期待される。現状の工業的シリコーンの調製は、トライアンドエラーで配合・架橋の最適条件を見出しているが、本研究の知見を利用すれば、テーラーメイドでこれらの条件設定が可能になるとともに、変形印加により結

晶化する「筋肉模倣エラストマー」が創製できると期待される。このような成果は、スポーツ・サポーターへの適用のみならず、人工臓器や人工血管、人工皮膚等の様々な医用素材にも応用可能である。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、研究助成を賜りました公益財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団に深く謝意を表します。

文 献

- 1) 角野元昭, 日本ゴム協会誌, **46**, 295 (1973)
- 2) J. E. Puskas, E. A. Foreman-Orlowski, G. T. Lim, S. E. Porosky, M. M. Evancho-Chapman, S. P. Schmidt, M. E. Fray, M. Pi?tek, P. Prowans, and K. Lovejoy, *Biomaterials*, **31**, 2477 (2010)
- 3) L. Dewimille, B. Bresson, and L. Bokobza, *Polymer*, **46**, 4135 (2005)
- 4) F. Clément, A. Lapra, L. Bokobza, L. Monnerie, and P. Ménez, *Polymer*, **42**, 6259 (2001)
- 5) D. R. Paul and J. E. Mark, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 893 (2010)
- 6) D. Yang, W. Zhang, B. Jiang, and Y. Guo, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **44**, 70 (2013)
- 7) K. O. Meyers, M. L. Bye, and E. W. Merrill, *Macromolecules*, **13**, 1045 (1980)
- 8) 日本皮膚科学会接触皮膚炎診療ガイドライン委員会, 日皮会誌, **119**, 1757 (2009)
- 9) S. Murakami, K. Senoo, S. Toki, S. Kohjiya, *Polymer*, **43**, 2117 (2002)
- 10) M. Kakiage, H. Uehara, T. Yamanobe, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1571 (2008)
- 11) Y. Zhu, M. Otsubo, C. Honda, A. Ohno, *Polym. Test.*, **24**, 893 (2005)
- 12) H. Uehara, M. Saitoh, R. Morita, E. Akiyama, T. Yamanobe, *Macromolecules*, **47**, 888 (2014)
- 13) 上原宏樹, 山延健, 秋山映一, プラスチックス, **65**, 5月号, **34** (2014)
- 14) N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 670 (1948)
- 15) R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 888 (1954)