

2021年1月21日

各位

会社名 株式会社 **MORESCO**
 問合せ先 TEL 078 - 303 - 9058
 MAIL mpress@moresco.co.jp

**大阪府立大学、株式会社リガク、株式会社 MORESCO は、共同研究により
 共連続ネットワークポリマーを利用して柔軟でタフなエポキシ材料の開発に成功しました。**

大阪府立大学（学長：辰巳砂 昌弘）大学院工学研究科 物質・化学系専攻 松本 章一教授、鈴木 祥仁助教、博士前期課程1年 富永 蓮様の研究グループは、株式会社リガク X線研究所 武田 佳彦博士および株式会社 MORESCO ホットメルト事業部 小寺 賢との共同研究によって、これまで難しいと考えられてきた柔軟性と高強度の両方の性質をあわせもつエポキシ材料である、共連続ネットワークポリマー（CNP）の新規開発に成功しました（図1）。

本研究成果により、柔軟性と高強度とをあわせもつポリマー複合材料が設計できることが初めて実証され、ポリマー複合材料に関連する研究開発が大きく進展すると同時に、今後の革新的な材料開発や実用化にまで繋がっていくことが期待されます。

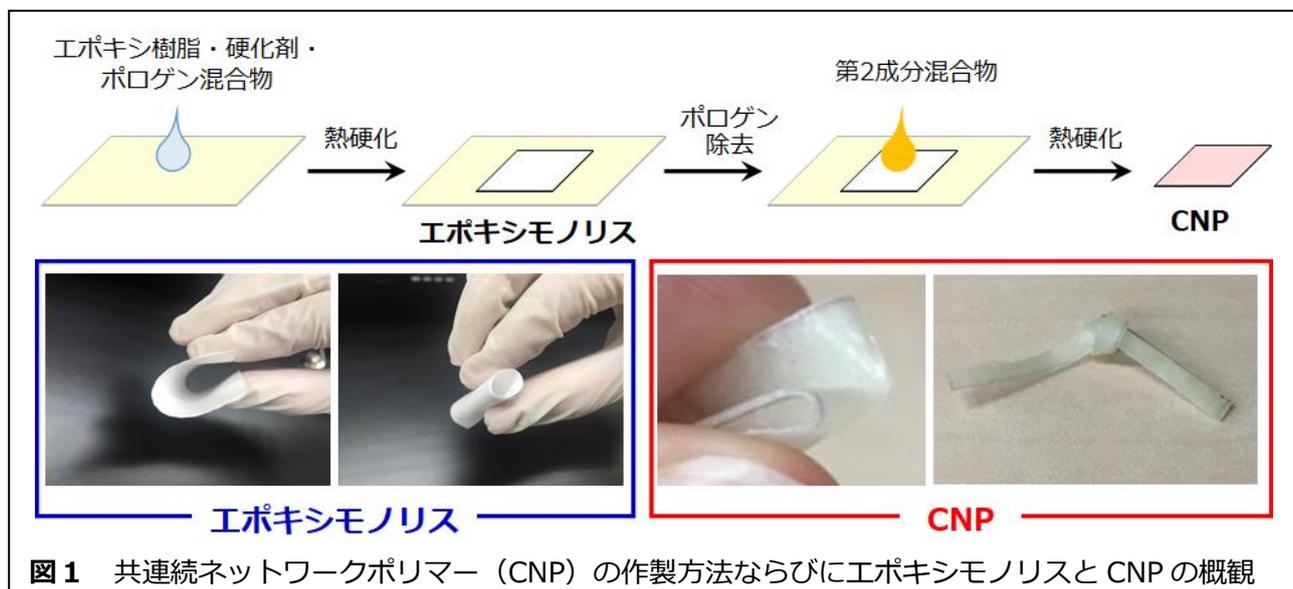
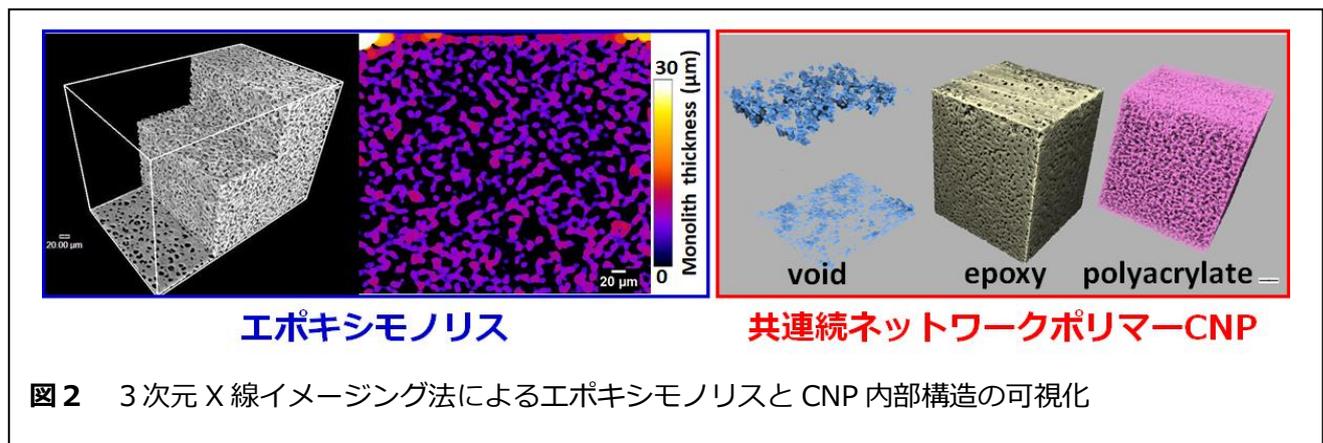


図1 共連続ネットワークポリマー（CNP）の作製方法ならびにエポキシモノリスとCNPの概観

【共同研究の概要】

CNP は、上記の研究グループが以前に開発したエポキシモノリス内部の細孔に、第 2 成分として低いガラス転移温度をもつ柔軟なネットワークポリマーを充填することで容易に作製できます。3次元 X線イメージング（解説 1）法を用いて、CNP 内部のエポキシモノリス骨格や第 2 成分ネットワークポリマーの構造ならびにそれらの界面相互作用の状態を非破壊的に観察（図 2）することによって、共連続構造を構成しているネットワークポリマーの状態や界面構造の詳細を評価でき、ポリマー複合材料の高強度発現の鍵となるエネルギー散逸機構を明らかにしました。エポキシ材料は、接着剤や封止材料だけでなく、炭素繊維を用いた軽量で高強度を示す炭素繊維強化プラスチック（FRP）のマトリックス材料として利用されていますが、エポキシ材料の強靱化のための効果的な方法はこれまで知られていませんでした。

本研究成果により、エポキシ材料に対して強靱なポリマーネットワークと柔軟なポリマーネットワークを組み合わせて用いると、変形に伴って前者の一部が犠牲的に破断して外部からのエネルギーを吸収する機構によって材料を強靱化できることが明らかにされました。このように、ナノメートルオーダーの分子レベルでのネットワーク構造とマイクロメートルオーダーのネットワーク構造を組み合わせた巧みな材料設計によって、柔軟性と高強度とを合わせもつポリマー複合材料が設計できることが初めて実証されました。



【共同研究の背景】

資源とエネルギーの消費を削減し、環境負荷をできる限り小さくして地球全体の持続可能な発展に貢献するために、自動車や航空機を含む多くの分野で様々な材料の軽量化やマルチマテリアル化が進んでいます。エポキシ材料は、接着剤や封止材料としてだけでなく、炭素繊維を用いた軽量で高強度を示す炭素繊維強化プラスチック（FRP）に利用され、自動車、航空機、電子材料、機械部品、スポーツ用品などの様々な分野で欠かせない材料となっています。エポキシ材料の強度や耐衝撃性能を向上するために、微粒子添加法や分散材表面処理法が用いられていますが、柔軟性と高強度の両方を同時に合わせもつエポキシ材料はこれまで知られていませんでした。一方で、ハイドロゲルやエラストマーなどのソフ

トマテリアルに対しては、ダブルネットワークゲルに代表される破壊的犠牲による材料の強靭化が今世紀初めに報告されて以降、多くの研究者・技術者らによって世界中で競争して研究開発への取り組みが実施され、現在も様々な応用研究が展開されていますが、エポキシ樹脂（解説2）のような硬い材料（ハードマテリアル）の物性改善に対する効果的な方法はありませんでした。松本教授らは、多孔質ポリマー材料であるエポキシモノリスを利用した新しい異種材料接合法（モノリス接合法）を以前から開発してきました（2020年9月25日、当社HP更新情報参照）。

今回の成果は、これらエポキシモノリスを高性能ポリマー材料の開発に応用し、新たに共連続ネットワークポリマー（CNP）を設計・提案し、犠牲的破壊によるエネルギー散逸の材料破壊メカニズムがエポキシ材料などのハードマテリアルにも適用できることを初めて示したものです。このことによって、ポリマー複合材料に関連する研究開発が大きく進展すると同時に、今後の革新的な材料開発や実用化にまで繋がっていくことが期待されます。

本研究成果は2021年1月14日に、科学専門誌 Scientific Reports にオンライン版として公開されました。

【社会的意義、今後の予定】

エポキシ樹脂に代表される汎用のハードマテリアルを強靭化する方法論を新たに提案することで、省資源や省エネルギーに直接貢献できるだけでなく、高強度・高靭性材料の開発に必要となる新しい材料破壊機構の解明や、有機・無機・金属を含む材料科学分野全般で有用な材料設計への展開が期待されています。今後、高分子材料や高分子合成化学の分野だけでなく、機械工学、物理工学、数学理論など各分野の専門家との共同研究を展開し、ポリマー複合材料だけにとどまらない材料科学や材料設計を構築していく予定です。

【SDGs 達成への貢献】

株式会社 MORESCO は研究開発型企業として、地球全体の持続可能な発展に貢献しています。

本共同研究は SDGs17 の目標のうち、
「9：産業と技術革新の基盤をつくろう」や
「12：つくる責任 つかう責任」等に貢献しています。



【発表雑誌】

<雑誌名>

Scientific Reports (Springer Nature Limited 発行)

<論文タイトル>

Co-continuous Network Polymers Using Epoxy Monolith for the Design of Tough Materials

<著者>

富永 蓮 (大阪府立大学)、西村 雪洋 (大阪府立大学修了生)、鈴木 祥仁 (大阪府立大学)、
武田 佳彦 (株式会社リガク)、小寺 賢 (株式会社 MORESCO)、松本 章一 (大阪府立大学)

<DOI 番号>

DOI: 10.1038/s41598-021-80978-2

<書誌事項>

R. Tominaga et al., *Scientific Reports*, **11**, Article No. 1431 (2021).

論文アクセス: [Co-continuous network polymers using epoxy monolith for the design of tough materials | Scientific Reports \(nature.com\)](https://doi.org/10.1038/s41598-021-80978-2)

※共同研究グループ

大阪府立大学大学院 工学研究科

博士前期課程 1 年 富永 蓮 (とみなが れん)

博士前期課程修了 西村 雪洋 (にしむら ゆきひろ)

助教 鈴木 祥仁 (すずき やすひと)

教授 松本 章一 (まつもと あきかず)

株式会社リガク X線研究所

研究員 武田 佳彦 (たけだ よしひろ)

株式会社 MORESCO ホットメルト事業部

研究員 小寺 賢 (こてら まさる)

【研究内容】

本研究で、多孔質の有機ポリマー材料であるエポキシモノリス内部の連続孔に第2成分として、低いガラス転移温度を示す柔軟なネットワークポリマー（エポキシ樹脂、多官能アクリレート/チオール硬化物あるいはポリアクリレート架橋体のいずれか）を充填すると、材料の破壊強度が2倍以上にまで向上することを新たに発見しました（図1）。破壊強度の向上は、高弾性を示すエポキシモノリス骨格と、モノリス細孔内に入り込んだ柔軟なネットワークポリマーそれぞれがもつ異なる機械特性の相乗効果によるもので、大変形に伴ってエポキシモノリス骨格が犠牲的に先に破壊し、外部から加えられたエネルギーを吸収（エネルギー散逸）します。さらに、柔軟なゴム成分である第2成分ネットワークポリマーが材料全体の破壊を抑制することによってCNPの破壊強度がエポキシモノリスに比べて高くなることを見出しました。また、第2成分のガラス転移温度やネットワークポリマーの架橋密度などが材料の高強度化に重要な役割を果たしていることを明らかにしました。3次元X線イメージング法を用いて材料内部の構造が調べられ、変形に伴って硬いエポキシモノリス骨格と柔軟な第2成分ネットワークポリマー間での応力伝達の効果が明らかにされ、当初の予想に反して2種類のネットワークポリマー間に化学的な結合が存在しない場合に効率よく高強度化が実現できることがわかりました。

今回、これらCNPに含まれる2種類のネットワークポリマー、すなわち硬いエポキシモノリス骨格と柔軟な第2成分ネットワークポリマーの相互連続構造を非破壊分析法である3次元X線イメージング法を用いて分析し、それぞれ成分ごとに抽出して3次元構造を可視化することにも成功しました（図2）。エポキシモノリスの細孔構造は、モノリスの作製条件（基板の種類、温度、硬化剤量など）によって制御でき、モノリスの細孔構造の違いの詳細を可視化することに成功し、モノリスの細孔構造がCNPの特異な機械物性に重要であることを実証することができました。

これまで、ハイドロゲルやエラストマーなどのソフトマテリアルに対しては、ダブルネットワークゲルの犠牲的結合の概念に基づいたポリマー材料強靱化の研究が世界中で展開されていますが、エポキシ樹脂のようなハードマテリアルに対しては、柔軟性と高強度の両方を同時にあわせもつ材料はこれまで知られていませんでした。今回、エポキシ材料に対して共連続ネットワークポリマーの犠牲的破壊によってポリマー複合材料が強靱化できることを初めて示しました。ナノメートルオーダーの分子レベルでのネットワーク構造とマイクロメートルオーダーのネットワーク構造を組み合わせた巧みな材料設計によって、柔軟性と高強度とをあわせもつポリマー複合材料設計の従来にない新たな指針を提唱しました。

【用語解説】

解説1：＜3次元X線イメージング＞

物体を透過するX線を被写体に投射し、透過したX線強度の差を検出して被写体内部を観察するレントゲン撮影で、被写体を回転させて180度方向からのX線透過像のデジタルデータをコンピュータ処理（CT; computed tomography）することで3次元情報を得る内部構造の非破壊な分析手法。

解説2：＜エポキシ樹脂＞

分子内にエポキシ基とよばれる酸素を含む3員環を2個以上含むポリマーあるいはオリゴマーのことで、ポリアミン、ポリチオール、酸無水物などの硬化剤と反応して不溶不融の熱硬化樹脂となる。優れた耐薬品性、耐腐食性、耐熱性、機械的特性、電気特性、接着性を示すため、塗料、接着剤、封止剤などの用途に用いられている。

【参考URL等】

大阪府立大学松本研究室 Web サイト

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka7/>

株式会社リガク Web サイト: <https://www1.rigaku.com/ja>

nano3DX Web サイト: <https://www1.rigaku.com/ja/products/xrm/nano3dx>

株式会社 MORESCO ホームページ : <https://www.moresco.co.jp/>

【研究に関する問い合わせ先】

株式会社 MORESCO ホットメルト事業部 小寺 賢

TEL/FAX:078-303-9016/078-303-9030 MAIL:masaru_kotera@moresco.co.jp