

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分
令和2年3月31日現在

**犠牲結合原理が導く戦略：金属を凌駕するソフト・ハード
複合強靱材料の創製と機能開拓**
Utilizing the Sacrificial Bonding Principle to Create
Soft-Hard Composites with Toughness that Surpasses
Metals and Novel Functions

課題番号：17H06144

グン チェンピョ
龔 劍萍 (GONG, JIANPING)

北海道大学・大学院先端生命科学研究院・教授



研究の概要（4行以内）

金属を上回る破壊耐性を有するソフト/ハード複合材料の創製を目指す。多様な条件下で得られた複合材料の力学物性を解析し、本実験データを基に理論を構築することで、強靱なソフト/ハード複合材料を得るための一般的なデザイン原理を確立する。また複合材料に対し、導入したハード相の性質に由来する多様な機能を付与し、超強靱医療・工業用材料として応用する。

研究分野：理工系（化学）

キーワード：複合材料、高分子材料、ソフトマター、ゲル、高強度

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、ゲルやエラストマーなどの柔軟材料を強靱化する「犠牲結合原理（脆い犠牲的結合をあえて柔軟な材料に導入することで、材料全体が強靱化するという原理）」を提唱し、本原理により丈夫な柔軟材料を多数開発している。近年研究代表者らは、本原理を柔軟材料とハード相との複合材料に拡張すると金属よりも強靱なソフト/ハード複合材料が合成出来る可能性を見出した。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では犠牲結合原理を複合材料系に拡張し、本原理に立脚した多様な超強靱ソフト/ハード複合材料を創製する。両相の犠牲結合やトポロジカル構造が複合材料の強靱性化に及ぼす効果を解明し、ソフト/ハード強靱複合材料の一般デザイン原理を確立する。さらに、3Dプリント・加工技術を駆使したハード相の材質、形態の制御により、これまでにない軽量・高靱性・機能性ソフト/ハード複合材料を創製する。これらの材料は、超強靱材料として人工腱・靱帯、工業用部材などへの応用が期待できる。

3. 研究の方法

ハード相としてガラス繊維織物や網目状の固体材料、ソフト相として様々なハイドロゲルやエラストマーを複合させ、多様なソフト/ハード複合材料を合成した。各相の構造や力学物性が複合材料の強靱性に与える影響を解析し、ソフト/ハード複合材料の強靱化原理の確立を目指した。

4. これまでの成果

まずハード相としてガラス繊維の織物、ソフト相として粘弾性を有し、ガラス繊維と接着性を有する様々な柔軟材料を用いたソフト/ハード複合材料を合成した。本材料は強靱な金属である炭素鋼の最大で5倍も強靱であった。これら複合材料の異常な強靱性は、その亀裂先端の極めて広い領域（プロセスゾーン）においてソフト相が大変形し、犠牲結合原理によって大きなエネルギーを散逸することに由来することが分かった。すなわち、本材料はソフト相が犠牲結合として働くソフト/ハード複合材料と言える。また本材料のプロセスゾーン形成過程はハード相とソフト相、およびその界面の性質に強く依存することが示唆された。これらの実験データを基に、各相および界面の力学物性が材料の強靱化に及ぼす効果について検証し、本複合材料の変形・破壊に対する理論モデルをCornell大学のHui教授らと共に構築した。本モデルにより、(1)ハード相である繊維は十分に長く、破断強度が大きいこと、(2)ソフト相は、変形初期は柔軟だが、高伸長域において強い歪硬化を示すこと、(3)両相は強く接着すること、という強靱化のための普遍的設計指針が示された。

続いて、金属、プラスチックなどによる2次元グリッド構造をハード相とし、柔軟なソフト相と組み合わせることでソフト/ハード複合材料を合成した。本材料の変形時には、ハード相のグリッドが柔軟なソフト相に先んじて破壊されるという犠牲結合原理に伴うエネルギー散逸とそれに伴う強靱化が確

認められた。すなわち、本材料はハード相が犠牲結合として働くソフト/ハード複合材料である。グリッドの太さや間隔を制御した系統的な実験により、本材料において犠牲結合原理が発現するためには、ハード相の破断応力がソフト相のそれを下回る必要があることが分かった。本犠牲結合発現条件は、従来のミクロスケールの犠牲結合ゲル（ダブルネットワークゲル）における強靱化条件とほぼ同一であり、両者の共通性が示唆された。本設計に基づく複合材料のハード相として、金属、プラスチックのほかに、木材、発泡スチロール、セルロースを用いた場合においても、同様の犠牲結合発現とそれに伴うエネルギー散逸が確認されている。またソフト相としては、粘弾性ゲル、シリコーンゴム、天然ゴムのいずれを用いた場合でも強靱化が確認された。以上より、本戦略による強靱材料創製原理の普遍性が明らかとなった。

これらの強靱なソフト/ハード複合材料に対して、導入したハード相の構造・性質を活かした多様な機能を付与することにも成功している。例えば、低融点合金をハード相の犠牲結合とした系では、温度変化に伴い合金が融解と固化を繰り返すことに着目し、材料の完全な自己修復や形状記憶を実現している。合金が導電性であることを利用した、ゲル内における電気化学反応系の構築も可能である。また、高温時にのみ材料内にハード相が出現する仕組みをハイドロゲルに導入することで、低温ではゴムのように柔軟だが高温ではプラスチックのように硬く振る舞う、強靱な可逆的熱硬化性ゲル材料を創製した。暖めることで可逆的かつ顕著に硬くなる材料は非常に希少であり、画期的である。本材料の可逆的熱硬化は、温度応答性高分子とイオン結合を精巧に組み合わせることで実現したものである。安全なレーシングスーツ（路面に投げ出されて摩擦熱を受けると硬くなる）などとしての応用が検討されている。さらに、材料変形時に起こる犠牲結合の破断を化学反応の視点からとらえることで、筋肉のように力学刺激によって強く、大きく成長する材料の創製に成功した。本材料の成長は、共有結合を犠牲結合とするゲルにモノマー・架橋剤を含有させて変形させると、共有結合の破断により発生したラジカルがモノマー・架橋剤をラジカル重合させ、新規ネットワークが合成される、という機構によるものである。モノマー類を継続的に供給することにより、力学負荷を加えるたびに材料の強度・サイズが繰り返し成長するような材料の創製も可能である。本材料は、生物のように与えられた環境に応じてその物性を变化させる自己適応材料として、インテリジェントロボティクス材料などの応用が期待されている。

5. 今後の計画

ソフト相を犠牲結合とした複合材料では、得られた理論的な破壊モデルの正しさを実験により検証する。その後、モデルの予測を基に材料の合成条件や素材を最適化させ、更に強靱な複合材料を創製する。ハード相を犠牲結合とした複合材料では、力学物性に対するソフト相の物性の効果を検証し、そのデータを基に破壊モデルの構築と更なる材料強靱化に努める。得られた材料を、医療用・工業用の強靱ソフト材料として応用展開する。特に医療用途に向けて、ハード相を骨の主成分であるハイドロキシアパタイトとしたソフト/ハード複合材料を合成する。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む） 発表論文：

T Nonoyama, YW Lee, K Ota, K Fujioka, W Hong, JP Gong, Adv. Mater., 32(4), 1905878 (2020)

DR King, T Okumura, R Takahashi, T Kurokawa, JP Gong, ACS Appl. Mater. Int., 11(38), 35343-35353 (2019)

AM Hubbard, W Cui, Y Huang, R Takahashi, MD Dickey, J Genzer, DR King, JP Gong, Matter, 1(3), 674-689 (2019)

Y Huang, DR King, W Cui, TL Sun, H Guo, T Kurokawa, HR Brown, CY Hui, JP Gong, J. Mater. Chem. A, 7(22), 13431-13440 (2019)

T Matsuda, R Kawakami, R Namba, T Nakajima, JP Gong, Science, 363(6426), 504-508 (2019)

R Takahashi, TL Sun, Y Saruwatari, T Kurokawa, DR King, JP Gong, Adv. Mater., 30(16), 1706885 (2018)

Md.TI Mredha, T Nonoyama, T Nakajima, YZ Guo, T Kurokawa, JP Gong, Adv. Mater., 30(9), 1704937 (2018)

その他、査読付論文 42 件、招待講演 69 件

学会賞等：

高分子学会 2018 年度高分子研究奨励賞 (2019.5.30)「高靱性ゲル・バイオセラミックスの複合と骨形成誘導に関する研究」

受賞者：野々山貴行

平成 31 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(2019.4.17)「強靱ゲルの創成とその強靱化原理の解明に関する研究」

受賞者：龔 劍萍

平成 29 年度北海道大学教育研究総長表彰 (2018.3.15)

受賞者：龔 劍萍

その他、発表賞 34 件

7. ホームページ等

<http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/>