

環動高分子材料の合成と応用

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

前田 利菜 伊藤 耕三

はじめに

私達の研究室では、高分子材料を研究している。高校の化学の授業では原子についての基礎知識や、原子同士の様々な結合の種類を学ぶ。一方、大学の応用化学科、材料科学科などでは原子同士の結合や組み合わせを工夫して、これまでにない新しいものや役立つ材料を開発するために勉強や研究を行っている。例えば、炭素が3つ共有結合で繋がったものはプロパンだが、化学反応を工夫して炭素を紐状に数万から数十万個つなげるとポリエチレンという巨大な分子、つまり高分子材料になる。ポリエチレンはスーパーのビニール袋、プラスチック雑貨、食品容器などの原料として使われている。

高分子材料の良い点は、軽く、低エネルギーで加工が可能な事である。金属材料は鉄の場合に比重が 8 g/cm^3 ほどあるが、高分子材料の比重は 1 g/cm^3 ほどであり、高分子材料で鉄と同じ大きさのものを作ると重さは1/8にまで低減できる。なぜこんなにも軽いかというと、高分子材料を構成する原子は殆ど炭素と水素（たまに酸素、窒素、硫黄なども含まれる）であり、比較的軽い原子で構成されているからである。車の大部分は金属でできているが、例えば、もしそれを高分子材料で置き換えることができれば重さが1/8になり、低燃費化に大きく貢献できる。しかし、高分子材料には硬いものを作ると脆くなってしまうという欠点もある。従来の高分子材料を用いて車を作ったとしても、物や他の乗り物にぶつかった際、すぐに壊れてしまう。壊れにくい高分子材料を作るとは、安全面で必要不可欠であるとともに、これまで使い捨てにされてきたプラスチック材料が、

長年使用可能なものになり、環境負荷を低減することにも貢献できる。このような背景のもと、私たちの研究室では「壊れにくい、丈夫でしなやかな高分子材料を作ること」を目指して環動高分子材料の研究を始めた。

ポリロタキサンを用いた環動高分子材料と滑車効果

私達の研究室では何とか丈夫な高分子材料ができないかと考え、「ポリロタキサン」という超分子を利用して、従来とは全く異なる新しい方法で鎖状の高分子同士を結合させることに成功した。

ポリロタキサンの模式図を図1に示す。いくつかの環状分子に紐状の高分子が貫通し、環状分子が紐から抜け出ることのないように鎖状分子の末端が封鎖されており、その形はよくネックレスに例えられる。1990年ころに原田ら¹⁾は、 α -シクロデキストリン（環状分子）とポリエチレングリコール（紐状高分子）を水溶液中で混合したところ、自己組織的にポリエチレングリコールが多数の α -シクロデキストリンを貫通することを発見し、さらにポリエチレングリコールの両末端を大きな分子と反応させ、封止することによりポリロタキサンの合成に成功した（図1）。

原田らが当初開発したポリロタキサンは、紐状高分子にぎっしり環状分子がつまったものであったが、私達の研究室では原田らがポリロタキサンの合成に用いた紐状高分子よりもさらに長いものを使うことで、環状分子がすかさずに入ったポリロタキサンが合成できることを発見した（図2）。このようにして得られた「環状分子がすかさずに入ったポリロタキサン」では、環状分子が紐状高

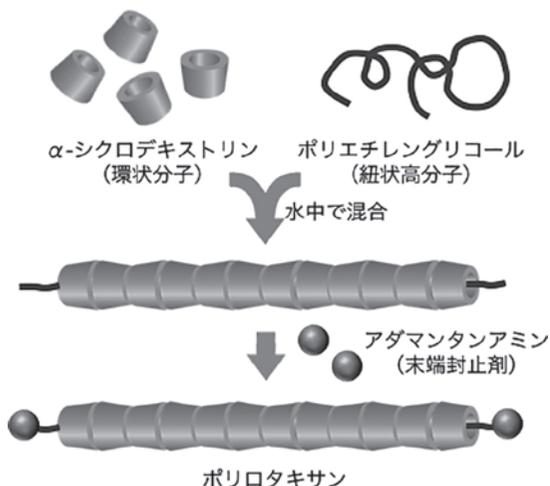


図1. ポリロタキサンの合成手順の模式図。



図2. 比較的長い紐状高分子を用いて合成したポリロタキサンの模式図。

分子の上で自由に動くことができる。さらに私達は、異なるポリロタキサン上の環状分子同士を化学的に結合することで、8の字状の結合点が自由に動く高分子材料を初めて作成し、これを環動高分子材料と名付けた²⁾。

従来の高分子材料では、紐状高分子を結合する場合に、高分子のところどころのランダムな位置で化学結合が起こっており（これを化学架橋と呼ぶ）、その結合点は動くことができない。この材料に応力がかかると分子の一部のみに力が集中してしまい、材料が脆く、壊れやすい原因の一つとなっていた（図3a）。一方、環動高分子材料に応力がかかると、鎖状高分子同士の8の字状の結合

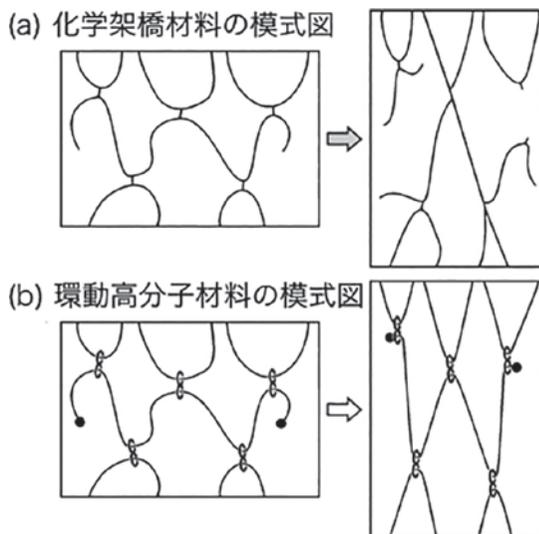


図3. 化学架橋材料と環動高分子材料に応力をかけた状態の比較。

点の穴の中を鎖状高分子がすり抜けることができるので、材料中ほぼ全ての分子に均等に応力が分散し、内部で分子が切れにくい、つまりより強靱な材料が実現できると考えられる（図3b）。1839年にグッドイヤーによる化学架橋の発見以来、架橋高分子材料については、架橋点が固定していることを前提としてこれまでに実験・理論の両面で膨大な研究が行なわれてきたが、2000年になって架橋点が自由に動く材料が初めて登場し、架橋高分子材料に関するこれまでの常識が次々と塗り替えられつつある。私達の研究室では近年、内閣府 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) という国家プロジェクトを通じて様々な高分子材料メーカーと共同研究を行い、この環動高分子材料を、従来の高分子材料にほんの少量添加するだけで、高分子材料が劇的に強靱化し、強い衝撃を加えても壊れない材料（しなやかタフポリマー）となることを見出した。YouTube動画サイトに私達が開発した材料の強靱な性質がよくわかる映像があるので、興味がある方は参照されたい (<https://www.youtube.com/watch?v=A2LFzTJ27E8>)。

本稿では、タフポリマーの重要な要素となる環動高分子の合成、構造、物性、応用例を紹介する。

ポリロタキサンと環動高分子材料の合成

この項ではポリロタキサンの合成法、およびポリロタキサンを用いた環動高分子材料の合成についてさらに詳しく見ていきたい。ポリロタキサンの原料としては、紐状高分子にポリエチレングリコール、環状分子に α -シクロデキストリン、さらに紐状高分子の末端を封止する分子としてアダマンタンを用いたポリロタキサンが、現在のところ収率や安全性などの点で最も優れており、量産化が進んでいる。ポリエチレングリコールは水中で α -シクロデキストリンと混合するだけで勝手に α -シクロデキストリンの穴に入っていくのだが、どうしてそんなに不思議なことが起こるのか、疑問に思う方も多いただろう。この現象を理解するためには、分子の「自己組織化」がキーワードとなる。分子の自己組織化とは、同じものや似た分子同士はくっつきたがるという分子の性質である。ドレッシング中の水と油を考えると、わかりやすい。水と油はよく振ると混ざるようにも見えるが、時間が立つと油が水の上に浮いてくる現象を見たことがある人は多いただろう。これは、水の分子と油の分子の性質があまりにも異なるので、水分子は水分子同士、油分子は油分子同士くっついていたほうが安定だから生じる現象である。同じように α -シクロデキストリンの分子の性質を調べていくと、 α -シクロデキストリンは底抜けのバケツのような形をしている分子なのだが、バケツの外側は水に近い性質（親水性）をしており、バケツの内側は油に近い性質（親油性）を示すということがわかってきている（図4）。一方、紐状分子であるポリエチレングリコールはどちらかという油に近い性質を有するので、水中で混合すると α -シクロデキストリンの内側はポリエチレングリコールにくっつきたがり、勝手に紐状分子が

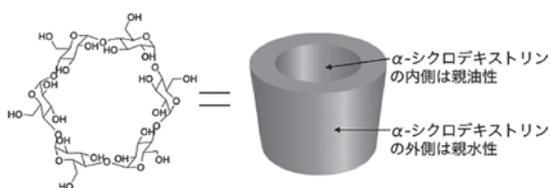


図4. シクロデキストリンの化学的性質の模式図。

環状分子の穴の中に入っていくというわけである。このままだと環状分子に応力がかかった際に紐状高分子が抜け出てしまうので、アダマンタンという10個の炭素がかご型に結合した嵩高い分子と反応させることにより紐状高分子の末端を封止し、ポリロタキサンが得られる。こうして得られたポリロタキサンにヘキサメチレンジイソシアネートなどの二官能性の架橋剤を反応させると、異なるポリロタキサンの環状分子同士が結合し、環動高分子材料ができる（図5）。

また、環動高分子材料の特性を発揮させるためには環状分子が長い距離を動ける方がよいので、原料となるポリロタキサンの紐状分子はなるべく長く、また α -シクロデキストリンの数は比較的少ない方が好ましい。一例として分子量35,000程度のポリエチレングリコールを紐状高分子とし、90～100個の α -シクロデキストリンに包接された試料³⁾などがよく用いられるが、他にも様々な合成例が報告されている。また、ポリロタキサン中の α -シクロデキストリンの数の制御もある程度可能であり、ポリロタキサンおよび環動高分子材料の構造や物性は、 α -シクロデキストリンの数によって大きく変化することがわかっている。

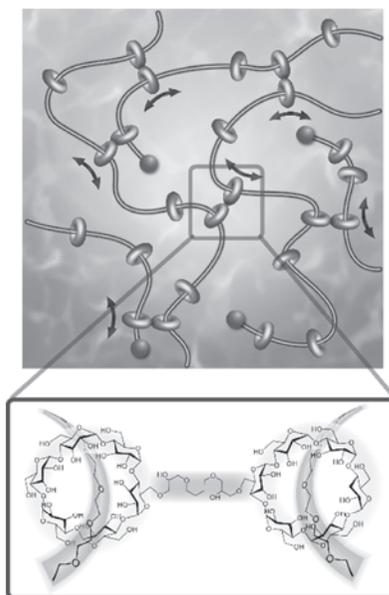


図5. ポリロタキサンの環状分子同士を化学結合することにより得られる環動高分子材料の模式図。

環動高分子材料の物性と応用

ポリロタキサンを化学修飾し、他の高分子と混合して架橋したエラストマー（環動エラストマー）は、ゴムのような高い弾性を示し、押しつぶしても引っ張っても完全に形が元通りになるという性質を示す⁴⁾。また、非常に広い周波数帯域で振動を吸収する、硬化収縮率が低下する、残留応力が緩和する、透明性が高い、ブレンドする高分子の種類に応じて応力緩和性が著しく増加または減少するなど、通常の架橋エラストマーではなかなか見られない相反する特性を同時に示す傾向がある。環動高分子のこのような特性は、環状分子が材料中を自由に動き、材料の均一性が保持されることに由来すると考えている。その結果、環動高分子の応用としては、自己修復性塗料として塗膜の耐擦り傷性材料や振動吸収材料、研磨材として実用化されているだけでなく、誘電アクチュエータなど様々な分野での製品化が期待されている⁵⁾。

従来型のアクリル-ウレタン系塗膜と環動エラストマー塗膜に対し、先端径 10 μm の金属針によって連続的に荷重を増加させながら引っ掻き傷をつけ、その回復過程を調べる試験を行った。図 6 は、引っ掻いた直後の様子を比較した顕微鏡像である。従来塗膜では金属針によってつけられた傷が明確に残っている。肉眼で見ると、うっすらと細くて白い筋の、ほとんど目立たない細かい傷として見えるが、これを顕微鏡で拡大すると、図 6 上の観察像のようにくっきりとした傷痕が見える。この場合、塗膜は移動する針の先端で削り取

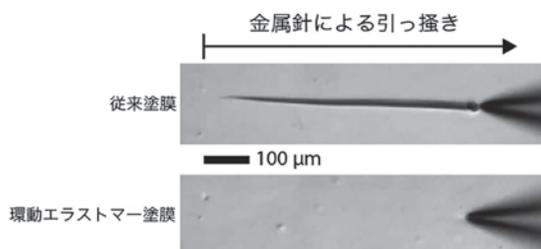


図 6. 塗膜の傷つき性を比較した顕微鏡像。従来塗膜（上）と環動エラストマー塗膜（下）を、連続的に荷重を増加させながら金属針で引っ掻いた直後の様子。従来塗膜では傷が残るのに対し、環動エラストマー塗膜では傷は直ちに回復している。

られており、引っ掻いた部分は完全に破壊されているため、傷は元には戻らない。一方、環動エラストマー塗膜の観察像では傷が残っていない。塗膜を引っ掻く過程を観察すると、金属針が接触したときには塗膜が変形し、周囲に応力を分散している様子が見られた。この場合は、引っ掻いても塗膜自身の破壊が起こることなく、ただ単に変形するのみであり、時間が経過すると変形は回復して傷痕は全く見られなくなる。

メラミン系やアクリル系などの従来塗膜は、化学的な共有結合により架橋点が固定された高分子のネットワークでできており、架橋点間分子量は一般に不均一である。外力が加わると短い高分子の部分に力が集中するため、そこから破壊が進行し、結局、材料は高分子の強度を全て生かし切ることなく破壊してしまう。一方、環動エラストマー塗膜では、外部から力が加わっても、滑車効果により力が一部分に集中することなく高分子鎖に均等に分散される。すなわち、材料内の高分子鎖の強度を最大限に生かせる構造となっているため、柔軟性に優れ、壊れにくい。外力によって変形はするが、破壊や塑性変形に至るほどでなければ、時間の経過とともに元の形状に回復する。

以上のように、環動エラストマー塗膜では材料内部にかかる応力を分散する仕組みを、超分子ネットワーク構造を導入することによって実現しており、それによって耐傷性や自己修復性が発現される。

また、環動エラストマーは、無機フィラーを大量に分散しても、ゴムのように弾性率やヒステリシスが著しく大きくならないという特徴も示す。したがって、無機フィラーの分散剤として有効であり、高熱伝導性⁶⁾、高導電性あるいは高誘電性エラストマーへの応用が期待されている。最近、環動高分子を利用することで耐衝撃性が著しく向上することが見出された⁷⁾。またポリロタキサンガラスが合成され⁸⁾、通常の高分子ガラスと異なる異常な物性が明らかになり、耐衝撃性との関連が注目されている。今後、樹脂の分野でも環動高分子の利用が飛躍的に進むことが予想されている。

ImPACTプログラムの取り組み—身の回りで役立つ材料作りに繋げる

最後に、ImPACTという国家プロジェクトを通じた私達の取り組みについて紹介したい。以上で見てきたように、私達の研究室では、丈夫な高分子材料を作るために環動高分子という新しい材料の開発に注力して研究を行ってきた。しかし、そこからすぐに身の周りの役立つ製品を作ろうと思った際には、技術的に困難な事が多々ある。そこで、実際に製品を作っている材料メーカーや自動車メーカーと協力し、大学の研究室で培った技術を従来の高分子材料に組み込むことで、強靱で柔軟かつ製品作りに繋がる材料を作ることができると考えた。

自動車分野に限っても、高分子材料は燃料電池やLiイオン電池のセパレータや車体構造材料などで利用されており、今後ますます重要な役割を果たすと予想されている。たとえば燃料電池やLiイオン電池のセパレータの場合、薄くなればなるほど性能が向上するため、出力や容量の大幅な向上が期待できるが、薄くなることで当然破れやすくなり、安全性や信頼性に課題が出てくる。また、自動車の構造材料として環動高分子が利用された場合にも、車体重量が大幅に軽くなることで航続距離が増加し省エネにも大きな貢献が期待できるが、硬さと壊れにくさの両立という点が問題となっている。

2014年に、内閣府 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) として「超薄膜化・強靱化『しなやかなタフポリマー』の実現」という国家プロジェクトがスタートした。本プログラムでは、燃料電池やLiイオン電池のセパレータの超薄膜化、車体構造用樹脂の強靱化、タイヤの薄ゲージ化などを実現するために、「しなやかなタフポリマー」を新たに開発することを目標としている(図7)。そのために、世界トップレベルの大学や企業に集ってもらい、実験・理論の英知を集結しながら、SPring-8や京コンピュータを用いて、高分子材料が破壊される際に分子レベルではどのような事が起きているのかを調べ、破壊の機構を

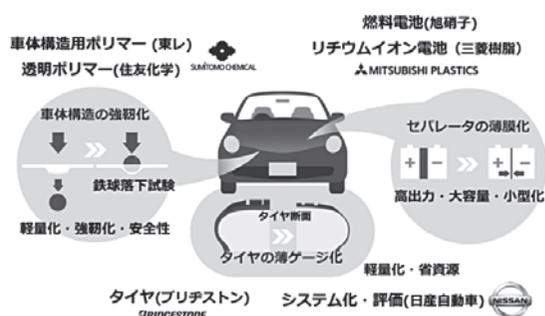


図7. 「超薄膜化・強靱化『しなやかなタフポリマー』の実現」をテーマとしたImPACTプログラムの取り組み。

解明することで高分子材料を強靱化するための本質に迫ろうとしている。これらの取り組みから得られた結果を、独自技術と高い技術的受容性を有する国内の企業へ実行可能な知見として引き渡すことで、私達の身の回りで使われているどんな高分子材料にも適用できる分子設計・材料設計の指針が明らかになりつつある。さらに、自動車メーカーとも共同研究を行うことで、開発されたタフポリマーを産業適用性の観点から検証し、その社会的価値を評価する。最終的には「しなやかなタフポリマー」を用いて、実車スケールで実際に運転可能なコンセプトカーを製作し、社会実装のモデルケースとして提示する。

ImPACTの本プログラムの中では、私達の研究室で開発した環動高分子材料が基幹技術の1つとして使われている。ポリロタキサンを他の高分子と化学的あるいは物理的に架橋することによって、外力が加わった際に応力の局所的集中を分散し、クラックの発生や亀裂の伸展を抑えることができる。実際に名古屋大学竹岡・関研究室では、ポリアクリルアミドゲルに少量のポリロタキサンを添加して架橋したところ、力学特性が劇的に変化して、伸長性が最大30倍と顕著に増加しただけでなく、カッターでは切断が困難なほど強靱性の大幅な向上が見られた⁹⁾。また東レ株式会社では、ポリアミドに少量の環動高分子の構造を組み込むことで、硬さや強さを保ちながらも、衝撃を受けても壊れにくい材料を開発することに成功した。開発した材料は、従来のポリアミドに比べて、

約 8 倍の破断伸びと約 50 倍の屈曲耐久性を示し、車体構造材を想定した衝撃試験では、2 倍以上のエネルギーを吸収することが明らかになった。さらに最近、我々はポリロタキサンをエアロゲルに応用し、機械強度に優れたエアロゲルを合成することに成功した¹⁰⁾。図 8 のように、ポリロタキサン無しでは破断圧縮率が 5-10% 程度なのに対して、ポリロタキサンを 2.5% 程度添加すると破断圧縮率が 70% 以上と大幅に改善する。圧縮破断強度も 0.04 MPa から 10 MPa と 250 倍も増加した。一方、空孔率や断熱性は、ほとんど変化しない。したがって、断熱性を保ったままで大幅に機械強度を向上させることに成功したといえる。

これらはいずれの場合も、少量の環動高分子構造の導入により強靱性が大幅に向上する点が重要であり、比較的低コストで既存の安価な高分子材料の特性が改善することから、短期間での実用化が可能となっている。

このように環動高分子は、様々な高分子材料の持つポテンシャルを最大限に引き出せる可能性がある。今後、自動車だけでなく、エレクトロニクス、ロボット、医療、農業など、幅広い分野への応用展開を通じて、地球環境を守りつつ、人々が安心して健康に暮らせる社会づくりに貢献していければと思っている。

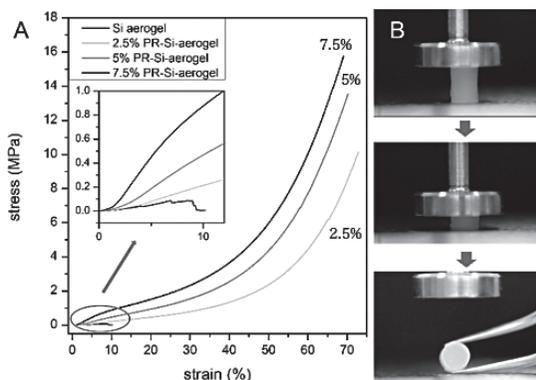


図 8. ポリロタキサンを添加したシリカエアロゲルの応力伸長曲線 (A)。ポリロタキサンを少量添加するだけで力学特性が大幅に改善される (B)。

参考文献

- 1) Harada A, Li J, Kamachi M: *Nature*, **356**, 325-327 (1992).
- 2) Okumura Y, Ito K: *Adv. Mater.*, **13**, 485-487 (2001).
- 3) Araki J, Zhao C, Ito K: *Macromolecules*, **38**, 7524-7527 (2005).
- 4) Araki J, Kataoka T, Ito K: *Soft Matter*, **4**, 245-249 (2008).
- 5) Noda Y, Hayashi Y, Ito K: *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40509 1-9, (2014).
- 6) Goto T, Iida M, Tan H, Liu C, Mayumi K, Maeda R, Kitahara K, Hatakeyama K, Ito T, Shimizu Y, *et al. Appl. Phys. Lett.* **112**, 101901 1-5 (2018).
- 7) Li X, Kang H, Shen J, Zhang L, Nishi T, Ito K, Zhao C, Coates P: *Polymer*, **55**, 4313-4323 (2014).
- 8) Kato K, Mizusawa T, Yokoyama H, Ito K, *J. Phy. Chem. Lett.*, **6**, 4043-4048 (2015).
- 9) Imran A B, Esaki K, Gotoh H, Seki T, Ito K, Sakai Y, Takeoka Y, *Nature Commun.*, **5**, 5124 (2014).
- 10) Jiang L, Kato K, Mayumi K, Yokoyama H, Ito K, *ACS Macro Lett.*, **6**, 281-286 (2017).