

# 特異な架橋設計に基づいた環境調和型高分子材料の開発動向



研究ノート

高島 義徳\*

Trends in the Development of Environmentally Harmonious Polymeric Materials  
Based on Specific Crosslinking Design

Key Words : Reversible & movable crosslinks, Environmentally Harmonious Polymeric Materials

## はじめに

筆者は高分子化学を中心にした研究領域にて研究活動を行っており、狭い領域の研究情報にはなるが、これらを取り巻く状況について、記載させて頂きたい。米国の政策次第では世界の方向性ががらりと変わる可能性はあるが、我々自身が日々実感する現在の地球・環境問題を考えると、これらの問題解決を意識した研究課題を設定することは、長期的には研究成果の社会還元につながり、全研究者の意識に必要と思われる。

筆者が取り組んでいる高分子化学の分野はごく基礎研究ではあるが、その研究を進めるなかで、先に見える将来に方向性を示す必要はある。大学の存在意義として、環境問題の意識と基礎技術をもった学生を送り出し、社会貢献と新たな革新を生み出すことが第一ではあるが、生活必需品として多用されている高分子系材料について、その価値観を変えるような技術を実現することも必要がある。特に最近では、生活環境下で高分子材料の分解・再利用への対応が社会的に求められている。これらの分解・再利用に関する基礎科学研究力が、将来的にそれぞれの国の科学技術力を支えられられており、大きな潮流と競争の中にある。

高分子材料の微生物による分解は重要な技術であるが、分解すると二酸化炭素と水に分解されるため、

二酸化炭素の固定化という点においては、使用後における高分子材料の再利用に加え、従来にはない分子設計による長寿命化が求められている。「廃棄物」を「資源」としてみる視線でケミカル・マテリアルリサイクルに加え、安定性の向上やリワーク・アップサイクルできる高分子材料科学技術の確立が急務である。

現在、材料の長寿命化を見据えて、筆者が取り組んでいる高分子材料の力学特性を鳥瞰図として示した(図1)<sup>1</sup>。「目標としている領域」は、世界的にも達成が難しい領域にある。力学機能としては、まだまだ不足している状況ではあるが、その距離を見据えることで、自ずと適切かつ求められる高分子材料の設計が見えてくる。今回の記事においては、環境低負荷な材料創製に繋がる、長寿命化、自己修復、分解性、再重合性などに繋がる材料設計の研究例を紹介する。

**可逆性架橋クロスネットワーク材料を利用した安定化** 高分子材料に備わるさまざまな機能は、架橋点の設計により大きく影響される。ホスト-ゲスト相互作用は、マクロ環状分子(ホスト分子)が適切なサイズの分子(ゲスト分子)を分子認識により包接する錯体形成の駆動力のことをいう。代表的なホスト分子にCDがある。独自の架橋設計による機能性付与を試みた。ポリエチルアクリレート(PEA)を主鎖とし、Cyclodextrin(CD)修飾高分子とアダマンタンポリマーを混合することで、従来の材料にはない高い靱性を示し、安定性の高い材料の作製に成功しました<sup>2</sup>。この材料をコーティングした材料は傷が数秒以内で消える擦傷耐性を有しており、長寿命化を実現した<sup>3</sup>。回収した材料は靱性を保持したまま、再びフィルム成型が可能な再利用性を示した。このように可逆的結合は、応力を印加されたと



\* Yoshinori TAKASHIMA

1974年4月生まれ  
大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学  
現在、大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻 教授 博士(理学)  
TEL : 06-6850-5447  
E-mail :  
takashima.yoshinori.sci@osaka-u.ac.jp

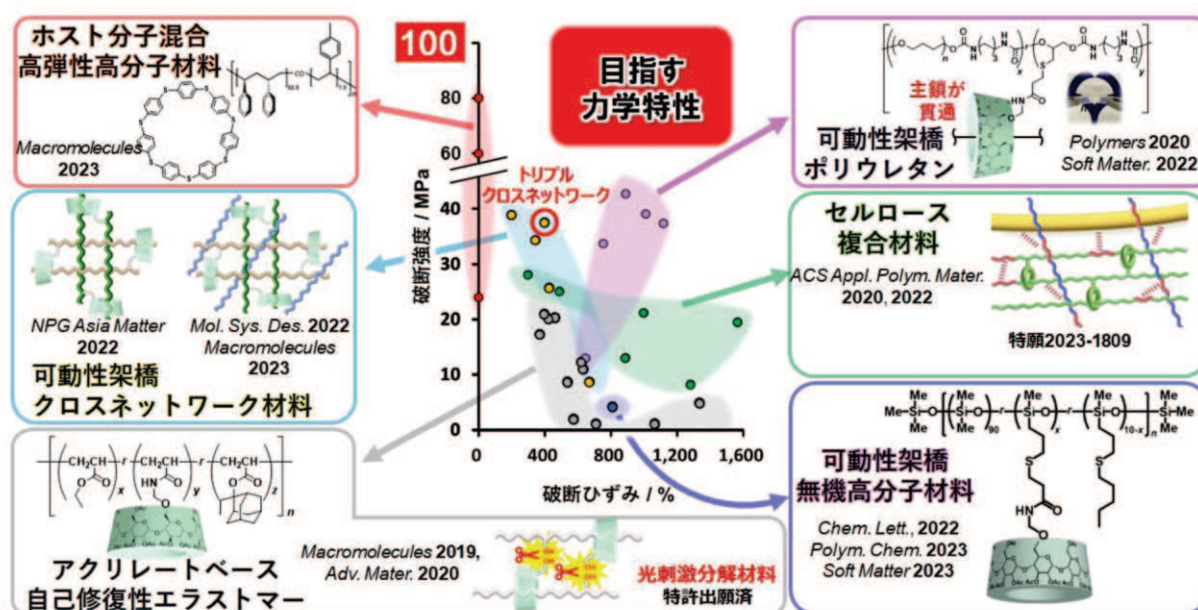


図 1. 可逆性架橋材料と可動性架橋材料がしめす力学特性。さらに筆者が目指す力学特性の領域

きに、結合を解離させるが、除荷されたときに、再び結合を再形成させることで、力学的性能を回復させる自己修復機能を実現できた<sup>4</sup>。

**アクリレートベース自己修復性エラストマー** 自己修復性ポリマーとは、材料に生じた損傷や低下した力学特性を自発的に回復する高分子材料のことです。最初の自己修復性ポリマーとしてマイクロカプセルを用いた自己修復ポリマーが報告された<sup>5</sup>。モノマーをカプセルに充填し、クラックが発生すると、カプセルからモノマーが流出し、重合触媒との接触により重合反応が起こりクラックを埋める。モノマーとして Dicyclopentadiene (DCPD)、重合触媒としては Grubbs 触媒を用いた。

マイクロカプセルと同時期に Diels-Alder (DA) 反応を動的架橋とする自己修復性ポリマーも報告された<sup>6</sup>。四官能性 Furan と三官能性 Maleimide 間の DA 反応を用いて高分子材料が作製された。120 °C 以上では、約 30% の「Furan と Maleimide 間」結合が retro DA 反応により切れるが、冷却すると DA 反応により再結合する。この過程は可逆的であり、触媒やモノマーの添加、破壊界面の処理等を必要としない。ポリマーと DA 反応を組み合わせた自己修復も実現された<sup>7</sup>。両末端に Anthracene を持つ telechelic poly (ethylene adipate) と上記の三官能性

Maleimide 間の DA 反応によってネットワークが形成された。

CD のホスト-ゲスト相互作用による自己修復性超分子水凝胶を報告した<sup>8-9</sup>。β-Cyclodextrin (β-CD) と Ferrocene をそれぞれホスト分子とゲスト分子とした。ホスト分子が修飾された Poly (acrylic acid) とゲスト分子が修飾された Poly (acrylic acid) を混合して超分子水凝胶を得た。得られた水凝胶を切断し再び接着すると、切断応力値は切断前の約 80% 程度まで回復した。

より自己修復性が高く、水を含まないアクリレート系自己修復材料の開発を試みた。重合性 β-CD モノマーと Adamantane (Ad) モノマー β-CD また γ-CD (Glucose の 8 量体) の水酸基を疎水性の Methyl 基あるいは Acetyl 基に置換した疎水性 CD をホスト分子、2-Ethyl adamantane (EtAd) をゲスト分子として共重合することで、自己修復性エラストマーを開発した。得られたエラストマーは優れた力学特性と自己修復性を合わせ持つ材料となった。この設計は、アクリレートに限定されることなく、無機高分子である polydimethylsiloxane (PDMS) やポリウレタンに対しても有効であることが分かった<sup>10-11</sup>。

**バイオベースポリマーとの複合化による高強度・高弾性・自己修復性の実現** 自己修復性ポリマーの設計は、単一の架橋または結合から複数の架橋または結合へ進化している。将来的にはエンジニアリングプラスチックのような汎用材料と同等の性能を持ちながら、迅速かつ簡単な修復が可能と期待される。

非共有結合としては、主に水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、配位結合およびホスト-ゲスト相互作用などがある。より弾性率の高い材料で靱性を実現するため、複数種の可逆性結合とフィラーの導入が重要と考えた。そこでクエン酸を側鎖に有するセルロース(大阪大学 宇山先生提供)とエラストマーの複合を試みた。得られた複合材料は単体のエラストマーにはない、強度と靱性、切断面選択的な接着性を示し、材料強度が回復する自己修復性を示した<sup>12</sup>。

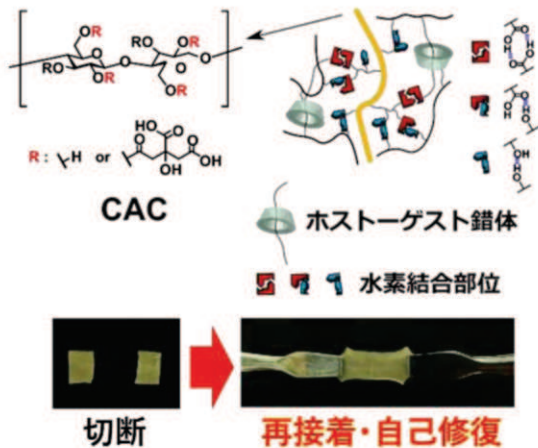


図2. セルロース複合可逆性架橋エラストマーのホスト-ゲスト錯体、水素結合に基づく自己修復性

**ネットワーク材料構築による高強度・高弾性・自己修復性・リサイクル性の実現** 環状分子修飾ポリマー存在下で主鎖モノマーの無溶媒重合を行い、環状分子を主鎖が貫通した可動性架橋を有する分子編み込みによる高分子材料を作製した。得られた材料は長い可動距離に基づく効率的な応力分散による強靱化を実現しました。分子編み込みの設計を応用し、非相溶のPEAとポリスチレン(PS)を可動性架橋で連結することにより、更なる強靱化とヤング率の向上できるという特徴をしめした。PEA相は高い運動性に基づき応力分散性を付与し、PS相はハードメインとして寄与し、PEAとPSが相溶した相が間をつなぐことによって協奏的に複数相が働き、材料の安定化とリサイクル性を両立できた<sup>13-14</sup>。

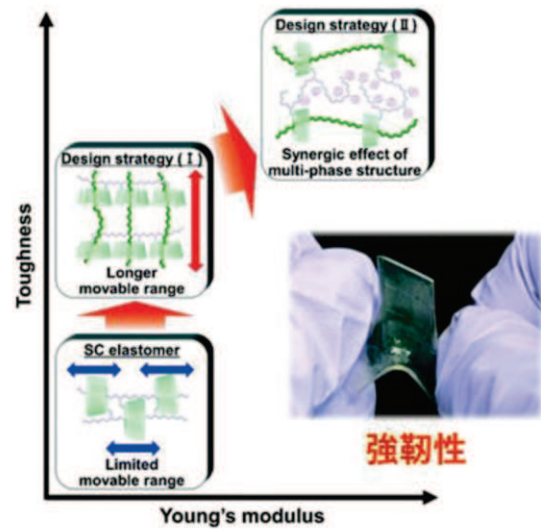


図3. 可動性架橋の分子編み込みによる強靱化とヤング率の向上

**酵素触媒反応をオンデマンド分解と再重合** 使用時の安定性と酵素反応分解性の両立を目指し、可動性架橋ポリウレタン-ポリ $\epsilon$ -カプロラクトン(PU-PCL)材料を作製した。本PU-PCL材料中の可動性架橋は強靱化に寄与するのみならず、高分子鎖間の相互作用を抑制して酵素触媒による分解性反応の促進にも働いた(技術提供:大阪大学 宇山先生)。反応濃度の調整により、分解後のオリゴマーの再重合によるリサイクルも実現した<sup>15</sup>。

**適切な高分子材料設計のための先端計測・分子シミュレーション** 作製した高分子材料はX線トモグラフィ、X線分光、FT-IR、ラマン分光を組み合わせることで高分子材料の変形挙動や分解挙動、微小変化を定量的に捉えることができた。特に分光・散乱測定においては、放射光施設であるSPring-8などにて変形・分解過程での同時計測を実施している。積極的に放射光施設を利用することで安定化と分解過程の理解に努めた。さらに兵庫県立大学 鷲津先生や大阪工業大学 上辻先生のご支援のもと、安定化と分解過程を分子シミュレーションに現象の理解に努めている<sup>16</sup>。

**自己修復材料の社会実装の状況** 上記で紹介した高分子材料は、重合性シクロデキストリン誘導体が基幹化合物になっている。15年以上前においては、研究室でしか合成ができなかったが、現在では、ユ

シロ化学工業社や共栄社化学社により製造されている。我々自身も上記の企業から購入して、新たな学術研究を展開している。重合性シクロデキストリン誘導体が特殊化合物に見えるかもしれないが、企業が製造されていることにより、様々な用途への添加剤として、展開されており、社会実装が進んでいる。

### おわりに

環境低負荷な材料創製を目指して、長寿命化、自己修復、分解性、再重合性などに繋がる高分子材料について紹介した。近年、自己修復性ポリマーについては、様々なアプローチが世界的に展開されており、持続可能な社会の実現のためには、材料の長寿命化の視点で、多くの研究者が取り組んでいる。可逆的な結合は自己修復性材料が有効な手段の一つであるが、完全に破壊された材料の復元は難易度が高い。材料が壊れるのを抑制するという点で、靱性が向上される可動性架橋は有効な材料設計の一つである。一方で、弾性率の高い高分子材料の自己修復機能や強靱性は依然として難易度が高い。CDは自己修復ポリマーの設計において重要な役割を果たす成分であり、その独特な化学構造と物理特性により、ポリマーの自己修復能力を大幅に強化することができるが、単一種では機能向上に限界があり、他の自己修復性材料においても、複数の結合を組み合わせる必要が認識されつつある。

### 参考文献

- Ikura, R.; Park, J.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y. *NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 10.
- Nomimura, S.; Osaki, M.; Park, J.; Ikura, R.; Takashima, Y.; Yamaguchi H.; Harada, A. *Macromolecules* **2019**, *52*, 2659-2668.
- Park, J.; Murayama, S.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002008.
- Ikura, R.; Murayama, S.; Park, J.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Molecular Systems Design & Engineering* **2022**, *7*, 733-745.
- White, S. R.; Viswanathan, S. *et al.*, *Nature*, **2001**, 409, 794-797.
- Chen, X. *Science*, **2002**, 295, 1698-1702.
- Yoshie, N.; Saito, S.; Oya, N. *Polymer*, **2011**, *52*, 6074-6079.
- Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.*, *2*, 511(2011).
- Kakuta, T.; Takashima, Y.; Harada, A. *et al.*, *Adv. Mater.*, *25*, 2849-2853(2013).
- Yoshida, D.; Park, J.; Ikura, R.; Yamashita, N.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 93-96.
- Yoshida, D.; Park, J.; Yamashita, N.; Ikura, R.; Kato, N.; Kamei, M.; Ogura, K.; Igarashi, M.; Nakagawa, H.; Takashima, Y. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 3277-3285.
- Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 2274-2283.
- Kawai, Y.; Park, J.; Ishii, Y.; Urakawa, O.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Washizu, H.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 32.
- Ikura, R.; Kajimoto, K.; Park, J.; Murayama, S.; Fujiwara, Y.; Osaki, M.; Suzuki, T.; Shirakawa, H.; Kitamura, Y.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Obata, S.; Harada, A.; Ikemoto, Y.; Nishina, Y.; Uetsuji, Y.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *ACS Polymers Au* **2023**, *3*, 394-405.
- 高島義徳, 宇山浩, 菅原章秀, 朴峻秀, 以倉峻平, 竹中直巳, 久禮文章, 高橋佑弥「シクロデキストリン骨格を有する重合体」特願 2023-076559.
- Kawai, Y.; Park, J.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Konishi, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Macromolecules* **2023**, *56*, 4503-4512.