

研究紹介 環動高分子材料の実用化

A01 班 伊藤耕三

最近、我々の研究室で発明された環動高分子材料が携帯電話のコーティングとして実用化され、マスコミ等で大きく取り上げられている。本研究の簡単な紹介と実用化の内容について報告する。

超分子化学の中でも特に、幾何学的に拘束された分子から構成されているトポジカル超分子は最近大きな注目を集めている。その典型的な例が、線状高分子が環状分子を貫き、さらに環状分子が抜けないように大きな分子で高分子の両末端を留めたロタキサン構造である。環状オリゴ糖であるシクロデキストリン (CD) は、食品や医薬品などの広い範囲で現在利用されており、内部が疎水性、外部が親水性のナノ化学空間を形成しているため、水中で様々な疎水性低分子を内部に取り込み包接錯体を形成することが知られていた。1990年にHaradaとKamachiは、 α -CDとpolyethylene glycol (PEG)を水溶液中で混合したところ自己組織的に多数の α -CDとPEGが包接錯体を形成することを初めて発見し、これを疑似ポリロタキサンと名付けた。続けてHaradaらは、1992年に疑似ポリロタキサンの両末端を大きな分子で封止したポリロタキサンの合成に成功した。

我々は、2000年ころにポリロタキサン構造を利用して、従来とは全く異なる架橋高分子材料を合成した。具体的には図1のように、高分子量のPEGを用いて α -CDがすかさずに入ったポリロタキサンを合成し、次に異なるポリロタキサン上の α -CDを化学的に架橋することで、8の字状の架橋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 (Slide-Ring Materials) と名付けた。このような架橋点が自由に動く高分子材料は、1999年にde Gennesがsliding gelと名づけて理論的に考察した例があるのみで概念としても新しく、日米中欧で物質に限定されない基本特許が成立済みである。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。

低包接率のポリロタキサンでは、CDは軸分子にそって移動したり軸分子の周りを回転したりできると考えられている。このような性質を特に環動性と呼んでいる。環動高分子材料はCDの環動性により架橋点が自由に動くために、従来の架橋点が固定されたエラストマーやゲルとは大きく異なる特性を示す。た

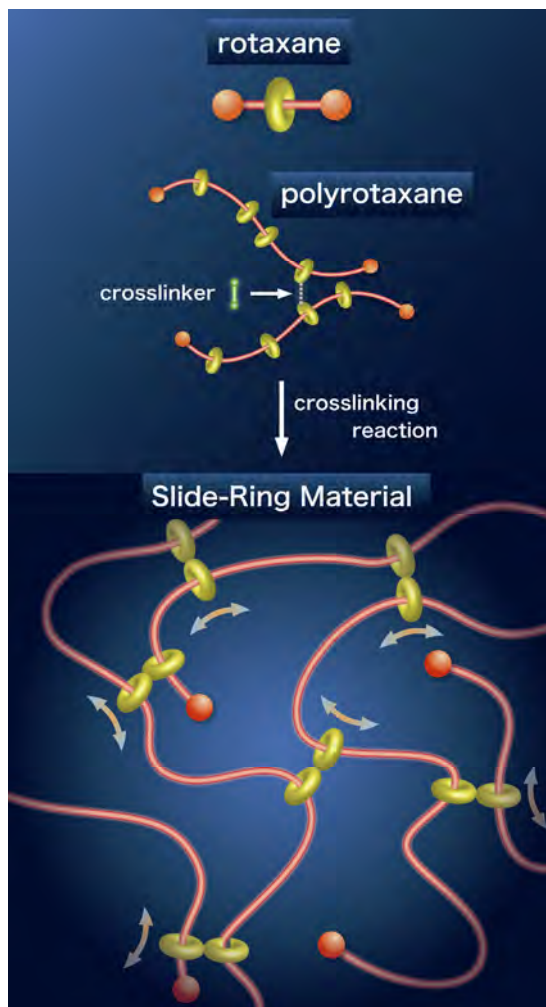


図1 ロタキサン、ポリロタキサン、環動高分子材料の模式図。

たとえば、環動ゲルは乾燥重量に対し最大 24000 倍の膨潤率（純水膨潤時）、元長に対して 24 倍の伸長率を示す。またゲルとして 80~90%の溶媒（水）を含みながらゴムのように伸び縮みする、いわゆるエラストマー様の引張り特性を示す。さらに、伸長膨潤特性や体積相転移についても、従来の化学ゲルとは大きな違いが見られている。

環動ゲルや溶媒を含まない環動エラストマーの力学特性は、従来の架橋点が固定された化学ゲルや架橋高分子材料とは大きく異なる。たとえば、通常の化学ゲルが S 字型の一軸応力伸長特性を示すのに対して、低架橋密度の環動ゲル・エラストマーは J 字型になる。また、中架橋密度の環動ゲル・エラストマーでは、理想弾性体に従う力学特性が報告されている。以上のような環動高分子材料の示す様々な特性は、ポリロタキサンにおける CD の環動性に起因していると考えられている。環動ゲルのような J 字型の応力伸長曲線は、哺乳類の皮膚や筋肉、血管などの生体組織でよく見られる。すなわち皮膚などの場合は、小さな力では柔らかくよく伸びるのに対して、ある程度伸びたところでは突然伸びなくなり大きな抵抗力が発生する。J 字型の力学特性は、破壊エネルギーの蓄積を防ぐなど生体材料として様々な利点があり、皮膚などの場合には亀裂を防いだり、血管の場合には動脈瘤を作りにくくするなど、生体機能の上で重要な役割を果たしている。

架橋点が不均一に分布し、しかも固定されている従来の高分子材料では、外部からの張力が最も短い高分子に集中して順々に切断される応力集中が容易に起こる。これに対して環動高分子材料では、高分子は架橋点を自由に通り抜けることができるため、張力を分散し均一に保つことができる。その結果、環動高分子材料には、様々な分野での応用が期待されている。

特に最近、環動エラストマーが顕著な耐傷特性を示すことが明らかになり、自動車、携帯電話、コンピュータなどへの応用が盛んに進められている。実際に、東京大学、アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社 (ASM) および日産自動車株式会社の 3 者は共同で、環動高分子材料を塗料に組み込んだところ、伸縮性や耐傷特性などについて著しい効果が現れることを発見した。本技術は、日本電気株式会社 (NEC) によって同社製の携帯電話に採用され、2010 年 1 月より株式会社エヌ・ティ・ティ・ドコモから発売された。これは、トポロジカル超分子としては初めての実用化の例と言われている。また、我々は ASM、豊田合成株式会社と共同で、誘電アクチュエータの開発も進めている。従来の S 字型の一軸応力伸長特性を示すエラストマーでは、動作電圧が数 kV 必要になっているのに対して、環動エラストマーは J 字型の特性を示すので、はるかに低電圧で動作することが可能である。ロボットだけでなく、精密機器や福祉部門など様々な分野で利用が期待されている。このように環動性という概念は、高分子材料全般に大きな影響を及ぼす可能性があるかと我々は考えている。

参考文献 1) A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2821 (1990). 2) A. Harada et al., *Nature*, **356**, 325 (1992). 3) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001). 4) P. G. de Gennes, *Physica A*, **271**, 231 (1999). 5) J. Araki and K. Ito, *Soft Matter*, **3**, 1456 (2007). 6) T. Karino, et al., *Macromolecules*, **38**, 6161 (2005). 7) Y. Shinohara, et al., *Macromolecules*, **39**, 7386 (2006). 8) K. Mayumi, et al., *Macromolecules*, **41**, 6480 (2008). 9) K. Ito, *Polym. J.*, **39**, 488 (2007). 10) A. B. Imran, et al., *Chemical Communications*, (41), 5227 (2008). 11) Y. Takeoka, et al., *Macromolecules*, **41**, 1808 (2008). 12) N. Murata, et al., *Macromolecules*, **42**, 8485 (2009).