

超分子ポリマーの固体材料科学と応用

	研究代表者	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・グループディレクター	
		相田 卓三 (あいだ たくぞう)	研究者番号:00167769
	研究課題情報	課題番号: 23H05408	研究期間: 2023年度~2027年度
		キーワード: 固体超分子ポリマー、固体物性、相分離、エントロピー、ダイナミクス	

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

● 研究の全体像

廃プラスチックが深刻な環境破壊を引き起こしており、地球温暖化への警鐘がならされている。しかし人類は安価で便利なプラスチックを簡単には手放さないでいる。この問題解決の鍵を握ると期待されているのが「超分子ポリマー」である。本研究プロジェクトでは、共有結合でできた従来のポリマーでは実現できない魅力的な固体物性を有する「SDGs時代に活躍する真に革新的なポリマー材料」の開拓を目指す。超分子ポリマーはこれまで溶液中での挙動に焦点をあてることにより発展してきており、動的であるが故に力学強度が小さく、構造材料にはならないと考えられてきた。それゆえ、超分子ポリマーの固体物性の理解はほぼ未開拓である。本研究では「超分子ポリマーの固体材料科学」に切り込み、持続可能な未来の実現とその先を目指して、破格の力学強度を有するにも関わらず、条件次第では容易に原料にまで戻せる超分子ポリマーガラスなどの革新的機能材料を創成する。さらに固相における超分子ポリマーの構造-ダイナミクス-物性の相関を明らかにし、従来の高分子科学と新しい超分子ポリマーの科学のMissing Linkを繋ぐ(図1)。

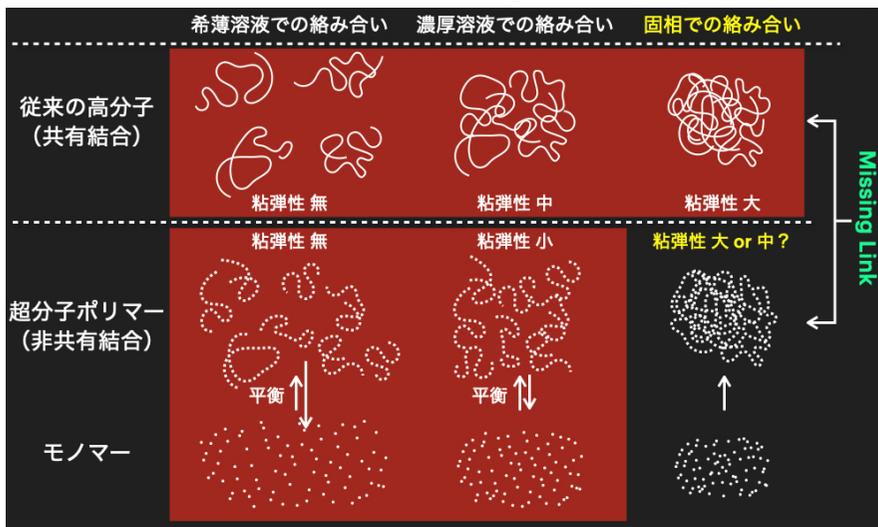


図1 従来の高分子科学と超分子ポリマーのMissing Linkおよび構造-ダイナミクス-物性の相関のイメージ図

● 研究の独自性

研究代表者は「堅牢だが室温で容易に修復するポリマー」の開拓を通じて、特別な水素結合を用いると鎖が短いポリマーが「力学的な堅牢さ」と「室温での自己修復能」という相容れない要素を両立できることに気がついた。従来、室温での自己修復能はゴムのような柔軟な材料でのみ実現可能であると考えられていたが、この先入観は覆された。さらに最近、フタロシアニンからなる水素結合性超分子ポリマーがアクリル樹脂に近い、十分に大きなヤング率を有することにも気がついた。「超分子ポリマーは動的で弱い」という否定的なメッセージは超分子ポリマーの溶液物性から演繹されるものであり、普遍的な物性ではない。仮にモノマーが非共有結合で繋がっていても、その結合生成、結合解離プロセスをうまく制御できれば、破格の力学特性を有する超分子ポリマーを開拓できる。

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

● 研究計画

3つの基盤課題を通じ、固体超分子ポリマーの構造-ダイナミクス-物性の相関を明らかにする。

(1)破格に堅牢なのに容易にリサイクルできる超分子ポリマーガラス(SPG)の創成:

互いに多重の塩橋を形成する複数の有機小分子を混合して超分子共重合させ、エンブラよりも堅牢な超分子ポリマー材料の開拓に挑戦する。特別な二種の有機小分子を水中で混合すると、液液相分離する。これを乾燥させると透明で破格に大きなヤング率を有するSPGが得られる。塩橋を形成するより多くの有機小分子の組み合わせにより、SPGの基本構造と物性の多様化を図り、モノマーの構造と力学特性の相関を調べる。また、SDGs時代にはグリーンな溶媒である水を用いた物性コントロールが重要であるが、生活環境に存在する水分により材料物性が変化することは好ましくないため、耐水性SPGも開拓する。

(2)室温で自己修復するSPGの創成:

研究代表者は「堅牢なのに室温で修復するポリマー材料」を世界に先駆けて発表した(図2)。加熱しなくても自己修復する可能性があるのは鎖の運動性が大きなゴム状物質のみという常識を覆した。ポリエーテルチオ尿素は高密度な水素結合を形成するにも関わらず、それがジグザグとなりポリマーの結晶化を促進しない。本研究では高密度な水素結合を形成しつつ結晶化を誘起しない複数のチオ尿素部位を含有する有機小分子群を開拓し、それらの超分子重合により構造や物性の多様化が容易な高強度・室温自己修復超分子ポリマーを開拓する。加えて、それらを汎用ポリマーに単に混ぜ合わせるだけで、自己修復性を付与できれば、実用的な意義が大変大きい。

(3)精密合成された超分子ブロック共重合体の相分離:

ブロック共重合体はブロック鎖同士の相性や長さによりマイクロ相分離し、車のタイヤなど多相系材料として利用されているが、鎖長が精密に制御された超分子ポリマーの合成は難しいため、超分子ブロック共重合体の相分離挙動は未知である。研究代表者は水素結合性側鎖を導入したモノマーの超分子重合により、世界に先駆けて連鎖成長型超分子リビング重合に成功した。本研究では更に親水性の側鎖、疎水性の側鎖をそれぞれ有する二種のモノマーを順番に超分子重合させ、ブロック鎖の構造や長さの異なる超分子ブロック共重合体を合成し、電子顕微鏡と固体NMRの緩和時間測定を駆使して、それらの固相における相分離挙動や力学特性を調べる(図3)。

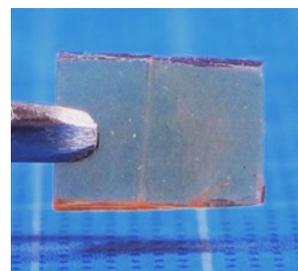


図2 自己修復ポリマーガラスの写真

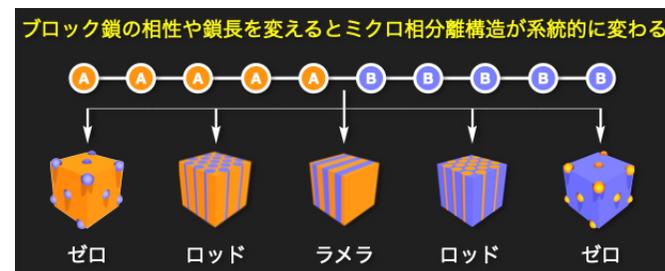


図3 超分子ブロック共重合体とマイクロ相分離構造のイメージ図

● 期待される成果と意義

溶液状態と固体状態では分子間相互作用の様相が大きく異なる。溶液状態では、モノマー間での非共有結合の形成(重合)や解離(解重合)に脱溶媒和や溶媒和が関与し、活性化エネルギーを小さくすることで、超分子ポリマーは動的に振る舞う。しかし、溶媒分子が存在しない固体状態では非共有結合の形成や解離の活性化エネルギーは大きく、超分子ポリマーの動的性質は小さい。つまり、固体状態の超分子ポリマーには従来のポリマーに匹敵する優れた力学強度が発現する。

「超分子ポリマーの固体物性」に焦点を当てる本プロジェクトが踏み出す新しい研究の方向性に触発され、これまで手をこまねてきた多くの有能な研究者がこの分野に参入し、「超分子ポリマーの固体材料科学」が活況を呈することになると期待される。本研究プロジェクトや新規参入の他の研究者の研究により、実用に資する固体材料としての超分子ポリマーの姿が見えてくるはずである。それをもとに社会が全ポリマー素材の25%を再生可能天然素材に、そして25%を超分子ポリマーからなる素材に代えるなら、世界を取り巻く廃プラスチック問題は大きく改善し、人類は持続可能な未来への第一歩を踏み出す。