

超高分子量ポリマーの絡み合いで簡便に創製できる自己修復ゲルを開発

～循環型経済への適応や高耐久フレキシブルデバイス用材料への応用に期待～

2022年10月20日

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国立研究開発法人科学技術振興機構

国立大学法人北海道大学

国立大学法人山口大学

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）、北海道大学大学院生命科学院、および山口大学からなる研究チームは、巨大タンパク質や天然ゴムなどに匹敵する100万を越える分子量を持つ超高分子量ポリマーと不揮発なイオン液体からなる自己修復ゲル材料を、極めて簡便に創製する手法を開発しました。このポリマーはリサイクル性に優れ、循環型経済に資するだけでなく、IoT基盤技術に必須の高耐久性フレキシブルデバイス用イオン伝導材料への応用が期待されます。

2. 自発的に損傷部分を修復することで耐久性を向上させる自己修復高分子材料は、循環型経済の観点から大きな注目を集めています。近年、例えば水素結合の様に可逆に結合・解離を繰り返す特殊な官能基を高分子ネットワークに導入するといった化学的なアプローチによる研究が盛んに進められていましたが、そのような自己修復材料ではしばしば精密な合成手法や複雑な製造プロセスを要求される場合があります。一方で、高分子鎖の絡み合いといった高分子材料が普遍的に持つ特徴を利用した物理的アプローチによる汎用性のより高い自己修復高分子に関する研究は殆ど行われていませんでした。

3. 今回研究チームは、イオン液体中では重合反応が効率良く進む特性を利用することで、非常に分子量が高い高分子の絡み合いから形成される「超高分子量ゲル」を簡便に創製する手法を見出しました。化学架橋剤を用いた従来のゲルと比較して、この超高分子量ゲルは優れた力学特性を示し、熱成型によるリサイクルも可能となります。さらに超高分子量ゲルは室温で高い自己修復機能を示しました。

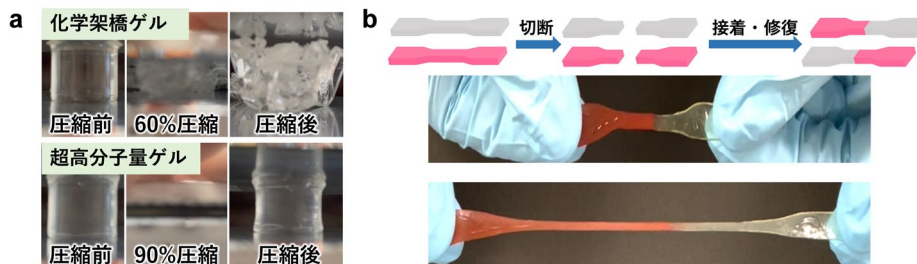


図. (a)化学架橋ゲルと超高分子量ゲルの圧縮試験。(b)超高分子量ゲルの自己修復試験の模式図・写真。

4. リサイクル性および自己修復性を持つゲル材料を簡便かつ汎用的な方法で創製できる本研究成果は、循環型経済の観点から重要であると考えられます。また不揮発・不燃性なイオン液体を溶媒とする高分子ゲルは、フレキシブルエレクトロニクスに用いる安全なイオン伝導材料として有望視されます。

5. 本研究は主に国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ「力学機能のナノエンジニアリング」における研究課題「超高分子量ポリマーに基づく新奇機能開拓（JPMJPR2196）」（研究者：玉手亮多）の研究の一環として行われました。また研究の一部では日本学術振興会 科学研究費助成事業（20K15349、21H05604、21H02006、20H02804、20K21229）、および松籟科学技術振興財団の研究助成事業の支援を受けました。

6. 本研究成果は、Science Advances 誌の2022年10月19日発行号（Vol. 8）にて掲載されました。

研究の背景

循環型経済の実現に向けて、飛躍的な材料寿命の向上を達成する新しい材料の研究開発が求められています。一方でスマート社会の到来により、フレキシブル・ウェアラブル機器などの新しいデバイスが生まれ、より信頼性・安全性の高い力学特性を持つ高分子材料への期待が高まっています。これらの観点から、自発的に損傷を修復できる機能を持つ「自己修復高分子材料」は大きな注目を集めてきました。自己修復機能の発現に用いられる戦略は、主に化学的アプローチと物理的アプローチに大別されます。化学的アプローチの研究初期においては、カプセルまたは血管状構造に、モノマーや開始剤などの修復剤を内包する試みが進められていましたが、近年では超分子化学や動的共有結合化学の発展により、例えば水素結合の様に可逆に結合・解離を繰り返す特殊な官能基を利用した自己修復高分子材料の研究が国内外で活発に行われています。しかしながら、可逆結合を用いた自己修復材料においては、精緻に設計された特殊官能基を高分子ネットワークに導入するために、複雑な合成手法や製造プロセスが必要となる場合が多いという問題があります。一方で、高分子材料が普遍的に持つ特徴（高分子鎖の絡み合いや弾性力）を利用した、より汎用性の高い物理的アプローチによる自己修復高分子に関する研究はこれまであまり行われて来ませんでした。高分子の弾性を利用した形状回復はコーティング材料などで実用化されていますが、大きな損傷に対する修復性はありません。また高分子ネットワークにぶら下がったひげのような高分子鎖（ダンダリング鎖）の絡み合いを利用したハイドロゲル⁽¹⁾に関する報告では、自己修復性発現のために力学強度を犠牲にするというトレードオフが存在しました。

研究内容と成果

今回研究チームは、物理的アプローチを用いた全く新しい自己修復高分子材料として、分子量が100万を超える超高分子量ポリマーと不揮発なイオン液体⁽²⁾からなるゲル材料「超高分子量ゲル」を創製しました。材料開発のポイントは、イオン液体中ではラジカル重合⁽³⁾が効率よく進行し、超高分子量ポリマーを非常に簡単に合成できることを発見した点です。通常の揮発性有機溶媒（トルエン）中のポリメタクリル酸メチル（PMMA）の重合では、重合開始剤を減少させると分子量の増加とともにモノマー転化率⁽⁴⁾の減少が起こり、到達する分子量は10万程度にとどまります。一方、イオン液体中では重合開始剤を極めて低濃度にしてもモノマー転化率がほぼ100%を維持し、超高分子量（分子量>100万）に達することを見出しました。その結果、通常の高分子ゲルのように化学架橋剤⁽⁵⁾を加えることなく、ラジカル重合開始剤を極低濃度にするだけで、イオン液体中で重合された超高分子量ポリマーの物理的な絡み合いによって透明で自立したゲルが得られました（図1）。モノマー転化率が非常に高いこの製法は、重合で得られた超高分子量ゲルを精製せずに使用できるという利点も併せ持ちます。

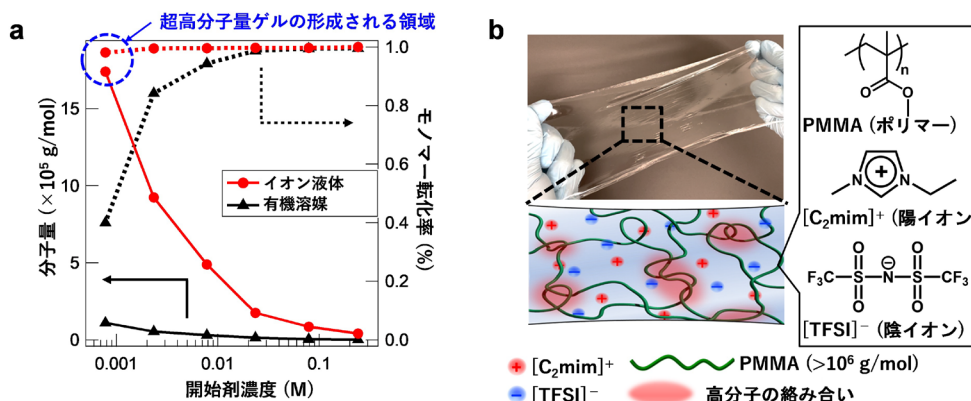


図1. (a)ラジカル重合の重合開始剤濃度と得られたポリマーの分子量・モノマー転化率の関係。(b)超高分子量ゲルの写真および模式図。

超高分子量ゲルは、高分子ネットワーク内に化学架橋点が存在しないにもかかわらず、生成した超高分子量ポリマー同士の絡み合いによって、絡まった紐がほどけないような状態となります（これを物理架橋点と呼びます）。その結果、ゲルは高い自己支持性を持ち、高温でも長時間形状を維持します。また圧縮試験・一軸伸張試験の結果から、従来の化学架橋されたゲルと比較して高い力学特性を示しました。さらに、

超高分子量ゲルには化学架橋剤を使用せず、イオン液体（不揮発性溶媒）で膨潤したゲルであることから、高温・高圧による再成型が可能（=リサイクル性）といった優れた特性を持ちます。リサイクル後の超高分子量ゲルはリサイクル前とほぼ同じ力学強度を保っていることも分かりました（図2）。

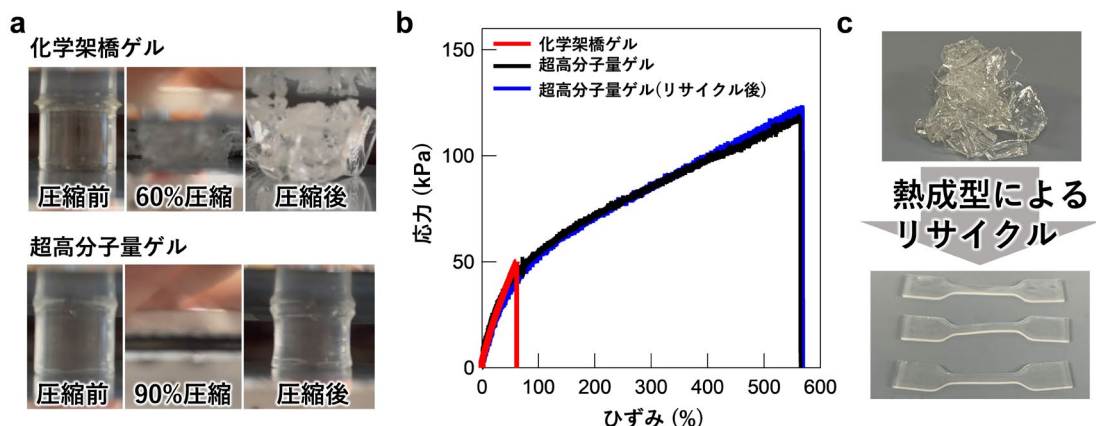


図2. (a)化学架橋ゲルと超高分子量ゲルの圧縮試験写真。(b)化学架橋ゲルと初期およびリサイクル後の超高分子量ゲルの引張応力-ひずみ曲線。(c)熱成型による超高分子量ゲルのリサイクル写真。

さらにこの超高分子量ゲルのユニークな点として、高分子同士の絡み合いがほどけるのに要する時間が非常に長いことが予想されるにもかかわらず、室温での迅速な自己修復性を示しました。ダンベル状に成型した超高分子量ゲルの中心部分をカッターで切断し、切断面同士を接着させて一定の修復時間を置いてから一軸引張試験を行った結果、修復時間の増加とともに応力-ひずみ曲線が回復し、修復6時間後の超高分子量ゲルは切断前のゲルとほぼ同等の応力-ひずみ曲線となりました（図3）。本研究成果は超高分子量ポリマーの絡み合いを用いた自己修復高分子材料に関する初めての報告です。

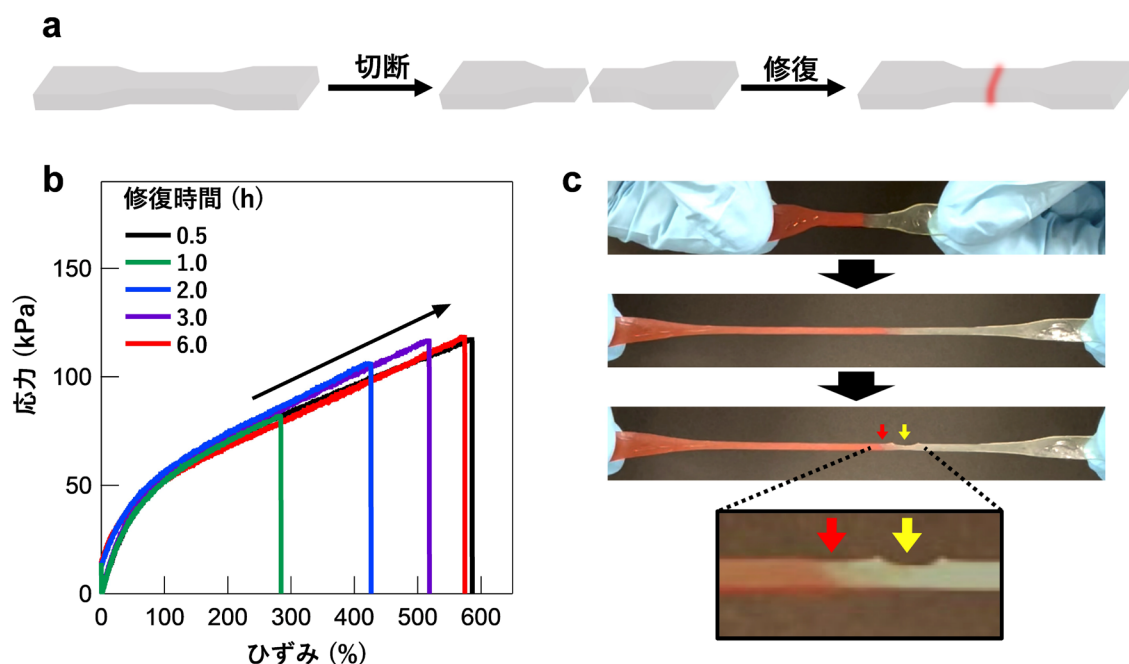


図3. (a)自己修復試験の模式図。(b)修復時間の異なる超高分子量ゲルの応力-ひずみ曲線。(c)修復6時間後の超高分子量ゲルの伸長写真。視認性を良くするために、着色を加えた試験片と着色していない試験片を切断し、片方ずつの切断面を接着させている。写真から接着面(赤矢印)ではない点で破断が始まっております(黄色矢印)、切断面の自己修復が十分進んでいることが分かる。

本研究では、超高分子量ゲルが示す自己修復のメカニズムに関しても実験・シミュレーション両面から

検討を行いました。その結果、切断直後の切断面近傍に存在する、絡み合いのほどけた高分子鎖が迅速な自己修復に寄与することが示唆されました。さらにイオン液体と高分子鎖の化学構造も自己修復効率に影響を及ぼし、ミクロスケールの相互作用が自己修復性能に影響を与えていることを明らかにしました。現在、さらに詳細なメカニズムの解明を進めており、今後は超高分子量ゲルの更なる高機能化、およびイオン液体以外を用いた高分子材料設計の拡張を進めていきたいと考えています。

今後の展開

熱成型による材料のリサイクル性に加え、自己修復機能に立脚した高耐久性を高分子ゲルに付与した本材料は、近年重要視される循環型経済の観点から重要であると考えられます。またイオン液体（不揮発・不燃性）を溶媒とする高分子ゲル（イオンゲル）は、デジタル社会における基盤技術となるフレキシブルデバイスに用いる安全性の高いイオン伝導材料として有望視されます。このためリサイクル性・自己修復性などの優れた力学特性を持つイオンゲルは、高耐久性を要求されるフレキシブルデバイス材料への応用が大きく期待されます。

さらに、本研究で用いた手法は、高分子材料に普遍的に存在する絡み合いに立脚していることから、材料依存性が低く非常に汎用性が高い戦略といえます。このため、イオン液体以外の溶媒を用いた様々な高分子系（ゲル・エラストマーなど）においても、本成果の超高分子量ゲルと同様の力学特性を発現する可能性があります。その仮説を実証できれば、安全性・信頼性が高く、かつ幅広い分野で応用が可能な高分子基盤技術になりうると考えています。

本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構の上山祐史学術振興会特別研究員（北海道大学大学院生命科学院博士3年）、玉手亮多独立研究者、廣井卓思 ICYS 研究員、佐光貞樹主幹研究員、上木岳士主任研究員（北海道大学大学院生命科学院客員准教授）と、山口大学の藤井健太教授からなる研究チームによって実施されました。

掲載論文

題目：Highly stretchable and self-healable polymer gels from physical entanglements of ultrahigh molecular weight polymers

著者：Yuji Kamiyama, Ryota Tamate, Takashi Hiroi, Sadaki Samitsu, Kenta Fujii, Takeshi Ueki

雑誌：Science Advances

掲載日時：2022年10月19日

DOI: 10.1126/sciadv.add0226

用語解説

(1) ゲル

ゲルは高分子の三次元的なネットワークが溶媒で膨潤した高分子材料を指します。溶媒の種類によりゲルを分類することが可能で、ゼリー・コンタクトレンズのような水を溶媒とするゲルはハイドロゲル、有機溶媒を溶媒とするゲルはオルガノゲル、イオン液体を溶媒とするゲルはイオンゲルと呼ばれています。今回開発した超高分子量ゲルはイオンゲルにあたります。

(2) イオン液体

陽イオンと陰イオンから構成される塩であるにもかかわらず、常温で液体となる物質群の総称です。一般的な塩である食塩（NaCl）などは室温で秩序だった結晶状態（固体）ですが、イオン液体は常温でも液体でありイオンが乱雑に動き回ることが可能です。

(3) ラジカル重合

高分子の重合手法の一種で、中性のラジカル（対になっていない電子を持つ化学種）が成長種となり重合反応が進む重合法です。重合開始剤は熱や光などの刺激により、反応を開始するラジカルを供給する役目を果たします。

(4) モノマー転化率

高分子を構成する単位であるモノマー（単量体）のうち、初期に存在したモノマーの総量に対して重合反応によってポリマー（高分子）に組み込まれた割合を示します。100%であれば全てのモノマーが反応してポリマーとなったことを意味します。

(5) 化学架橋剤

ラジカル重合性を示す部位を2個以上持ったモノマーを指します。複数の重合性部位が反応してポリマーに組み込まれることで、三次元的なネットワーク構造を形成することが可能になります。従来の高分子ゲルは化学架橋剤によって形成されたネットワークが溶媒で膨潤することで得られ、化学架橋ゲルと呼ばれます。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点

独立研究者 玉手 亮多（たまた りょうた）

E-mail: TAMATE.Ryota@nims.go.jp

TEL: 029-860-4528

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/tamate_ryota

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人北海道大学 社会共創部広報課

〒060-0808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目

TEL: 011-706-2610

E-mail: jp-press@general.hokudai.ac.jp

国立大学法人山口大学 総務企画部広報室

〒753-8511 山口県山口市吉田 1677-1

TEL: 083-933-5319, FAX: 083-933-5013

E-mail: sh011@yamaguchi-u.ac.jp

国立研究開発法人科学技術振興機構

総務部広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho@jst.go.jp

（JST の事業に関すること）

国立研究開発法人科学技術振興機構

戦略研究推進部グリーンイノベーショングループ

嶋林 ゆう子（しまばやし ゆうこ）

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

TEL : 03-3512-3526, FAX : 03-3222-2066

E-mail : presto@jst.go.jp