熱力学的安定性と速度論的運動性の切り分けによる 高分子材料の強靭性・分解性・自己修復性の両立設計確立

以 倉 崚 平*

Combining the Toughness, Self-healing, and Degradability of Polymeric Materials by Separating Thermodynamic Stability and Kinetic Mobility

Ryohei IKURA*

To overcome the trade-off of two desirable properties, this project investigated the three approaches for the separation between "thermodynamic stability" and "kinetic mobility" of the polymeric materials. In the first approach, toughness and enzymatic degradability are successfully balanced by movable cross-link's bond stability and mobility. In the second approach, enzymatic stability and degradability are switched by photo-irradiation or changing solvents. In third approach, the excess amounts of guest units in host-guest elastomer show high toughness and self-healing properties by effective exchanging of host-guest complexes.

1. 緒言:「熱力学的な安定性」と「速度論的な運動性」の分割による機能設計

高分子材料の「強靱化による長寿命化」「自己修復による長寿命化」「使用後の 分解・回収」が望まれている。共有結合による架橋の導入もしくは、非共有結合 による高分子鎖同士の相互作用の増加による材料強度向上が行われてきた。特に 非共有結合は可逆的な形成・解離が可能であるため、結合再形成に基づく材料の 傷口の修復が可能である。しかし、架橋の導入もしくは相互作用の増加は、高分 子鎖の運動性ひいては自己修復性・分解性の低下を招きやすいため両立が困難で ある。本研究では、上記のトレードオフの根源である『強靭性を支配する熱力学 的な結合の安定性』と『分解性を支配する速度論的な高分子鎖の運動性』の負の 相関[1]の解消を目的に設定した(**図1**)。熱力学特性と速度論的特性について、 空間的・時間的・量的な分割による機能両立を試みた。



2. 熱力学と速度論の空間的な切り分けによる強靭性・酵素触媒分解性の両立[2]

環状のシクロデキストリン (CD) が主鎖を貫通した可動性架 橋は、共有結合と同等の結合強度を持ち、主鎖状を滑ることで 運動性の向上が可能である。アセチル化γCD (TAcγCD) 由来 の可動性架橋を有するポリ (ε-カプロラクトン)-ポリウレタン (PCL-γCD-PU) を作製したところ、応力分散性による強靭性を 示した (図2)。更にNovozym[®] 435 (*Candida antarctica*由来リ パーゼ固定化触媒)を酵素として用いた酵素触媒分解反応にお いて、TAcγCD含量が増加に伴い分解効率が向上した。TAcγCD の嵩高さがポリマーネットワークに自由体積を導入することが 分解性向上に寄与した。反応条件の検討結果、20 wt%の酵素が 分解に適しており、50 wt%の酵素はPCL-γCD-PUの分子量を増 加による更なる強靭化に有効であった。複雑な化学構造を持つ PCL-γCD-PUを分別することなく、同じ酵素を用いて反応濃度 と温度を切り替えることで、クローズドループリサイクルを実 現した。



図2 可動性架橋 PCL-PUの化学構造、応力-ひずみ曲線、酵素 触媒分解反応時の数平均分子量(M_n)の時間変化.

2025年2月27日 受理 *豊田理研スカラー

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻

3. 熱力学と速度論の時間的な切り分けによる結晶量と酵素触媒分解性の制御[3]

光照射により cis-trans 異性化をするアゾベンゼン (Azo) および包接錯体の解離・再形成を用いた結晶量の光刺激による制御を行い、「使用時の安定性」と「分解・回収時の運動性」の光駆動スイッチングによる制御を試みた。アゾベンゼ

ン(Azo)と TAcγCD の 1:2 包接錯体を可動性架橋に持つ分解性高分 子 PCL-PU 主鎖に光応答性可動性架橋を作製することにより、酵 素触媒による分解速度を制御することに成功した。現在、研究成 果の詳細を論文化予定である。

もう一つのアプローチとして、異なる溶媒中での酵素触媒分 解性の違いによる分解性と安定性の制御を実現した。環状ポリ フェニレンスルフィド (c[n]PS)を複合した PCL-PU 材料を作製 した。図3に示す c[7]PS の存在下で PCL-PU を重合することで、 複合体 PCL-PU/c[7]PS が得られた。c[7]PS の複合によりタフネ スが2倍向上した。水系での酵素触媒分解では、c[7]PS の π - π スタッキング相互作用と可動性架橋による PCL-PU/c[7]PS の安 定化が観測された。一方、トルエン系での酵素触媒分解では、 c[7]PS の分散と架橋(π - π スタッキング相互作用)の切断による 迅速な分解が観測された。溶媒の種類により分解性と安定性の スイッチングに成功した。







4. 熱力学と速度論の量的な切り分けによる強靭性と自己修復性の両立[4]

CD とゲスト部位の包接錯体で主鎖間をつないだ可逆性架橋材料においてゲスト部位のみ増加させる。架橋点数の過多 による運動性低下を避けつつ、多点ゲストによる結合の組み換え・再形成を促進し、強靭性・自己修復性の両立を実現し た。βCD 修飾 PDMS (PDMS-CD)の存在下、アクリル酸エチル (EA)とAd モノマー (AdAAm)の溶液重合を行った。 溶媒を除去して有機-無機複合エラストマーPDMS-CD/P(EA-Ad)(x)を得た (x は Ad と βCD のモル比) (図4)。分子接着 特性と有機-無機複合エラストマー中のゲストユニットの含有量との関係を調べるため、再接着試験を行った。接着後と 切断前の応力-歪み曲線の面積比から自己修復率を算出した。いずれのサンプルも、室温よりも 70℃の方が高い修復率を

示した。Ad ユニットを含まない PDMS-CD/PEA も再接着性を示した。PDMS-CD/P(EA-Ad)(1)は PDMS-CD/PEA よりも自己修復 率が低い。PDMS-CD/P(EA-Ad)(2)と PDMS-CD/P(EA-Ad)(5)は高い修復率を示した。過剰な Ad ユニットが自己修復性の向上に 寄与した。PDMS と PEA の混合性を調べるために、X線小角散乱(SAXS)測定を行った。すべての試料の小角 X線散乱プロファイルは、PDMS 相と PEA 相の相関に対応する散乱ベクトル $q=0.4 \text{ nm}^{-1}$ で有意なピークを示した。ピークトップの q 値からド メイン間距離 ($d = 2\pi/q$)を計算したところ、d 値と修復率は負 の相関を示した。PDMS-CD/P(EA-Ad)(5)は混合性が向上し、最 も高い自己修復率を示した。



図4 有機-無機複合エラストマー PDMS-CD/P(EA-Ad)(x) の化学構造と再接着時の自己修復率.

5. 結言:本研究のまとめと今後の展望

本研究では、熱力学特性と速度論的特性を3つのアプローチで分割することにより、通常トレードオフになりやすい機能の両立に成功した。本材料設計は特定の高分子に限定されない汎用的なトレードオフ解消・機能両立設計に適用できる。 高分子の結合の安定性は耐熱性・耐疲労性等に、運動性の向上は材料中の物質拡散・耐衝撃性・刺激応答屈曲性等に関連 するように、更なる機能両立も期待できる。

REFERENCES

- 1) H. Chen, et al., ChemPlusChem, 87 (2022) e202200279.
- 2) J. Liu, R. Ikura, A. Sugawara, H. Uyama, Y. Takashima, et al., Chem, 11 (2025) 102327.
- 3) Y. Ding, R. Ikura, A. Sugawara, H. Uyama, S. Nara, Y. Takashima, et al., ACS Macro Letters, 13 (2024) 1265-1271.
- 4) N. Yamashita, R. Ikura, Y. Takashima, et al., Polymer Chemistry, 15 (2024) 4196-4203.