

博士論文

Functional Polymer Materials Based on Self-Assembly
through Bent Hydrogen Bonding

(屈曲型水素結合を利用した機能性マテリアル)

柳沢 佑

【1】 緒言

共有結合は静的な結合であるのに対して、非共有結合は周囲の環境や刺激に応答して可逆的に切断／再結合できる。超分子ポリマーは繰り返し単位構造が非共有結合的に連結された構造を持つため、モノマーとポリマーの性質を容易に変化させることができ、通常の高分子にはない優れたプロセス性・リサイクル性・自己修復性・刺激応答性を示す。Lehn らによる超分子ポリマーの報告以来、水素結合は最も盛んに用いられてきた非共有結合性相互作用である^[1]。これまでにアミド、ウレアなど単純なものから、ウレイドピリミドン(UPy)をはじめとした様々な結合モチーフが開拓されてきた^[2]。最近、結晶工学や単分子膜の研究領域において、硫黄を含む水素結合性ユニット、チオ尿素が特異な集合様式や動的性質を持つことが見出され注目を集めている^{[3],[4]}。しかしながら、チオ尿素を用いたバルク材料の研究例は一部の誘電材料に限られる^[5]。本研究では、チオ尿素基を多数有するポリマーの2つの得意な性質を見出した。1) チオ尿素とトリエチレングリコールを繰り返し構造に持つ TUEG₃ は従来の室温で自己修復する材料と比較して30倍以上も高いヤング率 1.4 GPa を示すのに、加熱することなく自己修復できる。2) チオ尿素基を有するモノマー TU^{ac} をバルク重合することで得られる樹脂は水中接着性を示す。従来の水中接着材料は例外なく生物模倣のアプローチに基づく。これに対して本研究では従来には全く知られていなかった分子構造を用いて、最高レベルの水中接着強度 (1.5 MPa) と前例のない高速な硬化時間 (30 秒) を達成した。

【2】 自己修復性高分子ガラス

持続可能な社会の実現に向けて、材料を長寿命化する自己修復材料への関心が高まっている。2008年に Leibler らは自己修復性ゴムを報告しており、これ以降ゴムやゲルのように柔らかい自己修復性材料が多数報告されてきた^[6]。しかしながら高分子鎖の運動性に乏しい固い材料の自己修復は一般に困難であり、高い機械的特性と優れた自己修復性の両立は当該研究分野の大きな課題であった。本研究では固いのに (ヤング率 ~1.4GPa)、切断面を押し付けると自己修復するはじめてのガラス状高分子を見出した。TUEG₃ はチオ尿素とトリエチレングリコールを繰り返し構造に持つ直鎖状高分子である。この分子構造により高密度で会合性ユニットが存在するにもかかわらず結晶化することなくガラス状態を与える。室温下で TUEG₃ の分子運動は拘束されているが、力学刺激を与えることで高分子鎖は過冷却状態を脱して運動を開始できる。このような、機械的性質と自己修復性の両立はチオ尿素基とオリゴエーテル鎖の組み合わせにより可能となっている。以下、詳細について述べる。

TUEG₃ の熱的性質を示差走査熱量測定 (-20-200 °C, 1 - 10 °C /min) により評価した。いずれの昇温速度においても結晶化に対応するピークは示さず 30°C 付近にガラス転移を示すカーブのみを示した。同様に X 線回折測定においても結晶化を示すピークは見られず、 $2\theta = 23^\circ$ を頂点とするブロードなピークのみが観察された。TUEG₃ を用いて短冊状の試験片を作成し、これをガラス転移点以上に加熱した状態でカッターナイフを用いて二片に切断した。21 °C まで冷却してから切断面を直ちに接触させて 30 秒間押し付けたところ二片は一体化した。しかし切断から 6 時間後に断面を接触させた場合には自己修

復しなかった。自己修復性を以下の方法で評価した；ダンベル型試験片を2片に切断し、5 mm 重ねあわせてクランプで固定・圧縮し（接触面積 10 mm²）、室温で6時間静置した。圧縮後のサンプルを用いて引張試験を行い破壊時の試験力で自己修復率を評価した。圧縮処理の前後の応力ひずみ曲線はほとんど同様のカーブを示した。自己修復率は98%であった。このとき、圧縮後のサンプルは凝集破壊を起こしており、接触界面は完全に接着したままであった。

参照高分子として種々の TUEG₃ 誘導体を合成・同定した。示差走査熱量測定を行ったところ、異なる長さのオリゴエーテルスペーサーを持つ TUEG₂, TUEG₄ は TUEG₃ 同様に結晶化を示さず、それぞれ 60 °C, 5 °C 付近にガラス転移のみを示した。チオ尿素がアルキル鎖で連結された TUC₈ はガラス転移点 39 °C の非晶性高分子であり、さらに長いアルキル鎖を持つ TUC₁₂ は結晶化のピークを示した。興味深いことに、チオ尿素を単純な尿素に置換した類縁体の UEG₃ も結晶性を示した。これらの参照高分子の室温における自己修復性を確認したが、いずれのポリマーも室温においては自己修復性を示さなかった。ポリチオ尿素中では2種類の異なる水素結合様式のチオ尿素が混在することが確認された。TUEG₃ の IR スペクトル中には 3300 cm⁻¹ 及び 3060 cm⁻¹ 付近にブロードなピークを示しており、前者は *trans/trans*, *trans/cis* のコンフォメーションで水素結合した NH 伸縮振動、後者は *trans/cis* のコンフォメーションで水素結合した NH 変角振動(倍音)に帰属される。他のチオ尿素ポリマーもほとんど同様のピークを示す。一方、UEG₃ の IR スペクトル中には 3060 cm⁻¹ 付近のピークは存在せず、3300 cm⁻¹ のみにピークを示した。尿素は一般に *trans/trans* のコンフォメーションで直鎖状に集合化することが知られており、UEG₃ もこれに当てはまる。非晶性であることは、自己修復性を持つ前提条件となる。UEG₃ は結晶性であり TUEG₃ は非晶性であることから、チオ尿素の屈曲した水素結合が結晶化を妨げていると考えられる。

参照高分子のうち非晶性高分子である TUEG₂, TUC₈ に着目しそれぞれのガラス転移点付近での自己修復性を TUEG₃ と同様の方法で確認した。TUEG₂ は室温では自己修復しないが、51 °C (0.98 T_g) では自己修復した。一方、TUC₈ はガラス転移点以上の温度 (50 °C, 1.04 T_g) でも自己修復性を示さなかった。この自己修復性の違いについて検討するため、TUEG₂, TUEG₃, TUC₈ それぞれのガラス転移点付近での静的負荷に対する力学挙動を検討した。様々な応力下 (0.1–10 MPa) でクリープ試験を行い、応力と変形速度をプロットしたところ、応力がある閾値を超えると TUEG₂ と TUEG₃ の変形速度は非線型に増大した。一方 TUC₈ はこのような非線型応答を示さなかった。応力緩和試験において、TUEG₂ と TUEG₃ はそれぞれ 10 秒、30 秒以内に 50% の応力緩和を示した。一方、TUC₈ は 50% の緩和に 2 分以上の時間を要した。

自己修復性を示す TUEG₂ と TUEG₃ は非線形応答性、高速の応力緩和を示す。一方で、自己修復しない TUC₈ は非線型応答を示さず、応力緩和も遅い。これはそれぞれのヤング率には違いがないが高分子ネットワーク中の水素結合交換頻度が大きく異なる可能性を示唆している。そこでジメチルチオ尿素とそれぞれのポリマーのスペーサー構造の Flory-Huggins の相互作用パラメーター (χ) を見積もった。

TUEG₂とTUEG₃の χ 値(8.7, 12)はTUC₈(25)よりも明確に低い。 χ 値は混合エンタルピーを反映した値なので、エーテル構造の方が炭化水素構造よりもチオ尿素に対して高い親和性を持つことを示唆する。実際、動的粘弾性測定によって流動の活性化エネルギー(E_a)を見積もったところ、TUC₈は最も高い値、203 kJ/molを示した。流動の活性化エネルギーはセグメント間の“摩擦”に相当するエネルギー障壁を示しており、それぞれの E_a は χ 値における考察とよく一致する。以上の結果から著者は、TUEG₂とTUEG₃の硬いが加熱することなく自己修復するという特異な性質は、チオ尿素とオリゴエーテルという特別な分子構造によって発現する非線型応答性に起因すると結論した。

【3】 水中接着材料

ムール貝などの水棲生物は水中接着性タンパク質を分泌する。一方、合成高分子からなる接着剤のほとんどは乾いた環境でしか使用できない。もし濡れた表面を強固に接着する技術が開発できれば、乾燥不要の船舶コーティング・修復、あるいは乾燥不要の医用(歯科用)接着材料が可能となるなど実社会に大きなインパクトをもたらす可能性がある。従来の学術研究における水中接着性材料には、ほとんど例外なくL-3,4-dihydroxyphenylalanine(DOPA)を模倣した分子構造が用いられてきた^[7](DOPAは水棲生物が分泌する接着性タンパク質に多く含まれる単位構造)。しかしながら接着に要する時間が長いうえに、接着強度は最大でも1 MPa程度であり、実用に耐える性能(~10 MPa)は未だ達成されていない。またDOPAのカテコール基は容易に酸化されて接着性が損なわれることも問題となりうる。そのため、DOPA以外の新たな分子構造の探索は水中接着性材料開発における重要な課題といえる。

著者はTUEG₃を合成・精製する過程で、このポリマーが濡れた表面に対しても接着性を持つことを偶然に見出した。しかしながら【2】で示した通りTUEG₃は室温でガラス状の固体であり、接着剤としては不適である。そこで、チオ尿素基と重合性官能基を有するモノマーTU^{ac}を設計合成し、これを水中接着剤として使用可能化検討することとした。また参照分子として尿素基を持つ重合性モノマーU^{ac}を得た。TU^{ac}は、室温のPBSバッファー(pH 7.4)に24時間浸潤させても、溶解・拡散せずにガラスチューブの壁面に留まっていた。次に、TU^{ac}の濡れた表面に対する接着性を確認する実験を行った。はじめにガラスプレートをピラニア溶液処理した後、室温でpH 7.4のPBSバッファーに浸潤させた。ガラス表面に対してTU^{ac}オイル2-3 mgを乗せて、30分間待った後に接触角の測定を行った。TU^{ac}は水中に浸したガラス表面に対して濡れ性を示した。これとは対照的にU^{ac}は白色固体として得られ、水溶性を示した。

TU^{ac}は水中での凝集力(水に不溶)と水和されたガラス表面に対する親和性(高い濡れ性)を持つことから著者は水中接着剤として使用可能であると考え、これを用いたバルク重合について検討した。TU^{ac}に対して5 mol%の光重合開始剤2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenoneを添加し、これに対してXeランプ光源を用いて365nmの紫外光を30秒間照射した。紫外光照射前後のATR-IRスペクトルを確認したところ、アクリレート基のカルボニル振動に帰属される1410cm⁻¹付近のピーク強度は光照射

後おおよそ 90%減衰しており、重合が期待通り進行したことが確認された。次にガラスプレートを被着材として用いて接着力試験を行った。ピラニア溶液処理したガラスプレートに対して 2-3 mg の TU^{ac} を塗布し、もう一枚のガラスプレートを接触面積 10 mm² となるように重ねた。接着部分に対して、365 nm の紫外光を 30 秒間照射して試験片を得たのち、サンプルを 24 時間静置し接着力を評価した。大気中で調整した試験片を用いて乾燥状態の接着力を評価したところ、TU^{ac} は 12 MPa、瞬間接着剤並の接着強度を示した。PBS バッファー中で調整した TU^{ac} 試験片を用いて測定した水中接着力は 1.5 MPa であった。一方、室温で白色固体の U^{ac} については 80 °C に加熱溶解させて試験片を作製した。U^{ac} は水溶性であるため水中接着剤として不適であるが、比較のため乾燥状態で調整した U^{ac} 試験片を PBS バッファー中に浸潤させて水中接着性の評価を試みた。しかしながら浸潤から 2-3 時間以内にポリマーフィルムはガラス表面から剥離して試験片が得られなかった。TU^{ac} の水中接着力は現在報告されている水中接着材料の中で最高の接着強度である。さらに接着に要する時間はわずか 30 秒であり、PBS バッファー中に 72 時間浸潤させたままにしても、膨潤や剥離は確認されなかった。

【4】 結言

水素結合性ユニットとしてチオ尿素を有するポリマーTUEG₃を合成し、固いのに迅速に自己修復する特異な性質を持つことを見出した。またチオ尿素基は濡れた表面を接着する材料開発において有用なモチーフであることを示し、TU^{ac}を用いて既報の材料で最強かつ高速の水中接着強度を達成した。従来超分子ポリマーやそれを用いた材料研究においてはアミドや尿素、UPy ユニットなどの水素結合モチーフが広く用いられてきた。本研究で見出した自己修復性や水中接着性は、チオ尿素基の代わりにより一般的な水素結合性官能基である尿素を用いた場合には観察されない。著者が明らかにした知見は今後の超分子ポリマー材料研究の新たな可能性を開くものである。

【5】 参考論文

- [1]. Fouquey, C.; Lehn, J. M.; Levelut, A. M. *Adv. Mater.* **1990**, *2* (5), 254–257.
- [2]. Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601–1604.
- [3]. Custelcean, R. *Chem. Commun.* **2008**, No. 3, 295–307.
- [4]. Stefaniu, C.; Zaffalon, P.-L.; Carmine, A.; Verolet, Q.; Fernandez, S.; Wesolowski, T. A.; Brezesinski, G.; Zumbuehl, A. *Langmuir* **2015**, *31* (4), 1296–1302.
- [5]. Wu, S.; Li, W.; Lin, M.; Burlingame, Q.; Chen, Q.; Payzant, A.; Xiao, K.; Zhang, Q. M. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (12), 1734–1738.
- [6]. Diesendruck, C. E.; Sottos, N. R.; Moore, J. S.; White, S. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (36), 10428–10447.
- [7]. Lee, H.; Lee, B. P.; Messersmith, P. B. *Nature* **2007**, *448* (7151), 338–341.

【6】 発表論文

Y. Yanagisawa, K. Okuro, T. Aida, to be published