



本研究成果は論文掲載先である「Chem」から、以下の通り報道解禁設定があります。

TV・ラジオ・WEB …11月11日(金)午前2時(日本時間)  
新聞 …11月11日(金)朝刊(日本時間)

平成 28 年 11 月 10 日

分野:自然科学系

キーワード:自己修復材料、ゲル、コーティング材料、医療用材料

## 凹み傷も切り傷も自己修復できるコーティング材料を開発

— 車のコーティングから止血シートまで幅広い分野で製品化に繋がる可能性 —

### 【研究成果のポイント】

- ◇これまでにない、新しい設計原理の自己修復材料を開発
- ◇従来の自己修復材料と比べ、硬い材料でもより速く効率の良い自己修復が可能
- ◇今後、コーティングなどの化成品から医療用材料まで、幅広い分野への応用に期待

### ❖ 概要

内閣府 総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の伊藤耕三プログラム・マネージャーの研究開発プログラムの一環として、大阪大学大学院理学研究科 基礎理学プロジェクト研究センター原田明特任教授(常勤)らの研究グループは、これまでにない新しい設計原理の自己修復材料を開発しました。

従来の自己修復材料は、凹んでも元に戻るという材料自体の特性を利用したものや切れても繋がる結合を用いたものが主流でした。一方、「硬いものは傷つくと修復しにくい」という課題は解決されておらず、これを解決する新しい設計原理での自己修復材料の開発が望まれていました。

本研究グループは、ポリロタキサン※<sup>1</sup>という特殊な構造の高分子をベースとし、その間に切れても繋がる可逆的な結合を導入した設計の自己修復材料を開発しました(図 1)。この材料は、溶媒を含んだ状態では、切断・再接触させても 10 分以内に修復率が元の 80%以上まで回復し、また溶媒を含まないフィルムの状態では、表面につけた傷が 30 分以内にほぼ 100%まで回復するという極めて速く効率の高い自己修復性を示すことを明らかにしました。

本材料は、自己修復材料の設計指針に新たな一石を投じるものであり、コーティングなどの化成品から医療用材料に至るまで、幅広い分野への応用が期待されます。

本研究成果は、Cell Press 発行の総合化学誌「Chem」(日本時間 11 月 11 日(金)午前 2 時)に掲載されます。

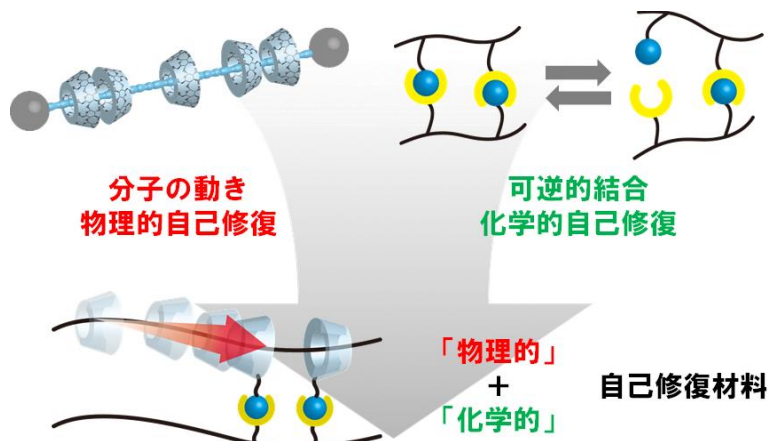


図 1 材料設計の概念図

ポリロタキサンのひも状分子に沿った輪分子の動きを利用した「物理的的自己修復(凹み傷が元に戻る)」の概念と、分子レベルで切れても繋がる可逆的な結合を利用した「化学的的自己修復」の概念、それらを組み合わせた自己修復材料(本研究)の概念図。

## Press Release

### ❖ 研究の背景

原田特任教授(常勤)らの研究グループでは、分子同士の認識を介した新たな高分子材料の開発に向けて「分子の動き」と「可逆的な結合」に着目し、優れた力学的性質と自己修復機能などの革新的な機能を備えた材料の創出に取り組んでいます。

近年の産業界では、損傷を受けても傷を自発的に修復する材料(自己修復材料)に対する注目が集まっています。これまでに、材料の損傷を修復するための機構として様々な手法が考案されてきました。初期の自己修復材料として、修復剤の封入されたマイクロカプセルが損傷に応じて崩壊し修復剤を放出する材料が開発されましたが、繰り返しの使用が難しいという欠点がありました。また、ポリロタキサンを材料に組み込むことで、ごく浅い凹み傷が時間経過と共に戻る材料が開発されました。近年では、分子レベルで切れても繋がる可逆的な結合を組み込んだ自己修復材料が多く開発され、イオン結合<sup>※2</sup>や動的共有結合<sup>※3</sup>、水素結合<sup>※4</sup>、配位結合<sup>※5</sup>、ホスト-ゲスト相互作用<sup>※6</sup>などを介して修復する材料が多く開発されてきました。

しかし、従来の自己修復材料では、自己修復の速さや効率には材料の硬さとトレードオフの関係にあり、材料としての硬さを担保したまま、自己修復性能を向上させるような新しい材料設計が求められていました。

### ❖ 研究の内容

今回原田特任教授(常勤)らのグループでは、**ポリロタキサンを可逆的な結合で繋いだ材料設計により、これまでのトレードオフから抜け出し、硬い材料でも速く効率の良い自己修復が可能になることを示しました。**

今回の材料の原料の一つであるポリロタキサンは、ひも状の高分子が多数の輪分子を貫通した構造をしており、輪分子はひも上を自由に動くことができます。切れても繋がる可逆的な結合でポリロタキサンの輪分子同士を繋ぐことにより、溶媒を含んだゲル<sup>※7</sup>が得られました。このゲルは、切断後に再接触させることで再び接着し、自己修復性を有することが分かりました(図2上)。その強度は、10分以内の修復時間で80%以上まで回復しました。これは、これまでの自己修復ゲルを大きく上回る値です。さらに、このゲルを乾燥させ溶媒を除いたフィルム状態での自己修復性能を評価しました(図2下)。すると、フィルムの表面に付けた傷が30分以内にほぼ100%回復することが示されました。ポリロタキサンの輪分子がひも上を自由に運動できる性質と、可逆的な結合の性質との相乗効果により、どちらか一方の性質だけを利用してきた従来の自己修復材料と比べて、同程度の硬さであるにも関わらず格段に速く効率の良い自己修復が実現できることが明らかになりました(図3)。

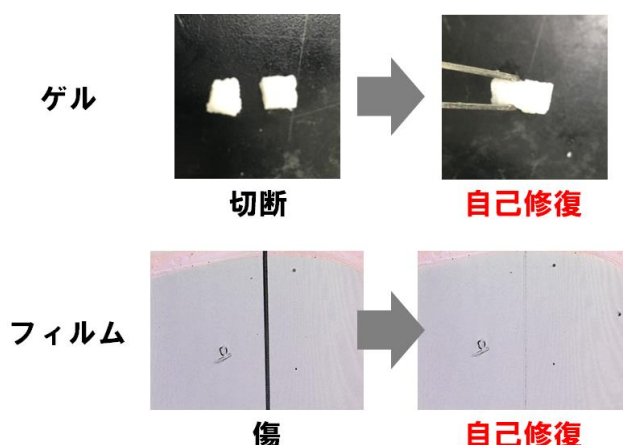


図2 開発した材料の自己修復性

ゲル状態の材料を二つに切断し、切断面を再接触させると数秒後には他方を持ち上げられるほどまで自己修復する。溶媒を除いたフィルム状の材料では、表面にカッターナイフで付けた傷がほとんど見えなくなるまで修復する。

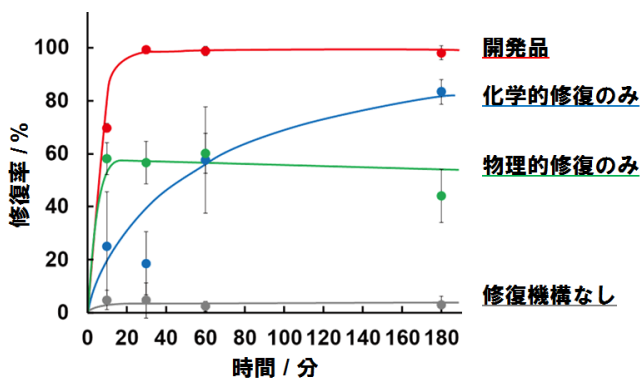


図3 自己修復性の比較

フィルム状態の材料について、修復機構を持たないもの、物理的自己修復機構のみを持つもの、化学的自己修復機構のみを持つもの、および今回の開発品について、カッターナイフで付けた傷の修復率を修復時間に対してプロットしたグラフ。これらの材料は同程度の硬さであるにも関わらず、今回の開発品は最も短い時間(30分以内)でほぼ完璧(~100%)に修復することが分かる。

## Press Release

### ❖ 本研究成果が社会に与える影響（本研究成果の意義）

今回の材料の設計指針は、様々な可逆的結合に適用可能であり、設計の自由度が大きいため、広範な応用の可能性が考えられます。自己修復コーティング材料のような化成品から止血シートのような医療用材料まで、幅広い分野で製品化に向けた検討を進めていく予定です。

### ❖ 特記事項

本研究成果は、2016年11月11日(金)午前2時(日本時間)にCell Press発行の総合化学誌「Chem」に掲載されます。

論文タイトル: “Self-healing materials formed by cross-linked polyrotaxanes with reversible bonds”

(可逆的結合により架橋されたポリロタキサンからなる自己修復材料)

著者: Masaki Nakahata, Shoko Mori, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada

(中畑雅樹、森祥子、高島義徳、山口浩靖、原田明)

DOI: 10.1016/j.chempr.2016.09.013

本研究は、内閣府 総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の伊藤耕三プログラム・マネージャーの研究開発プログラム「超薄膜化・強靱化『しなやかなタフポリマー』の実現」の一環として行われました。また日本学術振興会 科学研究費補助金の支援を受けました。

#### <伊藤耕三 プログラム・マネージャーのコメント>



本研究チームでは、横断的共通課題である「分子結合制御の新技术開発プロジェクト」において、様々なホスト分子とゲスト分子の組み合わせによる分子間相互作用を利用した自己修復材料の開発に取り組んでいます。今回の成果は、動きの自由度の大きなポリロタキサンの環状分子同士を可逆的な結合で繋ぐという新しい材料設計により、材料の硬さと自己修復速度・効率の間のトレードオフから抜け出すことに成功した画期的なものと言えます。今後、本プログラムにとっての重要な基礎技術になると共に、各種化成品や医療用材料等、幅広い応用展開に繋がることを期待しています。

### ❖ 用語説明

#### ※1 ポリロタキサン

リング状の分子をひも状の分子が貫通した、数珠やネックレスのような構造を持ったポリマー。

#### ※2 イオン結合

正電荷を持ったイオンと負電荷を持ったイオンとの間にはたらく引力的な相互作用。

#### ※3 動的共有結合

通常の共有結合は一旦切れると再び結合することが難しいが、適当な条件下で結合した状態と解離した状態とを可逆的に繰り返すことができる共有結合があり、これを動的共有結合という。

#### ※4 水素結合

DNAの塩基対に見られるような、水素原子を介した結合。比較的弱い相互作用に分類される。



※5 配位結合

ここでは金属イオンと、金属イオンと相互作用する配位子と呼ばれる様々な有機分子との間に形成される、電子のやり取りを介した結合のことをいう。

※6 ホスト-ゲスト相互作用

比較的大きな分子(ホスト)が、比較的小さな分子(ゲスト)を上述のような相互作用やそれらの組み合わせを介して取り込み、複合体を形成する場合に、とくにホスト-ゲスト相互作用と称する。

※7 ゲル

分子どうしがネットワークを形成し、そのネットワークが溶媒を含んで流動性を失い、系全体が固化した状態。水を含んだ状態のゲルをヒドロゲルという。

❖ 本件に関する問い合わせ先

大阪大学 大学院理学研究科 特任教授(常勤) 原田 明(ハラダ アキラ)

TEL: 06-6850-5445 FAX: 06-6850-5445

E-mail: harada@chem.sci.osaka-u.ac.jp

大阪大学 大学院理学研究科 講師 高島 義徳(タカシマ ヨシノリ)

Tel: 06-6850-5447 Fax: 06-6850-5447

E-mail: takasima@chem.sci.osaka-u.ac.jp

<ImPACT の事業に関すること>

内閣府 革新的研究開発推進プログラム担当室

〒100-8914 東京都千代田区永田町 1-6-1

Tel: 03-6257-1339

<ImPACT プログラム内容および PM に関すること>

科学技術振興機構 革新的研究開発推進室

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel: 03-6380-9012 Fax: 03-6380-8263

E-mail: impact@jst.go.jp

<報道担当>

大阪大学 大学院理学研究科庶務係

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

Tel: 06-6850-5280 Fax: 06-6850-5288

E-mail: ri-syomu@office.osaka-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

〒102-0081 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