

光刺激を与えるたびにナマコのように繰り返しドロドロになる高分子をはじめて合成 —次世代光加工・光接着技術に向けた新素材—

1. 発表者：本多 智（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 助教）
豊田太郎（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 准教授）

2. 発表のポイント

- ◆光刺激に応答して流動・非流動状態を制御可能な高分子物質を開発しました。
- ◆高分子形状を繰り返し組換えることで溶媒成分を使用することなく材料の流動・非流動状態を制御することに成功しました。
- ◆光をあてた部分のみを思い通りに再造形・変形させられる素材への応用が期待されます。

3. 発表概要

東京大学大学院総合文化研究科の本多智助教らは、溶媒成分を使用することなく、温度変化によらずに、光刺激のみによって流動・非流動状態を切り換えられる高分子材料の開発に成功しました。

光刺激によって流動・非流動状態を制御可能な物質は、次世代の光造形技術や光接着技術を担う物質として期待されています。従来の物質は、光応答性低分子物質の融解・結晶化を利用するものや、ゲルのように溶媒を必要とするものがほとんどでした。ごく最近、側鎖に光応答性部位を持つ高分子に光刺激を与えるとガラス転移温度（注1）が変化し、それに伴って流動・非流動状態を制御できることが報告されました。このように高分子には側鎖を設計することで材料を機能化出来る利点があります。ところが、この物質は流動・非流動状態の制御のために側鎖を利用してしまっているため、側鎖の改変による更なる機能化が困難でした。

本研究グループは、高分子形状を繰り返し組換えるという新たな戦略によって、これらの問題を克服することに成功しました。本研究のコンセプトによれば、高分子側鎖を改変することで親水性、撥水・発油性などの様々な機能を持たせることも可能となります。また将来的には、光刺激によって好きな時に好きな部分のみを繰り返し変形できる新素材への応用が期待できます。

本研究は、英国 *Nature Communications* 誌（英国夏時間9月11日）に掲載されます。

4. 発表内容

① 研究の背景・先行研究における問題点

熱刺激による物質の流動化・非流動化は、温度変化に伴う水と氷の間の変化のように私たちの身の周りによく見られる現象です。しかし、熱以外の刺激によって流動化・非流動化を繰り返す物質は限られています。近年、光刺激によって流動化・非流動化する低分子物質が発見されたことをきっかけにこの現象には注目が集まっており、次世代の光接着技術や光成形加工技術として期待されています。こうした物質の多くは、光刺激によって融解・結晶化を繰り返す光応答性の低分子物質でした。しかしながら低分子物質には、高分子物質のように側鎖（注2）を自由に設計することで様々な機能を持たせることが出来ません。また、粘弾性（注3）を思い通りに操ることも困難です。それに対して、ゾルゲル転移（注4）にみられるように、物質の流動・非流動状態の制御は、溶媒との混合によりゾルやゲルを作製することでも達成されま

すが、ゲルを構成する溶媒成分は蒸発して徐々に性質を変化させてしまう問題がありました。ごく最近、光に応答して折れ曲がる構造を側鎖に持つ高分子物質が報告されました。この物質は光に応答してガラス転移温度が室温を境に上下で変化し、溶媒成分を使用することなく流動・非流動状態を制御できます。ところが、この物質は流動・非流動状態を制御するための機能を高分子の側鎖によって達成しているため、側鎖を改変することで更なる機能性を施す余地がなくなっていました。

② 研究内容

本研究では、自然界で独特な生体機能を発現しているナマコに着想を得ました。ナマコの中には海水から取り出されて力学的刺激を受けると流動し、また海水に入れると非流動状態となり最終的には元の形にまで戻るものがあります。最近、その流動・非流動メカニズムは、コラーゲン繊維の架橋・解架橋(注5)によるものと説明され注目を集めました。研究グループは、ナマコの流動・非流動メカニズムを人工の物質でも模倣できると考えました。

具体的には、ポリジメチルシロキサン(注6)をもとに網目状高分子を創り出し、側鎖ではなく、分子鎖中に切断・再形成可能な原子団を導入することで網目状と星型との間で高分子形状を自在に切り換えられるようにしました(図1)。網目状ポリジメチルシロキサンに流動性はありませんが、高分子形状を星型に切り換えることで溶媒を使用しなくても流動性を示すと考えた点がポイントです(図2上)。実際に、流動性のない網目状ポリジメチルシロキサンに光を照射すると、分子鎖の切断に伴い照射した部分のみが流動することを突き止め、高分子形状を無溶媒下で組換えることによって流動・非流動状態を制御することに世界で始めて成功しました(図2下)。

このコンセプトは、原理上、網目状高分子の元になる星型高分子が流動性をもつ限りにおいて適用されうることに加え、高分子の側鎖を改変することで親水性、撥水・発油性などの様々な機能を持たせることも可能となります。

③ 社会的意義・今後の予定

この研究成果によって、溶媒を用いることなく光刺激で高分子材料を望みどおりに変形させるための方法論が確立しました。熱刺激には材料全体に均一に与えて全体を変形できる良さがある一方、光刺激には選択した領域のみにピンポイントで照射できる利点があります。本方法論は、材料単独で液体状態となるため溶媒を必要としない点で、溶媒の蒸発によって性能の劣化を招くゲルの問題点を克服しています。また、溶媒を必要としないことは持続可能な社会の実現に向けた環境配慮型材料の設計指針としても有意義です。これらは、次世代の光造形技術や光接着技術の一翼を担う成果です。今後、わたしたちが手にとって扱える材料とするためには、例えば、硬いゴムから水あめのような状態に至るまで、より大きな粘弾性の変化を生み出せるよう材料を設計・改良する必要があります。近く将来的には、UVペンライトによって思い通りに特定の部分のみを再造形・変形できる3Dプリンター用素材や、光に応答して着脱する接着剤用途など、さまざまな展開が期待されます。

5. 発表雑誌

雑誌名：Nature Communications (英国夏時間 2017年9月11日10時オンライン掲載)

論文タイトル：Photo-triggered solvent-free metamorphosis of polymeric materials

著者：Satoshi Honda, Taro Toyota

DOI番号：10.1038/s41467-017-00679-1

6. 問い合わせ先

東京大学 大学院総合文化研究科広域科学専攻
助教 本多 智 (ほんだ さとし)
〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1
Email : c-honda@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp
Tel : 03-5465-7634

東京大学 大学院総合文化研究科広域科学専攻
准教授 豊田 太郎 (とよた たろう)
〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1
Email : cttoyota@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp
Tel : 03-5465-7634

7. 用語解説

(注1) ガラス転移温度

高分子物質がゴム状態とガラス状態との間で変化する温度。例えばチューインガムに使用されているポリ酢酸ビニルのガラス転移温度は 30 °C 程度であるため、室温 (25 °C 程度) ではガラス状態だが、口に含むと体温 (37 °C 程度) によって温められゴム状態となる。

(注2) 側鎖

高分子は、直鎖状に長く伸びた骨格をなす主鎖と、主鎖から出ている枝とみなせるような側鎖とからなる。側鎖に任意の官能基を導入することで、高分子に官能基由来のさまざまな性質を持たせることができる。

(注3) 粘弾性

多くの物質は、固体のような弾性体としての性質を持つと同時に液体のような粘性体としての性質を持つ粘弾性体である。このような物質が示す弾性的挙動と粘性的挙動をあわせて粘弾性とよぶ。

(注4) ゼルゲル転移

コロイドなどの微粒子が溶液中に分散したゾル状態と流動性を失ったゲル状態との間で変化する相転移現象。

(注5) 架橋

高分子鎖が末端以外の任意の位置で互いに化学的に連結することを架橋という。逆に、架橋によって生じた高分子鎖間の化学的な連結がなくなることを解架橋という。

(注6) ポリジメチルシロキサン

主鎖がシロキサン結合 (Si-O-Si) からなる高分子で、耐熱安定性および化学的安定性に優れる。直鎖状ポリジメチルシロキサンはグリースやシリコンオイルに用いられているように液状だが、架橋体はシリコン樹脂としても知られているように固体である。

8. 添付資料

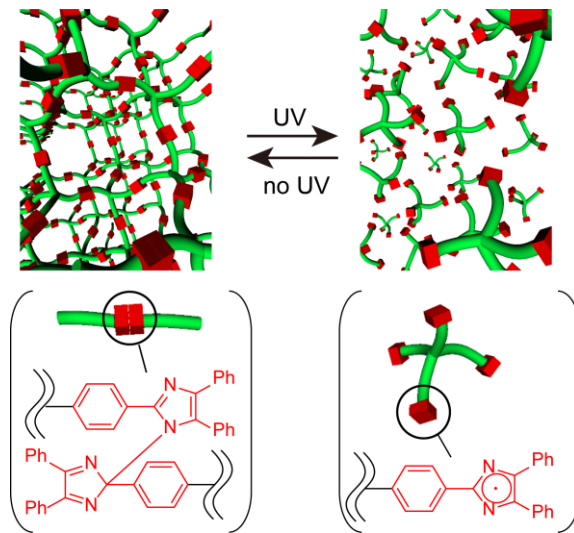


図1：網目状・星型高分子間での高分子形状の切り換えを表す概念図。網目状高分子の分子鎖中に光刺激によって切断・再形成可能な原子団を導入し、光があたると液状の星型高分子が生成するような仕掛けを施した。

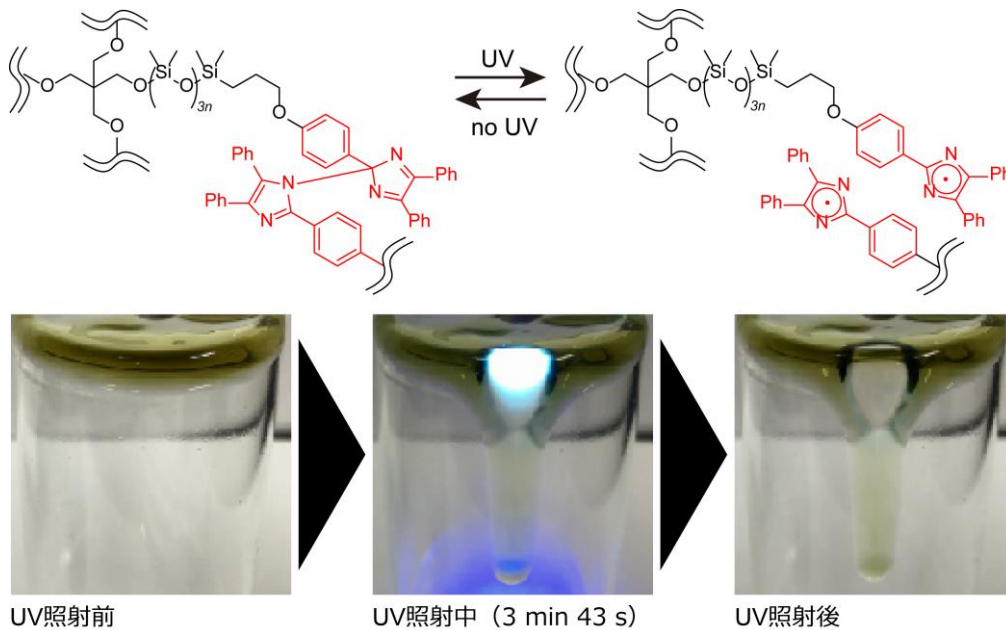


図2：（上）切断・再形成可能な原子団が導入された網目状ポリジメチルシロキサンを UV 照射下におくことで星型ポリジメチルシロキサンを生成する反応とその逆反応。（下）網目状ポリジメチルシロキサンの入れられたサンプルボトルを倒立させて UV を照射した実験の写真。青色に見える UV 照射領域のみが流動性を示し流れ落ちる様子がわかる。