

最先端・次世代研究開発支援プログラム  
事後評価書

研究課題名	動的共有結合化学的アプローチによる完全自己修復性高分子材料の創製
研究機関・部局・職名	東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
氏名	大塚 英幸

## 【研究目的】

現代社会が直面している環境問題に対して、大量生産→大量消費→大量廃棄という「非循環型社会」からの脱却を目指した思想転換が、先進諸国を中心に急速に進みつつある。循環型社会を指向した「環境にやさしい材料」の開発もさまざまな視点から行われてきた。とりわけ今世紀に入ってから、修復可能な高分子材料を目指した研究が盛んに行われている。材料に入った亀裂や傷を材料自身が復元する特性は「自己修復性」と呼ばれる。身の回りにあるプラスチックに代表されるさまざまな高分子材料に自己修復性を付与できれば、長寿命化により地球温暖化の緩和やエネルギー消費の低減化に大きく貢献できる。自己修復性高分子材料を実現するためのアプローチとして、マイクロカプセルを利用する方法、弾性表面による復元を利用する方法、可逆的な結合や相互作用を利用する方法など、いくつかの手法が報告されてきた。

一方で研究代表者は、本プログラム開始時点までに、熱・触媒・光などの外部刺激により組み換え可能な「動的共有結合」を利用してさまざまな高分子構造変換システムを実現してきた。いくつかの外部刺激を使い、動的共有結合の組み換え反応に基づく高分子の分子量変換、異種高分子の複合化、高分子の構造変換（架橋高分子、櫛形高分子、星形高分子、環状高分子）などを達成してきた。

さらに、研究代表者は室温かつ酸素存在下でもラジカル機構により結合組み換えを起こす新規な動的共有結合ユニット（ジアリールビベンゾフラノン[DABBF]骨格）を見出した。DABBF骨格は予備的な実験の結果、外部刺激がない条件でも自発的かつ速やかに結合の組み換えが進行することが明らかとなった。この発見を契機に、研究代表者は一切の外部刺激を必要とせずに自己修復する「完全自己修復性」高分子材料の開発に関する本研究計画を着想した。

本研究では、これまでに研究代表者が精力的に研究を展開してきた可逆的な共有結合を取り扱うノウハウを最大限に活用して、DABBF骨格を基盤とする共有結合系の完全自己修復性高分子材料の構築を実現することを目的とした。具体的には、研究期間内にさまざまな官能基や溶媒、酸素に対して高い許容性を有し、外部刺激がない条件で結合の組み換えを起こす分子骨格を架橋高分子へ導入し、高分子の構造変化および自己修復能力の検討を系統的に行うことを目指した。得られる高分子材料の自己修復機能の確認は、バルク材料系の切断面の修復性と薄膜系表面損傷に対する修復性の2つの条件で行い、解析と評価を多角的に行うことで、分子構造と機能の相関を明らか

にし、分子論的な解明により動作原理を確立し、完全自己修復性高分子材料の設計指針を提案することを目的とした（図1）。

**研究目的：外部刺激を必要としない真の自己修復性（完全自己修復性）を有する高分子材料の創製**

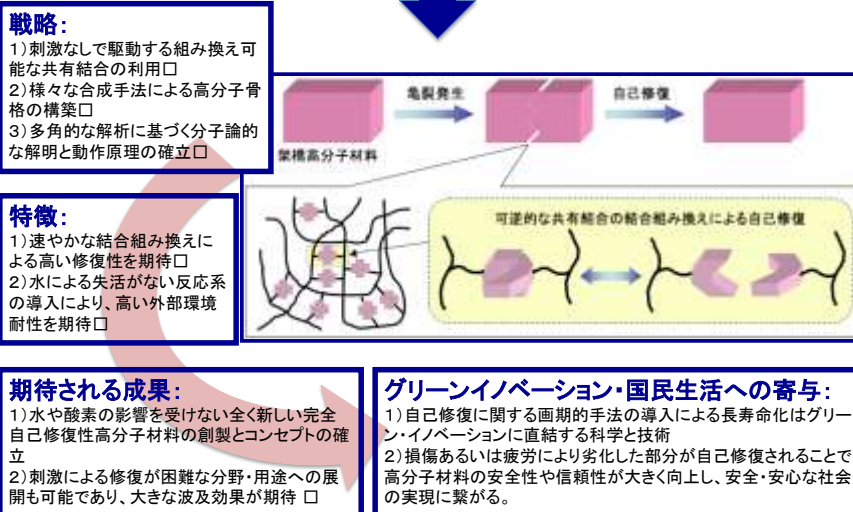


図1 本プロジェクトの研究概要

【総合評価】	
	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】
<p>① 総合所見</p> <p>自己修復機能による高分子材料の長寿命化は、さまざまなプラスチック製品の補修機会を低減し、廃棄物の削減に直結することから、環境負荷やエネルギー消費の低減化のための必要不可欠な科学技術と位置づけられ、低炭素化社会実現の一翼を担うと期待されている。また、自己修復性材料を国民生活に近い別の視点から見ると、損傷あるいは疲労により劣化した部分が自己修復されることで、高分子材料の安全性や信頼性が大きく向上され、安全・安心な社会の実現につながる。</p> <p>本研究で設計合成された、完全自己修復材料を構成するための鍵となる分子・DABBF骨格の基礎的な反応性を解析するために、定量性のあるモデル実験を行い、DABBFが機能する可能性を確認、次いで電子スピン共鳴(ESR)測定装置で、DABBF由来のラジカル種の評価を行い、炭素ラジカルの存在を検出し、計画どおりのメカニズムで結合の組み換え反応が進行していることが示された。</p> <p>モノマーとして利用可能なくつかのDABBF誘導体を合成し、その中で水酸基を2個有するDABBFジオール誘導体の逐次重合法により直鎖状高分子の合成を行っ</p>

た。この骨格を有する架橋高分子(DABBF-XL)から得られた化学ゲルに高い修復率を認めた。すなわち、切断から再接合まで 120 時間程度経過しても、切断表面は高い自己修復性を維持していた。また、DABBF 骨格以外の分子鎖運動性を制御することで、無溶媒条件での自己修復性が確認された。この最適化を進め、自己修復性高分子の開発に成功した。これは、特筆すべき研究成果として挙げられ、この分野のブレークスルーと呼べる成果である。

熱や光などの外部刺激を全く必要とせず、しかも水やさまざまな官能基に対して許容性を有し、ラジカル機構でありながら酸素への耐性も有している共有結合系の完全自己修復性高分子材料の開発に成功した。このような自己修復性材料はこれまでに存在せず、世界初の研究成果となった。さらに、その動作原理を分子レベルで化学的に解明し、完全自己修復性材料の設計指針を提案した。今後は、企業との共同研究をさらに発展させながら、具体的な応用展開の可能性を探索し、高強度を有し、かつ自己修復性をあわせもつような次世代高分子材料の設計へ展開を計画している。

DABBF 骨格およびそれを組み込んだ高分子において、DABBF 骨格の中心炭素-炭素共有結合が、力学的な刺激により解離することも見出した。実際に、DABBF 骨格を有するさまざまな高分子に関して、力学的な刺激でラジカル由来の着色が観測され、「メカノクロミック高分子材料」としての機能を示した。動的な共有結合によるメカノクロミズムであるために、一旦着色したサンプルは数時間程度で平衡状態に戻り、元の色と形状に修復する。今後、大きな研究テーマに発展する可能性がある。

自己修復性材料の開発は、2000 年以降、多くの研究グループによって様々なアプローチが報告され、関連分野は急激な展開と広がりを見せている。DABBF 骨格を有する架橋高分子は、従来にない新しいコンセプトに基づく自己修復性材料であり、この研究分野の発展に大きく寄与するであろう。自己修復性材料の創製は、刺激による修復が困難とされる材料分野(医療・宇宙)への展開と波及効果が期待できることから、社会的にも経済的にも大きく貢献が見込まれる。

現在日本国内で製造される高分子材料の多くが最終的には破棄されている。リサイクルに主眼が置かれているが、高分子材料の自己修復性に関する研究は材料としての用途が大きい金属材料やセラミックス材料と比較すると遅れているのが現状である。熱や光などの外部刺激を必要としない「完全自己修復性」を有する高分子材料が共有結合系で広く展開できれば、画期的なグリーン・イノベーションに直結する科学と技術の確立が期待できる。

4 ステージよりなる研究推進計画に従い適切に研究が進められた。マネジメントは全体を通じて適切であった。助成金も有効に利活用された。指摘事項への対応も適切であった。

インパクトファクターの高い雑誌へ論文を発表し、その引用回数も高い。会議発表は、期待どおりの大きな成果があがっている。図書の出版、一般雑誌、新聞や一般的な公開シンポジウムでの研究成果の積極的な公表も行われ、研究成果の発信は適切であった。知的財産権獲得にも積極的に対応した。これらの業績は、研究代表者の受賞に繋がっている。

国民との科学技術対話が適切に実施された。中・高校生に対する公開イベントに積

極的に参加し、わかりやすい講義や成果発表を行った。

## ② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(  全て達成された ・  一部達成された ・  達成されなかった )

DABBF 骨格の基礎的な反応性を解析するために、定量性のあるモデル実験を行い、完全自己修復材料を構成するための鍵となる分子として DABBF が機能する可能性を確認、次いで電子スピン共鳴(ESR)測定装置で、DABBF 由来のラジカル種の評価を行い、炭素ラジカルの存在を検出することに成功し、計画どおりのメカニズムで結合の組み換え反応が進行していることが示された。

モノマーとして利用可能ないくつかの DABBF 誘導体を合成し、その中で水酸基を 2 個有する DABBF ジオール誘導体を用いて、逐次重合法により直鎖状高分子の合成を行った。

得られた直鎖状高分子は、外部刺激がない条件でも濃度変化などにより分子量が自発的に変化する特性を有し、モノマーユニットである DABBF 誘導体を添加すると分子量が減少する傾向を示した。

DABBF 骨格を有する架橋高分子(DABBF-XL)を設計・合成し、得られた化学ゲルに高い修復率を認めた。

DABBF 骨格の組み換えに基づく、構造変換挙動および自己修復挙動を評価した。切断から再接合まで 120 時間程度経過しても、切断表面は高い自己修復性が維持していた。また、DABBF 骨格以外の分子鎖運動性を制御することで、無溶媒条件での自己修復性が確認された。溶媒を含まない架橋高分子系の自己修復性高分子に関しては、最適化を進めて、自己修復性高分子の開発に成功した。溶媒を含む化学ゲル系と比較すると、分子運動性の低下で修復速度が若干低下した。

熱や光などの外部刺激を全く必要とせず、しかも水やさまざまな官能基に対して許容性を有し、ラジカル機構でありながら酸素への耐性も有している共有結合系の完全自己修復性高分子材料の開発に成功した。このような自己修復性材料はこれまでに存在せず、世界初の研究成果となった。さらに、その動作原理を分子レベルで化学的に解明し、完全自己修復性材料の設計指針を提案した。

本プログラムの全研究期間を通して得られた研究成果を系統的に整理し、完全自己修復性材料の動作原理を確立し、設計指針を得られた。本研究で、熱や光などの外部刺激を全く必要とせず、しかも水やさまざまな官能基に対して許容性を有し、ラジカル機構でありながら酸素への耐性も有している共有結合系の完全自己修復性高分子材料の開発に成功した。このような自己修復性材料はこれまでに存在せず、世界初の研究成果となった。

本プログラムにおいて、動的共有結合化学的アプローチによる完全自己修復性高分子材料の創製を実現できた。今後は、企業との共同研究をさらに発展させながら、具体的な応用展開の可能性を探索する計画である。さらに、高強度を有しており、かつ自己修復性をあわせもつような次世代高分子材料設計へと展開することを計画している。

### ③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が  
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が  
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。  
国際的な一流雑誌に数多くの論文を発表しており、その研究成果の先進性、優位性が極めて大きい。

DABBF 骨格が熱や光などの外部刺激がない条件でラジカル機構により自発的に組み換わる動的共有結合ユニットとして機能することを確認し、そのユニットを架橋高分子に組み込むことで、従来にない新規な自己修復性高分子材料となることを、世界に先駆けて見出しており、技術的に先進性・優位性があると認められる。

・本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。

DABBF 骨格が組み込まれた架橋高分子材料において共有結合系で初めて完全自己修復性高分子材料の開発に成功したことは、特筆すべき研究成果として挙げられ、ブレークスルーと呼べる成果である

DABBF 骨格を組み込んだ高分子に力学的な刺激を与えると、解離してラジカル由来の着色が発現し、数時間で元の色と形状に戻ることから、メカノクロミック高分子材料としての可能性が見出されており、今後新しいテーマとなりうる。これは、特記すべき研究成果であり、大きなブレークスルーでもある。

・当初の目的の他に得られた成果がある。

力学的な刺激でラジカル由来の色が着く、「メカノクロミック高分子材料」は、今後、大きな研究テーマに発展する可能性を有している。

### ④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

・本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。

自己修復性材料の開発は、2000 年以降、多くの研究グループによって様々なアプローチが報告され、関連分野は急激な展開と広がりを見せている。DABBF 骨格を有する架橋高分子が、水や酸素の影響を受けにくい完全自己修復性材料となることが示され、その作動原理が分子論的に解明されたことは、従来にない新しいコンセプトに基づく自己修復性材料であり、この研究分野の発展に大きく寄与するであろう。

自己修復性材料の創製は、刺激による修復が困難とされる材料分野 (医療・宇宙)

への展開と波及効果が期待できることから、社会的にも経済的にも大きく貢献が見込まれる。

海外の研究グループによりシミュレーションを用いた理論的な解析が始まっており、応用的な視点では企業からも多くの問い合わせがあり、一部は産学連携の共同研究に繋がりがつつある。

- ・ 本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

現在日本国内で製造される高分子材料は年間 1000 万トンを上回っており（「日本プラスチック工業連盟・2013 年プラスチック原材料生産統計資料」より）、その多くが最終的には破棄されている。地球温暖化緩和に向けた低炭素化社会の実現が求められる中、高分子材料の研究においてはペットボトルに代表されるリサイクルに主眼が置かれており、高分子材料の自己修復性に関する研究は材料としての用途が大きい金属材料やセラミックス材料と比較すると遅れているのが現状である。

動作原理に基づいて適切な分子設計を行うことで熱や光などの外部刺激を必要としない「完全自己修復性」を有する高分子材料が共有結合系で広く展開できれば、画期的なグリーン・イノベーションに直結する科学と技術の確立が期待できる。

自己修復機能による高分子材料の長寿命化はさまざまなプラスチック製品の補修機会を低減し、廃棄物の削減に直結することから、環境負荷やエネルギー消費の低減化のための必要不可欠な科学技術と位置づけられ、低炭素化社会実現の一翼を担うことができる。また、自己修復性材料を国民生活に近い別の視点から見ると、損傷あるいは疲労により劣化した部分が自己修復されることで、高分子材料の安全性や信頼性が大きく向上され、安全・安心な社会の実現につながる。

## ⑤ 研究実施マネジメントの状況

- ・ 適切なマネジメントが（行われた ・ 行われなかった）

・ 研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。

4 ステージよりなる研究推進計画に従い適切に研究が進められた。博士研究員の雇用、大学院生の指導、研究代表者の異動後も博士課程の大学院生を特別研究学生として受け入れることで、研究が滞りなく実施できる体制を適切に整えた。マネジメントは全体を通じて適切であった。助成金も有効に利活用された。指摘事項への対応も適切であった。

・ 論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

インパクトファクターの高い雑誌へ論文を発表し、その引用回数も高い。会議発表は、期待どおりの大きな成果があがっている。図書の出版、一般雑誌、新聞や一般的な公開シンポジウムでの研究成果の積極的な公表も行われ、研究成果の発信は適切であった。知的財産権獲得にも積極的に対応した。これらは、また、研究代表者の受賞

に繋がっている。

- ・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

国民との科学・技術対話の実施に対する努力も十分にされた。ホームページによる継続的な情報発信を行い、アウトリーチ活動として一般向けのシンポジウムにも参加し、研究の目的や成果を発信することで、科学・技術の成果を社会へ還元し、一般国民の理解と支持を得ながら、研究を推進できるように努めた。また、中・高校生に対する公開イベントにも積極的に参加し、わかりやすい講義や成果発表を行った。高分子学会主催の展示会 **Polymer Expo 2012** (2012年5月) では、展示ブースを借りてパネル展示を行った。所属機関による対話の場の提供が十分になされた。各種講演会や展示会では、双方向のコミュニケーションができる環境を意識し、さらにサンプルの実物を見せ、モバイル装置を用いて動画を紹介して、わかりやすく伝える工夫をした。