

<総 説>

(受理: 平成 24 年 3 月 9 日)

熱可逆性 Diels-Alder 反応を利用した 修復性ネットワークポリマー Mendability of Networkpolymers Crosslinked by Thermo-reversible Diels-Alder Reaction

吉 江 尚 子*
Naoko YOSHIE

1. はじめに

生物は、寿命の尽きた細胞に代わる細胞を、代謝によって新たに作り出すことによって、個々の細胞よりも長い寿命を生きる。一方、代謝機能を持たない物体は、生産時に与えられた部品の寿命が、そのまま物体の寿命となる。製品寿命を延ばすためには、個々の材料・部品を伸ばすしかない。

長寿命というイメージの強い高分子材料であるが、実際には、光、放射線、熱、機械的な力、電気的な力など様々な環境因子により、分子レベルでの分解が進行し、材料として劣化していく。分子修飾や添加剤などによる劣化防止技術なしには、今日の高分子材料の量的、質的發展はありえなかったであろう。劣化防止のような受動的な長寿命化技術に対して、最近、能動的な長寿命化技術である修復性が注目を集めている。

修復するといっても、生物の代謝のように、外部から取り込んだ原料によって、傷口に新たな材料(細胞)をゼロから作りだすことは、たやすいことではない。将来的には、代謝機能をもつ材料が現実のものとなるかも知れないが、現状では、修復に必要な原料や機能を、生産時にあらかじめ仕込んでおく必要がある。そのような境界条件の元、様々な仕組みの修復性高分子材料が提案されている。

本総説では、前半で修復性材料の初期の研究を紹介する。損傷面間の絡み合い再生メカニズムなど、基本的な考え方は現在でも参考になる。後半では、我々が行っている、テ

レケリックプレポリマーとリンカーを動的結合により架橋して得られたネットワークポリマーを中心に、動的結合を利用した修復性高分子材料について述べる。

2. 絡み合いの再生による修復材料

タイトルに、“Crack healing”, “Craze healing” のような、修復を指す言葉が含まれる報告は、70 年代終わりごろから散見される。ごく初期の修復性は、傷面間で分子鎖の絡み合いを再生させるといった、元来から高分子が有している物理架橋の再生によるものであった。Wool と O'Connor¹⁾ は、このような修復のメカニズムを (1) 表面の再構成, (2) 表面の接近, (3) ぬれ (wetting), (4) 拡散, (5) 平衡化の 5 段階で説明した。第 2, 3 段階は、修復は分子レベル、ナノレベルの現象であるため、修復するためには、クラック面など損傷面が接近し、更に互いにぬれ合う必要があることの指摘である。第 4, 5 段階は、損傷面が分子レベルで接近したのち、分子鎖が拡散しあって絡み合いを再生し、平衡化して初めて強度が回復することを意味している。これらに先立つ第 1 段階は、損傷を受けた表面は荒れているため、第 2, 3 段階で表面が接近するためには、表面が平滑化しなくてはならないことを指して

吉 江 尚 子



略歴: 1990年東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年同大学生命理工学部助手。2003年6月東京大学生産技術研究所助教授。2010年12月より現職。博士(工学)
専門: 高分子構造・物性, 環境高分子材料

* 東京大学生産技術研究所
東京都目黒区駒場 4-6-1 〒153-8505
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan

いる。また、第4段階で分子鎖の拡散が素早く進むためには、損傷表面における分子鎖末端の分布が影響することから、分子レベルでの表面構造に対する配慮が必要であるとの指摘も含んでいる。

このモデルは、元々、高分子界面において、分子鎖の絡み合いが再生し、強度を回復する機構を説明するために提案されたものであった。このモデルの提案後、修復剤を内包した中空繊維やマイクロカプセルをマトリックス樹脂に混在させる系や、損傷と修復を可逆反応の結合と解離に対応させた系など、洗練された修復方法が提案されたため、修復剤や溶媒の添加、化学反応の寄与などに配慮した、より複雑なメカニズムを考える必要が出てきている。しかし、最近の修復性高分子の研究においても、分子運動性に基づく新たな修復メカニズムの提案^{2,3)}や、マイクロカプセル系において、マトリックス樹脂と親和性の高いモノマーを用いることにより、ぬれ性が高められ、修復効率が高まるという報告⁴⁾、可逆反応系において、損傷面間で結合を再生させるためには、分子運動性が必要であることの指摘⁵⁾などが続いており、5段階モデルで指摘された、修復における表面の再構成や分子鎖の拡散の重要性は、今も変わらない。

3. 初期の修復性材料

分子鎖絡み合いの再生による修復性高分子に続いて、高分子に積極的に修復性を与えるために、第2、第3の成分を添加した機構が提案されるようになった。武田らは、ポリフェニレンエーテル (PPE) に Cu (II) を⁶⁾、ポリカーボネートに炭酸ナトリウムを⁷⁾混練することにより、劣化による分子鎖の切断を自発的に回復できることを示した。また、座古ら^{8,9)}は、熱硬化性のプレポリマー粉末を混ぜ込むことにより、繊維強化プラスチックに修復性を持たせることに成功した。Dry¹⁰⁾は、液状の修復剤を充填した中空繊維を、マトリックス樹脂と複合化することによる自己修復性材料を提案し、高分子材料およびコンクリートに適用した。White ら¹¹⁾は、中空繊維の代わりにマイクロカプセルを使って、より簡潔な系で自己修復性を実現した。Chen と Wudl ら¹²⁾は、可逆反応を使ってネットワーク化したポリマーが熱応答修復性を有することを示した (この研究の詳細は後述する)。これらの報告、特に高い修復性が明瞭に示された最後の2つの報告が、多くの研究者の関心を集め、修復性材料の研究が大きく展開されることとなった。マイクロカプセル法や新たな可逆反応の利用に関する研究は、幅広く続けられている。また、それ以外にも、興味深い新たな修復の仕組みが次々と提案されている。これらの多くに関する紹介は、他の優れた総説^{13~15)}に譲り、ここでは、我々の研究を中心に、熱可逆性の Diels-Alder 反応により架橋したネットワークポリマーについて紹介す

る。

4. 動的結合を利用した修復性高分子材料

動的結合は一般的な共有結合よりも弱いため、動的結合によりネットワーク化されたポリマー材料に亀裂が生じる際には、分子レベルでは動的結合の切断が他の結合よりも起こりやすい。動的結合の可逆性により、ネットワーク構造は回復できるため、材料としてもマクロレベルで修復する。

Chen と Wudl ら¹²⁾は2002年に、この仕組みによる修復性高分子の最初の報告を行った。フランとマレイミドの Diels-Alder (DA) 反応は、常温では付加体を形成するのに対し、高温では解離方向に平衡が移動する可逆反応である (図1a)。このため、多官能フランと多官能マレイミドからなるネットワークポリマーでは、クラックが生じても、150°Cに加熱して解架橋した後、室温に戻すと修復される。

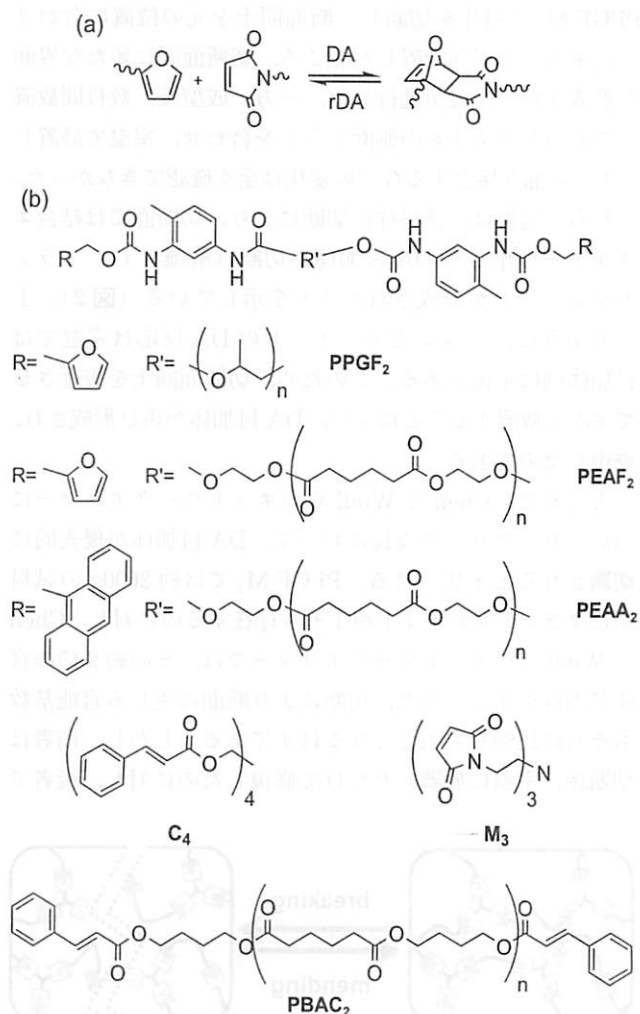


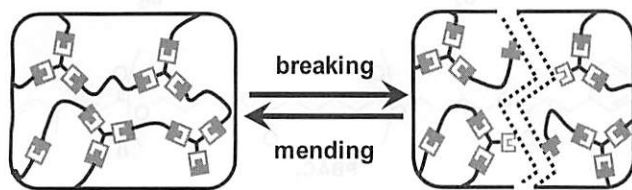
図1 修復性高分子のためのテレケリックプレポリマーとリンカーの化学構造 (a) とフランとマレイミドの Diels-Alder 反応

5. 分子運動性と修復性

我々は、末端フラン化ポリプロピレングリコール (PPGF₂, $M_n^{\text{GPC}} = 5.0 \times 10^3$, 図 1b) をトリスマレイミド (M₃) により架橋することにより得られるネットワークポリマー, PPGF₂M₃ の修復性について報告している¹⁶⁾。PPGF₂ と M₃ をフランとマレイミドのモル比 1/1 で混合し、室温で 1 日程度保つとフラン/マレイミド間の DA 付加反応が進行し、溶媒に不溶な PPGF₂M₃ が得られる。PPGF₂M₃ は、145°C に 20 分間保つと解架橋し溶融体となる。この時の分子量は、 $M_n^{\text{GPC}} = 5.6 \times 10^3$ となり、プレポリマー PPGF₂ の分子量と近い値となる。この溶融体は、再度、室温に放置すると再び架橋され、不溶化すると同時に、バージン PPGF₂ から得た PPGF₂M₃ と同程度の機械特性を回復する。架橋-解架橋の熱サイクルを 4 回まで繰り返したが、解架橋体の分子量、再架橋体の機械特性とも目立った変化はなく、PPGF₂M₃ がリサイクル耐性を有する材料であることが確認された。

PPGF₂M₃ は室温で修復する自己修復性材料である。PPGF₂M₃ 試料片を切断し、断面同士を元の位置に合わせて、室温で一週間静置したところ、切断面に新たな界面が形成され、修復が進行した。一方、成型後、数日間放置しておいたフィルムの側面どうしを合わせ、室温で静置しても、表面が接合するなどの変化は全く確認できなかった。これらの結果は、試料片の切断により、切断面では結合エネルギーの小さな DA 付加体が切断（解離）し、フランとマレイミドが形成されたことを示している（図 2）。上述のように、フランとマレイミドの DA 反応は室温では付加体側に平衡がある。このため、切断面同士を接近させて室温で放置することにより、DA 付加体が再び形成され、修復したのである。

ところで、Chen と Wudl らのネットワークポリマーにおいても、クラック成長において、DA 付加体が優先的に切断されると予想される。PPGF₂M₃ では約 2600g の試料中にフランとマレイミドが 1 モル存在するのに対し、Chen と Wudl らのネットワークポリマーでは、その約 9 倍の官能基が存在する。当然、切断により断面に生じる官能基数もそれに比例して大きくなるはずである。しかし、前者は切断後、室温に放置しただけで修復したのに対し、後者で



Network Polymer

図2 動的結合を利用した修復のメカニズム

は材料を一旦加熱して解架橋を促す必要があった。この差が生じる原因は、どこにあるのであろうか。

PPGF₂M₃ は、非晶性であり、ガラス転移温度が室温より低い。このため、室温において十分な分子運動性が確保され、切断面間で DA 付加体を再形成することが可能だったのである。一方、Chen と Wudl らネットワークポリマーでは、断面には PPGF₂M₃ より多くのフランとマレイミドが生成したと推測されるが、架橋密度が高いために分子運動性が低く、室温では DA 付加反応がほとんど進行しなかったであろう。このため付加体の再形成には、高温熱処理を行って、解架橋し、官能基数と更に高めると同時に、分子運動性を挙げる必要があったのであろう。

動的結合を利用した修復では、固体材料表面間で動的結合の再生が進まなくてはならないため、破壊表面における官能基の存在とともに、官能基の衝突を導く分子運動性が必要である。

6. 結晶性高分子の修復性

実際、PPGF₂M₃ と同様の構造を持つネットワークポリマーであっても、分子運動の妨げとなる結晶相が存在する場合には修復しない。末端フラン化ポリエチレンアジペート (PEAF₂, $M_n^{\text{GPC}} = 8.7 \times 10^3$, 図 1b) と M₃ の架橋体 PEAF₂M₃ は、融点が 47°C の結晶相を形成する^{17,18)}。PEAF₂M₃ に対して、PPGF₂M₃ と同様に、室温で修復を試みたが、切断面に変化は全く観測されなかった。PEAF₂M₃ は結晶性があるため、室温では分子運動性が制限され、修復されなかったと考えられる。実際、PEAF₂M₃ は、融点以上である 60°C では良好な修復性を示す。未切断試料と修復後の試料の破断長で比較すると、切断面を接触させて、60°C で 1 週間放置した試料では、修復率は約 70% と良好である。

桂皮酸 (trans 体) に UV 光を照射すると、[2+2] 付加環化による二量化と、trans-cis 異性化が同時に進行することが知られている（図 3）。末端を桂皮酸で修飾したポリブチレンアジペート (PBAC₂, $M_n^{\text{GPC}} = 4.5 \times 10^3$, 図 1b) とテトラ桂皮酸エステル (C₄) を混合して作成したフィルムに、室温および 60°C で 365nm の光を照射すると、室温

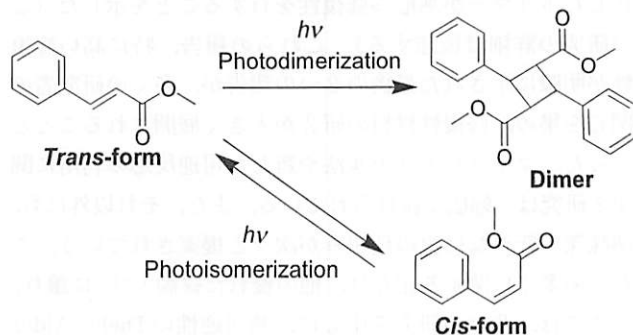


図3 桂皮酸の光二量化と光異性化反応

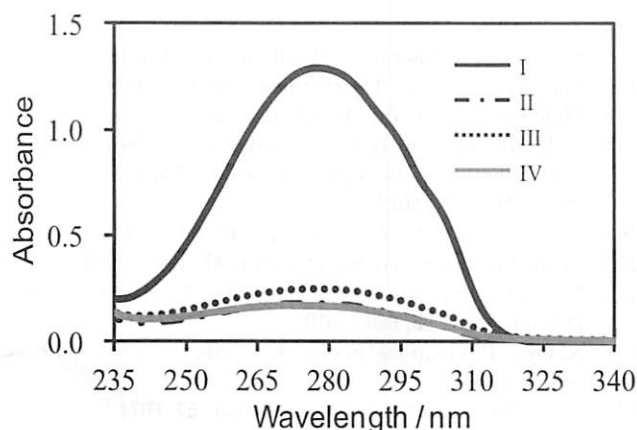


図4 UV/Vis スペクトル測定による1/1 PBAC₂/C₄の修復性の観測。I：光架橋前，II：光架橋後，III：破壊後，IV：修復後。

では反応が飽和状態に達しても、桂皮酸の半分以上が一量体 (*trans* 体 + *cis* 体) として存在するのにに対し、60℃では二量体が主成分となり、PBA がネットワークポリマー化する¹⁹⁾。PBAC₂の融点は54℃であるので、室温および60℃では、PBAC₂は、それぞれ準結晶状態、熔融状態にある。分子内反応である異性化に対し、二量化には2つの桂皮酸部位の衝突が必要であるため、結晶性の存在が二量化を妨げるのであろう。

この結果と対応するように、PBAC₂/C₄混合体から得られたネットワークポリマーは、60℃、すなわち、熔融状態で修復性を示す。PBAC₂/C₄を光架橋すると、桂皮酸由来の280nm付近の吸収ピークが非常に小さくなる(図4)。光架橋した試料を2枚のガラス板間で軽くたたくことにより、クラックを発生させ、再び吸収スペクトルを測定すると、280nm付近のピークが一部回復し、光二量化により形成されたシクロブタンが切断され、桂皮酸に再生されたことが確認された。さらに、このクラックをもつ試料を60℃でUV光により照射すると、280nm付近のピークが再び減少し、再度、桂皮酸の光二量化が進行することが確かめられた。つまり、この材料には光応答修復性がある。

7. ヒートショックにより修復する結晶性高分子

上述の通り、PEAF₂M₃は熔融状態で修復する材料である。加えて、60℃で一旦熔融すれば、その後、しばらくの間は、室温で修復が進行するようになる。PEAF₂M₃の結晶化速度は非常に小さいため、融解後には過冷却状態が1週間程度保たれる。この分子運動性が高い状態下では修復が進むのである。熔融後、完全に切断し、室温で修復した試料の修復率は、破断長で10%であり、良好とはいえない。しかし、この実験は完全切断という、修復実験としては厳しい条件下で行ったものである。表面の亀裂やマイクロクラックなど、小さな傷であれば、このような処理によ

り十分な修復性能を示すものと考えられる。つまり、PEAF₂M₃は融解のための短時間の加熱で修復する熱刺激応答性修復材料である。

8. 耐熱性の改善

上述したように、PPGF₂M₃は145℃で熱処理すると、解架橋が進行し、PPGF₂にリサイクルされる。PEAF₂M₃も同様である。逆にいえば、これらの解架橋は100℃を超えたあたりから始まるため、両ネットワークポリマーの耐熱性は100℃程度である。実用性を考えた場合、より高い耐熱性が望ましい。PPGF₂M₃とPEAF₂M₃の耐熱性を決めているのは、フラン/マレイミド間のDA反応平衡であるため、平衡が逆転する温度を高めることができれば、材料の耐熱性を高めることができる。

アントラセンとマレイミドもDA反応により付加体を形成する。このDA反応も熱可逆性があるが、平衡の逆転は250℃以上の高温で起こる。そこで、フランに代えてアントラセンを利用すれば、修復性材料の耐熱性を向上させることができる。実際、末端をアントラセンで修飾したPEA (PEAA₂, $M_n^{NMR}=5.3 \times 10^3$, 図1b)をM₃で架橋したPEAA₂M₃では、耐熱性が約150℃となり、PEAF₂M₃と比較して50℃ほど向上した²⁰⁾。PEAA₂M₃は修復性材料でもある。加熱条件下(100℃)で修復した場合、破断伸びで求めた修復率は約80%と、非常に良好である。更に、PEAA₂M₃の修復は、室温でも進行する。PEAF₂M₃では結晶相の存在が室温修復の妨げとなったが、PEAA₂M₃では、アントラセンのDA付加体の高高さから結晶性が失われる。このため、室温でも切断面間のDA再結合が進行するようになった。また、PEAA₂M₃は引張強度が約25MPa、破断伸びが約1000%である。すなわち、PEAA₂M₃は優れたエラストマー特性を有する自己修復性高分子材料である。

9. おわりに

本稿では、プレポリマーを熱可逆性のDA反応を使って架橋した高分子を中心に、修復性高分子材料について紹介した。このような修復性材料には、DA反応に限らず、各種の動的結合が利用できる。最近、新たな動的結合を開発し、修復材料への応用を検討した報告が続いている。これらの報告の多くでは、ゲルや分子運動性の高い軟らかい材料に適用し、修復性を検討しているが、動的結合以外の部分の分子構造を工夫すれば、より硬い材料など幅広い材料に、それぞれの動的結合の個性を生かした修復性を与えることが可能であろう。動的結合を利用した修復は、分子レベルでの完全な修復であること、および、同じ場所で繰返し修復が可能であることを特徴とする、原理的に優れた修復方法である。今後の展開に期待したい。

文 献

- 1) Wool, R. P., O'Connor, K. M., *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953 (1981).
- 2) M. Yamaguchi, R. Maeda, R. Kobayashi, T. Wada, S. Ono, S. Nobukawa, *Polymer International*, **61**, 9 (2012).
- 3) Luo, R. Ou, D. E. Eberly, A. Singhai, W. Viratyaporn, P. T. Mather, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 612 (2009).
- 4) L. M. Meng, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6030 (2010).
- 5) 吉江尚子, 高分子, **61**, 207 (2012).
- 6) 武田邦彦, 内田一路, 今泉公夫, 化学と工業, **51**, 290 (2000).
- 7) K. Takeda, H. Unno, M. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 920 (2004).
- 8) M. Zako, N. Takano, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **10**, 836 (1999).
- 9) M. Zako, K. Fujii, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26**, 175 (2001).
- 10) C. Dry, *Comp. Struct.*, **35**, 263 (1996).
- 11) S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
- 12) X. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. B. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
- 13) Bergman, Wudl, *J. Mater. Chem.*, **18**, 41 (2008).
- 14) Mauldin, Kessler, *Int. Mater. Rev.*, **55**, 317 (2010).
- 15) N. K. Guimard, K. K. Oehlenschlaeger, J. Zhou, S. Hilf, F. G. Schmidt, C. B. Barner-Kowolok, *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 131 (2012).
- 16) 吉江尚子, 荒木ひとみ, 塗装工学, **46**, 146 (2011).
- 17) M. Watanabe, N. Yoshie, *Polymer*, **47**, 4946 (2006).
- 18) N. Yoshie, M. Watanabe, H. Araki, K. Ishida, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 826 (2010).
- 19) N. Oya, P. Sukarsaatmadja, K. Ishida, N. Yoshie, *Polymer J.* in press.
- 20) N. Yoshie, S. Saito, N. Oya, *Polymer*, **52**, 6074 (2011).
- 21) K. Ishida, N. Yoshie, *Macromol. Biosci.*, **8**, 916 (2008).
- 22) K. Ishida, N. Yoshie, *Macromolecules*, **41**, 4753 (2008).
- 23) K. Ishida, Y. Nishiyama, Y. Michimura, N. Oya, N. Yoshie, *Macromolecules*, **43**, 1011 (2010).
- 24) K. Ishida, V. Weibel, N. Yoshie, *Polymer*, **52**, 2877 (2011).
- 25) N. Oya, S. Saito, Y. Furuhashi, Yoshie, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **50**, 1926 (2012).

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様のご研究の成果による学術論文を広くご紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文ご投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

1) 締切なし、随時受付。

2) 投稿規定はお申し出頂ければ折り返しご送付申し上げます。なお投稿規定はホームページ (<http://www.adhesion.or.jp/images/toukoukitei.pdf>) にも掲載されております。