

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：分子結合制御の新手法開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成28年度

研究開発課題名：

低次元ナノ構造体の3次元ネットワークに基づく

新規エラストマー複合体の開発

研究開発機関名：

国立研究開発法人理化学研究所

研究開発責任者

相田 卓三

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

課題1：高強度性と高速自己修復性を両立するポリチオ尿素の開発

昨年度までの検討により、別目的で設計したポリチオ尿素が、高強度性と高速自己修復性を両立する興味深い高分子材料であることを見出した。水溶性ジアミンと 1,1'-チオカルボニルジイミダゾールとの重縮合に得られるポリチオ尿素は、極めて高強度（ヤング率 1.4 GPa）であるにもかかわらず、切断直後の断面は粘性に富み、切断面同士を接触させることにより、室温でも簡単に自己修復する。適切な修復条件においては、切断前と同等の引張耐性を回復することもできる。今年度は、メカニズムの詳細を精査するとともに、実用的観点からの物性向上を図った。

課題2：カーボンナイトライドポリマー（CNP）に基づく新規機能性材料の開発

カーボンナイトライドポリマー（CNP）とは、炭素・窒素・水素よりなる 2 次元物質であり、その硬さがダイヤモンドを超えることが理論予測されている。通常は不定形の粉末としてしか利用できず、加工性の低さがその応用を著しく制限してきた。昨年度までの検討の結果、真空蒸着重合により CNP を高品質の透明薄膜として合成する手法が確立された。そこで今年度、CNP 薄膜の機能を探求したところ、微量の水分を感知し高速で動作するアクチュエーターとして機能することが明らかとなった。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

課題1については昨年度までに、水素結合部位をチオ尿素から尿素に変えることで、自己修復性が損なわれることを確認していた。チオ尿素特有の多様な水素結合様式がポリマーのアモルファス性を維持するためと考えられた（ガラス転移温度 32 °C）。そこで今年度、水素結合部位を連結するリンカー部位の分子構造が系ポリマーの物性に与える影響を調べた。

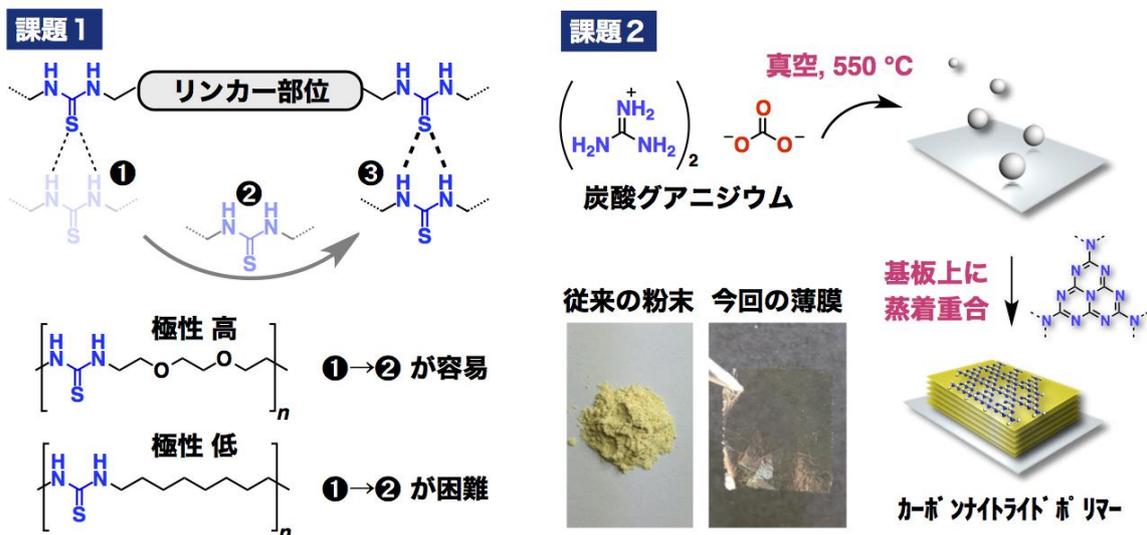
課題2については昨年度までに、炭酸グアジニウムを真空下 550 °C にて加熱することにより、容器の上部にてメレムユニットの蒸着重合が起こり、CNP 透明薄膜変えられることが分かっていた。今年度、得られる薄膜のアクチュエーター機能を精査した。

2-2 成果

課題1については昨年度まで、エチレングリコール 3 ユニットよりなるリンカー部位を用いていた。今年度はリンカー部位を、同じ原子数のアルキル直鎖に置き換えたもの（オクタエチレン基）、エチレングリコール 2 ユニットにしたもの、を参照物質として調べた。前者においては、自己修復性は一切発現しなかったことから、リンカー部位と水素結合部位との双溶解性を確保し、水素結合が組替わる際の活性化エネルギーを下げるのが、自己修復のために必須であると考えられる。一方で後者においては、

リンカー部位と水素結合部位との双溶性は確保されているが、ポリマーのガラス転移温度が 63 °C と高いため、室温での自己修復は起こらなかった。一方で、ポリマーのガラス転移点よりわずかに低い温度では効率の良い自己修復が観察された。これらのことから、リンカー部位と水素結合部位の双溶性を保つこと、ならびにガラス転移点付近の温度にすることが、効率の良い自己修復の鍵であることが明らかとなった。

課題 2 については、今回の CNP 薄膜がわずかな湿度変化に応答する薄膜アクチュエーターなることを明らかとした。この薄膜は水分の吸着量に応じて屈伸するため、湿度変化に応じて屈伸運動する。水をほとんど吸収しない材料よりなるため、従来のものより少ない水分量で大きくかつ高速で運動する。また、局所的な湿度変化を運動エネルギーに高効率に変換できるため、汎用の湿度計では感知できないほど小さな湿度変化にも応答できる。さらに、薄膜への水分の吸着は熱や光にも影響を受けるため、さまざまな“環境の揺らぎ”を薄膜の運動エネルギーに変換することが可能であった。



2-3 新たな課題など

課題 1 については、民間企業などに試験サンプルを提供すべく、安価・大量に合成する手法の確立が必要である。また、耐湿性など、実用を意識した物性の向上も必要である。課題 2 については、軽量かつ堅牢な薄膜材料として、あるいは、CNP 特有の性質（光触媒性・電導性など）を利用した機能性材料として、さらなる応用展開が考えられる。

3. アウトリーチ活動報告

課題 2 の成果である「環境の変化を感知し半永久的に駆動するアクチュエーター (*Nature Materials*, 7, 730 (2016))」について、理化学研究所（文部科学記者クラブ、科学記者会へ配布）と東京大学（大学記者会へ配布）の共同発表によるプレスリリースを行った。その結果、その結果、4 件の新聞報道があった。