

プラスチックごみによる環境問題は看過できない。プラスチックごみの廃棄量削減、そして持続可能な社会の実現に貢献する材料として注目を集めているのが、壊れてもその場で治る自己修復樹脂ガラスである。この材料は「堅い樹脂ガラスは室温では治らない」という固定観念を覆した。

企業名	理化学研究所創発物性科学研究センター、東京大学大学院工学系研究科		
研究分野	超分子化学とソフトマテリアル		
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部		
TEL	03-5841-7251	URL	https://park.itc.u-tokyo.ac.jp/Aida_Lab/
資本金	—	従業員数	—

【本技術の概要】

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻の相田卓三教授と柳沢佑研究員らの研究グループは、自己修復能を備えた樹脂ガラス（ポリエーテルチオ尿素）を開発した。これまで、ゴムなどの柔らかい材料が室温で自己修復する例は多々報告されていたが、力学的に堅牢な樹脂ガラス（アクリル樹脂やポリカーボネートなどの透明で堅いプラスチック）は高温で加熱・溶融しない限り修復できないと考えられていた。ところが、ポリエーテルチオ尿素はペットボトルの蓋などに用いられているポリプロピレンに匹敵する堅さを持ちながらも、割れたりひびが入ったりして生じる破断面同士を室温で1時間ほど押し付けておくと元の力学強度まで完全に回復する。大量に廃棄されるプラスチックごみが大きな社会問題となるなか、自己修復樹脂ガラスは「壊れても容易に修復でき、捨てるどころかリサイクルを考える必要すらないプラスチック」として活躍することが期待される。さらに、この材料を自己修復しない既存の樹脂と混合すると、それらが自己修復するようになるという可能性もある。

ポリエーテルチオ尿素はチオ尿素ユニットとエーテルリンカーからなる（図1）。自己修復の様子を写真1右側に示す。2つに破断した樹脂ガラス（右上）の破断面を20秒ほど互いに圧着（右中）させておくと、破断面が一体化する（右下）。

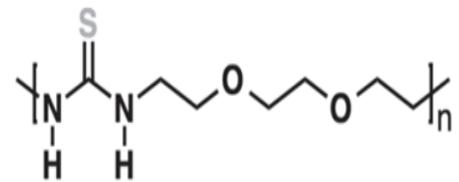


図1. ポリエーテルチオ尿素の構造式

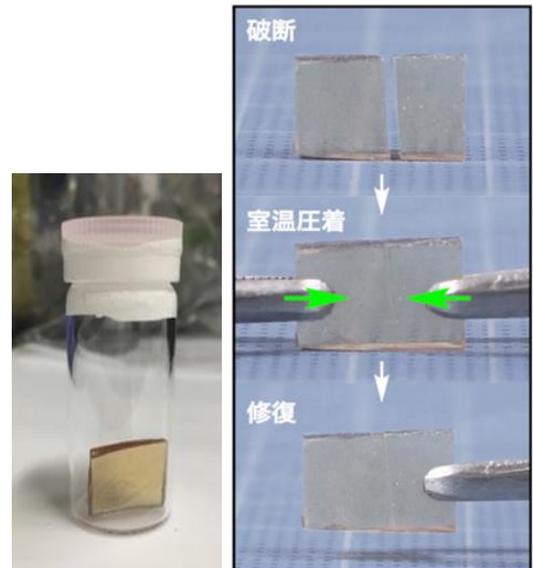


写真1. ポリエーテルチオ尿素（左）と自己修復の様子（右）

【基本原理】

ゴムや樹脂ガラスといった高分子材料は無数の鎖が絡み合うことで構成されている。一般的に、この鎖が短くて絡み合いが少ないほど材料は柔らかく、逆に鎖が長くて絡み合いが多いほど材料は強くなる。ポリエーテルチオ尿素は高分子材料の中ではかなり鎖が短く、その堅さの由来は鎖の絡み合い以外の要素に起因する。それは、鎖と鎖の間に高密度に形成されている水素結合である。一つ一つの水素結合は決して強くないが、それらが高密度だと材料の力学強度は格段に大きくなる。しかし、同時に結晶化を起しやすくなる。結晶になるとポリマーは脆くなる。実際に、チオ尿素ユニットの代わりに尿素ユニットを持つポリエーテル尿素は、尿素ユニット間に形成される水素結合が規則

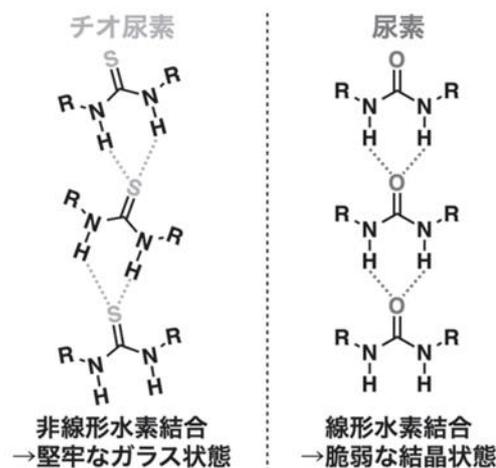


図2. チオ尿素と尿素が形成する水素結合

正しい線形であるために結晶として得られ脆い。一方、チオ尿素ユニット間に形成される水素結合は不規則な非線形となり、それが高密度に存在してもポリマーの結晶化を誘起しない（図2）。これがポリエーテルチオ尿素の特徴である。チオ尿素はこれまで材料科学の分野で注目されたことがなかったが、このように著しい特色を有することが判明した。

高分子材料は、解けた鎖が再び絡み合うことで修復する。鎖の運動性が大きいほど鎖は解けやすいが、同時に絡み合いやすい。従って、鎖全体が比較的自由に運動しているゴムは破断しやすいが、同時に破断部位を治すこともできる。一方、鎖全体の運動が凍結している樹脂は破断しにくい、溶融させない限り破断部位を治せない。ポリエーテルチオ尿素は室温では鎖全体の運動が凍結しており、堅牢であるため、常識的には「破断部位は治せない」と考えられる。ところが、破断面を室温で治すことができるのである。このことは、この材料が鎖の絡み合い以外の機構で修復していることを示している。では、どのような機構が働いているのだろうか？

上述の通り、ポリエーテルチオ尿素を構成する鎖と鎖の間には水素結合が高密度に形成されており、鎖の運動は凍結している。しかし「水素結合したチオ尿素ペアの交換」といった局所的な運動は可能かも知れない。2つの破断面を押し付けると、破断面から飛び出している鎖同士が水素結合を形成したチオ尿素ペアを交換しつつ相互に貫入していく（図3上）。結果として水素結合の数が増え（図3下）、鎖同士が絡まり合わずともポリマーが元の強度を回復することができる。水素結合したチオ尿素ペアの交換を容易にしているのがエーテルリンカーの酸素原子である。

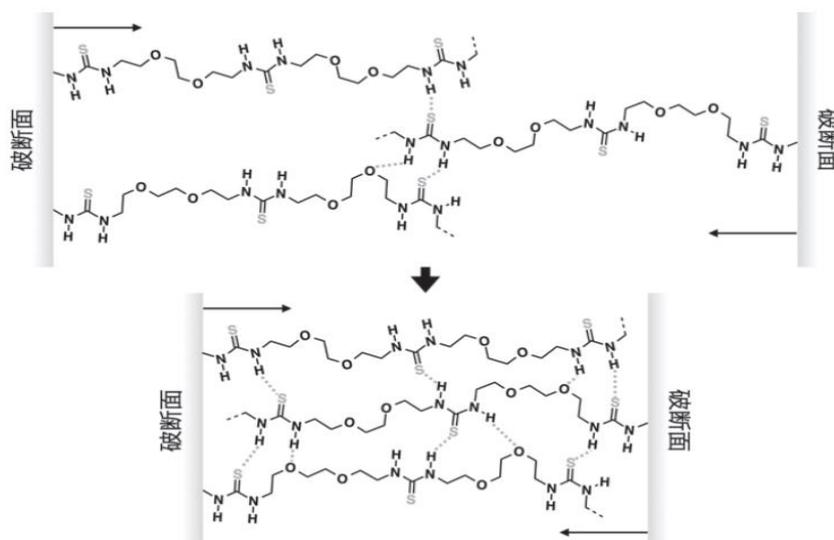


図3. ポリエーテルチオ尿素の自己修復機構

【有望技術紹介 No.84】

我々は、水素結合を形成しているチオ尿素ペアにエーテル酸素が近づき、切断した水素結合の受容体として働くことで交換が促進されていると考えている。

出典：藤澤雄太、相田卓三、化学と教育 69 巻 3 号 (2021 年)

【ポリエーテルチオ尿素の特徴】

ポリエーテルチオ尿素は以下の 3 つの大きな特徴を持つ。

- ① ポリエーテルチオ尿素は短いポリマー鎖で構成されているが、ポリマー鎖間に高密度な水素結合が存在するため大きな力学強度を有する。
- ② 一般的に高密度な水素結合は材料を結晶化させ脆くするが、チオ尿素ユニットの形成する水素結合は不規則であるため、ポリエーテルチオ尿素は結晶化せずに堅牢なままでいられる。
- ③ ポリマー鎖の運動が凍結している堅牢な樹脂は加熱・溶融しないと修復しないと考えられてきたが、水素結合したチオ尿素ペアの交換によってポリマー鎖が相互貫入することで、ポリエーテルチオ尿素は室温で自己修復することができる。

【本技術の技術開発・事業展開】

力学強度が汎用プラスチックに匹敵する自己修復樹脂ガラスは「壊れても容易に修復でき、捨てるどころかリサイクルを考える必要すらないプラスチック」として活躍することが期待される。ポリエーテルチオ尿素をそのまま使うだけでなく、自己修復しない既存の樹脂にポリエーテルチオ尿素を混合することで、それらの性質を損なわないまま自己修復能を付与できる可能性がある。

専門家による目利きコメント

ポリエーテルチオ尿素は、「堅牢さと室温での自己修復性は両立できない」という固定観念を払拭した。壊れても修理して使い続けることのできるこの材料は、プラスチックごみの削減と持続可能な社会の実現に大きく貢献するだろう。

お問い合わせ	理化学研究所創発物性科学研究センター、東京大学大学院工学系研究科 相田 卓三 教授、藤澤 雄太 TEL： 03-5841-7251 E-mail：aida@macro.t.u-tokyo.ac.jp
---------------	--